Acyl- und Alkylidenphosphane. XXVI [1]

2,4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetane aus Thiocarbamoylund Carbamoyltrimethylsilylphosphanen

G. BECKER*, J. HÄRER, G. UHL und H.-J. WESSELY

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Bis(trimethylsilyl)phosphane $\mathbb{R}-\mathbb{P}[-\mathrm{Si}(\mathrm{CH}_3)_3]_2$ 1 ($\mathbb{R} = \mathrm{H}_3\mathrm{C}$ a, $\mathrm{H}_5\mathrm{C}_6$ b, ($\mathrm{H}_3\mathrm{C}_3\mathrm{C}$ c, $\mathrm{H}_{11}\mathrm{C}_9$ d) reagieren mit Phenylisothiocyanat zu Insertionsverbindungen, die sowohl in Lösung als auch im Festkörper [2] als [(N-Phenyl,N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphane 3-2 vorliegen. Das Phenyl-Derivat 3-2b eliminiert in Gegenwart geringer Mengen an festem Natriumhydroxid, die *tert*-Butyl- 3-2c bzw. Mesityl-Verbindung 3-2d auch in Abwesenheit des Katalysators Bis(trimethylsilyl)sulfan; die zunächst gebildeten, instabilen [(Phenylimino)methyliden]phosphane 6 dimerisieren rasch zu den in Lösung \mathbb{E}/\mathbb{Z} -isomeren 2, 4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetanen 7. Diese cyclischen Phosphane 7 sind über die NaOH-katalysierte Abspaltung von Hexamethyldisiloxan auch aus den Addukten 2 des Phenylisocyanats an Bis(trimethylsilyl)phosphane 1 zugänglich. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren wird am Beispiel des thermisch hinreichend stabilen *tert*-Butyl-Derivates 7e eingehend untersucht.

Acyl- and Alkylidenephosphines. XXVI. 2,4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetanes from Thiocarbamoyl- and Carbamoyltrimethylsilylphosphines

Abstract. Bis(trimethylsilyl)phosphines $R-P[-Si(CH_3)_3]_2$ 1 ($R = H_3C$ a, H_5C_6 b, $(H_3C)_3C$ c, $H_{11}C_9$ d) and phenyl isothiocyanate give insertion compounds which were identified as [CN-phenyl, N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphines 3-2 in solution as well as in the solid state [2]. In the presence of small amounts of solid sodium hydroxide the phenyl derivative 3-2beliminates bis(trimethylsilyl)sulfane, whereas the *tert*-butyl 3-2c and the mesityl compound 3-2dshow the same reaction even without a catalyst. The unstable [(phenylimino)methylidene]phosphines 6 formed first, dimerize rapidly to give 2, 4-bis(phenylimino)-1, 3-diphosphetanes 7 which in solution exist as mixtures of the E and Z isomers. Via a NaOH-catalyzed elimination of hexamethyldisiloxane these cyclic phosphines 7 can also be obtained from the adducts of phenyl isocyanate and bis(trimethylsilyl)phosphines 1. Taking the thermally sufficiently stable *tert*-butyl derivative 7 c as an example, the temperature dependence of n.m.r. spectra is discussed in detail.

Einleitung

Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)phosphane 1 reagieren mit Phenylisocyanat unter Insertion. Ein Nachweis der zunächst zu erwartenden polaren Addukte 2-1, wie sie von Umsetzungen tertiärer Phosphane mit Kohlenstoffdisulfid seit langem bekannt sind ([3], s. auch [4]), steht allerdings noch aus; die durch Spaltung nur einer Si—P-Bindung gebildeten, zueinander tautomeren(N-Phenyl, N-trimethylsilylcarbamoyl)- 2-2 und [1-Trimethylsiloxy-1-(phenylimino)methyl]-Verbindungen 2-3 gehen unter 1,3-Verschiebung einer Trimethylsilylgruppe rasch ineinander über. Auch Rotamere können bei entsprechend tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [5]. Die zugehörigen [1-(Phenyltrimethylsilylamino)-1-(trimethylsiloxy)methyliden]phosphane 2-4 treten, wenn überhaupt, in nur untergeordnetem Maße auf [6, 7]. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse kristallisiert beim [N-(p-Chlorphenyl)]-Derivat aus Cyclopentan oder Benzol die Iminomethylform 2-3 aus [7].



2-1 bis 2-4: X = O; 3-1 bis 3-4: X = S R=H₃C a; H₅C₆ b; (H₃C)₃C c; H₁₁C₉ (Mesityl) d

Nachdem zwar [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane 4 dargestellt und charakterisiert werden konnten ([4, 8], s. auch [9]), die Isolierung von [1-Dimethylamino-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphanen 5 aber bisher nicht gelungen ist [10], lag der Versuch einer Synthese von [1-(Phenyltrimethylsilylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphanen 3-4 aus Bis(trimethylsilyl)phosphanen 1 und Phenylisothiocyanat nahe.



Methyl- 3—2a und Phenyl[(N-phenyl.N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilyl-phosphan 3—2b

Äquimolare Mengen von Methyl- 1a oder Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan 1b und Phenylisothiocyanat setzen sich in 1,2-Dimethoxyethan bereits bei -30 °C unter intensiver Orange- bis Rotfärbung des Ansatzes um. Wird zur Kontrolle des Reaktionsablaufes sofort nach Erwärmen der Lösung auf Zimmertemperatur ein ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum aufgenommen, so zeigt sich nur beim Phenyl- 1b, nicht aber beim Methylphosphan 1a neben dem schwachen Signal der Ausgangsverbindung 1b ($\delta = -137,0$ ppm) und dem bereits intensiven Signal des Endproduktes 3-2b ($\delta = +1,1$ ppm, Tab. 1) eine weitere Resonanz. Chemische Verschiebungen δ /ppm, Kopplungskonstanten J/Hz; Lösungsmittel d_s-Toluol, Standardsubstanzen und Meßtemperatur: TMS int. (δ^{1} H/¹³C 0,0), +28°C; Hexamethyldisiloxan ext. (δ^{29} Si + 6,3 [19]), -30°C; 85proz. H₃PO₄ ext. (δ^{31} P 0,0 ppm), +28°C

R P-C-N C ₆ H ₅	¹ H P-Si(CH ₃) ₃	N-Si(CH ₃) ₃	$\rm N\!-\!C_6H_5$	R
$(H_3C)_3Si$ \parallel $Si(CH_3)_3$	$\delta/{}^{3}J_{P-H}$	$\delta/{}^{5}J_{P-H}$	δ	δ/J_{P-H}
R: H ₃ C 3-2a	+0,10/3,8	+0,31/<0,3	$+6,94 \rightarrow +7,51^{a}$)	+1,18/4,9

H ₅ C ₆ 3-2b	+0,18/5,4	+0,29/<0,3	$+6,33 \rightarrow +7,15^{a})$	b)
u v				-

$({ m H_{3}C})_{3}{ m C}\;{ m 3-2}{ m c}^{ m f})$	+0,35/4,4	+0,34/<0,3	$+6,62 \rightarrow +7,50^{\mathrm{a}}$)	+1,35/13,4
H ₁₁ C ₉ 3-2d ^f)	+0,22/5,2	+0,32/<0,3	$+6,45 \rightarrow +7,55^{\mathrm{a}}$)	^b) ^g)

a) Breites Multiplett; Meßfrequenz 60 MHz. b) Die ¹H-NMR-Signale beider Phenylsubstituenten überlagern sich. c) Keine sichere Unterscheidung in Dubletts und Singuletts; d) vermutlich Dublett; $J_{P-C} = 3,7$ Hz; e) vermutlich Dublett; $J_{P-C} = 9,7$ Hz. f) Die thermisch instabilen Verbindungen 3-2e und 3-2d (Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan) wurden ¹³C{¹H}- und ²⁹Si{¹H}-NMR-spektroskopisch nicht untersucht. g) Die Signale der o- und p-ständigen Methylgruppen aus dem Mesityl-Substituenten werden von den Resonanzen des Lösungsmittels 1,2-Dimethoxyethan verdeckt.

Aufgrund ihrer Hochfeldverschiebung ($\delta = -41,6$ ppm) ordnen wir sie dem polaren Addukt **3**-1b zu [3, 4], können aber das intermediäre Auftreten einer instabilen Iminomethyl-Form **3**-3b nicht völlig ausschließen. Nach beendeter Reaktion (Gl. (1)) wird in der üblichen Weise aufgearbeitet und die mit nahezu



quantitativer Ausbeute isolierten, teilweise kristallinen gelben Rückstände aus Cyclopentan umkristallisiert. Die kryoskopisch in Benzol ermittelten Molmassen stehen mit der Bildung von Addukten im Einklang; in den Massenspektren (Tab. 5) zeigen sich die Molekülmassen und zu erwartende Bruchstücke. Die reinen Verbindungen 3-2a und 3-2b lösen sich in organischen Solventien mit gelber Farbe; die Schmelzen sind durch Zersetzungsprodukte rot gefärbt.

¹³ C{ ¹ H} C=S	P-Si(CH ₃) ₃	$N-Si(CH_3)_3$	N-C ₆ H ₅	R	³¹ P { ¹ H}	²⁹ Si { ¹ H} P—Si	N-Si
$\delta/^{1}J_{P-C}$	$\delta/^2 J_{P-C}$	$\delta/{}^{4}J_{P-C}$	δ/J_{P-C}	δ/J_{P-C}	δ	$\delta/{}^{1}J_{P-Si}$	$\delta/{}^{3}J_{P-Si}$
+226,5/47,8	5 —1,0/11,2	+2,0/<0,5	N-C: +144,8/ o-C: +128,9/2/ m-C: +128,5/< p-C: +127,2/<	/7,2 +9,1/16,3 ,9 <0,5 <0,5	-47,0	+1,8/25,0	+8,6/<0,5
+223,0/38,8	3 — 0,7/13,3	+1,8/<0,5	$+144,9^{\circ})^{d}$; + +135,0; +134,2; +133 +128,5^{\circ}; +12	144,7 ^d); ,6; 28,0 ^e) 5	+1,1	+2,4/<0,5	+13,1/<0,5
f) f)			+121,0, +120		+5,4 ^f +8,3 ^f) ¹)	

Über Reaktionen zwischen elementorganischen Verbindungen mit reaktiver (IVb-Element)-(Vb-Element)-Bindung und Phenylisothiocyanat, Kohlenstoffdisulfid oder ähnlichen Heteroallenen wurde bisher kaum berichtet: Nach SCHUMANN u. Mitarb. [11] setzt sich Diphenyl(triphenylstannyl)phosphan in siedendem Kohlenstoffdisulfid im Laufe einiger Stunden zum gelben, kristallinen S-Triphenylstannyl-diphenylphosphanodithioformiat um. Mit Phenylisothiocyanat und -isocyanat konnten die Autoren aus Benzol ähnliche Addukte isolieren; die Bildung von Phosphanen mit einer S-Sn- oder O-Sn-Bindung wurde aufgrund der im IR-Spektrum bei 1158 oder 1650 cm⁻¹ beobachteten, für eine C=S- bzw. C=O-Valenzschwingung charakteristischen Absorption ausgeschlossen. SATGÉ u. Mitarb. [12] publizierten analoge Reaktionen des Diethyl(triethylgermyl)phosphans und leiteten für die gebildeten Verbindungen wiederum aus IR-Spektren die gleiche Konstitution ab. Die von ABEL und SABHERWAL [13] erstmals beschriebenen Umsetzungen des Diphenyltrimethylsilylphosphans mit Kohlenstoffdisulfid und Phenylisothiocyanat führen zu ähnlichen Phosphanen. Fehlende experimentelle Angaben und eine ungenügende Strukturabsicherung der isolierten Produkte veranlaßten kürzlich KUNZE und ANTONIADIS [14], diese Arbeiten erneut aufzugreifen. Mit Kohlenstoffdisulfid isolierten sie einen ockerfarbenen Feststoff, den sie ebenfalls aufgrund IR-spektroskopischer Daten als S-Trimethylsilyl-diphenylphosphinodithioformiat ansprachen. Mit Phenylisothiocyanat bildet sich Diphenyl[(N-phenyl, N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]phosphan. Schließlich sei im Zusammenhang mit den in der vorliegenden Publikation beschriebenen Reaktionen noch die bei +150°C durchgeführte Umsetzung von Methylbis(trimethylsilyl)amin mit Kohlenstoffdisulfid erwähnt [15]; unter Addition eines Trimethylsilylrestes an die Thiocarbonylgruppe und anschlieBender Eliminierung von Bis(trimethylsilyl)sulfan bildet sich Methylisocyanat. Vergleichbare Reaktionen mit Carbonyl-Verbindungen sind in einer Publikation von Ітон u. Mitarb. [16] aufgeführt.

Die von Methyl- 1a und Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan 1b gebildeten Insertionsverbindungen 3a und 3b weisen im Gegensatz zum *tert*-Butyl- 3c und Mesityl-Derivat 3d eine bei Zimmertemperatur hinreichend große thermische Stabilität auf und wurden spektroskopisch eingehender charakterisiert.

Der Trimethylsilvlbereich der ¹H- und ¹³C¹H}-NMR-Spektren zeigt jeweils ein Singulett und ein Dublett gleicher Intensität; dieses Aufspaltungsmuster sowie ³J_{P-H}- und ²J_{P-C}-Kopplungskonstanten von 3,8 und 5,4 bzw. 11,2 und 13,3 Hz (Tab. 1) beweisen die Bindung einer Trimethylsilylgruppe an das Phosphoratom [17]. Die δ ⁽²⁹Si)-Werte nahezu aller Trimethylsilylphosphane liegen zwischen -1.5 und +6.5 ppm [18, 19]; ein im Bereich zwischen +2 und +10 ppm auftretendes Signal ordnen mehrere Autoren [19-21] einem an Stickstoff der Koordinationszahl 3 gebundenen Trimethylsilylrest zu, während für Trimethylsilylsulfano-Gruppen chem. Verschiebungen zwischen +12 und +18 ppm zu beobachten sind [4, 9, 19]. Da nun in den ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektren der Insertionsverbindungen mit chem. Verschiebungen von +1.8 und +8.6 bzw. +2.4 und +13.1 ppm (Tab. 1) die für Trimethylsilyl-Substituenten an Phosphor und Stickstoff charakteristischen Bereiche beobachtet werden, müssen die Verbindungen als [(N-Trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphane 3-2 vorliegen (Gl. (1)). Entgegen der Erwartung ist nur das Hochfeldsignal des Methyl-Derivates 3-2a mit einer ¹J_{P-Si}-Kopplungskonstanten von 25,0 Hz zu einem Dublett aufgespalten; die Insertionsverbindung 3-2b zeigt auch in diesem Bereich lediglich ein Singulett. Eine nicht erkennbare ${}^{1}J_{P-Si}$ -Kopplung ist zwar ungewöhnlich [18, 19]; sie tritt aber auch beim ähnlichen (N, N-Dimethylthiocarbamoyl)phenyltrimethylsilylphosphan [10] auf. Die bei +226,5 und +223,0 ppm beobachteten ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR-Signale der Thiocarbonylgruppen von 3-2a und 3-2b sind zu wesentlich tieferem Feld verschoben als in vergleichbaren Thiocarbonsäureamiden [22] oder (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphanen [10], denen Werte zwischen +180 und +190 bzw. +210 ppm zukommen.

Die von den kristallinen Verbindungen 3-2a und 3-2b als Nujol-Verreibungen aufgenommenen IR-Spektren (Tab. 3) sind für eine eindeutige Konstitutionsermittlung nicht geeignet. Sie weisen zwar keine für ein N-C-S-System mit hohem C=N-Doppelbindungsanteil charakteristische, starke asymmetrische Valenzschwingung oberhalb 1500 cm⁻¹ auf; die bei 1300 und 1295 cm⁻¹ beobachteten Absorptionen lassen sich aber nicht sicher einer entsprechenden Schwingung des N-C-S-Systems mit hohem C=S-Doppelbindungsanteil zuordnen {[23a]; s. aber [23b]}. Zur endgültigen Absicherung wurde schließlich das Methyl-Derivat 3-2a röntgenstrukturanalytisch untersucht [2].

Die NMR-Spektren von Carbonsäure- und Thiocarbonsäureamiden weisen bei entsprechend tiefen Meßtemperaturen auf eine gehinderte Rotation der Aminogruppe hin [24]. ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Aufnahmen bei Sendefrequenzen von 400 bzw. 40,5 MHz zeigen aber für die hier untersuchten, in d₈-Toluol gelösten [(N-Phenyl, N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphane <math>3-2a und 3-2b zumindest oberhalb -72 °C keine Verbreiterung oder gar Aufspaltung der Signale. Eine mögliche Deutung dieser Beobachtung geben wir in der nachfol genden Publikation [2].

Tert-Butyl- 1c bzw. Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan 1d und Phenylisothiocyanat

Auch tert-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan 1 e setzt sich bei Zimmertemperatur mit Phenylisothiocyanat in 1,2-Dimethoxyethan zunächst nach Gl. (1) zu tert-Butyl[(N-phenyl, N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphan 3-2c um. Allerdings weist schon ein kurz nach Zusammengeben der Komponenten aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum ein weiteres Signal mit anfänglich noch geringer Intensität auf, das aufgrund seiner chem. Verschiebung δ von + 0,33 ppm [25] dem Bis(trimethylsilyl)sulfan zugeordnet werden muß. Es wächst rasch auf Kosten aller im Trimethylsilyl-Bereich beobachteten Resonanzen, so daß nach einigen Tagen bei + 20 °C nur noch dieses Singulett erscheint.

In eingehenderen ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsablaufes konnte nach einem Tag bei +20 °C die Ausgangsverbindung 1 c nicht mehr nachgewiesen werden; neben dem bei Zimmertemperatur sehr breiten Signal des Thiocarbamoyltrimethylsilylphosphans 3-2c zeigt sich in einem für Alkylidenphosphane charakteristischen Tieffeldbereich ([10], Tab. 1) bei einem δ -Wert von +156,0 ppm eine neue Resonanz, die wir dem gesuchten tert-Butyl[1-(phenyltrimethylsilylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphan 3-4c zuordnen (Gl. (2)).

$$(CH_3)_3Si \xrightarrow{R} P-C-N \xrightarrow{S} C_6H_5 \rightarrow R \sim P=C \xrightarrow{S-Si(CH_3)_3} (2)$$

$$3-2 \xrightarrow{I} C_6H_5 \qquad 3-4$$

Eine Isolierung oder weitere Charakterisierung dieser Verbindung mußte jedoch unterbleiben, da sich mit der bereits erwähnten Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)sulfan Folgereaktionen anschließen. Vermutlich bildet sich zunächst das wegen seiner thermischen Instabilität von uns bisher nicht nachzuweisende tert-Butyl[(phenylimino)methyliden]phosphan 6c; dieses dimerisiert rasch zum 1,3-Di(tert-butyl)-2,4-bis(phenylimino)-1,3-diphosphetan 7c (Gl. (3)). Nach zwei Wochen können nur noch die ³¹P{¹H}-NMR-Signale dieser Verbindungen nachgewiesen werden.

$$3-4 \xrightarrow{-[(CH_{\bullet})_{\bullet}Si-]_{2}S} \xrightarrow{R} P = C = N \sim C_{6}H_{5} \rightarrow 1/2 H_{5}C_{6} \sim N = C \xrightarrow{P} C = N \sim C_{6}H_{5} \quad (3)$$

Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan 1d reagiert mit Phenylisothiocyanat zwar analog, aber wesentlich langsamer; das dem Thiocarbamoyltrimethylsilylphosphan 3-2d zuzuordnende ${}^{31}P{}^{1}H$ -NMR-Signal findet sich bei einem δ -Wert von +8,3 ppm (Tab. 1), die zu tiefem Feld verschobene Resonanz des Alkylidenphosphans bei +140,5 ppm ([10], Tab. 1). Nach achtwöchigem Aufbewahren des Ansatzes bei Zimmertemperatur wird in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Synthese der 2,4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetane 7

[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylphosphan setzt sich in Gegenwart geringer Mengen an festem Natriumhydroxid zu Hexamethyldisiloxan und 2,2-Dimethylpropylidinphosphan um [26]. Da auch bei den in der Einleitung erwähnten [1-(Phenylimino)-1-(trimethylsiloxy)methyliden]trimethylsilylphosphanen 2-3 eine Trimethylsiloxy- und eine Trimethylsilylgruppe am Kohlenstoff- und Phosphoratom benachbart stehen, sollten auf gleichem Weg Iminomethylidenphosphane 6 zugänglich sein. Wie KOLODYAZHNYI {[27, s. auch 28]} kürzlich berichtete, spaltet die von tert-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan und tert-Butylisocyanat gebildete Insertionsverbindung unter der Katalyse von festem Natriumhydroxid Hexamethyldisiloxan ab und geht in tert-Butyl[(tert-butylimino)methyliden]phosphan, die erste bei Zimmertemperatur thermisch beständigeVerbindung mit kumuliertem P=C=N-System, über. Bereits das auf gleichem Weg erhaltene Mesityl-Derivat ist wesentlich instabiler; mit Phenylisocyanat konnten nur die Dimeren isoliert werden [29]. Nach Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit WENTRUP, MAQUESTIAU u. Mitarb. durchgeführt wurden, bildet sich monomeres [(Phenylimino)methyliden]phosphan 6 auch bei der Pyrolyse des in dieser Veröffentlichung beschriebenen 1,3-Diphenyl- 7b oder 1,3-Di(tert-butyl)-2,4-bis(phenylimino)-1,3-diphosphetans 7 c und kann sowohl IR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch nachgewiesen werden [30].

Nachdem in unserem Arbeitskreis mehrere Versuche, über eine thermische Zersetzung der aus Phenylisocyanat und Bis(trimethylsilyl)phosphanen 1 dargestellten Addukte 2 [31] zu Iminomethylidenphosphanen 6 zu gelangen, fehlgeschlagen waren, wurden in analoger Weise Lösungen der Verbindungen 2b bis 2d in 1,2-Dimethoxyethan mit geringen Mengen an festem Natriumhydroxid versetzt. Die zunächst farblosen bis leicht gelben Ansätze färben sich innerhalb weniger Stunden dunkelrot; gleichzeitig scheiden sich feinkristalline, orangefarbene Niederschläge ab. Nach dem üblichen Aufarbeiten isoliert man die 2,4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetane 7b bis 7d in 70- bis 80proz. Ausbeute.

Auch das bei +20 °C beständige Methyl- 3-2a und Phenyl[(N-phenyl, N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphan 3-2b können thermisch nicht in oligomere Iminomethylidenphosphane überführt werden. Versetzt man jedoch die Lösung des Phenylderivates 3-2b mit katalytischen Mengen an festem Natriumhydroxid, so ist die nach Gl. (3) ablaufende Reaktion bereits nach zwei Stunden bei Zimmertemperatur beendet. Die analoge Umsetzung der Methylverbindung 3-2a allerdings führt trotz Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)sulfan nicht zum Ziel; wie bei den Thermolyseversuchen weist das ${}^{31}P{}^{1}H$ -NMR-Spektrum des nach Abdestillieren von Lösungsmittel und flüchtigen Reaktionsprodukten erhaltenen, zähen, roten Rückstandes eine große Zahl von Signalen auf, die sich bisher nicht zuordnen ließen. Nachdem kürzlich in Cyclopentan-Lösungen des Ethylderivates sowohl vier dimere als auch zwei trimere [(Phenylimino)methyliden]phosphane nachgewiesen werden konnten [32], liegt die

Annahme nahe, daß sich aufgrund des sterisch anspruchslosen Methylsubstituenten am Phosphoratom Oligomere unterschiedlicher Ringgröße und Konfiguration gebildet haben.

Umsetzungen von Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphanen 1 mit Dichlor(organylimino)methan sollten über die instabilen [(Phenylimino)methyliden]phosphane 6 ebenfalls zu 2,4-Bis-(organylimino)-1,3-diphosphetanen 7 führen. Wir haben bisher nur die *tert*-Butyl-Verbindung 1e mit Dichlor(phenylimino)methan ohne Lösungsmittel umgesetzt und zur Vervollständigung der Reaktion den zunächst gelben, später roten Ansatz längere Zeit auf $+80^{\circ}$ bis $+90^{\circ}$ C erwärmt. Wegen der mit 20% nur geringen Ausbeute an 1,3-Di(*tert*-butyl)-2,4-bis(phenylimino)-1,3-diphosphetan 7e wurde auf die Darstellung weiterer Verbindungen nach Gl. (4) verzichtet. Inzwischen haben APPEL u. Mitarb.

$$2 (H_{3}C)_{3}C - P \xrightarrow{Si(CH_{3})_{3}}{+2 H_{5}C_{6} - N = CCl_{2} \\ Si(CH_{3})_{3}}{+2 H_{5}C_{6} - N = C} \xrightarrow{P}{C = N \sim C_{6}H_{5}} (4)$$

$$\downarrow C(CH_{3})_{3}$$

$$\downarrow C$$

in mehreren Publikationen über Reaktionen von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Derivaten des Dichlor(phenylimino)methans berichtet. Während sich mit der m-Chlorphenyl-, p-Chlorphenylund Phenyl-Verbindung die zur Hetero-Cope-Umlagerung befähigten 1, 3, 4, 6-Tetraphospha-1, 5-hexadiene bilden [33-35], führen wesentlich übersichtlichere Umsetzungen mit anderen, aber ähnlichen Dichlor(phenylimino)methan-Derivaten sowie von Dichlor(2, 5-dichlor-3, 6-cyclohexadienylimino)methan zu 2, 4-Bis(organylimino)-1, 3-diphosphetanen [36]. Mit Dichlor(2, 5-dichlorphenylimino)methan gelang den Autoren die Isolierung des [(2, 5-Dichlorphenyl-trimethylsilylamino)(phenyl-trimethylsilylphosphano)methyliden]phenylphosphans [36].

Charakterisierung der 2, 4-Bis (phenylimino) - 1, 3-diphosphetane 7

Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen können sich bei der Dimerisierung von Alkylidenphosphanen sowohl 1,2- [37-39] als auch 1,3-Diphosphetane [37] bilden. Die hier nach verschiedenen Verfahren synthetisierten Diphosphetane 7 wurden deshalb zunächst elementaranalytisch, massenspektroskopisch und über die kryoskopisch in Benzol ermittelten Molmassen charakterisiert, anschließend aber zur Konstitutionsermittlung eingehender NMR-, IR- und Raman-spektroskopisch sowie nach Erhalt geeigneter Einkristalle vom 1,3-Dibenzyl- und 1,3-Diethyl-Derivat [32, 40] mit Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Allerdings sind die Diphosphetane 7b bis 7d in den gängigen deuterierten Lösungsmitteln nur wenig löslich oder in anderen Solventien wie beispielsweise Dimethylsulfoxid und d1-Tribrommethan nicht beständig, so daß die Aufnahme der temperaturabhängigen NMR-Spektren auf zum Teil erhebliche Schwierigkeiten stieß. Die mit der Puls-FT-Technik aufgenommenen Spektren führen im ³¹P-, besonders aber im ¹³C-Experiment erst nach langer Meßzeit zu einem ausreichend guten Signal/Rausch-Verhältnis. Wegen der höheren Empfindlichkeit waren zwar Aufnahmen an einem 9,4-Tesla-Gerät äußerst hilfreich, die damit einhergehende Erhöhung der Meßfrequenz hatte aber einen so hohen Anstieg der Koaleszenztemperaturen zur Folge, daß die meisten Hochtemperaturexperimente doch wieder bei niedrigerer Feldstärke vorgenommen werden mußten.

IR- und Raman-Spektren. Nach vorveröffentlichten [37] Ergebnissen der bereits erwähnten Röntgenstrukturanalysen am 1,3-Dibenzyl- und 1,3-Diethyl-Derivat liegen diese Verbindungen im Festkörper als E-isomere 1,3-Diphosphetane vor; die Moleküle besitzen als kristallographisches Symmetrieelement ein Inversionszentrum. Auch die IR- und Raman-Spektren der kristal-

		R ♥		ιΗ			31 P {1H}		
$H_5C_6\sim N$	ī=C(, Ė	C=N∼C ₆ H₅		R				
		P∕ ▼ R		M.F./ M.T. ^a)	δ/J_{P-H}	L.M. ^b)	M.F./ M.T. ^a)	$\delta/^2 J_{P-P}$	L.M. ^b)
R: H ₅ C ₆	5	7 b	Е	100,1/301	e)	CDCl ₃	40,5/244	$+81,7/(s)^{f}$)	CDCl ₃
			Z		^e)			+72,7/5,5(d) +86,7/5,5(d)	
(H ₃ C	C)3C	7 e	Е	100,1/301	+1,08/12,9(d) ^e) ^f	ⁱ) d _s -To	40,5/301	+123,5/(s)	d ₈ -To
			Z		+0,69/13,0(d)°) +1,47/13,0(d)			+110,4/12,8(d +135,8/12,8(d	l) l)
			$\mathbf{E} + \mathbf{Z}$	100,1/398	+1,10/12,7(d) ^e))	40,5/393	+120/ ⁱ)	d ₈ -To
H ₁₁ C	9	7 d	(Mittel) E	100,1/301	^e) ^l)	CDCl	40,5/301	+39,7/(s)	CDCl ₃
			Z					+39,0/29,3(d) +47,9/29,3(d)	

Tabelle 2 NMR-Daten der 2, 4-Bis(phenylimino)-1, 3-diphosphetane 7b bis 7d Chemische Verschiebungen δ /ppm; Kopplungskonstanten J/Hz; Standardsubstanzen wie in Tab. 1

^a) Meßfrequenz (MHz)/Meßtemperatur (K); ^b) Lösungsmittel: d_{g} -Toluol (d_{g} -To); ^c) Signale des an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatoms aus dem Phenylsubstituenten. Weitere, im Bereich zwischen +110 und +140 ppm auftretende Resonanzen der Phenylsubstituenten. Weitere, im Bereich zugeordnet. ^d) Zuordnung der Signale zum E- oder Z-Isomeren nicht möglich. ^e) Die Signale der Phenylsubstituenten wurden nicht ausgewertet. ^f) Singulett (s); Dublett (d); Triplett (t); Dublett von Dubletts (dd); Pseudotriplett (pt). ^g) Singuletts und Multipletts der Arylsubstituenten an den Phosphoratomen zwischen +110 und +140 ppm. ^h) Eine ohne Kenntnis der im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auftretenden, aber nicht beobachteten AB-Teile durchgeführte Simulation, die von der ²J_{P-P}-Kopplungskonstanten des Z-Isomeren ausging, liefert für die Methylkohlenstoffatome und die tertiären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylsubstituenten folgende, auf $\pm 0,7$ Hz genau bestimmte Werte: ²J_{P-C} = 8,5; ⁴J_{P-C} = 3,5; ¹J_{P-C} = 29,5; ³J_{P-C} = 0,4; ²J_{P-P} = 11,6 Hz. ¹) Verbreitertes Signal; ^k)s.Text S. 134. ¹) Die o- und p-ständigen Methylsubstituenten der Mesitylreste zeigen nicht zuzuordnende Resonanzen bei $\pm 2,17; \pm 2,23; \pm 2,30; \pm 2,50$ und $\pm 2,73$ ppm. Multiplett im aromatischen Bereich zwischen $\pm 6,5$ und $\pm 7,3$ ppm. ^m) Die o- und p-ständigen Methylsubstituenten der Mesitylreste zeigen neben schwächeren Resonanzen vier intensive Linien bei $\pm 21,2; \pm 22,7; \pm 23,1$ und $\pm 23,5$ ppm.

linen Verbindungen 7b bis 7d (Tab. 3) lassen dieses zentrosymmetrische Strukturprinzip erkennen. Zwar ist die vollständige Zuordnung aller Anregungen auf Grund des Linienreichtums, der vor allem durch die Substituenten an den Phosphor - und Stickstoffatomen hervorgerufen wird, und wegen fehlender Polarisationsmessungen nicht möglich, aber bereits wenige charakteristische Vibrationen des

¹³ C{ ¹ H}				
	P-C-P	N-C	R	
M.F./ M.T. ^a)	$\delta/{}^{1}J_{P-C}$	$\delta/{}^{3}\mathrm{J}_{\mathrm{P}-\mathrm{C}}{}^{\mathrm{c}})^{\mathrm{d}}$)	δ/J_{P-C}	L.M. ^b)
100,6/301	$+151,8/16,0(t)^{f})$	+178,2/35,9(d) ^f) bzw.	g)	CDCl ₃
	+151,9/12,8 /16,0(dd)	+178,6/35,4(d)		
100,6/301	+154,5/12,6(t)	+180,8/40,9(d)	$({f H_3 C})_3 C: +29,1/({ m pt})^{ m h}) \ ({f H_3 C})_3 C: +39,4/^{ m h})$	CDCl ₃
		bzw.		
	+154,3/8,2 /16,4(dd)	+181,0/41,0(d)	$(\mathbf{H_{3}C})_{3}\mathbf{C}: +28,5/10,9 (d)$ +29,9/11,3(d)	
			$(\mathbf{H}_{3}C)_{3}C: +-39,5/28,8(d) +-39,9/29,9(d)$	
25 ,2 /403	+154,8/12,5(t)	$+180,9/21,7(t)^{k})$	$(\mathbf{H_3C})_{3C}: +29,6/12,5(\mathbf{d})$ $(\mathbf{H_3C})_{3C}: +39.8/30.9(\mathbf{d})$	d_8 -To
100,6/301	+153,2/15,3(t)	+184,8/42,8(d) bzw.	o, p-CH ₃ : ^g) ^m)	CDCl_3
	+153,3/17,6 /12,2(dd)	+185,2/41,4(d)		

 $(-N=C-P-)_2$ -Skeletts weisen auf das Vorliegen der E-Isomeren hin. Die markanteste Gerüstschwingung ist die C=N-Streckbewegung [23a, c], die beispielsweise für das 1,3-Di(*tert*-butyl)-Derivat 7c mit einer Bande jeweils hoher Intensität bei 1582 cm⁻¹ im Raman- und bei 1560 cm⁻¹ im IR-Spektrum eindeutig das Alternativgebot erfüllt. Daneben treten weitere Ramanlinien bei 855 cm⁻¹ (v_g CC₃), 553 cm⁻¹ (evtl. v_s P-C(*tert*-butyl)) und 445 cm⁻¹ (evtl. v_s P₂C₂) auf, für die sich kein IR-Pendant findet. Weiterführende Diskussionen sollen aber späteren zusammenfassenden Untersuchungen an geeigneten Phospha-Heterocyclen vorbehalten bleiben.

³¹P{¹H}-NMR-Spektren. Die an Lösungen in d₈-Toluol aufgenommenen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren des 1,3-Di(*tert*-butyl)- 7c und des 1,3-Dimesityl-2,4bis(phenylimino)-1,3-diphosphetans 7d zeigen bei Zimmertemperatur fünf hinsichtlich ihrer Intensität sehr charakteristische Resonanzen. Nach Aufnahmen bei unterschiedlichen Meßfrequenzen von 40,5 und 121,5 MHz sind sie zwei Dubletts und einem Singulett, das aus dem Zentrum der vier äußeren Linien etwas herausgerückt ist, zuzuordnen (Tab. 2). Beim 1,3-Diphenyl-Derivat 7b wird dieses Muster erst nach Abkühlen auf 0°C beobachtet. Da eine mit beendetem Lösungsvorgang bereits vollständige Umwandlung dieser Verbindungen in 1,2-Diphosphetane als beliebig unwahrscheinlich auszuschließen ist, müssen die nun in Lösung untersuchten Dimeren 7b bis 7d die gleiche Konstitution wie im Festkörper aufweisen. Weiterhin scheiden Isomere mit sterisch ungünstiger cis-Anordnung voluminöser Substituenten an den Phosphoratomen aus¹), so daß die beschriebenen ³¹P{¹H}-NMR-Signale den E/Z-Isomeren der jeweiligen Verbindung 7 zuzuordnen sind (Gl. (5)). Allerdings lassen sich

die den beiden Dubletts des Z-Isomeren zu entnehmenden ${}^{2}J_{P-C-P}$ -Kopplungskonstanten nicht als zusätzlicher Konstitutionsbeweis heranziehen. Da die verknüpfenden Ringkohlenstoffatome sp²-hybridisiert sind und transannulare Kopplungen erwartet werden, weichen die über einen weiten Bereich von 5 bis 30 Hz (Tab. 2) streuenden Werte deutlich von den zu 109 bzw. 104 Hz bestimmten Konstanten des [Di(*tert*-butyl)phosphino](dimethylphosphino)- und (Dimethylphosphino)-(diphenylphosphino)methans [41] ab.

Bei einer am thermisch hinreichend beständigen tert-Butyl-Derivat 7c in d_8 -Toluol durchgeführten Hochtemperaturmeßreihe beobachtet man ab 313 K eine zunehmende Verbreiterung der vier äußeren Linien, so daß bei 333 K ihre Dublettfeinstruktur nicht mehr aufgelöst wird. Dann können nur noch drei Singuletts registriert werden, wie sie am 1,3-Diphenyl-Derivat 7b bereits bei Zimmertemperatur zu sehen sind. Bei 373 K kommt es zunächst zur Koaleszenz aller Signale; bei 393 K zeigt sich schließlich ein nur noch etwas verbreitertes Singulett. Stärkeres Aufheizen führt dann unter Rotfärbung der Lösung schnell zur Zersetzung der Verbindung. Diese Temperaturabhängigkeit des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums läßt sich mit einer zunehmenden Geschwindigkeit der planaren Inversion am sp²-hybridisierten Stickstoffatom [42] erklären. Sie tritt bei vielen Iminoverbindungen auf; die Aktivierungsenergien streuen über einen weiten Bereich von 40 bis 150 kJ · mol⁻¹ [43]. Allerdings können wir hier eine zusätzliche Kopplung mit der pyramidalen Inversion an den Phosphoratomen nicht ausschließen.

APPEL und LAUBACH [36] beobachten in den bei Zimmertemperatur aufgenommenen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren der von ihnen synthetisierten, bereits oben erwähnten 1,3-Diphosphetane lediglich drei Singuletts und ordnen sie vier Stereoisomeren zu, von denen zwei zusätzlich chemisch nichtäquivalente Phosphoratome besitzen. Wir können uns dieser Argumentation nicht anschließen und vermuten, daß, wie bei unseren Beobachtungen, oberhalb einer bestimmten Meßtemperatur die ²J_{P-C-P}-

¹) In Cyclopentan gelöstes 1,3-Diethyl-2,4-bis(phenylimino)-1,3-diphosphetan zeigt die ³¹P-{¹H}-NMR-Resonanzen von vier isomeren 1,3-Diphosphetanen und zwei isomeren 1,3,5-Triphosphorinanen; in Toluol liegt nur der sechsgliedrige Ring vor [32].

Tabelle 3 Anregungen aus den IR- und Raman-Spektren

IR-Spektren

3−2a {R = H₃C; Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 3115 w, 2920 vs (N), 2860 vs (N), 2720 vw, 2650 vw, 2300 w, 2160 vw, 2100 vw, 1965 vw, 1940 w, 1870 w, 1790 w, 1740 w, 1680 vw, 1590 m, 1490 (sh), 1460 vs (N), 1370 vs (N), 1300 vs, 1275 s, 1260 m, 1245 vs, 1190 m, 1165 w, 1085 m, 1065 s, 1020 m, 1000 s, 910 m, 875 s, 845 vs, 775 m, 750 m, 720 w (N), 695 vs, 620 s, 515 s, 445 w, 410 m, 370 m cm⁻¹.

3-2b {R = H₆C₆; Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 2920 vs (N), 2860 vs (N), 2670 vw, 1945 w, 1875 w, 1790 vw, 1740 vw, 1590 m, 1580 m, 1565 w, 1485 (sh), 1460 vs (N), 1375 vs (N), 1310 (sh), 1295 vs, 1260 (sh), 1250 s, 1195 s, 1175 w, 1165 m, 1155 vw, 1090 m, 1065 (sh), 1055 s, 1025 m, 1000 m, 970 w, 915 m, 850 (sh), 840 vs, 785 w, 770 vw, 740 m, 720 w (N), 700 s, 630 (sh), 625 m, 585 vw, 525 m, 495 w, 450 m, 420 m, 345 vw, 320 w cm⁻¹.

 $3-2c \{R = (H_3C)_3C\} \text{ und } 3-2d (R = H_{11}C_9)^{\mathbf{a}}$

 $7 b (R = H_6C_6; KBr-PreBling): 3100 w, 3090 w, 3070 m, 3060 m, 3040 w, 1965 w, 1950 w, 1880 w, 1665 w, 1600 m, 1585 w, 1575 m, 1540 vs, 1500 m, 1480 vs, 1450 m, 1435 s, 1390 m, 1325 m, 1310 m, 1285 s, 1270 m, 1195 s, 1185 s, 1165 m, 1155 m, 1105 w, 1090 s, 1075 s, 1065 (sh), 1025 s, 1000 m, 980 w, 905 m, 885 s, 860 w, 825 w, 795 w, 765 vs, 740 vs, 695 (sh), 690 vs, 620 m, 590 s, 570 vs, 555 s, 510 m, 460 s, 440 m, 405 w, 370 s, 310 m cm⁻¹.$

7 c {R = (H₃C)₃C; KBr-Preßling}: 3060 w, 3020 vw, 2950 s, 2930 m, 2890 m, 2860 m, 1740 w, 1560 vs, 1475 s, 1460 s, 1450 s, 1390 w, 1365 m, 1360 m, 1190 m, 1165 s, 1070 w, 1020 w, 930 vw, 915 m, 885 m, 830 vw, 800 vw, 790 w, 760 vs, 690 vs, 600 w, 580 w, 560 vw, 495 m, 420 w, 375 w, 340 vw cm⁻¹.

7d (R = H₁₁C₉; KBr-Preßling): 3080 vw, 3060 w, 3025 m, 2960 s, 2920 s, 2850 m, 1995 vw, 1935 vw, 1740 w, 1715 w, 1660 w, 1620 (sh), 1600 vs, 1565 vs, 1480 vs, 1455 (sh), 1450 vs, 1440 s, 1405 s, 1375 m, 1290 s, 1265 w, 1245 m, 1230 w, 1200 s, 1165 m, 1100 w, 1065 m, 1055 w, 1025 m, 1020 s, 995 w, 955 vw, 910 s, 885 w, 870 m, 855 s, 790 w, 755 vs, 710 vw, 690 vs, 620 m cm⁻¹.

Raman-Spektren (Gerät Coderg Spektrophotometer PH O; Anregung durch die rote Linie eines Krypton-Lasers bei 647,1 nm)

 $7 b (R = H_{8}C_{6}): 1601 w, 1571 m, 1561 vs, 1478 w, 1198 m, 1192 w, 1163 s, 1088 vw, 1026 w, 998 s, 858 w, 696 vw, 641 w, 620 vw, 588 vw, 566 vw, 513 w, 471 m, 453 w, 362 s, 356 w, 331 w, 246 w, 223 vw, 213 vw cm⁻¹.$

 $7 c \{R = (H_3C)_5C\}: 1711 vw, 1623 w, 1605 vw, 1582 vs, 1475 vw, 1201 vs, 1163 vs, 1151 vw, 1022 w, 994 s, 906 w, 855 s, 831 vw, 803 w, 623 vw, 595 w, 583 m, 568 m, 553 vs, 498 vw, 445 s, 405 vw, 377 w, 367 w, 331 vw, 317 w, 243 w, 225 w, 203 vw cm⁻¹.$

7d (R = $H_{11}C_{9}$): 1631 vw, 1595 m, 1585 s, 1375 vw, 1371 vw, 1287 m, 1207 m, 1187 vw, 1173 vw, 1051 w, 1021 vw, 1009 vw, 995 vs, 839 w, 809 vw, 747 w, 629 vw, 581 vw, 569 s, 537 m, 471 w, 323 w, 263 vs, 223 m, 165 w cm⁻¹.

a) Die thermisch instabilen Verbindungen 3-2 e und 3-2 d wurden nicht isoliert.

Kopplung nicht mehr zu erkennen ist und daß sich bei Temperaturerniedrigung weitere Signale zeigen werden. In Übereinstimmung mit den hier diskutierten Befunden tritt bei 393 K nur noch ein verbreitertes Singulett auf.

¹H-NMR-Spektren. Das bei 301 K aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum des in d₈-Toluol gelösten 1,3-Di(*tert*-butyl)-Derivates 7 c zeigt im *tert*-Butylbereich drei Dubletts mit einem Intensitätsverhältnis von 1:3:1 (Abb. 1). Durch selektive ¹H{³¹P}-Entkopplung läßt sich nachweisen, daß sie von drei chemisch nichtäquivalenten Phosphoratomen herrühren. Koaleszenz tritt bei 358 K ein; bei 398 K erscheint nur noch ein Dublett. Wiederum können die Signale zwangslos einem E- und einem Z-Isomeren zugeordnet werden; die beiden Diastereomeren liegen im Molverhältnis 3:2 vor. Die ¹H-NMR-Spektren der 1,3-Diphosphetane 7b und 7d sind zur Charakterisierung der Verbindungen nicht geeignet.



Abb. 1 Tert-Butylbereich des ¹H-NMR-Spektrums von E- und Z-isomerem 1,3-Di(tert-butyl)-2,4bis(phenylimino)-1,3-diphosphetan 7 e in Abhängigkeit von der Temperatur Lösungsmittel d_s-Toluol; int. Standard C₆D₅CD₂H ($\delta = +2,1$ ppm); Meßfrequenz 100,1 MHz.

¹³C{¹H}-NMR-Spektren. Die bei 301 K aufgenommenen ¹³C{¹H}-NMR-Spektren aller bisher untersuchten 2,4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetane 7 weisen unabhängig vom Substituenten an den Phosphoratomen im engen Bereich zwischen 150 und 155 ppm ein Triplett und ein Dublett von Dubletts auf (Abb. 2, Tab. 2). Wir ordnen diese Multipletts den Ringkohlenstoffatomen aus dem jeweiligen E- und Z-Isomeren zu. Als Teil des N=C-Systems sind sie jedoch sp²hybridisiert, so daß ihre chem. Verschiebungen nicht mit den δ ⁽¹³C)-Werten anderer 1,2- und 1,3-Diphosphetane ([9], Tab. 1) verglichen werden dürfen. Weiterhin finden sich um +180 ppm zwei charakteristische, zu sehr tiefem Feld verschobene Dubletts mit ³J_{P-C}-Kopplungskonstanten zwischen 35 und 45 Hz. Obwohl diese Signale außerhalb des bei Arylsubstituenten häufig, aber nicht immer angetroffenen Bereiches zwischen +110 und +150 ppm [44] liegen, müssen sie den an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatomen der Phenyliminogruppen zugeordnet werden. Allerdings können wir die an beiden Diastereomeren beobachtete Dublettfeinstruktur nur unter der Annahme erklären, daß eine der beiden ³J_{P-C}-Kopplungen einen sehr kleinen, nicht mehr erkennbaren Wert annimmt; in Analogie zu vicinalen ${}^{3}J_{H-H}$ -Kopplungen [45] dürfte es sich um ${}^{3}J_{P-C}$ -(cis) handeln. Der beim Hochtemperaturexperiment beobachtete und noch zu diskutierende Mittelwert stützt die gegebene Interpretation. Von den übrigen Kohlenstoffatomen der Phenylsubstituenten herrührende Signale wurden nicht ausgewertet; bei 7c findet man nur noch 6 Signale von zu erwartender Intensität.

Auch der Alkylbereich der vom 1,3-Di(*tert*-butyl)-Derivat 7c aufgenommenen $^{13}C{^{1}H}-NMR$ -Spektren ist sehr linienreich. Die chemisch äquivalenten Methylkohlenstoffatome des zentrosymmetrischen E-Isomeren zeigen als X-Teil eines



Abb. 2 ¹³C¹H}-NMR-Spektrum von E- und Z-isomerem 1, 3-Di(*tert*-butyl)-2, 4-bis(phenylimino)-1, 3-diphosphetan 7 e bei verschiedenen Temperaturen

Spektrum bei 301 K: Lösungsmittel und int. Standard CDCl₃ ($\delta = +77,0$ ppm); Meßfrequenz 100,6 MHz; Zuordnung der Signalgruppen: a) (H₃C)₃C vom E-; b) (H₃C)₃C vom Z-; c) (H₃C)₃C vom E-; d) (H₃C)₃C vom Z-; e) Ringkohlenstoffatome P-C-P vom E- und Z-; f) an Stickstoff gebundenes

Kohlenstoffatom = N-C'_{N} aus den Phenylsubstituenten vom E- und Z-Isomeren.

Spektrum bei 403 K: Lösungsmittel und int. Standard d_8 -Toluol ($\delta(C_6D_5CD_3) = +20,4$ ppm); Meßfrequenz 25,2 MHz; Zuordnung wie im unteren Spektrum.

In beiden Spektren sind die relativen Intensitäten der Signalgruppen nicht maßstabgetreu wiedergegeben; mit Ausnahme von Signalgruppe f) ist der Phenylbereich nicht abgebildet.

ABX-Spinsystems²) ein Pseudotriplett mit zwei seitlich angedeuteten Kombinationsübergängen³). Im Z-Isomeren ist die chemische Äquivalenz der *tert*-Butylgruppen und der beiden Phosphoratome aufgehoben, so daß zwei Spinsysteme vom Typ ABX oder AMX²) auftreten. Man beobachtet zwei Dubletts mit nichtaufgelöster ⁴J_{P-C}-Kopplung; die zu 10,9 und 11,3 Hz (Tab. 2) bestimmten Kopplungskonstanten gleichen den am (*tert*-Butyl)diphenylphosphan und am Triethyl-

²) A, B oder M: ³¹P; X: ¹³C

³) Die über eine Simulation des Spektrums zugänglichen Kopplungskonstanten sind in Tab. 2, Fußn. ^h) aufgeführt.

phosphan mit +18 bzw. +14,1 Hz ermittelten ${}^{2}J_{P-C}$ -Werten [46]. Die Signale der tertiären Kohlenstoffatome überlagern sich so stark, daß einige Linien selbst bei einer Meßfrequenz von 100,6 MHz nicht mehr getrennt werden. Ordnet man die beiden in Abb. 2 mit d) bezeichneten Dubletts wiederum dem Z-Isomeren zu, dann muß das als Strichdiagramm nochmals herausgestellte Multiplett c) zum E-Isomeren gehören. Mit vier intensiveren Resonanzen und zwei schwächeren Kombinationsübergängen im Zentrum des Multipletts stellt es den X-Teil eines ABX-Spinsystems dar³).

Hochtemperaturexperimente wurden auch hier nur mit dem thermisch beständigen 1,3-Di(tert-butyl)-Derivat 7c durchgeführt. Bei der aus technischen Gründen maximalen Meßtemperatur von 363 K und einer Meßfrequenz von 100.6 MHz zeigen die Ringkohlenstoffatome ein Triplett, die tertiären Kohlenstoffatome aus den tert-Butyl-Substituenten ein Dublett. Das Signal der Methylgruppen ist noch stark verbreitert; im Bereich um +180 ppm beobachtet man zwei scharfe äußere Linien und eine verbreiterte mittlere Resonanz. Bei einer niedrigeren Meßfrequenz von 25,2 MHz, aber höheren Meßtemperatur von 403 K sind die Koaleszenzpunkte aller Signalgruppen überschritten, so daß sich das Spektrum weitgehend vereinfacht (Abb. 2). Infolge einer raschen gegenseitigen Umwandlung beider Diastereomerer zeigen die an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome aus dem Ring und aus den Phenylimino-Substituenten Tripletts. Die beobachteten Kopplungskonstanten von 12,5 und 21,7 Hz sind annähernd das Mittel aus den bei Zimmertemperatur für das E- und Z-Isomere bestimmten Werten (12,6 (E) sowie 8,2 und 16,2 (Z); 40,9 und <0,5 sowie 41,0 und <0,5 Hz (E bzw. Z); Tab. 2). Im tert-Butylbereich treten zwei Dubletts unterschiedlicher Intensität auf; wie im Z-Isomeren mit cis-ständigen Phenylgruppen werden über mehr als zwei Bindungen vermittelte Kopplungen zum entfernteren Phosphoratom nicht beobachtet.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert oder mit Molekularsieben von Wasserspuren befreit; als Schutzgas diente Reinstargon. Angaben zu den NMR-Spektren finden sich in Tab. 1 und 2; positive δ -Werte geben chemische Verschiebungen zu tieferem Feld an. Die Anregungen aus den IR- und Raman-Spektren sind in Tab. 3, die Ergebnisse der Elementaranalysen und die kryoskopisch in Benzol bestimmten Molmassen in Tab. 4, charakteristische Massen aus den Massenspektren in Tab. 5 zusammengestellt.

Synthese der [(N-Phenyl, N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphane 3-2. Zu einer Lösung des Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphans 1 in 15 ml $1,2-Dimethoxyethan tropft man bei <math>-30^{\circ}$ C die äquimolare Menge Phenylisothiocyanat in 15 ml des gleichen Lösungsmittels. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur setzt unter Orangefärbung des Ansatzes Reaktion ein. Nach etwa einer Stunde bei $+20^{\circ}$ C werden alle bei dieser Temperatur flüchtigen Komponenten im Vakuum abdestilliert; anschließend kristallisiert man den gelben, teilweise festen Rückstand aus Cyclopentan ($+20^{\circ}/-30^{\circ}$ C) um.

3-2a (R = H₃C): 5,4 g (28,1 mmol) Methylbis(trimethylsilyl)phosphan 1a; 3,8 g (28,1 mmol) Phenylisothiocyanat; Ausbeute 6,7 g (20,5 mmol), 73%.

Schmp. $+43^{\circ} \rightarrow +44^{\circ}$ C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle.

G. BECKER u.a., 2, 4-Bis(phenylimino)-1, 3-diphosphetane

		3 2 a	3 —2 b	7 b	7 c	7 d
Sum form	men- el	$C_{14}H_{25}NPSSi_2$	$C_{19}H_{28}NPSSi_2$	$\mathrm{C}_{2e}\mathrm{H}_{20}\mathrm{N}_{2}\mathrm{P}_{2}$	$C_{22}H_{28}N_2P_2$	$\mathrm{C}_{\mathtt{32}}\mathrm{H}_{\mathtt{32}}\mathrm{N}_{\mathtt{2}}\mathrm{P}_{\mathtt{2}}$
С	ber.	51,3	58,6	73,9	69,1	75,9
	gef.	a.)	a)	73,8	69,0	75,6
н	ber.	8,0	7,2	4,8	7,4	6,4
	gef.	a)	^a)	4,7	7,1	6,4
Ν	ber.	4,3	3,6	6,6	7,3	5,5
	gef.	a)	a)	6,5	7,1	5,4
Р	ber.	9,5	7,9	14,7	16,2	12,2
	gef.	9,6	7,5	a)	a)	a)
\mathbf{s}	ber.	9,8	8,2	_	_	
	gef.	9,9	8,4	_	_	-
Si	ber.	17,1	14,4		_	
	gef.	16,6	14,2	_	-	—
MM	ber.	327,6	389,6	422,4	382,4	506,6
	gem.	324	384	427	400	498

Tabelle 4 Ergebnisse aus den Elementaranalysen und kryoskopisch in Benzol ermittelte Molmassen (MM)

a) Wert nicht bestimmt.

Tabelle 5 Charakteristische Massen aus den Massenspektren Massenspektrometer CH 7-A der Firma Varian MAT; Ionisierungsenergie 70 eV; Quellentemperatur 200°C

$$\begin{split} 3 - 2 \, a \, (\mathrm{R} = \mathrm{H}_3\mathrm{C}): \ \mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{26}\mathrm{NPSSi}_2^{\mathrm{a}}); & \mathrm{M}^+ - \mathrm{Si}(\mathrm{CH}_3)_3 \ 254,0 \ (19); \ \mathrm{C}_{10}\mathrm{H}_{14}\mathrm{NSSi} \ 208,0 \ (50); \ \mathrm{C}_8\mathrm{H}_8\mathrm{NP} \ 149,0 \ (8); \ 147,0 \ (26); \\ \mathrm{C}_7\mathrm{H}_8\mathrm{NS} \ 135,0 \ (7); \ \mathrm{C}_7\mathrm{H}_8\mathrm{N} \ 103,0 \ (22); \ \mathrm{C}_8\mathrm{H}_8 \ 77 \ (21); \ \mathrm{Si}(\mathrm{CH}_3)_3 \ 73,0 \ (100\%). \end{split}$$

 $\begin{array}{l} 3-2 \, b \; (R=H_{5}C_{5}); \; C_{10}H_{28}NPSSi_{2}a); \; M^{+}\; 389,0 \; (4); \; M^{+}-Si(CH_{3})_{3}\; 316,0 \; (6); \; C_{10}H_{14}NSSi\; 208,0 \; (28); \; C_{10}H_{14}NSi\; 176 \; (14); \; C_{7}H_{5}NS\; 135,0 \; (9); \; Si(CH_{3})_{5}\; 73,0 \; (100\,\%). \end{array}$

 $3{-}2e\;\{\mathrm{R}=(\mathrm{H}_{3}\mathrm{C})_{3}\mathrm{C}\}\colon\mathrm{C}_{17}\mathrm{H}_{32}\mathrm{NPSSi}_{2}b)$

3-2d (R = H₁₁C₉): C₂₂H₃₄NPSSi₂b)

7 b (R = H₅C₆): C₂sH₂0N₂P₂ (M⁺ 422,1193; Diff. -1,3 ppm)^C); M⁺ 422,3 (7); M⁺-C₆H₅NC 319,1 (100); C₁₂H₁₀P₂ 216,2 (79); M⁺/2 211,2 (85); C₆H₅P 108,1 (63); C₆H₅NC 103,1 (10%).

 $7c \{R = (H_3C)_3C\}: C_{22}H_{28}N_3P_2 (M^+ 382, 1735; Diff. +1,8 ppm)^c); M^+ 382, 2 (21); M^+ - C_6H_8NC 279, 1 (60); M^+ - C_6H_8NC - C_4H_5 222, 1 (100); M^+/2 191, 1 (29); C_6H_8NC 103, 0 (14\%).$

7d (R = H₁₁C₈): C₈₂H₃₂N₂P₂ (M⁺ 506,2046; Diff. +0.5 ppm)⁰); M⁺ 506,0 (8); M⁺-C₄H₄NC 403,0 (46); C₁₈H₂₂P₂ 300,0 (43); M⁺/2 253,0 (100); C₉H₁₁P 150,0 (29); C₉H₁₁ 119,0 (21); C₈H₉NC 103,0 (43%).

a) Ein hochaufgelöstes Massenspektrum konnte nicht aufgenommen werden. ^b) Wegen thermischer Instabilität wurde die Verbindung nicht isoliert. ^c) Bestimmung der Molekülmasse mit Hilfe eines hochaufgelösten Massenspektrums.

3-2b (R = H₅C₆): 4,3 g (16,9 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan 1b; 2,3 g (17,0 mmol) Phenylisothiocyanat; Ausbeute 5,3 g (13,6 mmol), 80%.

Schmp. +98 °C (im abgeschmolzenen Röhrehen unter Argon); gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle.

Synthese der 1,3-Dialkyl- bzw. 1,3-Diaryl-2,4-bis(phenylimino)-1,3-diphosphetane 7 aus [(N-Phenyl,N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphanen 3-2 (NaOH Katalyse)

7b (R = H_5C_6): Zu 1,6 g (4,1 mmol) Phenyl[(N-phenyl,N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphan 3-2b in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan gibt man bei Zimmertemperatur 3 bis 4 mg zerkleinertes Natriumhydroxid. Die gelborange Lösung färbt sich schnell dunkelrot; die zur Kontrolle des Reaktionsablaufes aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren zeigen bereits nach 2 h vollständigen Umsatz an. Man entfernt den Katalysator und destilliert alle flüchtigen Komponenten bei +20°C im Vakuum ab. Der rote, zähe Rückstand wird aus wenig 1,2-Dimethoxyethan (+20°/ -30°C) umkristallisiert. Ausbeute 0,56 g (2,65 mmol), 65%.

Zersp. +140°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelber, feinkristalliner Feststoff.

7 aus 1 Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphanen 1 und Phenylisothiocyanat. Äquimolare Mengen an Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphan 1 und Phenylisothiocyanat werden bei -30° C in 25 ml Dimethoxyethan vereinigt. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur färbt sich die Lösung dunkelrot; der Reaktionsverlauf wird ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch überwacht. Zeigen sich nur noch die charakteristischen Signale des 1, 3-Diphosphetans 7, wird das Lösungsmittel mit dem flüchtigen Bis(trimethylsilyl)sulfan bei $+20^{\circ}$ C im Vakuum abdestilliert und der teilweise feste, gelbliche Rückstand aus wenig 1, 2-Dimethoxyethan ($+20^{\circ}/-30^{\circ}$ C) umkristallisiert.

7c {R = $(H_3C)_3C$ }: 7,5 g (32,0 mmol) tert-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan 1c; 4,3 g (31,8 mmol) Phenylisothiocyanat; Reaktionsdauer ca. 2 Wochen bei +20°C; Ausbeute 4,1 g (10,7 mmol), 67%.

Zersp. +184°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelbe Kristalle.

7d ($R = H_{11}C_9$): 7,0 g (23,6 mmol) Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan 1d; 3,2 g (23,7 mmol) Phenylisothiocyanat; Reaktionsdauer ca. 8 Wochen bei $+20^{\circ}$ C; Ausbeute 3,7 g (7,3 mmol), 62%.

Zersp. $+203^{\circ} \rightarrow +206^{\circ}$ C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelber, feinkristalliner Feststoff.

7 aus Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphanen 1 und Phenylisocyanat (NaOH-Katalyse). Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung des Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphans 1 in Cyclopentan (Cp) oder 1,2-Dimethoxyethan (DME) tropft man unter Rühren die stöchiometrische Menge Phenylisocyanat im gleichen Lösungsmittel. Nach 24 h bei Zimmertemperatur werden alle bei +20°C flüchtigen Komponenten im Vakuum abdestilliert; die mit quantitativer Ausbeute isolierten Insertionsverbindungen 2 fallen als farblose bis leicht gelbe, ölige, äußerst oxydationsempfindliche Flüssigkeiten an, deren thermische Instabilität eine weitere Reinigung nicht zuließ. Die Charakterisierung dieser Rohprodukte soll in einer späteren Publikation [31] beschrieben werden.

Zu den in 1,2-Dimethoxyethan gelösten Insertionsverbindungen 2 gibt man 2 bis 3 mg zerkleinertes Natriumhydroxid und läßt unter gelegentlichem Rühren bei Zimmertemperatur stehen. Im Laufe einiger Tage färben sich die Ansätze dunkelrot; die schwerlöslichen 2,4-Bis(phenylimino)-1,3-diphosphetane 7 fallen teilweise aus. Die Reaktion ist beendet, wenn im Trimethylsilyl-Bereich des ¹H-NMR-Spektrums nur noch das Singulett des Hexamethyldisiloxans zu beobachten ist. Dann wird der Katalysator entfernt, der Niederschlag abfiltriert und aus Cyclopentan $(+20^{\circ}/-30^{\circ}C)$ umkristallisiert. Durch mehrmaliges Einengen der Mutterlauge und Abkühlen auf 0°C lassen sich weitere Fraktionen erhalten.

7b (R = H_5C_6): 23,3 g (91,6 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan 1b in 125 ml DME; 10,9 g (91,5 mmol) Phenylisocyanat in 40 ml DME; Ausbeute an 2b 33,0 g (88,3 mmol), 97%. 33,0 g (88,3 mmol) 2b in 150 ml DME, Reaktionsdauer ca. 8 d; Ausbeute an 7b 13,6 g (32,2 mmol), 73%.

7e {R = (H₃C)₃C}: 12,3 g (52,5 mmol) *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan 1e in 100 ml DME; 6,3 g (52,9 mmol) Phenylisocyanat in 50 ml DME; Ausbeute an 2e 18,2 g (51,5 mmol), 98%. 15,0 g (42,4 mmol) 2e in 200 ml DME; Reaktionsdauer ca. 9 d; Ausbeute an 7e 6,5 g (17,0 mmol), 80%.

7d {R = $H_{11}C_9$): 11,8 g (39,8 mmol) Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan 1d in 75 ml Cp; 4,7 g (39,5 mmol) Phenylisocyanat in 50 ml Cp; Ausbeute an 2d 15,2 g (36,6 mmol), 93%. 13,2 g (31,8 mmol) 2d in 100 ml DME;Reaktionsdauer ca. 7 d; Ausbeute an 7d 5,5 g (10,9 mmol), 69%.

7e {R = (H₃C)₃C} aus 1e und Dichlor(phenylimino)methan. 15,2 g (64,8 mmol) 1e und 11,6 g (66,7 mmol) Dichlor(phenylimino)methan werden in einer Ampulle mit Zerschlagventil vermischt. Die exotherme Reaktion setzt im Laufe einiger Stunden bei +20 °C ein; dabei färbt sich der Ansatz zunächst gelb, innerhalb kurzer Zeit aber intensiv rot. Anschließend erwärmt man drei Tage auf $+80^{\circ}$ bis +90 °C; schon nach kurzer Zeit beginnt sich 7e in großen, gelben, säulenförmigen Kristallen abzuscheiden. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit wenig Cyclopentan gewaschen. Ausbeute 2,5 g (6,5 mmol), 20%. Destilliert man vom roten Filtrat alle bei $+20^{\circ}$ C flüchtigen Anteile im Vakuum ab, bleibt ein rotbraunes Harz zurück, das beim Trocknen große Blasen aufwirft. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Personal- (G. U. und H.-J. W.) und Sachmitteln, der Bayer AG, 509 Leverkusen für Chemikalienspenden sowie Herrn Prof. Dr. J. WEIDLEIN vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart für seine Hinweise bei der Interpretation von IR- und Raman-Spektren. Herrn Privatdozenten Dr. S. BERGER vom Fachbereich Chemie der Universität Marburg sind wir für seine große Hilfe bei der Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] XXV. Mitteilung: BECKER, G.; BECKER, W.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. 519 (1984) 31.
- [2] BECKER, G.; MASSA, W.; SCHMIDT, R. E.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. 520 (1985) 139.
- [3] MAIER, L. in KOSOLAPOFF, G. M.; MAIER, L. (Hrsgg.): Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1, S. 82, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [4] BECKER, G.; MUNDT, O.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. 517 (1984) 89.
- [5] ITOH, K.; FUKUI, M.: ISHII, Y.: J. Chem. Soc. C 1969, 2002.
- [6] ISSLEIB, K.; SCHMIDT, H.; MEYER, H.: J. Organomet. Chem. 192 (1980) 33.
- [7] BECKER, G.; MUNDT, O.: Z. anorg. allg. Chem. 459 (1979) 87.
- [8] BECKER, G.; GRESSER, G.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. 463 (1980) 144.
- [9] BECKER, G.; MASSA, W.; SCHMIDT, R. E.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. 517 (1984) 75.
- [10] BECKER, G.; BECKER, W.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. 518 (1984) 21.
- [11] SCHUMANN, H.; JUTZI, P.; SCHMIDT, M.: Angew. Chem. 77 (1965) 812; SCHUMANN, H.; JUTZI, P.: Chem. Ber. 101 (1968) 24; SCHUMANN, H.: Angew. Chem. 81 (1969) 970.
- [12] SATGÉ, J.; COURET, C.: C. R. Acad. Sci., Sér. C 264 (1967) 2169; SATGÉ, J.; COURET, C.; LESBRE, M.: Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 774; s. auch: COURET, C.; ESCUDIE, J.; SATGÉ, J.; REDOULES, G.: J. Organomet. Chem. 111 (1976) 263.
- [13] ABEL, E. W.; SABHERWAL, I. H.: J. Chem. Soc. A 1968, 1105.
- [14] KUNZE, U.; ANTONIADIS, A.: Z. anorg. allg. Chem. 456 (1979) 155; s. auch: ANTONIADIS, A.; KUNZE, U.; MOLL, M.: J. Organomet. Chem. 235 (1982) 177.
- [15] ITOH, K.; LEE, I. K.; MATSUDA, I.; SAKAI, S.; ISHII, Y.: Tetrahedron Lett. 1967, 2667.
- [16] ITOH, K.; MATSUDA, I.; KATSUURA, T.; KATO, S.; ISHII, Y.: J. Organomet. Chem. 34 (1972) 75.
- [17] BECKER, G.; MUNDT, O.; RÖSSLER, M.; SCHNEIDER, E.: Z. anorg. allg. Chem. 443 (1978) 42; BECKER, G.: Z. anorg. allg. Chem. 423 (1976) 242.
- [18] BECKER, G.; RÖSSLER, M.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. 473 (1981) 7.
- [19] MARSMANN, H. in DIEHL, P.; FLUCK, E.; KOSFELD, R. (Hrsgg.): NMR Basic Principles and Progress, Grundlagen und Fortschritte 17 (Oxygen-17 and Silicon-29) (1981) 65.
- [20] HEINZ, B.; MARSMANN, H. C.; NIEMANN, U.: Z. Naturforsch. B 32 (1977) 163; BLASCHETTE, A.; RINNE, D.; MARSMANN, H. C.: Z. anorg. allg. Chem. 420 (1976) 55.
- [21] JANCKE, H.; ENGELHARDT, G.; WAGNER, S.; DIRNENS, W.; HERZOG, G.; THIEME, E.; RÜHL-MANN, K.: J. Organomet. Chem. 134, 21 (1977).
- [22] KALINOWSKI, H.-O.; LUBOSCH, W.; SEEBACH, D.: Chem. Ber. 110 (1977) 3733.
- [23] a) WEIDLEIN, J.; MÜLLER, U.; DEHNICKE, K.: Schwingungsfrequenzen I, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981; b) JENSEN, K. A.; NIELSEN, P. H.: Acta Chem. Scand. 20 (1966) 597;
 c) POPOWSKI, E.; MÜLLER, A.: Z. anorg. allg. Chem. 508 (1984) 107.
- [24] JACKMAN, L. M. in JACKMAN, L. M.; COTTON, F. A. (Hrsgg.): Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 203f., Academic Press, Inc., New York 1975.
- [25] BAŽANT, V.; CHVALOVŠKY, V.; RATHOUSKY, J. (Hrsg.): Handbook of Organosilicon Compounds, Verlag Marcel Dekker, New York 1963.
- [26] BECKER, G.; GRESSER, G.; UHL, W.: Z. Naturforsch. B 36 (1981) 16.
- [27] KOLODYAZHNYI, O. I.: Zh. Obshch. Khim. 52 (1982) 2361; KOLODIAZHNYI, Q. I.: Tetrahedron Lett. 23 (1982) 4933.
- [28] YOSHIFUJI, M.; TOYOTA, K.; SHIBAYAMA, K.; INAMOTO, N.: Tetrahedron Lett. 25 (1984) 1809.

- [29] KOLODYAZHNYI, O. I.: Zh. Obshch. Khim. 53 (1983) 1226.
- [30] WENTRUP, C.; BRIEHL, H.; BECKER, G.; UHL, G.; WESSELY, H.-J.; MAQUESTIAU, A.; FLAM-MANG, R.: J. Amer. Chem. Soc. 105 (1983) 7194.
- [31] BECKER, G.; SCHWARZ, W.; WESSELY, H.-J.: unveröffentlicht.
- [32] BECKER, G.; RIFFEL, H.; UHL, W.; WESSELY, H.-J.: Z. anorg. allg. Chem. im Druck.
- [33] APPEL, R.; BARTH, V.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: Angew. Chem. 91 (1979) 936.
- [34] APPEL, R.; BARTH, V.; HALSTENBERG, M.: Chem. Ber. 115 (1982) 1617.
- [35] APPEL, R.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: Angew. Chem. 93 (1981) 771.
- [36] APPEL, R.; LAUBACH, B.: Tetrahedron Lett. 21 (1980) 2497.
- [37] BECKER, G.; BECKER, W.; MUNDT, O.: Phosphorus and Sulfur 14 (1983) 267; BECKER, G.;
 BECKER, W.; UHL, G.; UHL, W.; WESSELV, H.-J.: Phosphorus and Sulfur 18 (1983) 7.
- [38] KOLODYAZHNYI, O. I.; SHEVCHENKO, I. V.; KUKHAR', V. P.; CHERNEGA, A. N.; BOLDES-KUL, I. E.; ANTIPIN, M. YU.; STRUCHKOV, YU. T.; Zh. Obshch. Khim. 53 (1983) 1233.
- [39] APPEL, R.; KNOCH, F.; KUNZE, H.: Chem. Ber. 117 (1984) 3151.
- [40] BECKER, G.; WESSELY, H.-J.: unveröffentlicht.
- [41] KARSCH, H. H.: Z. Naturforsch. B 34 (1979) 31; s. auch: KARSCH, H. H.; SCHMIDBAUR, H.: Z. Naturforsch. B 32 (1977) 762.
- [42] KESSLER, H.: Tetrahedron 30 (1974) 1861; s. auch: PADWA, A.: Chem. Rev. 77 (1977) 37.
- [43] LEHN, J. M.: Fortschr. Chem. Forsch. 15 (1970) 311.
- [44] WILLIAMS, D. H.; FLEMING, I.; Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 4. Aufl., S. 158, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- [45] GÜNTHER, H.: NMR-Spektroskopie, S. 112f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [46] MAVEL, G. in MOONEY, E. F. (Hrsg.): Annual Reports on NMR-Spectroscopy, Bd. 5B, S. 72, Academic Press, London 1973.
- Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1984.
- Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dr. JÜRGEN HÄRER, Dr. GUDRUN UHL und Dr. HANS-JÜRGEN WESSELY, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)