

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

1,3-DIMETHYL-2,4-BIS (DI-*tert*-BUTYLFLUORSILYL-METHYLAMINO)-CYCLODIOSPH(III)-AZAN UND-DITHIOTCYCLODIPHOSPH(V)AZAN. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN

Regine Herbst-irmer^a; Uwe Klingebiel^a; Mathias Noltemeyer^a; Hans-Jörg Rakebrandt^a; Stefanie Rudolph^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen, Germany

To cite this Article Herbst-irmer, Regine , Klingebiel, Uwe , Noltemeyer, Mathias , Rakebrandt, Hans-Jörg and Rudolph, Stefanie(1996) '1,3-DIMETHYL-2,4-BIS (DI-*tert*-BUTYLFLUORSILYL-METHYLAMINO)-CYCLODIOSPH(III)-AZAN UND-DITHIOTCYCLODIPHOSPH(V)AZAN. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 112: 1, 185 — 192

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608046362

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046362>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

1,3-DIMETHYL-2,4-BIS (DI-*tert*-BUTYLFLUORSILYL-METHYLAMINO)-CYCLODIPHOSPH(III)-AZAN UND -DITHIOCYCLODIPHOSPH(V)AZAN. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUREN

REGINE HERBST-IRMER, UWE KLINGEBIEL, MATHIAS NOLTEMEYER,
HANS-JÖRG RAKEBRANDT und STEFANIE RUDOLPH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
D-37077 Göttingen, Germany*

(Received October 3, 1995; in final form November 14, 1995)

Di-*tert*-butyldichlorosilane yields with methylamine ($\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$, 1. The dilithium-derivative of 1 (2) reacts with PF_3 to give the cyclodiphosph(III)azane, $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMe}—\text{P}—\text{NMe}]_2$, 3. The dithiocyclodiphosph(V)azane; $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMe}—\text{SP}—\text{NMe}]_2$, 4 is formed by treatment of 3 with sulfur. Reaction mechanisms and crystal structures are discussed.

Di-*tert*-butyldichlorsilan bildet mit Methylamin ($\text{CMe}_3)_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$, 1. Das Dilithiumderivat von 1 (2) reagiert mit PF_3 unter Bildung des Cyclodiphosph(III)azans, $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMe}—\text{P}—\text{NMe}]_2$, 3. Das Dithiocyclodiphosph(V)azan, $[(\text{CMe}_3)_2\text{SiFNMe}—\text{SP}—\text{NMe}]_2$, 4 entsteht in der Reaktion von 3 mit Schwefel. Die Reaktionsmechanismen und Kristallstrukturen werden diskutiert.

Key words: Phosphorus, sulfur, silicon, silyldiamine, cyclodiphosphazane.

1. EINLEITUNG

Bereits 1894 wurde durch Michaelis und Schroeter das erste viergliedrige N-Arylcyclodiphosph(III)azan aus PCl_3 und Anilinhydrochlorid dargestellt.^{1,2} Mit der Synthese von $[(\text{RNH})\text{P}—\text{NR}]$, ($\text{R} = \text{CMe}_3$) folgten N-Alkylcyclodiphosph(III)azane nahezu 70 Jahre später.^{2,3} Übersichtlich verläuft die Reaktion von PCl_3 mit kurzkettigen Aminen, z.B. mit Methylamin. Hier entsteht die Käfigverbindung $\text{P}_4(\text{NMe})_6$.⁴ Ein Phosphor-Stickstoff-Polymer ist das Endprodukt der Ammonolyse von PCl_3 .⁵

Erst der Einsatz von Silylaminen- und amiden in der Reaktion mit Phosphorhalogeniden führte, unter Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung, zu einer kontrollierten Synthese von Cyclodiphosph(III)azanen.^{2,6,7} Voluminöse Stickstoff- und Phosphorsubstituenten ermöglichen schließlich die Isolierung von zweifachkoordinierten, dreiwertigen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, die wiederum in Abhängigkeit von der Substituentengröße einem langsamen Dimerisationsprozess unterliegen.^{8,9} Kristallstrukturuntersuchungen zeigen, daß das geometrische *cis*-Isomer ein gewinkeltes und das *trans*-Isomer ein planares Ringgerüst besitzt.² Thermodynamisch ist die Bildung des *cis*-Isomers begünstigt.² Oxidationsreaktionen, z.B. mit Schwefel, verlaufen langsam mit exocyclischen Halogen- und schneller mit exocyclischen Alkyl-, Amino- oder Alkoxisubstituenten am Phosphoratom. Sie sind stereospezifisch und erfolgen unter Retention der Konfiguration des Phosphoratoms.²

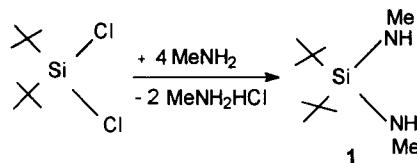
Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese und Kristallstruktur eines Aminofluorsilyl substituierten Cyclodiphosph(III)azans und eines Dithiocyclodiphosph-

(V)azans und diskutieren den bisher unbekannten Bildungsmechanismus des Cyclodiphosph(III)azans.

2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

2.1 *Di(methylamino)-di-tert.-butylsilan* **1**

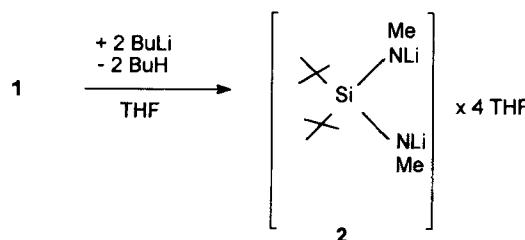
Di-*tert.*-butyldichlorsilan reagiert nach dem von Sommer und Taylor erstmals zur Synthese von Diaminosilanen angewendeten Verfahren mit Methylamin unter Ammoniumhydrochlorid-Bildung zu **1**.¹¹



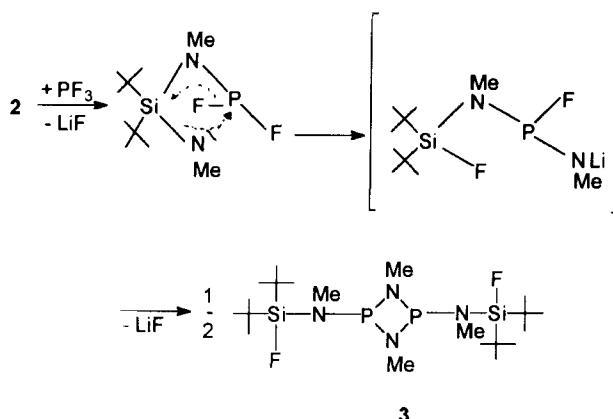
Die Auswertung der NMR-Spektren von **1** erlaubt die Angabe von Isotopenshifts und Kopplungskonstanten der durch die natürlichen Isotopen (¹³C, ¹⁵N, ²⁹Si) auftretenden Verbindungen (siehe experimentellen Teil).

2.2 *Cyclodiphosph(III)azan* **2**

1 bildet in THF mit der bimolaren Menge *n*-BuLi das Dilithiumderivat **2**. **2** kristallisiert mit vier gebundenen THF-Molekülen.



Mit Trifluorophosphan reagiert **2** im molaren Verhältnis 1:1 zum Cyclodiphosph(III)azan **3**. **3** entsteht ebenfalls beim Einsatz der bimolaren Menge an PF₃. Als Reaktionsweg muß daher die intramolekulare Fluorierung des Siliciums durch PF₃-Substituenten angenommen werden.



Bei kernresonanzspektroskopischer Untersuchung von **3** erscheint das Signal der $\text{CH}_3\text{N}(\text{P})\text{Si}$ -Gruppe als komplexes Multiplett im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum. Ebenso wird für die C^{13}C_3 -Resonanz ein Spinsystem höherer Ordnung gefunden. Im ^{19}F und ^{31}P -NMR-Spektrum treten 2 direkt nebeneinander liegende Signale auf, die jedoch keiner PF-Kopplung zuzuordnen sind.

2.3 Kristallstruktur von **3**

3 kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2/\text{n}$ mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 1). In der Mitte des P_2N_2 -Ringes liegt das Inversionszentrum. Daher ist der Ring exakt planar. Wie bei anderen Cyclodiphosphazanen^{2,8,10} sind die endo-P—N-Abstände (171,4 und 170,9 pm) etwas länger als die exo-P—N-Abstände (167,8 pm) (Tabelle I). Der Ringwinkel am Stickstoff beträgt $99,5^\circ$ und am Phosphor $80,5^\circ$. Beide Werte liegen im typischen Bereich für

TABELLE I
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] für **3**

$\text{N}(1)\text{-C}(1)$	143.0(3)	$\text{N}(1)\text{-P}(1)$	170.9(2)
$\text{N}(1)\text{-P}(1)\#1$	171.4(2)	$\text{P}(1)\text{-N}(2)$	167.8(2)
$\text{N}(2)\text{-C}(2)$	148.0(2)	$\text{P}(1)\text{-P}(1)\#1$	261.19(9)
$\text{Si}(1)\text{-F}(1)$	160.42(12)	$\text{N}(2)\text{-Si}(1)$	174.1(2)
$\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-P}(1)$	128.95(14)	$\text{C}(1)\text{-N}(1)\text{-P}(1)\#1$	129.41(14)
$\text{P}(1)\text{-N}(1)\text{-P}(1)\#1$	99.46(8)	$\text{N}(2)\text{-P}(1)\text{-N}(1)$	107.04(8)
$\text{N}(2)\text{-P}(1)\text{-N}(1)\#1$	105.86(8)	$\text{N}(1)\text{-P}(1)\text{-N}(1)\#1$	80.54(8)
$\text{C}(2)\text{-N}(2)\text{-Si}(1)$	119.70(13)	$\text{C}(2)\text{-N}(2)\text{-P}(1)$	120.51(13)
$\text{F}(1)\text{-Si}(1)\text{-N}(2)$	102.94(7)	$\text{P}(1)\text{-N}(2)\text{-Si}(1)$	119.55(9)
$\text{N}(2)\text{-Si}(1)\text{-C}(20)$	111.67(8)	$\text{F}(1)\text{-Si}(1)\text{-C}(20)$	104.45(8)
$\text{N}(2)\text{-Si}(1)\text{-C}(10)$	113.95(9)	$\text{F}(1)\text{-Si}(1)\text{-C}(10)$	104.14(9)
		$\text{C}(20)\text{-Si}(1)\text{-C}(10)$	117.70(9)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x, -y + 1, -z + 1

TABELLE II

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 3. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	483(3)	4420(1)	4596(1)	29(1)
F(1)	640(1)	4600(1)	5794(1)	25(1)
N(2)	-1138(2)	3979(1)	6212(1)	26(1)
C(1)	1497(4)	3773(2)	4082(2)	56(1)
C(2)	-3154(3)	3942(2)	5697(2)	40(1)
Si(1)	-547(1)	3300(1)	7202(1)	23(1)
F(1)	-2680(2)	2980(1)	7464(1)	37(1)
C(10)	549(3)	3927(1)	8294(1)	35(1)
C(11)	-379(5)	4862(2)	8283(2)	53(1)
C(12)	-50(4)	3436(2)	9179(2)	51(1)
C(13)	2804(4)	4015(2)	8376(2)	51(1)
C(20)	716(3)	2238(1)	6883(1)	31(1)
C(21)	-658(4)	1775(2)	6103(2)	57(1)
C(22)	1051(4)	1604(2)	7736(2)	50(1)
C(23)	2712(3)	2403(2)	6501(2)	40(1)

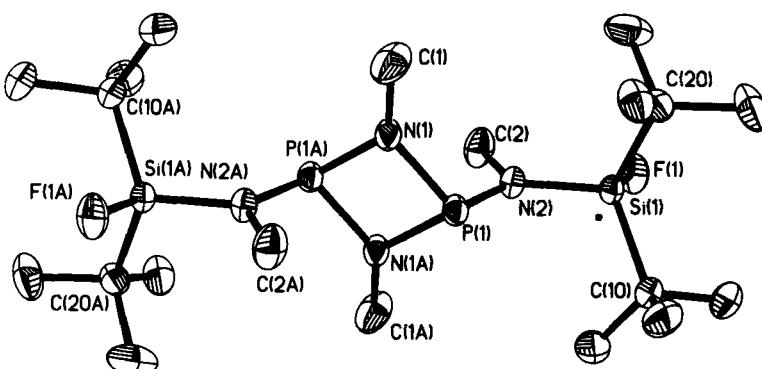
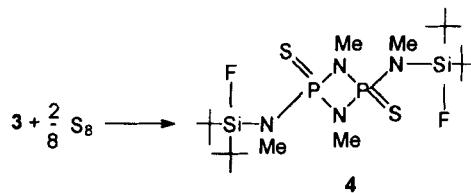


ABBILDUNG 1 Kristallstruktur von 3.

Cyclodiphosph(III)azane. Die Winkelsumme des Ringstickstoffatoms beträgt $357,8^\circ$, die des exocyclischen N-Atoms $359,8^\circ$. Am Phosphor findet man einen relativ hohen Restelektronendichtepeak (073 enm^{-3}). Er lässt sich als ca. 10% Sauerstoff verfeinern, was eine deutliche Verbesserung des R-Wertes bewirkt. Dies lässt die These zu, daß im Kristall eine Mischung aus dem Cyclodiphosph(III)azan 3 mit einem Cyclophosph(V)azan vorliegt. Diese These wird durch die NMR-Daten nicht ausgeschlossen.

2.4 Dithiocyclo-diphosph(V)azan 4

Nach bekannten Verfahren² reagiert 3 mit molekularem Schwefel unter Koordinationsaufweitung und Oxidation zum Dithiocyclo-diphosph(V)azan 4.



4 kristallisiert aus Hexan in farblosen Kristallen. Im Gegensatz zu **3** ist bei **4** das Signal der $\text{CH}_3\text{N}(\text{P})\text{Si}$ -Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum eindeutig als dd-Signal mit einer $^3J_{\text{HP}}$ - und einer $^4J_{\text{HF}}$ -Kopplung zu identifizieren. Das Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheint als breites Singulett. Höherer Ordnung ist das ^{29}Si -NMR-Spektrum, in dem nur die $^1J_{\text{SiF}}$ (291.6 Hz) und $^2J_{\text{SiP}}$ (22.5 Hz) Kopplung zugeordnet werden können.

Abbildung 2 zeigt die Kristallstruktur von **4**. Wie bei **3** befindet sich ein Inversionszentrum in der Mitte des $\text{P}_2\text{—N}_2$ -Ringes, so das sowohl die Schwefelatome als auch die Aminsubstituenten zueinander transständig sind. Die höhere Oxidationsstufe des Phosphors bewirkt im Vergleich zu **3** eine geringe Abnahme der endo- (168,4 und 169,1 pm) und exo-cyclischen $\text{P}\text{—N}$ -Abstände (164,2 pm) und eine

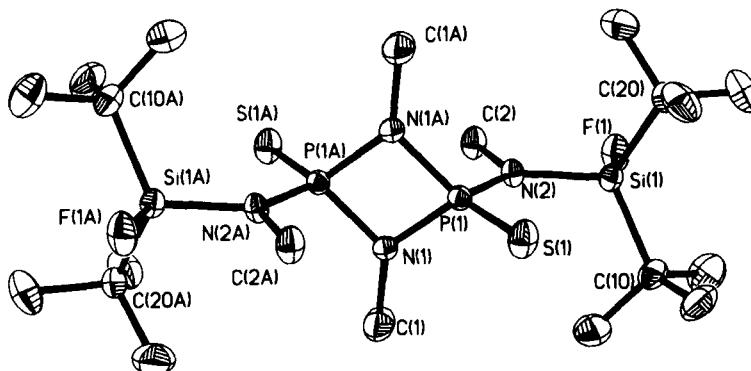


ABBILDUNG 2 Kristallstruktur von **4**.

TABELLE III
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] für **4**

$\text{P}(1)\text{—N}(2)$	164.2(4)	$\text{P}(1)\text{—N}(1)$	168.4(4)
$\text{P}(1)\text{—N}(1)\#1$	169.1(4)	$\text{P}(1)\text{—S}(1)$	192.3(2)
$\text{Si}(1)\text{—N}(2)$	177.9(4)		
$\text{N}(2)\text{—P}(1)\text{—N}(1)$	111.1(2)	$\text{N}(2)\text{—P}(1)\text{—N}(1)\#1$	112.3(2)
$\text{N}(1)\text{—P}(1)\text{—N}(1)\#1$	83.0(2)	$\text{N}(2)\text{—P}(1)\text{—S}(1)$	110.5(2)
$\text{N}(1)\text{—P}(1)\text{—S}(1)$	119.4(2)	$\text{N}(1)\#1\text{—P}(1)\text{—S}(1)$	118.0(2)
$\text{C}(1)\text{—N}(1)\text{—P}(1)$	132.2(4)	$\text{C}(1)\text{—N}(1)\text{—P}(1)\#1$	130.3(4)
$\text{P}(1)\text{—N}(1)\text{—P}(1)\#1$	97.0(2)	$\text{C}(2)\text{—N}(2)\text{—P}(1)$	116.0(3)
$\text{C}(2)\text{—N}(2)\text{—Si}(1)$	118.4(3)	$\text{P}(1)\text{—N}(2)\text{—Si}(1)$	125.5(2)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1, -y, -z

TABELLE IV

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)
für 4. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	4589(1)	562(2)	52(1)	19(1)
Si(1)	3761(1)	2904(2)	-783(1)	22(1)
S(1)	4171(1)	-27(2)	940(1)	33(1)
F(1)	3783(1)	4270(4)	-1636(2)	36(1)
N(1)	5181(2)	951(5)	549(3)	21(1)
C(1)	5421(2)	2053(8)	1335(5)	46(2)
N(2)	4341(1)	2015(5)	-729(3)	20(1)
C(2)	4624(2)	2557(7)	-1487(4)	30(1)
C(10)	3703(2)	4202(7)	345(4)	33(1)
C(11)	4212(2)	4666(9)	969(5)	53(2)
C(12)	3442(3)	5811(8)	-67(6)	52(2)
C(13)	3407(2)	3418(9)	1045(5)	47(2)
C(20)	3226(2)	1579(7)	-1438(4)	29(1)
C(21)	3365(2)	847(11)	-2379(5)	60(2)
C(22)	2791(2)	2723(9)	-1802(5)	46(2)
C(23)	3064(2)	215(8)	-818(5)	44(2)

daraus folgende Streckung des Si—N-Abstandes (177,9 pm) (Tabelle III). Analog dazu wird der Ringwinkel am Phosphor aufgeweitet ($83,0^\circ$) und am Stickstoff verringert ($97,0^\circ$). Die Winkelsumme des Ringstickstoffes beträgt $359,5^\circ$, die von N(2) $359,9^\circ$.

EXPERIMENTELLER TEIL

Massenspektroskopie (MS): CH-5-Spektrometer, Varian. NMR: 30%ige Lösungen in C_6D_6 (außer 3, 30%ige Lösungen in CDCl_3), TMS, C_6F_6 intern, H_3PO_4 , LiCl extern; Bruker AM 250 und MSL 400-Kernresonanzgerät.

Di(methylamino)-di-tert.-butylsilan (1)

0.8 mol Methylamin werden bei -50°C mit 400 ml Diethylether versetzt. Dann werden 0.2 mol Di-tert.-butyldichlorsilan zugetropft, 4 h bei -50°C gerührt, anschließend die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird vom Methylammoniumhydrochlorid abgefiltert, der Ether abdestilliert und über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}$ (202.4): Ausbeute 34.8 g (86%); Sdp.: 221°C ; MS: (70 eV); m/z (%) 145 (100) [M-CMe_3]⁺; 202 (5) M^+ . ¹H-NMR: δ 0.40 NH, 2H (s); 0.9623 CMe₃, 18H (Isotopenshift: 0.9622 (d, $^3J_{\text{SiH}} = 5.3$ Hz); 0.9603 (d, $^1J_{\text{CH}} = 121.7$ Hz); 2.5819 NMe, 6H (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz); (Isotopenshift: 2.5738 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 133.5$ Hz; $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz)). ¹³C-NMR: δ 21.615 CC_3 (Isotopenshift: 21.614 (d, $^2J_{\text{NC}} = 5.3$ Hz); 21.600 (d, $^1J_{\text{CC}} = 30.8$ Hz); 21.613 (d, $^1J_{\text{SC}} = 66.5$ Hz); 28.861 CC , (Isotopenshift: 28.856 (d, $^1J_{\text{CC}} = 30.8$ Hz)); 29.141 NC (Isotopenshift: 29.132 (d, $^1J_{\text{NC}} = 8.5$ Hz)). ¹⁵N-NMR: δ -383.205 (d, $^1J_{\text{NH}} = 75.9$ Hz) (Isotopenshift: -383.209 (d, $^2J_{\text{NC}} = 3.3$ Hz); -383.227 (d, $^1J_{\text{NC}} = 8.5$ Hz); -383.208 (d, $^1J_{\text{SiN}} = 19.4$ Hz)). ²⁹Si-NMR: δ -6.013 Si (Isotopenshift: -6.023 (d, $^1J_{\text{SiN}} = 19.4$ Hz)). -6.010 (d, $^1J_{\text{SiC}} = 66.5$ Hz)).

Di-lithiumderivat von 1: (CMe₃)₂Si(NLiMe)₂ \times 4 THF (2)

0.01 mol Di(methylamino)-di-tert.-butylsilan in 20 ml *n*-Hexan werden mit 0.02 mol *n*-Butyllithium (23%ig in *n*-Hexan) dilithiiert, 2 h zum Sieden erhitzt. In der Siedehitze werden 8 ml THF zugefügt, so daß gerade vollständige Lösung eintritt. Bei langsamer Abkühlung auf Raumtemperatur kristallisiert 2 aus.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si} \cdot 4 \text{ THF}$ (502.8): ¹H-NMR: δ 1.36 OCH_2CH_2 , 16H (m); 1.51 CMe₃, 18H (s); 3.29 NMe, 6H (s); 3.62 OCH_2 , 16H. ⁷Li-NMR: δ 1.83. ¹³C-NMR: δ 25.46 OCC ; 25.93 SiC; 31.08 CC_3 ; 36.34 NC; 68.51 OC. ²⁹Si-NMR: δ -11.07.

TABELLE V
Kristalldaten der Strukturen 3 und 4

Struktur	3	4
Summenformel	C ₂₀ H ₄₈ F ₂ N ₄ P ₂ Si ₂	C ₂₀ H ₄₈ F ₂ N ₄ P ₂ S ₂ Si ₂
Molmasse	500.74	564.86
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	C2/c
a [pm]	678.3(1)	2820.2(12)
b [pm]	1493.2(2)	821.3(2)
c [pm]	1415.5(1)	1351.0(3)
β [°]	96.17(1)	102.95(2)
V [nm ³]	1.4254(3)	3.050(2)
Z	2	4
D _x [Mg/m ³]	1.167	1.230
μ [mm ⁻¹]	0.264	0.386
F(000)	544	1216
Kristallgr. [mm]	0.5 x 0.5 x 0.6	0.6 x 0.7 x 0.7
2θ Bereich	7 - 50°	7 - 45°
gem. Reflexe	5291	2204
unabh. Reflexe	2506	1972
R _{int}	0.011	0.039
Daten	2502	1972
Parameters	144	154
S	1.057	1.086
R1 ^a	0.036	0.069
wR2 ^b	0.109	0.143
Extinktionskoeffizient	-	0.0013(4)
Max. [enm ⁻³]	1073	872
Min. [enm ⁻³]	-179	-851

$$^a R1 = \frac{\sum ||F_O - |F_C||}{\sum |F_O|} \text{ für alle Reflexe mit } I > 2\sigma(I)$$

$$^b wR2 = \sqrt{\frac{\sum (F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum F_O^4}} \text{ für alle Daten}$$

1,3-Dimethyl-2,4-bis(di-tert.-butylfluorsilyl-methylamino)-cyclodiphosph(III)azan (3)

0.14 mol 2 in 150 ml *n*-Hexan und 50 ml THF werden auf -78°C gekühlt. Anschließend werden 0.14 mol PF₅ eingeleitet, die Suspension innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt und noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Daraufhin werden alle flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle einkondensiert. 3 kristallisiert nach erfolgter Destillation aus und wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

C₂₀H₄₈F₂N₄P₂Si₂ (500.7): Ausbeute: 7.4 g (21%); Sdp. 142°C/0.05 mbar; Fp. 134°C. MS (70 e.V.); m/z (%) 500 (100) M⁺. ¹H-NMR: δ 1.15 CMe₃, 36H (d, ⁴J_{HF} = 1.1 Hz); 2.25 P₂NMe, 6H (t, ³J_{HP} = 10.1 Hz); 2.85 Si(P)NMe, 6H (m). ¹³C-NMR: δ 21.82 CC₃ (d, ²J_{CF} = 13.6 Hz); 27.55 SiNC (m); 27.86 CC₃ (m); 28.93 P₂NC (t, ²J_{CP} = 9.3 Hz). ¹⁹F-NMR: δ -8.13 und -8.20. ²⁹Si-NMR: δ 5.90 (dd, ¹J_{SiF} = 296.4 Hz; ²J_{SiP} = 25.7 Hz). ³¹P-NMR: δ 198.83 und 198.93.

Ber. C: 47.93 H: 9.66 N: 11.19
 Gef. C: 47.01 H: 9.05 N: 10.83

1,3-Dimethyl-2,4-bis(di-tert.-butylfluorsilyl-methylamino)-dithiocyclodiphosph(V)azan (4)

0.02 mol Schwefel werden in 25 ml Chloroform vorgelegt und mit 0.01 mol 3, gelöst in Chloroform, versetzt. Die Suspension wird 48 h unter Rückfluß erhitzt bis eine klare Lösung vorliegt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert.

$C_{20}H_{48}F_2N_4P_2S_2Si_2$ (564.9): Ausbeute: 4.3 g (77%); Fp. 230°C; MS (70 e.V.); m/z (%)507 (100) [M-CMe₃]⁺. ¹H-NMR: δ 1.20 CMe₃, 36 H (d, ⁴J_{HF} = 1.5 Hz); 2.67 P₂NMe, 6H (t, ³J_{HP} = 14.1 Hz); 2.78 Si(P)NMe, 6H (dd, ³J_{HP} = 16.4 Hz; ⁴J_{HF} = 3.8 Hz). ¹³C-NMR: δ 23.49 CC₃ (d, ²J_{CF} = 14.1 Hz); 25.27 SiNC (s, breit); 28.73 CC₃ (m); 32.65 P₂NC (m). ¹⁹F-NMR: δ 1.18 (s, breit). ²⁹Si-NMR: δ 5.18 (m). ³¹P-NMR: δ 59.37 (m).

Ber. C: 42.53 H: 8.57 N: 9.92
 Gef. C: 42.39 H: 8.41 N: 9.78

Kristallstrukturanalyse von 3 und 4

Eine Zusammenfassung der Datensammlungsverfahren und der Kristalldaten der Strukturen wird in Tabelle V gegeben. Die Datensammlung erfolgte für die Struktur 3 auf einem Stoe-Siemens-AED Diffraktometer und für die Struktur 4 auf einem Stoe-Siemens-AED2-Diffraktometer jeweils mit Mo-K α Strahlung (λ = 71.073 pm). Die Messungen erfolgten für die Strukturen 3 bei -120°C und für die Struktur 4 bei Raumtemperatur. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst¹² und nach F²-Werten mit SHELXL-93¹³ verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die U(H)-Werte wurden auf 1,2 bzw. 1,5 (für Methylwasserstoffe) mal dem U_{eq}-Wert der Kohlenstoffatome gesetzt, an die sie gebunden sind. Bei 4 wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt.

DANK

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungnummern CSD 404488 (3), 404489 (4), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. A. Michaelis und G. Schroeter, *Chem. Ber.*, **27**, 490 (1894).
2. J. Haiduc und D. B. Sowerby, "The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles," Academic Press, Vol. 2, p. 467, 1987.
3. R. R. Holmes und J. A. Forstner, *Inorg. Chem.*, **2**, 380 (1963).
4. R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1334 (1961).
5. M. Becke-Goehring und J. Schulze, *Chem. Ber.*, **91**, 1188 (1958).
6. O. J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.*, **81**, 743 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.*, **8**, 752 (1969).
7. E. Niecke und D. Gudat, *Angew. Chem.*, **103**, 251 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 217 (1991).
8. E. Niecke, W. Flick und S. Pohl, *Angew. Chem.*, **88**, 305 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 309 (1976).
9. O. J. Scherer und W. Glässel, *Chem. Ber.*, **110**, 3874 (1977).
10. O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **28**, 394 (1980).
11. L. H. Sommer und J. J. Tayler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1030 (1954).
12. G. M. Sheldrick, SHELXS-90, *Acta Crystallogr. A*, **46**, 467 (1990).
13. G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.*, (1995) in Vorbereitung.