

Bis(methylen)phosphorane – Synthese, spektroskopische Untersuchungen und thermische Isomerisierungen zu λ^3 -Phosphiranen

Petra Becker, Heike Brombach, Gabriele David, Martina Leuer, Hans-Jürgen Metternich und Edgar Niecke*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 3. September 1991

Key Words: Phosphoranes, bis(methylene), isomerization of / λ^3 -Phosphiranes

Bis(methylene)phosphoranes – Synthesis, Spectroscopic Investigations and Thermal Isomerizations to λ^3 -Phosphiranes

A great number of differently substituted bis(methylene)phosphoranes **10** [$R-P(=C(SiMe_3)_2)_2$] are obtained by nucleophilic substitution from bis[bis(trimethylsilyl)methylene]-chlorophosphorane (**8**). The reactions of dichlorophosphanes **1** and methylenephosphanes **3** with lithium carbenoides **2** furnish the mixed derivatives **6** [$R-P(=CR^1R^2)(=CR^3R^4)$] and **7** [$R-P(=C(SiMe_3)_2)(=CR^3R^4)$]. Among these the reaction of the sterically less hindered methylenephosphanes **3c,d** [$R_2N-P=C(H)SiMe_3$, R = Et, iPr] with an excess of the lithium carbenoide **2b** results in the formation of the $\sigma^4\lambda^5$ -phosphiranes **11a,b** [$R_2N-P=C(H)SiMe_3)_2$]. The sterically highly demanding substituents in **10a–o** render great thermal stability,

while the mixed bis(methylene)phosphoranes **6, 7** rearrange to the corresponding $\sigma^3\lambda^3$ -phosphiranes **15a–o**. Investigations performed between 30 and 180°C reveal that all bis(methylene)phosphoranes, with the exception of **6c,k–m** and **7e**, can be isomerized. – The phosphino-substituted bis(methylene)phosphoranes **10k,l** show different reactivity. Light- and thermally induced cleavage of the P–P bond, and dimerization of the corresponding fragments result in the formation of **14** and the diphosphanes **13a,b**. The bis(methylene)phosphoranes **10a–o** are investigated by UV and NMR spectroscopy.

Phosphor-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungssysteme sind Gegenstand der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der Hauptgruppenelement-Chemie. Einen Schwerpunkt nehmen hierbei die Alkylidenphosphane^[1a], Methylenphosphane^[1b] und Phosphaaromatene^[1c] ein. Untersuchungen zum Reaktionsverhalten und zur Bindungssituation von Verbindungen mit $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphor, wie den Bis(methylene)-phosphoranen^[1d] und Alkylidenphosphoranen^[1e], sind hingegen rar, wenngleich zumindest von ersteren zahlreiche Verbindungen bekannt geworden sind. Wir berichten hier über systematische Untersuchungen zur Elektronenstruktur kinetisch stabilisierter Bis(methylene)phosphorane sowie über Studien zur Cyclisierung thermolabiler Derivate.

1. Synthese und Struktur

Der Zugang zu der Anfang der achtziger Jahre von Appel und Westerhaus^[2] entdeckten Verbindungsklasse der Bis(methylene)phosphorane erstreckt sich im wesentlichen auf zwei Wege: die Reaktion von Carben-Vorstufen mit Dichlorphosphanen bzw. Methylenphosphanen (Methode A–C) und die nucleophile Substitution *P*-funktionalisierter Bis(methylene)phosphorane (Methode D).

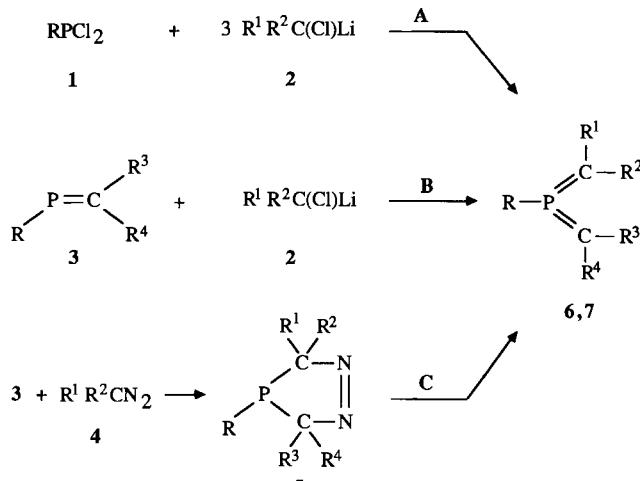
Während zur Synthese der Tetrakis(trimethylsilyl)-substituierten Derivate **10** ($R^{1–4} = SiMe_3$) prinzipiell beide Synthesekonzepte eingesetzt werden können, stehen zur Gewinnung von gemischt substituierten Bis(methylene)phosphorane nur die Syntheserouten A–C zur Verfügung. Dabei resultieren bei Verwendung von Dichlorphosphanen **1** symmetrisch substituierte Derivate **6** ($R^1 = R^3 \neq R^2 = R^4$ oder

$R^1 = R^2 = R^3 = R^4$; Weg A), wohingegen der Einsatz von Methylenphosphanen **3** darüber hinaus die Darstellung unsymmetrischer Bis(methylene)phosphorane **7** ($R^1 = R^2 \neq R^3 = R^4$; $R^1 = R^2 = R^3 \neq R^4$ oder $R^1 = R^2 \neq R^3 \neq R^4$; Weg B, C) ermöglicht. Die zum Einsatz gelangenden Carbenoide **2**^[3] werden aufgrund der geringen Stabilität^[4] bei tiefen Temperaturen (–100°C) erzeugt und anschließend direkt mit den Dichlorphosphanen (Weg A) oder Methylenphosphanen (Weg B) zur Reaktion gebracht, wobei die Bis(methylene)phosphorane isomerenrein anfallen. Die beobachtete Bildung von nur einer isomeren Form bei den bezüglich des Methylenkohlenstoffatoms unsymmetrisch substituierten Derivaten spricht für einen durch sterische Effekte kontrollierten Ablauf der Reaktion.

Die als Edukte eingesetzten, bislang nicht beschriebenen unsymmetrisch substituierten Methylenphosphane **3b** bis **e,k,l** werden nach gängigen Verfahren durch nucleophile Substitution *P*-funktionalisierter Methylenphosphane bzw. durch thermisch (Basen)induzierte Abspaltung von Chlorosilan (Chlorwasserstoff) aus den entsprechenden Chlorphosphhanvorstufen erhalten^[5].

Die Verwendung eines Überschusses an Carbenoid **2** hat im allgemeinen keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Im Falle der sterisch weniger abgeschirmten [Bis(trimethylsilyl)methylene]phosphorane **6c,d** erfolgt jedoch die Addition eines zweiten Äquivalents **2b** an eine der PC-Doppelbindungen unter Bildung der entsprechenden λ^5 -Phosphiran-methylide **11a,b**. Diese zerfallen bei erhöhter Temperatur in die Methylenphosphanen **3c,d** und das Alken **12**.

Schema 1. Gemischt substituierte symmetrische Bis(methylen)-phosphorane **6** und gemischt substituierte unsymmetrische Bis(methylen)phosphorane **7** (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl, tmp = 2,2,6,6-Tetramethylperidino)



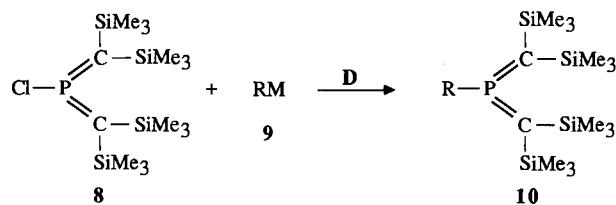
6	R	R^1-R^4	Synthese (Edukt)	7	R	R^1-R^4	Synthese (Edukt)
a	$t\text{Bu}$		B(3a) ^[a]	a	$t\text{Bu}$		B(3a) ^[a]
b	Cp^*	$(R^1=R^3=\text{SiMe}_3)$	B(3b)	b	Cp^*	$(R^1-R^3=\text{SiMe}_3)$	B(3b)
c	Et_2N	$(R^2=R^4=\text{H})$	B(3c)	c	Et_2N	$(R^4=\text{H})$	B(3c)
d	$i\text{Pr}_2\text{N}$		C(3d)	d	$i\text{Pr}_2\text{N}$		B(3d)
e	tmp		A,B(3e)				
f ^[b]	$t\text{Bu}$	$(R^1=R^3=\text{Si}^t\text{BuMe}_2)$	A(1a)				
g ^[b]	Cp^*	$(R^2=R^4=\text{H})$	A(1b)				
h ^[b]	Ph		A(1c)				
7	R	R^1-R^4	Synthese (Edukt)	7	R	R^1-R^4	Synthese (Edukt)
e	Et_2N	$(R^1-R^3=\text{SiMe}_3)$ $(R^4=\text{Cl})$	B(3k)	h ^[a]	$t\text{Bu}$	$(R^1=R^2=\text{SiMe}_3)$	B(3f) ^[a]
f	Et_2N	$(R^1-R^3=\text{SiMe}_3)$ $(R^4=\text{Ph})$	B(3l)	i	Cp^*	$(R^3=R^4=\text{Ph})$	B(3g) ^[a]
g	$t\text{Bu}$	$(R^{1,2}=\text{SiMe}_3)$ $(R^3=t\text{Bu}, R^4=\text{H})$	B(3m) ^[a]	k	Et_2N		B(3h) ^[a]
				l	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$	$(R^1=R^2=\text{SiMe}_3)$ $(R^3=R^4=\text{Cl})$	B(3j) ^[a]

^[a] Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschriften (siehe Exp. Teil). — ^[b] Siehe Lit.^[28].

Phosphirane mit $\sigma^4\lambda^5$ -Phosphor sind seit 1975 bekannt^[6], wobei die Verbindungen **11a, b** allerdings die ersten Vertreter mit einer exocyclischen PC-Doppelbindung darstellen. Beide Verbindungen zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum die für Dreiring-Heterocyclen mit vierfach koordiniertem Phosphor charakteristische Verschiebungen zu hohem Feld [$\delta = -34.6$ (**11a**); -44.1 (**11b**)]^[7]. Die Resonanzlage für die Ringkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum ist mit der entsprechend substituierter $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphirane vergleichbar^[8]. Hingegen ist der exocyclische Methylenkohlenstoffkern stark abgeschirmt ($\delta = 8.8$), was auf eine hohe Polarisierung des PC-Doppelbindungssystems schließen lässt.

Die Substitutionsreaktionen (Schema 2, Weg D) verlaufen im allgemeinen unter milden Bedingungen. Voraussetzung ist allerdings eine nicht zu hohe sterische Belastung des nu-

Schema 2. Tetrakis(trimethylsilyl)-substituierte Bis(methylen)phosphorane **10**

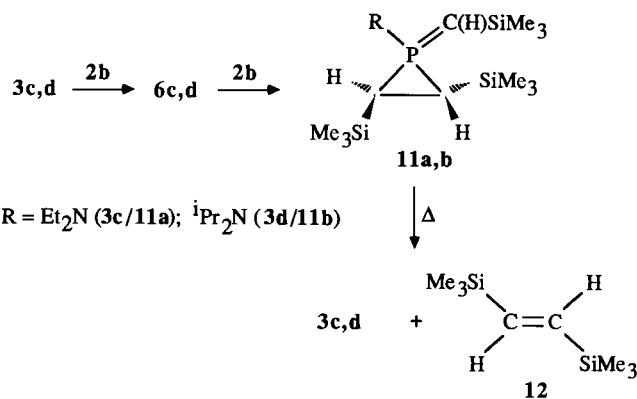


10	R	M	Synthese (Edukt) ^[a]
a	Me	AlR_2	C(8)
b	Et	AlR_2	C(8)
c	$i\text{Pr}$	MgCl	A(1d)
d	$i\text{Bu}$	AlR_2	C(8)
e ^[a]	C_3H_5	MgCl	C(8)
f	Cp^*	—	A,B(1b,3g)
g ^[a]	Ph	Li	A-C(1c,3n,8)

10	R	M	Synthese (Edukt) ^[a]
h ^[a]	Et_2N	Li	A-C(1e,3h,8)
i	$\text{Ar}(\text{H})\text{N}$	Li	C(8)
k	Cy_2P	Li	C(8)
l	$\text{Ar}(\text{H})\text{P}$	Li	C(8)
m ^[a]	$i\text{PrO}$	Li	C(8)
n ^[a]	$i\text{PrS}$	Li	C(8)
o ^[a]	PhS	Li	C(8)

^[a] Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschriften (siehe Exp. Teil).

Schema 3



R = Et_2N (**3c/11a**); $i\text{Pr}_2\text{N}$ (**3d/11b**)

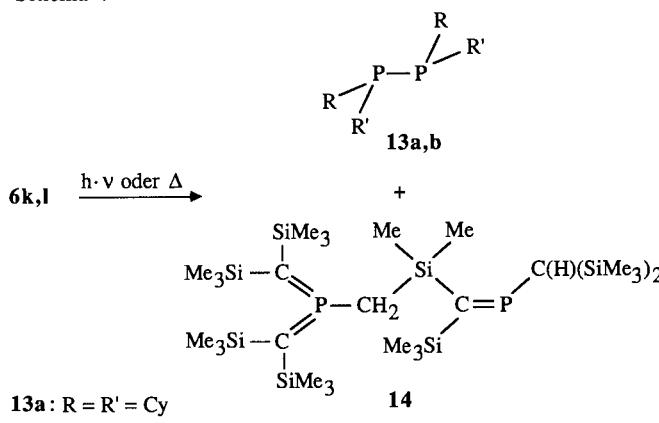
Tab. 1. Neue Methylenphosphan-Ausgangsverbindungen

3	R	R^3	R^4
b	Cp^*	SiMe_3	H
c	Et_2N	SiMe_3	H
d	$i\text{Pr}_2\text{N}$	SiMe_3	H
e	tmp	SiMe_3	H
k	Et_2N	SiMe_3	Cl
l	Et_2N	SiMe_3	Ph

cleophilen Agens. So wird beispielsweise in der Reaktion von Natrium-pentamethylcyclopentadienid mit **8** selbst bei erhöhter Temperatur (+50°C) keine Umsetzung erreicht (Weg D). Der Zugang zu **10f** gelingt hier unter Verwendung der Carbenoid-Variante (Weg A, B). Die vergleichsweise geringe Reaktivität des Chlor-Phosphorans **8** liegt in dem stark abschirmenden Einfluß der vier Trimethylsilylgruppen an den Methylen-Kohlenstoffatomen begründet, die andererseits auch für die hohe Thermostabilität der Tetrakis(trimethylsilyl)-substituierten Vertreter **10a–o**^[1d] verantwort-

lich sind. Eine Ausnahmestellung nehmen die Phosphino-substituierten Derivate **10k** und **10l** ein, die sich bereits bei wenig erhöhter Temperatur wie auch bei Lichteinwirkung unter Spaltung der Phosphor-Phosphor-Bindung zersetzen. Als Reaktionsprodukte lassen sich die entsprechenden Diphosphane **13a**^[9] und **13b**^[10] sowie ein Dimer des Phosphoranfragmente, das bereits beschriebene Bis[bis(trimethylsilyl)methylen][2,2-dimethyl-3,5,5-tris(trimethylsilyl)-4-phospha-2-sila-3-pentenyl]phosphoran (**14**)^[11] isolieren.

Schema 4

**13a**: R = R' = Cy**13b**: R = Ar; R' = H

2. UV-Vis-Spektren

Nach theoretischen Arbeiten^[12] besitzen Bis(methylen)phosphorane ein mit einem Allyl-Anion vergleichbares 4-

Elektronen-3-Zentren- p_{π} -Bindungssystem. Das UV-Vis-Spektrum dieser Verbindungen zeigt demzufolge oberhalb 275 nm im allgemeinen zwei Absorptionsmaxima, die aufgrund der beobachteten Extinktion den symmetrieerlaubten $\pi_1 \rightarrow \pi_3$ - und $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Elektronenübergängen zuzuordnen sind (Tab. 2).

Die kurzwellige Bande ($\pi_1 \rightarrow \pi_3$) wird, wie die konstante Lage der Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max} = 277 - 294$ nm) zeigt, durch induktive Substituenteneinflüsse kaum beeinflusst. Eine Ausnahme bildet lediglich das Phenyl-substituierte Phosphoran **10g**, bei dem dieser Übergang deutlich bathochrom ($\lambda_{\max} = 315$ nm) verschoben ist. Im Gegensatz dazu zeigt die Bande, die der $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Elektronenanregung zugeschrieben wird, eine signifikante Abhängigkeit von der elektronischen Natur der am Phosphoran-Phosphor gebundenen Substituenten, wobei Elektronen eine hypsochrome Verschiebung bewirken.

Der formale Ersatz eines Alkylrestes durch ein Fragment mit sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff (Phenyl **10g**) bewirkt eine Verringerung der $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Anregungsenergie, die auf die Anellierung der beiden π -Bindungssysteme zurückgeführt werden kann. Hinweise auf eine derartige Wechselwirkung zwischen dem Substituenten und dem π -System des Bis(methylen)phosphorans wurden auch in elektrochemischen Untersuchungen erhalten, die für ein derartiges Substitutionsmuster^[12a] deutlich erniedrigte Reduktionspotentiale lieferten. Zudem wird eine für eine reversible Reduktion hinreichende Stabilisierung des Radikalions erreicht, während die Elektronenübertragung bei Bis(methylen)phospho-

Tab. 2. UV- und ^{31}P -NMR-Daten der Bis(methylen)phosphorane **8** und **10a–r** ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$, Cy = Cyclohexyl)

10	R	λ_{\max} [nm]	(ϵ_{\max}) [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR δ_{P}	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR $\delta_{\text{C}=\text{P}}(^1\text{J}_{\text{PC}} [\text{Hz}])$
		$\pi_2 - \pi_3$	$\pi_1 - \pi_3$		
a	Me	377 (1.53)	277 (1.18)	170.3	82.6 (44.7)
b	Et	380 (0.76)	278 (1.01)	191.5	80.9 (41.3)
c	iPr	408 (0.65)	289 (0.39)	201.3	81.5 (38.0)
d	iBu	382 (0.13)	287 (0.48)	182.6	81.6 (43.1)
e ^[37]	Propenyl	382 (2.84)	278 (0.94)	177.9	82.6 (41.1)
f	Cp*	419 (4.44)	291 (1.70)	175.0	92.5 (43.7)
g ^[31]	Ph	423 (5.43)	315 (1.37)	174.1	80.2 (46.8)
h ^[38]	Et ₂ N	320 (6.52)	230 (3.25)	167.0	53.4 (74.7)
i	Ar(H)N	328 (1.48)	238 (sch)	158.2	31.6 (40.3)
k	Cy ₂ P	445 (2.08)	292 (1.65)	182.1	114.5 (25.6)
l	Ar(H)P	442 (4.50)	292 (sch)	191.0	122.3 (42.1)
m ^[39]	iPrO	374 (3.32)	287 (2.23)	167.8	54.4 (67.9)
n ^[39]	iPrS	378 (1.20)	289 (1.20)	164.8	-
o ^[39]	PhS	373 (4.34)	282 (2.69)	161.0	-
g ^[2]	Cl	353 (3.06)	294 (1.65)	138.3	83.3 (38.6)
p ^[15]	(Et ₃ P) ₂ Pt(Cl)	441 (1.51)	280 (3.73)	202.2	95.9 (10.8)
q ^[37]	Cp(CO) ₂ Fe	[g]	292 (sch)	347.1	140.6 (50.1)
r ^[37]	C ₃ H ₅ (CO) ₃ Fe	[g]	299 (sch)	331.8	137.6 (55.8)

ranen, selbst bei sehr niedrigen Temperaturen, in der Regel irreversibel verläuft^[12a].

Beim Übergang von Alkyl- zu Heteroatom-substituierten Bis(methylen)phosphoranen wird eine mit einer Intensitäts-erhöhung verbundene Blauverschiebung des $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Übergangs beobachtet. Der Anstieg in der Elektronenanregungs-energie korreliert dabei mit der Elektronegativität der am Phosphor gebundenen Substituenten. Dementsprechend sind die Auswirkungen bei den RO- und RS-substituierten Spezies **10m–o** weitaus geringer als beim Chlorbis(methylen)phosphoran **8**. Die Amino-substituierten Derivate **10h** und **10i** nehmen unter den Bis(methylen)phosphoranen eine Sonderstellung ein. Durch Elektronendonation des Aminosubstituenten in das Allyl-Anion-System des Bis(methylen)phosphorans wird das π_3 -Energieniveau (LUMO) destabilisiert^[13]. Dies äußert sich in einer drastischen Erhöhung in der $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Anregungsenergie sowie in einem außergewöhnlich hohen Reduktionspotential im Cyclovoltammogramm^[12a]. Alternativ kann die Destabilisierung des LUMO auch als Folge eines Übergangs vom allylischen 4 π -System der Bis(methylen)phosphoran-Form zum Tris(methylen)-phosphat-Ion^[14] diskutiert werden. Im Unterschied dazu treten in den Spektren der Phosphinobis(methylen)phosphorane **10k** und **10l** drei Banden auf. Die durch den Austausch eines Alkylrestes gegen einen Phosphorliganden bewirkte Verringerung der $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Anregungsenergie entspricht dem für substituierte Methylenphosphane beobachteten Trend^[15]. Die darüber hinaus auftretende langwellige Bande von geringerer Intensität kann dem n(P) $\rightarrow \pi_3$ -Übergang zugeordnet werden.

Die mit der $\pi_1 \rightarrow \pi_3$ -Anregung assoziierte Absorption ist bei **10l** als Schulter im langwelligen Bereich der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Aromaten zu erkennen. Beobachtungen am entsprechenden Stickstoff-substituierten Bis(methylen)phosphoran **10i** sowie Untersuchungen an den Verbindungen ArNH₂ und ArPH₂ bestätigen diese Zuordnung.

Das Maximum des $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Übergangs im Pt-substituierten Phosphoran **10q**^[16] liegt in einem Bereich, wie er auch für einige Phosphiniden-Komplexe (Metalla-3-Zentren-4-Elektronen-Spezies) beobachtet wird^[17]. Als Ursache für die intensive langwellige Absorption kann dabei eine Wechselwirkung zwischen Metall-d-Orbitalen und dem LUMO des allylischen π -Systems angesehen werden.

3. NMR-Spektren

Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von Verbindungen mit pentavalentem Phosphor überstreichen, im Gegensatz zu Derivaten des dreiwertigen Phosphors, nur einen relativ schmalen Bereich^[18]. Dabei wird mit steigender Koordinationszahl der Phosphorkern in zunehmendem Maße abgeschirmt^[18]. Obgleich die theoretische Deutung der chemischen Verschiebung im allgemeinen noch unbefriedigend ist und quanten-chemische Rechnungen^[19] sich auf wenige einfach aufgebaute Verbindungen beschränken, sind die Verschiebungswerte auch für die Substanzklasse der Bis(methylen)phosphorane ein Hilfsmittel für deren Charakterisierung. So zeigen die $\delta^{31}\text{P}$ - wie auch die ^{13}C -Werte eine signifikante Ab-

hängigkeit von den sterischen und elektronischen Gegebenheiten der Substituenten am Phosphor.

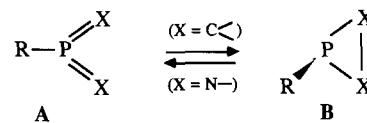
Die mit einer Zunahme der π -Donorwirkung des Phosphorsubstituenten verbundene Abschirmung der ^{31}P - und ^{13}C -Resonanzabsorptionen in **10h,i** korreliert mit dem Auftreten einer kurzweligen $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Bande in den UV-Spektren der Verbindungen. Die Tieffeldlage der ^{31}P - sowie der Methylenkohlenstoffresonanzen der Bis(methylen)phosphorane **10k,l** sowie **10q–r** ist auf die effektive σ -Donatorwirkung der Phosphino- beziehungsweise der Metall-Fragmente zurückzuführen. Mit der Entschirmung geht eine bathochrome Verschiebung der $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Bande einher. Die Rotverschiebung des $\pi_2 \rightarrow \pi_3$ -Übergangs wie auch die Verschiebung der ^{31}P - und ^{13}C -Resonanzen zu tieferem Feld sind in Übereinstimmung mit Befunden an Phosphino- bzw. Metallo-methylenphosphanen^[20].

Der Übergang von Tetrakis(trimethylsilyl)-substituierten Bis(methylen)phosphoranen **10** zu an den Methylenkohlenstoffatomen gemischt substituierten *symmetrischen* (**6a–h**) und *unsymmetrischen* Derivaten (**7a–l**) bewirkt eine signifikante Abschirmung der ^{13}C -Resonanzen. Dies lässt sich mit einer Polarisierung des Bis(ylen)- π -Systems und Zunahme des ylidischen Charakters im P=C(SiMe₃)₂-Fragment erklären (Tab. 3). Das demgegenüber vergleichsweise entschirmte zweite Methylenkohlenstoffatom in **6h**, **7f**, sowie **7h,i** weist eine für Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindungen typisch große Kopplungskonstante auf^[18]. Die Auswirkungen auf die Resonanzlage der Phosphoran-Phosphoratome sind vergleichsweise gering^[21].

4. Untersuchungen zum Isomerisationsverhalten der Bis(methylen)phosphorane

Im Gegensatz zu den Bis(imino)phosphoranen **A** (X = N–)^[22], die durch thermische Ringöffnung von Diazaphosphiridinen **B** (X = N–) erhalten werden können^[23], stellen die Phosphirane **B** (X = C \leq) die thermodynamisch stabilere Form im System Bis(methylen)phosphoran/ λ^3 -Phosphiran dar^[24].

Schema 5



Demzufolge waren bislang nur Tetrakis(trimethylsilyl)-substituierte Bis(methylen)phosphorane sowie einige wenige unsymmetrisch substituierte Verbindungen bekannt, die wenigstens zwei Trimethylsilylgruppen an einem Methylenkohlenstoffatom tragen^[1d]. Die Silylsubstituenten bewirken durch Zusammenwirken von sterischen und elektronischen Effekten^[12] eine Stabilisierung der offenen Ylid-Form und unterdrücken damit die Ringschlußreaktion.

Nachdem uns mit dem Phosphoran (Me₃Si)₂N–P=[C(H)SiMe₃]₂ der NMR-spektroskopische Nachweis für die Existenz eines gemischt substituierten Bis(methylen)phosphorans gelang^[24] und nachfolgend die ersten bei

Bis(methylen)phosphorane – Isomerisierung zu λ^3 -Phosphiranen

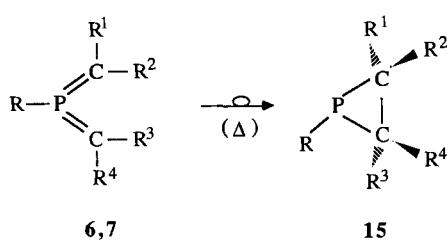
Raumtemperatur stabilen Vertreter isoliert werden konnten, interessierten wir uns für den Einfluß der peripheren Substituenten auf die Stabilität der offenen Di(ylén)-Form.

Abgesehen von den vollständig silylierten Derivaten sind die beschriebenen Bis(methylen)phosphorane gegenüber einem Ringschluß ausnahmslos thermolabil. Die für einen Ringschluß erforderlichen Temperaturen überstreifen einen breiten Temperaturbereich. So kann die Ringschlußreaktion bereits bei sehr niedrigen Temperaturen ($< -100^\circ\text{C}$), bei Raumtemperatur oder bei starker thermischer Belastung ($> 100^\circ\text{C}$) erfolgen. Bindungstheoretisch läßt sich die Isomerisierung auf der Grundlage der Woodward-Hoffmann-Regeln als elektrocyclische Reaktion auffassen^[25], die konrotatorisch erfolgt und mit der Ringöffnung von Aziridinen^[27] vergleichbar ist. Für die Stabilisierung der offenen Form sind dabei zwei Faktoren maßgebend: der elektronische Einfluß des am Phosphoran-Phosphor gebundenen Substituenten und der stereoelektronische Effekt der an den Methylenkohlenstoffatomen gebundenen Fragmente. Eigenen Untersuchungen zufolge erscheint die Einführung einer Aminogruppe am Phosphor (π -Donor) unverzichtbar. So besitzen die bei Raumtemperatur metastabilen, gemischt substituierten Bis(methylen)phosphorane (**6c,d** und **7c–f** sowie **7k,l**) einen Amino-Substituenten. Das Substitutionsmuster am Amino-Stickstoff erscheint dabei für die Stabilisierung der offenen Form von untergeordneter Bedeutung zu sein.

Daneben sind offenbar mindestens zwei Trimethylsilylgruppen zur Stabilisierung des stark polarisierten π -Systems^[12a] unerlässlich, wobei diese an einem oder an beiden Kohlenstoffatomen gebunden vorliegen können. Der formale Ersatz von Trimethylsilyl- durch den sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyldimethylsilyl-Rest (**7g**) führt nicht zu der erhofften zusätzlichen Stabilisierung der *offenen* $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphoran-Form. Vielmehr beobachtet man eine Destabilisierung des 4-Elektronen-3-Zentren $\pi\pi$ -Systems, die sich in einer Ringschlußreaktion bereits bei sehr tiefen Temperaturen äußert^[28]. Eine Erklärung hierfür ist möglicherweise die Reduzierung des π -Akzeptor-Charakters des Silyl-Fragments durch den *tert*-Butylrest, wohingegen der erhöhte sterische Einfluß der *tert*-Butyldimethylsilyl-Reste praktisch ohne Einfluß auf die Stabilisierung ist^[28].

Ein besonderes Augenmerk galt dem thermischen Verhalten der dargestellten Bis(methylen)phosphorane **6a,b** und **7a,b** im Hinblick auf einen Ringschluß zum λ^3 -Phosphiran.

Schema 6

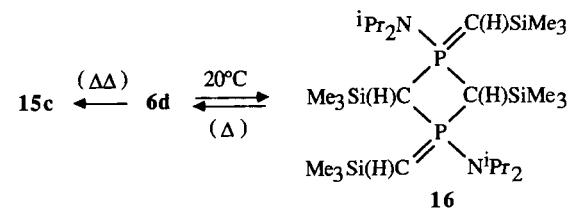


Die im Temperaturbereich von $30 – 180^\circ\text{C}$ durchgeföhrten Untersuchungen zeigen, daß mit Ausnahme der Verbindungen **6c** sowie **7e,i–l** eine Isomerisierung zu den thermodynamisch stabileren Phosphiranen **15a–o** erreicht werden kann (Tab. 3). Der Ringschluß erfolgt bei vergleichbaren Substituenten am Phosphor umso langsamer bzw. erfordert umso höhere Temperaturen, je mehr Methylenkohlenstoffvalenzen mit Trimethylsilylgruppen belegt sind. So isomerisiert beispielsweise Verbindung **7b** bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h, während **7c** unter diesen Bedingungen nach mehreren Wochen unverändert zurückgehalten wird. Tabelle 3 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die durchgeföhrten Untersuchungen zum thermischen Verhalten der metastabilen, gemischt substituierten Derivate **6,7**.

Die durch Cyclisierung unsymmetrisch substituierter Bis(methylen)phosphorane **6a–g** gebildeten, isomerenrein anfallenden Phosphirane **15a–g** zeigen im ^{13}C -NMR-Spektrum für beide Methylenkohlenstoffatome nur einen Satz von Resonanzabsorptionen (Tab. 3). Der Betrag der $^2J(\text{HP})$ -Kopplung (4 – 7 Hz) in den Dreiringheterocyclen $\text{R}-\text{P}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ist dabei in Übereinstimmung mit einer *trans*-Beziehung zwischen den Wasserstoffatomen und dem Elektronenpaar am Phosphoratom. Eine derartige Konformation konnte für 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2,3-bis(trimethylsilyl)-1 λ^3 -phosphiran nachgewiesen werden^[29] und sollte auch in den bezüglich einer Methylengruppe unsymmetrisch substituierten λ^3 -Phosphiranen anzutreffen sein.

Im Verlauf dieser Untersuchungen zur Isomerisierung von Bis(methylen)phosphoranen konnte ebenfalls ein bimolekularer Prozeß nachgewiesen werden. Dieser resultiert in Abhängigkeit von den am Phosphor und an den Methylenkohlenstoffatomen gebundenen Substituenten in einer [2 + 2]-Cycloaddition der Bis(methylen)phosphorane. Diese bei Bis(methylen)phosphoranen im allgemeinen nicht anzutreffende Cyclodimerisation zum λ^5 -Diphosphetan kann, wie das Beispiel **6d** zeigt, unter bestimmten Voraussetzungen beobachtet werden.

Schema 7



Das nur in einer isomeren Form auftretende Diphosphetan **16** kann bei erhöhten Temperaturen über eine Retroreaktion und anschließende Ringschlußreaktion ebenfalls in die λ^3 -Phosphiranform übergeführt werden. Ein entsprechender Reaktionsverlauf ist für Imino(methylen)phosphorane bekannt^[31].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tab. 3. Untersuchungen zum thermischen Verhalten der gemischt substituierten Bis(methylen)phosphorane ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$, tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)

	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	30°C	Anteil [%] [a]			³¹ P-NMR	¹³ C-NMR
							100°C	150°C	180°C	C=P bzw. C ₂ P (J_{PC} [Hz])	
6a	tBu	SiMe ₃	H	SiMe ₃	H					[b]	[b]
15a						100	—	—	—	-171.0	11.6 (56.0)
6b	Cp*	SiMe ₃	H	SiMe ₃	H					173.0	[b]
15b						100	—	—	—	-176.8	10.6 (59.3)
6c	iPr ₂ N	SiMe ₃	H	SiMe ₃	H	40	10			157.4	47.5 (104.0)
15c						55	50	Zers.	—	-97.9	[b]
16						5	40			27.5	16.2 (118.5) 54.2 (35.0)
6d	tmp	SiMe ₃	H	SiMe ₃	H	100	70			155.2	56.1 (122.1) 50.0 (78.9)
15d							30	100	—	-124.0	22.4 (64.0)
6e	tBu	Si ^t BuMe ₂	H	Si ^t BuMe ₂	H					[b]	[b]
[c] 15e						100	—	—	—	-125.7	[b]
6f	Cp*	Si ^t BuMe ₂	H	Si ^t BuMe ₂	H					[b]	[b]
15f						100	—	—	—	-167.3	12.2 (28.9)
6g	Ph	Si ^t BuMe ₂	H	Si ^t BuMe ₂	H	20				113.1	[b]
[c] 15g						80	Zers.	—	—	-163.9	28.3 (29.5)
7a	tBu	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	H	90				215.7	44.0 (66.3) 111.1 (72.7)
[d] 15i						10	100	—	—	-110.3	15.5 (68.8) 18.5 (57.2)
7b	Cp*	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	H	100				187.9	39.2 (36.4) 103.9 (76.2)
15k							100	—	—	-115.6	15.3 (47.8) 21.2 (65.8)
7c	Et ₂ N	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	H	100	100	90	—	167.6	35.6 (68.1) 65.0 (108.2)
[d] 15l							10	100	-71.2	21.8 (57.4) 20.4 (71.5)	
7d	iPr ₂ N	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	H	95	90	5		158.6	49.0 (68.6) 74.0 (109.1)
[d] 15m						5	10	95	100	-72.3	13.3 (75.0) 22.4 (61.1)
7e	Et ₂ N	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	Cl	100	100	Zers.	—	153.3	38.8 (71.0) 81.7 (91.7)
7f	Et ₂ N	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	Ph	100	90	70		154.4	41.8 (58.8) 86.6 (103.4)
15n							10	30	Zers.	-83.1	[b]
7g	tBu	SiMe ₃	SiMe ₃	tBu	H	70				170.9	48.0 (46.9) 141.6 (106.2)
15o						30	100	—	—	-108.0	18.2 (62.5) 49.1 (46.8)
7h	tBu	Ph	Ph	SiMe ₃	SiMe ₃	90				-167	[b]
[e] 15h						10	100	—	—	-95.0	31.9 (66.7) 22.3 (57.1)
7i	Cp*	Ph	Ph	SiMe ₃	SiMe ₃	100	Zers.	—	—	141.9	128.6 (86.7) 64.9 (48.3)
7k	Et ₂ N	Ph	Ph	SiMe ₃	SiMe ₃	100	100	Zers.	—	144.2	96.2 (59.5) 34.3 (72.0)
7l	(Me ₃ Si) ₂ N	SiMe ₃	SiMe ₃	Cl	Cl	100	Zers.	—	—	119.3	42.3 (70.5) 90.2 (198.7)

^[a] Siehe Lit.^[29]. — ^[b] Siehe Lit.^[30]. — ^[c] Siehe Lit.^[28]. — ^[d] Siehe Lit.^[7]. — ^[e] Siehe Lit.^[38].

Experimenteller Teil

Alle experimentellen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. – NMR: ^{31}P : Varian FT80A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 ; ^{13}C : Varian FT80A (20 MHz) bzw. Bruker AM400 (100 MHz), externer Standard TMS; ^1H : Varian FT80A (80 MHz) bzw. Bruker AM200 (200 MHz), externer Standard TMS. ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltungen von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem ^{31}P -Kern. – UV: Messungen bei Normaltemperatur, Uvikon 860 UV-Spektrometer der Firma Kontron Instruments, Quarzküvetten ($d = 0.1$ und 0.2 cm, $c = 10^{-3}$ – 10^{-4} [mol l⁻¹], Solvens *n*-Heptan). Die genaue Bestimmung der Bandenlagen, die in den Spektren nur als Schulter erkennbar sind, erfolgte über ein graphisches Verfahren. – MS: VG Instruments VG 12–250 bzw. Kratos MS 50, Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop des Elements. – Analysen der Elemente C, H und N wurden im Mikromaßstab mit einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

Ausgangsverbindungen: *tert*-Butyl[[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**3a**)^[32], [Bis(trimethylsilyl)methylen]-*tert*-butylphosphoran (**3f**)^[33], [Bis(trimethylsilyl)methylen](pentamethylcyclopentadienyl)phosphoran (**3g**)^[34], [Bis(trimethylsilyl)methylen][diethylamino]phosphoran (**3h**)^[35], [Bis(trimethylsilyl)amino][dichlormethylen]phosphoran (**3i**)^[36], *tert*-Butyl[*tert*-butylmethylen]phosphoran (**3m**)^[37], [Bis(trimethylsilyl)methylen]phenylphosphoran (**3n**)^[38], [Bis(trimethylsilyl)methylen]-*tert*-butyl(diphenylmethylen)phosphoran (**7h**)^[38], Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]isopropenylphosphoran (**10e**)^[39], Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phenylphosphoran (**10g**)^[33], Bis[bis(trimethylsilyl)methylen][diethylamino]phosphoran (**10h**)^[39], Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]isopropoxyphosphoran (**10m**)^[40], Bis[bis(trimethylsilyl)methylen](isopropylthio)phosphoran (**10n**)^[40], Bis[bis(trimethylsilyl)methylen](phenylthio)phosphoran (**10o**)^[40].

Chlor[(1,1-dimethylethyl)dimethylsilyl]methyllithium (2c**):** Eine Lösung von 5.0 mmol (0.42 g) Dichlormethan und 5 mmol (0.75 g) *tert*-Butylchlordimethylsilan in 30 ml THF, 10 ml Diethylether und 5 ml Pentan wird auf –115°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 5 mmol einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugeropft. Es wird 1 h gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der weiße Rückstand in 20 ml Pentan aufgenommen, von unlöslichem abgetrennt und i. Vak. destilliert. Ausb. 0.53 g (53%), Sdp. 110°C/0.1 Torr. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 62.4$ (s, CHCl_2), 27.1 (s, CH_3), 17.5 (s, CMc_3), –7.8 (s, SiCH_3). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.05$ (s, 1H, CHCl_2), 0.75 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 0.02 (s, 6H, SiCH_3). – MS (50 eV/700 μA): m/z (%) = 198/200 (0.5) [M^+], 115 (31) [$\text{M}^+ - \text{CHCl}_2$], 73 (100) [SiMe_3^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Si}$ (198.8) Ber. C 42.41 H 8.10 Gef. C 41.07 H 8.15

(*Pentamethylcyclopentadienyl*)[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**3b**): Zu einer Lösung von 6.1 g (36.5 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 60 ml THF wird unter Eiskühlung eine Lösung von 10.5 g (36.5 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methyl]chlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphoran in 12 ml THF getropft und 8 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit Ether extrahiert und die Lösung über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhält 2.8 g (30%) **3b**, das bei Kühlung auf –80°C langsam kristallisiert; Sdp. 57–58°C/0.1 Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 330.9$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 171.9$ (d, $J = 78.1$ Hz, P=C), 123.3 [d, $J = 6.2$ Hz, PC(Ring)], 11.4 [PCMe(Ring)], 0.6 (d, $J = 7.4$ Hz, PCSiC₃). – ^1H -

NMR (C_6D_6): $\delta = 8.82$ (d, $J = 20.0$ Hz, 1H, PCH), 1.64 [d, $J = 1.8$ Hz, 15H, PCMe(Ring)], 0.19 (d, $J = 0.9$ Hz, 9H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 252 (25) [M^+], 237 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 136 (89) [$\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$], 135 (100) [$\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$], 134 (95) [$\text{C}_{10}\text{H}_{14}^+$], 73 (81) [SiMe_3^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{PSi}$ (252.4) Ber. C 66.62 H 9.98 Gef. C 64.50 H 9.20

(*Diethylamino*)[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**3c**): Eine aus 10.0 g (51.4 mmol) Chlorbis(trimethylsilyl)methan und 1.2 g (51.0 mmol) Magnesium in 25 ml THF erhaltene Grignard-Verbindung wird unter Eiskühlung zu 8.7 g (50.0 mmol) Dichlor(diethylamino)phosphoran in 10 ml THF getropft. Anschließend wird ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Extraktion des Rückstandes mittels Pentan wird i. Vak. bei 180–200°C pyrolysiert, wobei **3c** über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne als hellgelbe Flüssigkeit destilliert. Man erhält 4.1 g (43%); Sdp. 27–29°C/0.1 Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 281.0$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 117.3$ (d, $J = 57.2$ Hz, P=C), 44.5 (d, $J = 11.6$ Hz, PNC), 15.0 (PNCC), 1.8 (d, $J = 7.3$ Hz, PCSiC). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 5.98$ (d, $J = 19.1$ Hz, 1H, PCH), 2.99 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H, PNCH₂), 0.85 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, PNCC₃), 0.23 (d, $J = 0.4$ Hz, 9H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 189 (34) [M^+], 174 (15) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 161 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 130 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}$], 73 (83) [SiMe_3^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NPSi}$ (189.3) Ber. C 50.76 H 10.65 N 7.40
Gef. C 49.95 H 11.05 N 7.27

(*Diisopropylamino*)[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**3d**): Eine Lösung von 25.0 g (95.8 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methyl]dichlormethan wird mit 19.5 g (193.1 mmol) Diisopropylamin versetzt und ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren des Hydrochlorids und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand bei 160°C i. Vak. pyrolysiert. Dabei destilliert **3d** als hellgelbe Flüssigkeit über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Man erhält 11.3 g (54%); Sdp. 35–43°C/0.1 Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 273.2$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 116.1$ (d, $J = 59.5$ Hz, P=C), 47.9 (d, $J = 6.5$ Hz, PNC), 23.6 (d, $J = 5.2$ Hz, PNCC), 1.9 (d, $J = 7.6$ Hz, PCSiC). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.10$ (d, $J = 18.2$ Hz, 1H, PCH), 3.64 ($J = 13.4$ Hz, $J = 6.7$ Hz, 2H, PNCH), 1.02 (d, $J = 6.7$ Hz, 12H, PNCC₃), 0.24 (d, $J = 0.5$ Hz, 9H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 217 (20) [M^+], 202 (14) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 175 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$], 174 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 160 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_6$], 130 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{SiMe}_3$], 73 (100) [SiMe_3^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NPSi}$ (217.3) Ber. C 55.26 H 11.13 N 6.44
Gef. C 54.75 H 10.59 N 6.91

(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**3e**): Eine Lösung von 20.0 g (76.6 mmol) [Bis(trimethylsilyl)methyl]dichlormethan in 60 ml Ether wird mit einer Suspension von 11.3 g (76.9 mmol) Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 60 ml Hexan versetzt und ca. 12 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand bei 150°C i. Vak. pyrolysiert, wobei **3e** als hellgelbe Flüssigkeit über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhält 10.3 g (52%); Sdp. 70–72°C/0.1 Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 282.2$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 134.0$ (d, $J = 68.3$ Hz, P=C), 57.5 (PNC), 41.7 (PNCC), 31.8 (d, $J = 12.2$ Hz, PNCC), 16.9 (PNCCC), 1.6 (d, $J = 9.6$ Hz, PCSiC). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.70$ (d, $J = 15.0$ Hz, 1H, PCH), 1.41 (12H, PNCC₃), 1.32 (4H, PNCC₂), 1.31 (2H, PNCC₂), 0.30 (d, $J = 1.4$ Hz, 9H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 257 (13) [M^+], 242 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 186 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$], 73 (74) [SiMe_3^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{NPSi}$ (257.4) Ber. C 60.65 H 10.96 N 5.44
Gef. C 59.91 H 10.27 N 4.92

[Chlor(trimethylsilyl)methylen](diethylamino)phosphan (**3k**): Eine Lösung von 87.3 mmol **2a**^[3] in 300 ml THF/Ether/Pentan (4:2:1) wird bei -130°C mit 15.2 g (87.4 mmol) Dichlor(diethylamino)phosphan in 50 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittelgemisch i.Vak. entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und bei 160°C i.Vak. pyrolysiert, wobei **3k** als hellgelbe Flüssigkeit über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 9.8 g (50%), Sdp. 42°C/0.1 Torr. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 237.5. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 121.9 (d, J = 85.5 Hz, P=C), 46.0 (d, J = 13.4 Hz, PNC), 16.0 (d, J = 2.1 Hz, PNCC), -0.4 (d, J = 9.9 Hz, PCSiC). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.15 (q, J = 7.2 Hz, 4H, PNCH₂), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 6H, PNCCCH₃), 0.25 (d, J = 1.7 Hz, 9H, PCSiCH₃). - MS: m/z (%) = 223 (20) [M⁺], 208 (9) [M⁺ - CH₃], 180 (3) [M⁺ - CH₃ - C₂H₄], 152 (5) [M⁺ - CH₃ - 2 C₂H₄], 93 (55) [M⁺ - SiMe₃ - C₂H₄ - C₂H₅], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₈H₁₉ClNPSi (223.7) Ber. C 42.94 H 8.56 N 6.26
Gef. C 41.81 H 8.13 N 6.06

(Diethylamino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**3l**): Zu einer Lösung von 0.546 g (2 mmol) Brom[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 90 ml Pentan wird unter starkem Rühren bei -60°C eine Mischung von 0.252 g (2.5 mmol) Triethylamin und 0.146 g (2 mmol) Diethylamin getropft. Es wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nachdem vom ausgesunkenen Ammoniumsalz abgetrennt wurde, wird das Produkt fraktioniert destilliert. Man erhält 0.46 g **3l** (87%), Sdp. 66°C/10⁻² Torr. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 241.9. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 146.3 (d, J = 13.2 Hz, C-1), 144.5 (d, J = 68.4 Hz, P=C), 131.9 (d, J = 7.5 Hz, C-2), 131.0 (s, C-3), 127.9 (s, C-4), 48.2 (d, J = 13.0 Hz, NCH₂), 18.4 (d, CH₃), 3.7 (d, J = 11.7 Hz, SiCH₃). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.13 - 7.17 (m, 5H, Ph), 2.80 (dq, J = 7.1, J = 6.9 Hz, 4H, NCH₂), 0.69 (t, J = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 0.28 (d, J = 1.7 Hz, 9H, SiCH₃). - MS: m/z (%) = 265 (16) [M⁺], 250 (7) [M⁺ - CH₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₄H₂₄NPSi (265.1) Ber. C 63.36 H 9.12 N 5.28
Gef. C 62.99 H 8.97 N 5.32

4-(Diisopropylamino)-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-diazaphosphol (5, R = iPr₂N, R¹ = R³ = H, R² = R⁴ = SiMe₃): Zu 3.0 g (13.8 mmol) **3d** in 10 ml Hexan wird bei 0°C unter Rühren eine Lösung von (Trimethylsilyl)diazoalkan in Hexan im Überschuß gegeben. Man lässt 12 h röhren und entfernt die flüchtigen Bestandteile i.Vak. Dabei fällt das Produkt in reiner Form an, Ausb. 3.20 g (70%), Schmp. 70°C (Zers.). - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -12.2. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 88.6 (d, J = 48.3 Hz, PC), 47.0 (d, J = 5.5 Hz, PNC), 24.6 (d, J = 7.2 Hz, PNCC), -0.5 (d, J = 4.7 Hz, PCSiC). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 4.66 (d, J = 3.4 Hz, 2H, PCH), 2.44 (m, 2H, PNCH), 0.88 (d, J = 6.7 Hz, 12H, PNCCCH₃), 0.20 (18H, PCSiCH₃). - MS: m/z (%) = 331 (1) [M⁺], 303 (1) [M⁺ - N₂], 288 (3) [M⁺ - C₃H₇], 218 (6) [M⁺ - N₂ - C₃H₇ - C₃H₆], 204 (8) [M⁺ - N₂ - NC₆H₁₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₄H₃₄N₃PSi₂ (331.5) Ber. C 50.71 H 10.34 N 12.67
Gef. C 48.99 H 9.39 N 10.73

(Diisopropylamino)bif(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**6c**): Eine Lösung von 2.0 g (6.0 mmol) des vorstehenden Diaza-phosphols **5** in 10 ml Heptan wird 1/2 h auf 80°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man **6c** in reiner Form. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 157.4. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 47.5 (d, J = 104.0 Hz, P=C), 49.3 (d, J = 3.0 Hz, PNC), 25.5 (d, J = 2.1 Hz, PNCC₂), 2.2 (d, J = 5.0 Hz, PCSiC₃). - MS: m/z (%) = 321 (1) [M⁺ + H₂O], 306 (17) [M⁺ + H₂O - CH₃], 303 (2) [M⁺], 288 (1) [M⁺ - CH₃], 278 (13) [M⁺ + H₂O - C₃H₇], 234

(7) [M⁺ + H₂O - CH₃ - C₃H₇ - C₂H₅], 231 (17) [M⁺ - C₃H₇ - C₂H₅], 221 (19) [M⁺ + H₂O - CH₃ - C₃H₇ - C₃H₆], 218 (14) [M⁺ - C₃H₇ - C₃H₆], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₄H₃₄NPSi₂ (303.5) Ber. C 55.39 H 11.29 N 4.61
Gef. C 53.36 H 11.48 N 3.26

[Bis(trimethylsilyl)methylen]-tert-butyl/[trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**7a**), [Bis(trimethylsilyl)methylen]/(pentamethylcyclopentadienyl)/[trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**7b**), [Bis(trimethylsilyl)methylen]/[chlor(trimethylsilyl)methylen]/(diethylamino)phosphoran (**7e**), [Bis(trimethylsilyl)methylen]-tert-butyl/[tert-butylmethylen]phosphoran (**7g**), [Bis(trimethylsilyl)amino]/[bis(trimethylsilyl)methylen]/(dichlormethylen)phosphoran (**7l**): Eine Lösung von 10.9 mmol **2a**^[3] in 75 ml THF/Ether/Pentan (4:2:1) wird bei -120°C mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Methylenphosphans **3a**, **3b**, **3k**, **3m** bzw. **3i** in 5 ml THF versetzt. Nach 1stdg. Röhren bei -100°C und Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittelgemisch i.Vak. entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, und die flüchtigen Bestandteile werden i.Vak. entfernt.

7a: Ausb. 1.9 g (52%). - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 215.7. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 111.1 (d, J = 72.7 Hz, P=C), 44.0 (d, J = 66.3 Hz, P=C), 42.5 (d, J = 34.8 Hz, PC), 29.7 (s, PCC), 4.8 (d, J = 4.4 Hz, PCSiC), 1.1 (d, J = 6.1 Hz, PCSiC). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.56 (d, J = 17.9 Hz, 1H, PCH), 1.06 (d, J = 15.9 Hz, 9H, PCCH₃), 0.28 (d, J = 0.6 Hz, 9H, PCSiCH₃), 0.34 (s, 18H, PCSiCH₃). - MS: m/z (%) = 332 (2) [M⁺], 317 (2) [M⁺ - CH₃], 276 (8) [M⁺ - C₄H₈], 275 (9) [M⁺ - C₄H₉], 261 (3) [M⁺ - C₄H₈ - CH₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₇PSi₃ (332.7) Ber. C 54.15 H 11.21
Gef. C 52.97 H 11.02

7b: Ausb. 2.0 g (45%) als tiefrote Flüssigkeit. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 187.9. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 103.9 (d, J = 76.2 Hz, P=C), 39.2 (d, J = 36.4 Hz, P=C), 13.3 [s, PCMe (Ring)], 4.6 (d, J = 4.6 Hz, PCSiC), 1.2 (d, J = 5.9 Hz, PCSiC). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.15 (d, J = 18.5 Hz, 1H, PCH), 1.63 [d, J = 4.4 Hz, 15H, PCMe(Ring)], 0.07 (s, 9H, PCSiCH), 0.15 (s, 18H, PCSiCH₃). - MS: m/z (%) = 410 (3) [M⁺], 395 (2) [M⁺ - CH₃], 337 (1) [M⁺ - SiMe₃], 275 (2) [M⁺ - C₁₀H₁₅], 135 (30) [C₁₀H₁₅⁺], 134 (64) [C₁₀H₁₅⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₂₁H₄₃PSi₃ (410.8) Ber. C 61.40 H 10.55
Gef. C 59.77 H 10.12

7e: Man erhält nach Destillation 2.3 g, die bei Kühlung auf -20°C kristallisiert; Sdp. 89-90°C/0.1 Torr. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 153.3. - ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 81.7 (d, J = 91.7 Hz, P=C), 38.8 (d, J = 71.0 Hz, P=C), 43.1 (d, J = 1.1 Hz, PNC), 13.8 (d, J = 1.9 Hz, PNCC), 3.5 (d, J = 5.3 Hz, PCSiC), 0.1 (d, J = 3.5 Hz, PCSiC). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 3.06 (J = 11.2, 7.2 Hz, 4H, PNCH₂), 0.94 (t, J = 7.2 Hz, 6H, PNCCCH₃), 0.26 (s, 9H, PCSiCH₃), 0.19 (s, 18H, PCSiCH₃). - MS: m/z (%) = 381 (1) [M⁺], 366 (1) [M⁺ - CH₃], 312 (5) [M⁺ - NC₄H₇], 295 (9) [M⁺ - NC₄H₉ - CH₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₇CINPSi₃ (382.1) Ber. C 47.15 H 9.76 N 3.67
Gef. C 46.46 H 9.36 N 4.03

7g: Man erhält 1.8 g (52%) als tiefrote Flüssigkeit, die schon nach kurzer Zeit bei Raumtemp. zum λ^3 -Phosphiran isomerisiert. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 170.9. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.6 (d, J = 106.2 Hz, P=C), 48.0 (d, J = 46.9 Hz, P=C), 40.2 (d, J = 44.4 Hz, PC), 31.8 (d, J = 13.2 Hz, PCC₃), 35.6 (d, J = 6.8 Hz, PCC), 29.7 (s, PCCC), 4.4 (d, J = 2.4 Hz, PCSiC). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.35 (s, 1H, PCH), 1.27 (d, J = 15.7 Hz, 9H, PCCH₃), 1.22 (d, J = 1.7 Hz, 9H, PCCCH₃), 0.11 (s, 18H, PCSiCH₃). - MS: m/z (%) =

Bis(methylen)phosphorane – Isomerisierung zu λ^3 -Phosphiranen

316 (9) [M^+], 301 (3) [$M^+ - CH_3$], 260 (10) [$M^+ - C_4H_8$], 259 (22) [$M^+ - C_4H_9$], 245 (3) [$M^+ - C_4H_8 - CH_3$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

$C_{16}H_{37}PSi_2$ (316.6) Ber. C 60.70 H 11.78
Gef. C 58.98 H 11.50

7l: Ausb. 1.9 g (40%) **7l**, hellgelbe Flüssigkeit, die bei Kühlung auf $-80^\circ C$ kristallisiert. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 119.3$. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3/-20^\circ C$): $\delta = 90.2$ (d, $J = 198.7$ Hz, P=C), 42.3 (d, $J = 70.5$ Hz, P=C), 3.4 (s, PCSiC), 1.0 (s, PNCSiC). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.39$ (18H, PCSiCH), 0.18 (18H, PNSiCH). – MS: m/z (%) = 431 (3) [M^+], 416 (1) [$M^+ - CH_3$], 348 (9) [$M^+ - CHCl_2$], 276 (2) [$M^+ - SiMe_3 - ClCl_2$], 202 (4) [$M^+ - 2SiMe_3 - CHCl_2$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

$C_{14}H_{36}Cl_2NPSi_4$ (432.6) Ber. C 38.86 H 8.39 N 3.24
Gef. C 37.72 H 8.78 N 2.67

*[Bis(trimethylsilyl)methylen]/(diphenylmethylen)/(pentamethylcyclopentadienyl)phosphoran (7i), [Bis(trimethylsilyl)methylen]/(diethylamino)/(diphenylmethylen)phosphoran (7k): Zu 1.298 g (5.5 mmol) Dichlordiphenylmethan, gelöst in einem Gemisch aus THF (50 ml), Diethylether (30 ml) und Pentan (15 ml), werden bei $-115^\circ C$ 3.4 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. Es wird 20 min gerührt. Anschließend werden 5 mmol **3g** bzw. **3h** in Diethylether (12 ml) langsam zugegeben. Nachdem weitere 2 h bei dieser Temp. gerührt wurde, wird langsam auf $20^\circ C$ erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und abfiltriert. Kristallisation aus wenig Pentan bei $-40^\circ C$ liefert **7i** in 69- und **7k** in 73proz. Ausbeute.*

7i: Schmp. $88^\circ C$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 141.9$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 144.9$ (d, $J = 27.1$ Hz, C-2), 140.4 (d, $J = 47.7$ Hz, C-2), 139.5 (d, $J = 4.3$ Hz, C-1), 136.9 (d, $J = 8.2$ Hz, PCC), 131.8 (d, $J = 3.3$ Hz, C-1), 131.3 (s, PCCC), 128.6 (d, $J = 86.7$ Hz, P=C), 127.3 (s, C-3), 127.4 und 127.2 (s, C-4), 65.9 (d, $J = 36.8$ Hz, PC), 64.9 (d, $J = 48.3$ Hz, P=CSi), 13.9 (d, $J = 16.3$ Hz, PCCH₃), 11.7 und 11.1 (s, CH₃), 4.6 (d, $J = 4.5$ Hz, SiCH₃). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.88 - 6.95$ (m, 10H, Ph), 1.96 (br, 6H, CH₃), 1.40 (d, $J = 20.3$ Hz, 3H, CH₃), 1.25 (br, 6H, CH₃), 0.31 (s, 18H, SiCH₃). – MS: m/z (%) = 490 (0.2) [M^+], 475 (1) [$M^+ - CH_3$], 355 (13) [$M^+ - C_5Me_4$], 266 (46) [$PhP=C(SiMe_3)_2^+$], 135 (40) [$C_5H_5^+$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

$C_{30}H_{43}PSi_2$ (490.2) Ber. C 73.43 H 8.84 Gef. C 72.88 H 8.19
7k: Schmp. $81^\circ C$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 144.0$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 142.2$ (d, $J = 4.4$ Hz, C-1), 141.6 (d, $J = 13.4$ Hz, C-1), 130.9 (d, $J = 12.1$ Hz, C-2), 130.0 (d, $J = 10.4$ Hz, C-2), 127.1 (s, C-4), 124.6 und 124.3 (s, C-3), 96.2 (d, $J = 59.5$ Hz, P=C), 42.5 (s, NC), 34.3 (d, $J = 72.0$ Hz, P=CSi), 12.3 (s, NCC), 2.5 und 2.2 (s, SiCH₃). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.04 - 7.16$ (m, 10H, Ph), 2.86 (br, 4H, NCH₂), 1.29 (s, 6H, NCCH₃), 0.28 (s, 18H, SiCH₃). – MS: m/z (%) = 427 (15) [M^+], 356 (12) [$M^+ - NCH_2CH_3$], 266 (33) [$PhP=C(SiMe_3)_2^+$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

$C_{24}H_{38}NPSi_2$ (427.2) Ber. C 67.42 H 8.96 N 3.28
Gef. C 67.38 H 8.77 N 3.19

*Bis[(trimethylsilyl)methylen]/(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphoran (6e), [Bis(trimethylsilyl)methylen]/(diethylamino)/[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (7c), [Bis(trimethylsilyl)methylen]/(diisopropylamino)/[(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (7d): Eine Lösung von 12.3 mmol **2b**^[3] in 30 ml THF/Ether/Pentan (4:2:1) wird bei $-90^\circ C$ mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Methylenphosphans **3e**, **3c** bzw. **3d** in 5 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, und alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt.*

6e: Man erhält 1.5 g (36%) als Flüssigkeit, die bei Kühlung kristallisiert. Nach Umkristallisieren bei $-20^\circ C$ aus Pentan Schmp. $38^\circ C$. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 155.2$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 50.0$ (d, $J = 78.9$ Hz, P=C), 56.1 (d, $J = 122.1$ Hz, P=C), 55.8 (s, PNC), 39.7 (d, $J = 5.5$ Hz, PNCC), 17.8 (s, PNCCC), 34.8 und 27.4 (s, PNCC), 1.2 und 2.8 (s, PCSiC). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.73$ (s, 1H, PCH) und 2.21 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H, PCH), 1.53 und 1.22 (br, tmp), 0.34 (s, 9H, PCSiCH₃) und 0.27 (s, 9H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 343 (10) [M^+], 328 (24) [$M^+ - CH_3$], 300 (5) [$M^+ - C_3H_7$], 287 (8) [$M^+ - C_4H_8$], 274 (7) [$M^+ - C_5H_9$], 260 (11) [$M^+ - C_6H_{11}$], 204 (7) [$M^+ - NC_9H_{17}$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

$C_{17}H_{38}NPSi_2$ (343.6) Ber. C 59.42 H 11.15 N 4.08
Gef. C 58.78 H 10.78 N 3.86

7c: Ausb. 2.0 g (47%). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 167.6$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 65.0$ (d, $J = 108.2$ Hz, P=C), 35.6 (d, $J = 68.1$ Hz, P=C), 42.8 (s, PNC), 13.6 (s, PNCC), 3.8 (d, $J = 4.8$ Hz, PCSiC), 1.8 (d, $J = 5.1$ Hz, PCSiC). – MS: m/z (%) = 347 (1) [M^+], 332 (1) [$M^+ - CH_3$], 278 (2) [$M^+ - NC_4H_7$], 276 (5) [$M^+ - NC_4H_9$], 261 (3) [$M^+ - NC_4H_9 - CH_3$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

$C_{15}H_{38}NPSi_3$ (347.7) Ber. C 51.82 H 11.02 N 4.03
Gef. C 51.10 H 10.32 N 4.25

7d: Ausb. 2.5 g (54%). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 158.6$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 74.0$ (d, $J = 109.1$ Hz, P=C), 49.0 (d, $J = 68.6$ Hz, P=C), 48.1 (s, PNC), 23.2 (s, PNCC), 4.1 (d, $J = 4.1$ Hz, PCSiC), 2.0 (d, $J = 4.9$ Hz, PCSiC). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.42$ (d, $J = 19.0$ Hz, 1H, PCH), 3.83 (m, 2H, PNCH), 1.01 (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, PNCC), 0.38 (s, 18H, PCSiCH₃), 0.34 (d, $J = 0.6$ Hz, 9H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 375 (3) [M^+], 360 (4) [$M^+ - CH_3$], 276 (12) [$M^+ - NC_6H_{13}$], 261 (9) [$M^+ - NC_6H_{13} - CH_3$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente.

$C_{17}H_{42}NPSi_3$ (375.7) Ber. C 54.34 H 11.27 N 3.73
Gef. C 53.60 H 10.80 N 3.57

*[Bis(trimethylsilyl)methylen]/(diethylamino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (7f): In einem Gemisch aus 50 ml THF, 30 ml Diethylether und 15 ml Pentan werden 1.25 g (5.5 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan bei $-115^\circ C$ lithiiert. Nachdem 30 min bei dieser Temp. gerührt wurde, werden 1.64 g (5 mmol) **3l**, gelöst in 12 ml Diethylether, so langsam zugegeben, daß die Temp. der Reaktionsmischung $-110^\circ C$ nicht übersteigt. Es wird 2 h bei dieser Temp. gerührt, auf $20^\circ C$ erwärmt, und alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt. Der orangefarbene Rückstand wird in 10 ml Pentan aufgenommen und abfiltriert, Ausb. 1.69 g (80%). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 154.4$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 141.8$ (d, $J = 7.8$ Hz, C-1), 131.5 (d, $J = 14.1$ Hz, C-2), 128.5 (s, C-3), 124.7 (s, C-4), 86.6 (d, $J = 103.4$ Hz, P=CPh₂), 53.5 (s, NC), 41.8 (d, $J = 58.8$ Hz, P=C(SiMe₃)₂], 12.8 (d, $J = 1.9$ Hz, NCC), 3.9 (d, $J = 5.3$ Hz, SiCH₃), 2.4 (d, $J = 3.8$ Hz, SiCH₃). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.18$ (m, 5H, C₆H₅), 2.75 (m, 4H, NCH₂), 0.90 (t, $J = 4.2$ Hz, 6H, NCCH₃), 0.38 (d, $J = 0.3$ Hz, 18H, SiCH₃), 0.15 (s, 9H, SiCH₃). – MS: m/z (%) = 423 (6) [M^+], 408 (3) [$M^+ - CH_3$], 351 (13) [$M^+ - NEt_2$], 73 (100) [$SiMe_3^+$] und weitere Fragmente. Hochauflösung: ber. für $C_{21}H_{24}NPSi_3$ (Molekülpeak) 423.2362, gef. 423.2355.*

*Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]methylphosphoran (10a), Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]ethylphosphoran (10b) und Bis[bis(trimethylsilyl)methylen](2-methylpropyl)phosphoran (10d): Eine Lösung von 1.911 g (5 mmol) **8** in 30 ml Toluol wird bei $0^\circ C$ mit 2.5 mmol der entsprechenden Trialkylaluminium-Verbindung (AlMe₃; 1.25 ml einer 2 M Lösung in Hexan; AlEt₃: 0.285 g; AliBu₃: 0.495 g) versetzt. Es wird 1 h bei dieser Temp. gerührt, auf Raumtemp. er-*

wärmt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Destillation der orangefarbenen Öle liefert die substituierten Bis(methylen)phosphorane (Ausbeuten: 85% **10a**, 92% **10b**, 83% **10d**).

10a: Sdp. 45°C/10⁻⁴ Torr. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 170.3. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 82.6 (d, J = 44.7 Hz, P=C), 24.8 (d, J = 39.9 Hz, P-C), 3.7 (d, J = 5.6 Hz, SiCH₃). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.70 (d, J = 14.7 Hz, 3H, PCH₃), 0.28 (d, J = 0.2 Hz, 36H, SiCH₃). – MS (60 eV/700 mA): m/z (%) = 362 (5) [M⁺], 347 (24) [M⁺ – CH₃], 289 (33) [M⁺ – SiMe₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₅H₃₉PSi₄ (362.2) Ber. C 49.69 H 10.85
Gef. C 50.12 H 10.77

10b: Sdp. 54°C/10⁻⁴ Torr. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 191.5. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 80.9 (d, J = 41.3 Hz, P=C), 32.2 (d, J = 39.3 Hz, PCH₂), 8.7 (s, PCH₂CH₃), 3.8 (d, J = 5.4 Hz, SiCH₃). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.95 (d, J = 13.1 Hz, 2H, PCH₂), 0.86 (d, J = 19.2 Hz, 3H, PCCH₃), 0.25 (s, 36H, SiCH₃). – MS (60 eV/700 mA): m/z (%) = 376 (5) [M⁺], 361 (9) [M⁺ – CH₃], 348 (16) [M⁺ – C₂H₄], 303 (24) [M⁺ – SiMe₃], 275 (20) [M⁺ – C₂H₄ – SiMe₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₆H₄₁PSi₄ (376.2) Ber. C 51.04 H 10.98
Gef. C 50.39 H 10.49

10d: Sdp. 66°C/10⁻⁴ Torr. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 182.6. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 81.6 (d, J = 43.1 Hz, P=C), 47.6 (d, J = 36.5 Hz, PCH₂), 26.2 (d, J = 3.9 Hz, PCCH), 22.7 (d, J = 10.2 Hz, PCCCH₃), 4.0 (d, J = 5.3 Hz, SiCH₃). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.15 (d, J = 14.9 Hz, 2H, PCH₂), 1.25 (d, J = 17.8 Hz, 1H, PCCH), 1.05 (s, 6H, PCCCH₃), 0.24 (s, 36H, SiCH₃). – MS (60 eV/700 mA): m/z (%) = 404 (2) [M⁺], 389 (8) [M⁺ – CH₃], 348 (22) [M⁺ – C₄H₈], 331 (5) [M⁺ – SiMe₃], 275 (23) [M⁺ – C₄H₈ – SiMe₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₈H₄₅PSi₄ (404.2) Ber. C 53.38 H 11.21
Gef. C 53.98 H 11.42

Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]isopropylphosphoran (10c**):** Ein Gemisch aus 400 ml THF, 40 ml Diethylether und 40 ml Pentan wird mit 41.2 g (180 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan versetzt und auf –110°C gekühlt. Unter Röhren werden 112.5 ml einer 1.6 M n-Butyllithiumlösung in n-Hexan zugetropft. Die Temp. des Reaktionsgemisches darf dabei –100°C nicht übersteigen. Zur vollständigen Lithiierung wird die kalte Lösung weitere 4 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 8.7 g (60 mmol) Dichlorisopropylphosphoran in 50 ml THF innerhalb von 10 min bei –110°C zugetropft. Die Reaktionslösung wird 12 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. wird der Rückstand mit 100 ml Pentan versetzt und das ausgefällene Lithiumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird nach erneutem Einengen i. Vak. im Quecksilberdiffusionspumpenvakuum destilliert. Man erhält 16.5 g **10c** (70.5%), Sdp. 61°C/0.001 Torr. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 201. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 4.2 (d, J = 5.8 Hz, SiCH₃), 20.1 (d, J = 2.2 Hz, PCC), 40.3 (d, J = 38.8 Hz, PC), 81.5 (d, J = 38.0 Hz, P=C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –0.1 (s, SiCH₃), 0.8 [d, J = 7.5 Hz, PC(CH₃)₂], 2.1 (d, J = 7.5 Hz, PCH). – MS: m/z (%) = 390 (22) [M⁺], 375 (34) [M⁺ – CH₃], 347 (58) [M⁺ – CH(CH₃)₂], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₁₇H₄₃PSi₄ (390.3) Ber. C 52.24 H 11.09
Gef. C 52.18 H 10.99

Bis[bis(trimethylsilyl)methylen](pentamethylcyclopentadienyl)phosphoran (10f**):** Eine Lösung von 100 mmol **2a**^[3] in 360 ml THF/Ether/Pentan (4:2:1) wird bei –120°C mit 7.9 g (33.3 mmol) Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)phosphoran in 10 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und aus

Ether umkristallisiert. Man erhält 8.9 g (55%) **10f**, Schmp. 115°C. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 175.0. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 92.5 (d, J = 43.7 Hz P=C), 85.0 (d, J = 38.5 Hz, P=C), 139.1, 137.4 [d, J = 7.4 Hz, PC(Ring)] und 71.8 [d, J = 26.7 Hz PC(Ring)], 22.8, 12.0 und 11.9 [s, PCMe(Ring)], 6.0 (d, J = 3.7 Hz PCSiC). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.85 [6H, PCMe(Ring)], 1.63 [d, J = 1.9 Hz, 6H, PCMe(Ring)] und 1.40 [d, J = 18.7 Hz, 3H, PCMe(Ring)], 0.41 (br, 18H, PCSiCH₃) und 0.22 (br, 18H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 482 (7) [M⁺], 467 (2) [M⁺ – CH₃], 347 (52) [M⁺ – C₁₀H₁₅], 259 (39) [M⁺ – C₁₀H₁₅ – SiMe₄], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₂₄H₅₁PSi₄ (482.9) Ber. C 59.68 H 10.64
Gef. C 59.54 H 10.38

Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]{[2,4,6-tris(1,1-dimethylethyl)-phenyl]amino}phosphoran (10i**):** Eine Lösung von 2 mmol primären Amid in 10 ml Diethylether [2,4,6-tBu₃C₆H₂N(H)Li: 0.6 g] wird zu einer auf –20°C gekühlten Lösung von **8** in 8 ml Diethylether getropft. Es wird 0.5 h gerührt und auf 20°C erwärmt, dann nochmals 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der schwach gelbe Rückstand in 12 ml Pentan aufgenommen. Es wird von Unlöslichem abgetrennt. Kristallisation bei –40°C liefert 0.86 g (71%) **10i** als schwach gelben Feststoff, Schmp. 101°C. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 158.2. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 147.5 [s (br, C-1), 137.2 (s, C-4), 132.2 (d, J = 8.2 Hz, C-2), 122.4 (d, J = 4 Hz, C-3), 37.1 (s, p-CMe₃), 34.7 (d, J = 12.9 Hz, o-CMe₃), 33.3 (s, o-CCH₃), 32.9 (s, p-CCH₃), 31.6 (d, J = 40.3 Hz, P=C), 4.7 (s, SiCH₃)]. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.32 (s, 2H, C₆H₂), 5.49 (br, 1H, NH), 1.40 (s, 9H, o-CCH₃), 1.18 (s, 9H, p-CCH₃), 0.87 (d, J = 6.1 Hz, 9H, o-CCH₃), 0.22 (br, 36H, SiCH₃). – MS: m/z (%) = 607 (17) [M⁺], 592 (29) [M⁺ – CH₃], 347 (100) [M⁺ – ArNH], 259 (42) [ArNH⁺], 73 (93) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

C₃₂H₆₆NPSi₄ (607.4) Ber. C 63.20 H 10.94 N 2.30
Gef. C 63.50 H 11.16 N 2.10

Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]{dicyclohexylphosphanyl}phosphoran (10k**):** Zu einer Lösung von 0.99 g (5 mmol) Dicyclohexylphosphoran in 30 ml Diethylether werden bei 0°C 5 mmol einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft. Nach der Zugabe wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf –50°C gekühlt. Unter starkem Röhren werden 2.13 g (5 mmol) **8** zugezogen. Die tiefrote Lösung wird innerhalb von 3 h auf 20°C erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 20 ml Pentan aufgenommen und von Unlöslichem abgetrennt. Kristallisation bei –25°C liefert 2.26 g (83%) **10k** mit Schmp. 52°C. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 182.1 (d, J = 389.3 Hz) und 31.0 (d, J = 389.3 Hz). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 114.5 (dd, J = 25.6, 12.5 Hz, P=C), 34.8 (dd, J = 22.0, 4.4 Hz, PC₆H₁₁), 32.9, 27.0 und 26.3 (s, C₆H₁₁), 4.7 (s, SiCH₃). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.80–0.95 (m, 22H, C₆H₁₁), 0.51 (s, 36H, SiCH₃). – MS (70 eV/700 mA): m/z (%) = 544 (1) [M⁺], 471 (6) [M⁺ – SiMe₃], 347 (4) [M⁺ – Cy₂P], 197 (6) [Cy₂P⁺], 83 (23) [C₆H₁₁⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente. – Hochauflösung: ber. für C₂₆H₅₈P₂Si₄ (Molekülpeak) 544.3091, gef. 544.3089.

Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]{[2,4,6-tris(1,1-dimethylethyl)-phenyl]phosphanyl}phosphoran (10l**):** 0.334 g (1.2 mmol) 2,4,6-tBu₃C₆H₂PH₂ werden in 9 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und mit 0.75 ml (1.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium versetzt. Es wird 0.5 h gerührt. Anschließend gibt man diese Reaktionslösung zu einer auf –60°C gekühlten Lösung von 0.459 g (1.2 mmol) **8** in Toluol (6 ml). Beim Zutropfen färbt sich die Mischung leuchtend rot. Es wird langsam unter Lichtausschluß auf 0°C erwärmt und zur Trockene eingeengt. Der tiefrote Rückstand wird in 6 ml Pentan aufgenommen. Bei Raumtemp. wird schnell von Unlöslichem abgetrennt. Kristallisation bei –40°C liefert zunächst eines

Bis(methylen)phosphorane – Isomerisierung zu λ^3 -Phosphiranen

der Zersetzungprodukte **13b**, dann **10l** als orangefarbenes Pulver, 0.41 g (55%), Schmp. 39–42°C. – ^{31}P -NMR (C_7D_8): $\delta = 191.0$ (d, $J = 391.3$ Hz) und –37.7 (d, $J = 391.3$ Hz). – ^{13}C -NMR (C_7D_8): $\delta = 150.2$ (dd, $J = 39.1, 3.9$ Hz, C-1), 147.5 (d, $J = 1.6$ Hz, C-2), 131.6 (s, C-4), 123.4 (br, C-3), 122.3 (dd, $J = 42.1, 13.2$ Hz, P=C), 34.9 (d, $J = 17.0$ Hz, o-CCH₃), 30.6 (s, p-CCH₃), 4.7 (d, $J = 5.6$ Hz, SiCH₃), 2.8 (d, $J = 7.5$ Hz, SiCH₃). – ^1H -NMR (C_7D_8): $\delta = 7.38$ (br, 2H, C₆H₅), 5.94 (dd, $J_{\text{PH}} = 256.8$, $J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz, 1H, PH), 1.47 (d, $J = 1.9$ Hz, 18H, o-CCH₃), 1.16 (br, 9H, p-CCH₃), 0.19 (br, 36H, SiCH₃). – MS (60 eV/700 mA): m/z (%) = 624 (8) [M⁺], 348 (22) [M⁺ – ArPH], 277 (54) [ArPH⁺], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente. – Hochauflösung: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{Si}_4$ (Molekülpeak) 624.3717, gef. 624.3719.

*1-(Diethylamino)-2,3-bis(trimethylsilyl)-1-[trimethylsilyl)methylen]- λ^5 -phosphiran (**11a**), *1-(Diisopropylamino)-2,3-bis(trimethylsilyl)methylen]- λ^5 -phosphiran (**11b**): Eine Lösung von 12.3 mmol **2b**^[3] in 30 ml THF/Ether/Pentan (4:2:1) wird bei –90°C mit 1.1 g (5.8 mmol) **3c** bzw. 1.3 g (6.0 mmol) **3d** in 5 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, und die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt.**

11a: Ausb. 1.0 g (48%) als Isomerengemisch im Verhältnis 1:1. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -34.6$ und –34.4. – MS: m/z (%) = 361 (0.3) [M⁺], 346 (0.4) [M⁺ – CH₃], 275 (14) [M⁺ – CH₃ – NC₄H₉], 202 (12) [M⁺ – CH₃ – NC₄H₉ – SiMe₃], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{NPSi}_3$ (361.7) Ber. C 53.13 H 11.15 N 3.87
Gef. C 51.95 H 11.38 N 4.56

11b: Ausb. 1.2 g (51%) als Isomerengemisch im Verhältnis 4:1. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -44.1$ (bevorzugtes Isomer) und –44.7. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 16.7$ (d, $J = 13.2$ Hz, PC), 10.2 (d, $J = 19.0$ Hz, PC), 8.8 (d, $J = 96.3$ Hz, P=C), 49.5 (d, $J = 4.1$ Hz, PNC), 24.0 (d, $J = 3.3$ Hz) und –0.4 (d, $J = 3.1$ Hz, PCSiC₃). – MS: m/z (%) = 389 (0.3) [M⁺], 374 (1) [M⁺ – CH₃], 346 (1) [M⁺ – C₃H₇], 217 (10) [M⁺ – (Me₃Si)HC=CH(SiMe₃)], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{NPSi}_3$ (389.7) Ber. C 55.47 H 11.38 N 3.59
Gef. C 53.00 H 10.85 N 3.44

*1-tert-Butyl-2,3-bis(trimethylsilyl)phosphiran (**15a**), 1-(Pentamethylcyclopentadienyl)-2,3-bis(trimethylsilyl)phosphiran (**15b**), 1-(Pentamethylene cyclopentadienyl)-2,2,3-tris(trimethylsilyl)phosphiran (**15k**): Eine Lösung von 12.3 mmol **2b**^[3] in 30 ml THF/Ether/Pentan (4:2:1) wird bei –90°C mit der äquimolaren Menge des Methylenphosphans **3a**, **3b** bzw. **3g** in 5 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, der Rückstand mit Pentan extrahiert, und die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt.*

15a: Man erhält nach Destillation 1.0 g (31%), Sdp. 65–68°C/0.1 Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -171.0$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 11.6$ (d, $J = 56.0$ Hz, PC), 25.9 (d, $J = 41.0$ Hz, PC), 28.5 (d, $J = 17.0$ Hz, PCC), 0.5 (d, $J = 4.0$ Hz, PCSiC). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.36$ (br, 2H, PCH), 0.83 (d, $J = 12.0$ Hz, 9H, PCCH₃), 0.14 (18H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 260 (9) [M⁺], 245 (2) [M⁺ – CH₃], 204 (3) [M⁺ – C₄H₈], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{PSi}_2$ (260.5) Ber. C 55.33 H 11.22
Gef. C 54.31 H 11.10

15b: Man erhält nach Destillation 1.3 g (31%), Sdp. 80–82°C/0.1 Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -177.1$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 10.6$ (d, $J = 59.3$ Hz, PC), 139.5 (d, $J = 6.7$ Hz), 135.5 (d, $J =$

3.9 Hz) und 55.2 [d, $J = 49.6$ Hz, PC(Ring)], 12.2 (d, $J = 15.1$ Hz), 11.3 und 11.2 [PCMe(Ring)], 0.8 (d, $J = 3.8$ Hz, PCSiC).

$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{PSi}_2$ (338.4) Ber. C 63.83 H 10.42
Gef. C 63.54 H 10.22

15k: Man erhält nach Destillation als gelbes Öl, Ausb. (3.45 g) 83%. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -115.6$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 163.8$ [s, 4C, C₅(CH₃)₅], 135.8 [d, $J = 60.4$ Hz, C₅(CH₃)₅], 21.2 (d, $J = 65.8$ Hz, PC), 15.3 (d, $J = 47.8$ Hz, PC), 11.3 [s, 5C, C₅(CH₃)₅], 3.6 [d, $J = 4.4$ Hz, Si(CH₃)₃], 2.14 [d, $J = 5.9$ Hz, 3C, Si(CH₃)₃], 0.8 [s, Si(CH₃)₃]. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.9$ [s, 15H, C₅(CH₃)₅], 1.3 (d, $J = 7.0$ Hz, PCH), 1.1 (d, $J = 7.0$ Hz, PCH), 0.35 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 0.2 [s, 9H, Si(CH₃)₃]. – MS: m/z (%) = 410 (21.1) [M⁺], 275 (19.4) [M⁺ – Cp*], 136 (60.7) [Cp*H⁺], 135 (60.7) [Cp*⁺], 119 (18.1) [Cp*⁺ – CH₄], 73 (100) [Si(CH₃)₃⁺].

$\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{PSi}_3$ (410.8) Ber. C 61.34 H 10.55
Gef. C 61.08 H 10.53

*1-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-2,3-bis(trimethylsilyl)phosphiran (**15d**):* 2.0 g des Bis(methylen)phosphorans **6d** werden in Substanz 2 h auf 180°C erhitzt. Anschließend wird i. Vak. destilliert. Man erhält 0.70 g (35%) **15d**, Sdp. 85–87°C/0.1 Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -124.0$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 56.3$ (d, $J = 2.6$ Hz, PNC), 42.7 (s, PNCC), 31.6 (d, $J = 9.2$ Hz, PNCC₂), 22.4 (d, $J = 64.0$ Hz, PC), 18.1 (s, PNCCC), 1.3 (d, $J = 4.6$ Hz, SiCH₃).

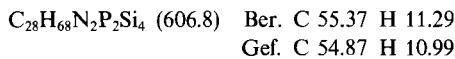
$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{PNSi}_2$ (343.6) Ber. C 59.42 H 11.15 N 4.08
Gef. C 58.84 H 10.78 N 4.25

*2,3-Bis(tert-butylidimethylsilyl)(pentamethylcyclopentadienyl)-phosphiran (**15f**):* Eine Lösung von 3.168 g (16 mmol) Dichlor[(1,1-dimethylethylidyl)dimethylsilyl]methan in einem Gemisch von THF (50 ml) und Diethylether (20 ml) wird bei –80°C mit 16 mmol n-Butyllithium versetzt. Es wird 30 min gerührt, und anschließend werden 1.185 g (5 mmol) Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)-phosphoran in 12 ml Diethylether langsam zugetropft. Nachdem 1 h gerührt wurde, werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvak. destilliert, Sdp. 65°C/10⁻³ Torr. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -167.3$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 155.0$ und 151.3 (s, C₅Me₅), 34.8 (d, $J = 12.7$ Hz, C₅Me₅), 27.9 (s, SiCC), 27.1 (d, $J = 2.1$ Hz, SiCC), 26.3 (s, SiCC), 19.3 und 18.3 (s, SiC), 12.2 (d, $J = 28.9$ Hz, PC), –3.9 (d, $J = 2.2$ Hz, SiCH₃), –4.4 (s, SiCH₃). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.72$ (m, 15H, C₅Me₅), 0.98 (d, $J = 3.2$ Hz, 12H, SiCCH₃), 0.95 (s, 6H, SiCCH₃), 0.83 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H, PCH), 0.18 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H, SiCH₃), 0.14 (d, $J = 5.9$ Hz, 6H, SiCH₃). – MS (50 eV/700 μA): m/z (%) = 422 (1.9) [M⁺], 254 (23) [(tBuMe₂SiC)₂]⁺, 197 (89) [(tBuMe₂SiC)₂⁺ – C₄H₉]⁺, 135 (9) [C₅Me₅⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺] und weitere Fragmente. – Hochauflösung: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{PSi}_2$ (Molekülpeak) 422.2954, gef. 422.2950.

*1,3-Di-tert-butyl-2,2-bis(trimethylsilyl)phosphiran (**15o**):* 2.0 g des Bis(methylen)phosphorans **7g** werden in Substanz 2–4 h auf 160–190°C erhitzt. Anschließend wird i. Vak. destilliert. Man erhält 0.70 g (35%), Sdp. 75–78°C. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -108.0$. – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 49.1$ (d, $J = 46.8$ Hz, PCMe₃), 18.2 (d, $J = 62.5$ Hz, PC), 29.5 (d, $J = 55.4$ Hz, PC), 30.7 (d, $J = 19.4$ Hz, PCC), 33.3 (d, $J = 7.9$ Hz, PCC), 31.2 (d, $J = 4.0$ Hz, PCCC), 5.7 (d, $J = 13.3$ Hz, PCSiC) und 5.2 (d, $J = 13.5$ Hz, PCSiC). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.13$ (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, PCH), 1.02 (d, $J = 12.5$ Hz, 9H, PCCH₃), 0.98 (s, 9H, PCCCH₃), 0.28 (d, $J = 2.3$ Hz, 9H) und 0.25 (s, 9H, PCSiCH₃). – MS: m/z (%) = 316 (10) [M⁺], 301 (5) [M⁺ – CH₃], 260 (9) [M⁺ – C₄H₈], 259 (21) [M⁺ – C₄H₉], 245 (2) [M⁺ – C₄H₈ – CH₃], 203 (2) [M⁺ – C₄H₈ – C₄H₉], 73 (100) [SiMe₃⁺] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{PSi}_2$ (316.6) Ber. C 60.70 H 11.78
Gef. C 59.38 H 11.35

1,3-Bis(diisopropylamino)-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-bis(trimethylsilyl)methylen]-1⁵,3⁵-diphosphetan (16): **6d** wird in Substanz 2 d bei Raumtemp. gerührt, wobei es zu 90% (NMR-Kontrolle) zu **16** dimerisiert. — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 27.5. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 54.2 (t, J = 35.0 Hz, PCP), 16.2 (d, J = 118.5 Hz, P=C), 46.7 (d, J = 3.6 Hz, PNC), 25.3 (s, PNCC), 1.4 (d, J = 6.4 Hz) und 4.7 (s, PCSiC). — MS: m/z (%) = 606 (1) [M⁺], 591 (1) [M⁺ - CH₃], 564 (3) [M⁺ - C₃H₆], 507 (3) [M⁺ - NC₆H₁₃], 464 (6) [M⁺ - NC₆H₁₄ - C₃H₆], 420 (8) [M⁺ - NC₆H₁₄ - CH₂SiMe₃], 408 (11) [M⁺ - 2 NC₆H₁₃], 321 (9) [M⁺ - 2 NC₆H₁₃ - CH₂SiMe₃], 276 (8) [(Me₃Si)HC=PCH(SiMe₃)₂]⁺, 218 (34) [iPr₂NPC₆H₄SiMe₃]⁺], 73 (100) [SiMe₃]⁺ und weitere Fragmente.



CAS-Registry-Nummern

- 1a:** 25979-07-1 / **1b:** 61861-06-1 / **1c:** 644-97-3 / **1d:** 25235-15-8 / **1e:** 1069-08-5 / **2a:** 15951-41-4 / **2b:** 5926-38-5 / **2c:** 138983-08-1 / **3a:** 138983-09-2 / **3b:** 138983-10-5 / **3c:** 138983-11-6 / **3d:** 138983-12-7 / **3e:** 138983-13-8 / **3f:** 78928-40-2 / **3g:** 100082-32-4 / **3h:** 112474-51-8 / **3i:** 80920-95-2 / **3k:** 138983-14-9 / **3l:** 138983-15-0 / **3m:** 105633-75-8 / **5** (R = iPr₂N, R' = R³ = H, R² = R⁴ = SiMe₃): 138983-16-1 / **6a:** 138983-17-2 / **6b:** 138983-18-3 / **6c:** 138983-19-4 / **6d:** 138983-20-7 / **6e:** 138983-21-8 / **6f:** 138983-22-9 / **6g:** 138983-23-0 / **7a:** 138983-24-1 / **7b:** 138983-25-2 / **7c:** 138983-26-3 / **7d:** 138983-27-4 / **7e:** 138983-28-5 / **7f:** 138983-29-6 / **7g:** 138983-30-9 / **7h:** 100938-90-7 / **7i:** 138983-31-0 / **7k:** 138983-32-1 / **7l:** 138983-33-2 / **8:** 83438-72-6 / **10a:** 138983-34-3 / **10b:** 138983-35-4 / **10c:** 138983-36-5 / **10d:** 138983-37-6 / **10f:** 138983-38-7 / **10i:** 138983-39-8 / **10k:** 138983-40-1 / **10l:** 138983-41-2 / **11a:** 138983-42-3 / **11b:** 138983-43-4 / **12:** 18178-59-1 / **13a:** 2359-99-1 / **13b:** 83115-14-4 / **14:** 102099-47-8 / **15a:** 138983-44-5 / **15b:** 138983-45-6 / **15c:** 139015-55-7 / **15d:** 138983-46-7 / **15e:** 139067-20-2 / **15f:** 138983-47-8 / **15g:** 139067-21-3 / **15h:** 100938-93-0 / **15i:** 118044-01-2 / **15k:** 136945-55-2 / **15l:** 138983-48-9 / **15m:** 138983-49-0 / **15n:** 138983-50-3 / **15o:** 138983-51-4 / **16:** 138983-52-5 / BrP=C(Ph)SiMe₃: 82101-81-3 / 2,4,6-tBu₂C₆H₂N(H)Li: 102745-24-4 / *tert*-Butylchlorodimethylsilan: 18162-48-6 / Chlor(pentamethylcyclopentadienyl)[(trimethylsilyl)methyl]phosphan: 138983-53-6 / [Bis(trimethylsilyl)methyl]dichlorophosphan: 76505-20-9 / Lithium-bis(trimethylsilyl)amid: 4039-32-1 / Chlorbis(trimethylsilyl)methan: 5926-35-2 / Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid: 38227-87-1 / Dichloridphenylmethan: 2051-90-3

- [1] [1a] M. Regitz in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, S. 58 – 112. — [1b] R. Appel in Lit. [1a], S. 157 – 220. — [1c] G. Märkl in Lit. [1a], S. 220 – 258. — [1d] R. Appel in Lit. [1a], S. 367 – 375. — [1e] G. Bertrand in Lit. [1a], S. 443 – 455.
[2] [2a] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2017 – 2018. — [2b] R. Appel, R. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 76 – 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 75 – 76. — [2c] R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch, Th. Gaitzsch, Z. *Chem.* **1984**, 24, 384.
[3] Die Lithiumcarbenoide **2a** – **d** werden durch die entsprechenden Dichlormethan-Derivate mit einem Äquivalent nBuLi hergestellt. Vgl. hierzu: W. R. Bramford, P. C. Pant, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 1470.
[4] Die reaktiven Carbenoide **2a** – **d** lassen sich unter den in [3] angegebenen Reaktionsbedingungen reproduzierbar erzeugen. Sie dimerisieren jedoch bei nur wenig erhöhten Temperaturen sowie in Abwesenheit weiterer Reaktionspartner unter α-Eliminierung zu tetrasubstituierten Ethenen; G. Köberich, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 15 – 26; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 41 – 52.
[5] In den isomerenrein anfallenden Methylenphosphanen **3b** – **e**, **k**, **l** sollte die weniger Raum beanspruchende Gruppe am Methylenkohlenstoff eine (*Z*)-Anordnung zum Phosphorliganden aufweisen. Vgl. hierzu E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbrett, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 119 – 120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 131 – 132.
[6] [6a] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 486. — [6b] H. Quast, M. Heusmann, M. O. Abdel-Rahman, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 486.

- [7] [7a] H. Schmidbaur, J. Eberlein, W. Richter, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 677 – 682. — [7b] H. Schmidbaur, H. P. Scherm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 170 – 176.
[8] E. Niecke, M. Leuer, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 453 – 461.
[9] R. Richter, J. Kaiser, J. Sieler, H. Hartung, C. Peter, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, 33, 1887.
[10] [10a] M. Yoshifiji, I. Shima, K. Ando, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 933 – 936. — [10b] A. H. Cowley, M. Pakulski, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2125 – 2126.
[11] [11a] R. Appel, E. Gaitzsch, K. H. Dunker, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 535 – 542. — [11b] W. W. Schoeller, J. Niemann, *Phosphorus Sulfur* **1989**, 46, 384.
[12] [12a] W. W. Schoeller, J. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 22 – 26. — [12b] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. R. Barron, A. H. Cowley, *J. Chem. Phys.* **1988**, 92, 4886 – 4895.
[13] Ein ähnliches Verhalten wird auch für Singulett-Carbene beobachtet, deren LUMO mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten in der Energie steigt. [13a] W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 685 – 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 698 – 699. — [13b] W. W. Schoeller, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1505 – 1508.
[14] Vgl. hierzu W. W. Schoeller, E. Yurtsever, D. D. Shillady, *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 603 – 613.
[15] E. Niecke, G. David, W. W. Schoeller, Th. Busch, P. Rademacher, Manuskript zur Veröffentlichung eingereicht.
[16] H. J. Metternich, E. Niecke, J. F. Nixon, P. B. Hitchcock, R. Bartsch, M. F. Meidine, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1973 – 1976.
[17] [17a] J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1392 – 1406. — [17b] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 574 – 596.
[18] [18a] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **1988**, 29, 73. — [18b] K. Karaghiosoff in Lit. [1], S. 463 – 473.
[19] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler in *NMR-Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), Springer Verlag, Berlin, 1990, 23, 165 – 262.
[20] [20a] D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687 – 1689. — [20b] H. J. Metternich, E. Niecke, P. Wenderoth, W. Malisch, U. Hofmockel, in Vorbereitung.
[21] E. Niecke, V. von der Gönna, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2329 – 2333.
[22] E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H. G. Schäfer, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1033 – 1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 963 – 964.
[23] W. W. Schoeller in Lit. [1a], S. 5 – 33.
[24] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, M. Leuer, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1171 – 1172.
[25] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395 – 397.
[26] R. Huisgen, W. Scheer, H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1753 – 1755.
[27] H. J. Metternich, E. Niecke, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6537 – 6538.
[28] Ermittelt durch Integration der ³¹P-NMR-Spektren.
[29] Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung scheiterte an einer zu geringen Stabilität der Verbindungen.
[30] E. Niecke, D.-A. Wildbrett, A. Seyer, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 687 – 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 675 – 676.
[31] I. F. Lutsenko, A. A. Prishchenko, A. A. Borisenco, Z. S. Novikova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1981**, 256, 1401 – 1404.
[32] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 219.
[33] D. Gudat, E. Niecke, M. Dartmann, B. Krebs, *Chimia* **1985**, 39, 277 – 279.
[34] D. Gudat, E. Nicke, W. Sachs, P. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 7 – 23.
[35] [35a] E. Niecke, W. Gütth, M. Lysek, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, 40, 331 – 334. — [35b] I. F. Lutsenko, A. A. Prishchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 2630 – 2637.
[36] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050 – 1051.
[37] R. Appel, Th. Gaitzsch, F. Knoch, G. Lenz, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1977 – 1985.
[38] H. J. Metternich, E. Niecke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 336 – 337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 312 – 313.
[39] R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 574 – 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 589 – 590.
[40] R. Appel, Th. Gaitzsch, E. Gaitzsch, K.-H. Dunker, *Z. Chem.* **1984**, 24, 384 – 385.