

Acyl- und Alkylidenphosphane. XXIV [1]

**(N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane
und 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethyl-
silylsulfano-1 λ^5 ,2 λ^3 -diphosphet-3-en**

G. BECKER*, W. BECKER und G. UHL

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag am 19. November 1984 gewidmet

Inhaltsübersicht. Im Gegensatz zu den Bis(trimethylsilyl)phosphanen $R-P[Si(CH_3)_3]_2$ **1** { $R = H_3C$ **a**; $(H_3C)_3C$ **b**; H_5C_6 **c**; $H_{11}C_9$ **d**; $(H_3C)_3Si$ **e**} reagieren die nukleophileren Lithium-trimethylsilylphosphide **4** mit N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid bereits bei $-78^\circ C$ zu den (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphanen **2**. Während das Mesityl-Derivat **2d** beim Aufarbeiten dismutiert, bildet sich aus der in Toluol gelösten *tert*-Butyl-Verbindung **2b** bei $+20^\circ C$ im Laufe von Tagen unter Abspaltung von Dimethyl(trimethylsilyl)amin 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1 λ^5 ,2 λ^3 -diphosphet-3-en **6b**.

Acyl- and Alkylidenephosphines. XXIV. (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphines and 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1 λ^5 ,2 λ^3 -diphosphet-3-ene

Abstract. In contrast to bis(trimethylsilyl)phosphines $R-P[Si(CH_3)_3]_2$ **1** { $R = H_3C$ **a**; $(H_3C)_3C$ **b**; H_5C_6 **c**; $H_{11}C_9$ **d**; $(H_3C)_3Si$ **e**}, the more nucleophilic lithium trimethylsilylphosphides **4** react with N,N-dimethylthiocarbamoyl chloride already at $-78^\circ C$ to give (N,N-dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphines **2**. Working up the reaction, a dismutation of the mesityl derivative **2d** is observed, whereas the *tert*-butyl compound **2b** dissolved in toluene, eliminates dimethyl(trimethylsilyl)amine to form 1,2-di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1 λ^5 ,2 λ^3 -diphosphet-3-ene **6b**, nearly quantitatively within several days at $+20^\circ C$.

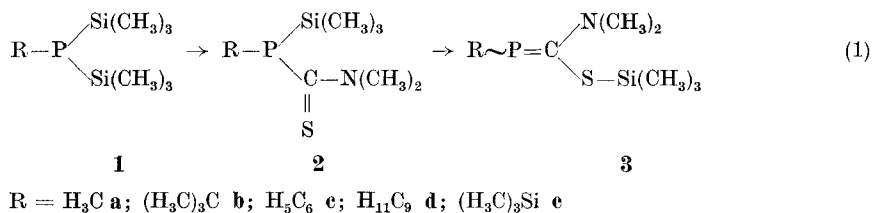
Einleitung

Vor einiger Zeit gelang uns mit den Umsetzungen von Alkyl- oder Arylbis-(trimethylsilyl)phosphanen **1** und 2,2-Dimethylpropionylchlorid {[2], s. auch [3–5]}, Kohlenstoffdisulfid [1, 6, 7] oder Dimethylformamid [8, 9] die Synthese der entsprechenden [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-, [Bis(trimethylsilylsulfano)methyliden]- und [(Dimethylamino)methyliden]phosphane. Diese Verbindungsklassen zeigen eine gegenüber der Dimerisierung überraschend hohe thermische Stabilität, die bei den zuerst genannten Phosphanen mit einer

Abschirmung der P=C-Gruppe durch voluminöse Substituenten, bei den zuletzt genannten zumindest teilweise mit einer Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom und dem (3p–2p) π -Bindungssystem erklärt werden kann [5, 10]. Bei Fortführung dieser Arbeiten lag nun die Darstellung von Verbindungen nahe, die sowohl einen Dimethylamino- als auch einen Trimethylsilylsulfano-Rest am Methylidenkohlenstoffatom enthalten, zumal die ähnlichen [Bis(trimethylsilylamino)methyliden]phosphane von ISSLEIB u. Mitarb. aus Carbodiimiden und Bis(trimethylsilyl)phosphanen [11] sowie einige [Bis-(dialkylamino)methyliden]-Derivate kürzlich von OEHME und LEISSRING [12] synthetisiert wurden.

(N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane 2

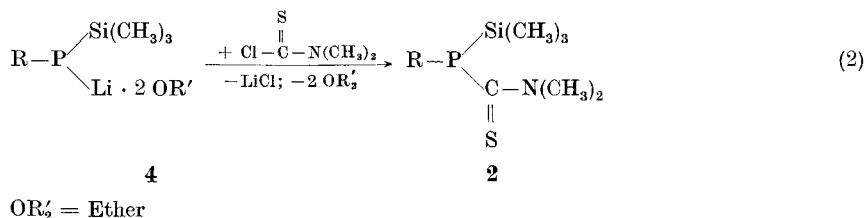
Synthese. In Analogie zu den bereits erwähnten [1-(Trimethylsilyloxy)alkyliden]-Derivaten {[2–4], s. auch [5, 10]} sollten die gesuchten [1-(Dimethylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane **3** aus Thiocarbamoylhalogeniden und Bis(trimethylsilyl)phosphanen **1** [13] über die Zwischenstufe der (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane **2** leicht zugänglich sein (Gl. (1)). Wie aber orientierende Untersuchungen mit Phenylbis(trimethylsilyl)-



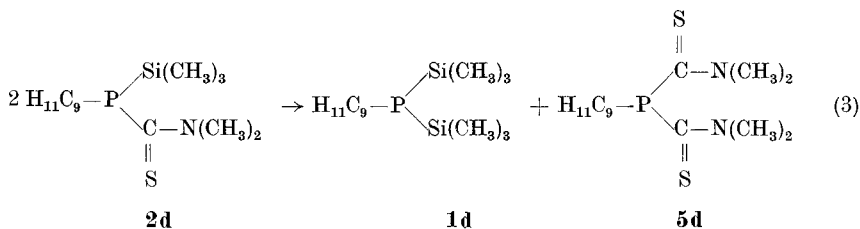
phosphan **1e** und N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid selbst im polaren Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyethan zeigten, läuft die Monosubstitution einer Trimethylsilylgruppe bei Zimmertemperatur nur sehr langsam ab. Offensichtlich setzt der Dimethylamino-Substituent die Elektrophilie der Thiocarbonylgruppe so stark herab, daß nach vierzehn Tagen bei Zimmertemperatur erst geringe Mengen Chlortrimethylsilan nachgewiesen werden können. Auch 20stündiges Erwärmen auf +60 °C führt nicht zum Ziel; über später noch zu beschreibende Umlagerungsreaktionen der Thioacyl-Komponente **2** bilden sich Gemische von Verbindungen, deren ³¹P{¹H}-NMR-Spektren im Bereich zwischen –70 und +40 ppm eine Vielzahl von Signalen ähnlicher Intensität aufweisen.

Wie bei der Darstellung einiger thermisch sehr instabiler Acyltrimethylsilylphosphane [13] und -arsane [14] gelangten wir aber durch Umsetzung des N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorids mit den wesentlich nukleophileren Lithiumtrimethylsilylphosphiden **4** zu den gewünschten Thiocarbamoylphosphanen **2**. Die als Ausgangsverbindungen benötigten Phosphide **4a** bis **4e** wurden in bekannter Weise [13, 15] aus Alkyl- oder Aryltrimethylsilylphosphanen bzw. Tris(trimethylsilyl)phosphan **1e** und Methylithium synthetisiert, mit Ausnahme des Phenyltrimethylsilyl- **4c** und Bis(trimethylsilyl)-Derivates **4e** aber nicht in kri-

stalliner Form isoliert. Beim Zutropfen dieser Lösungen zu einer Suspension des N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorids in Diethylether tritt bereits bei -78°C unter Rotfärbung des Ansatzes und Bildung von Lithiumchlorid Reaktion ein (Gl. (2)). Nach dem üblichen Aufarbeiten und Umkristallisieren aus Cyclopentan



isoliert man mit nahezu quantitativer Ausbeute die bei $+20^{\circ}\text{C}$ kristallinen, gelben (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane **2b**, **2c** und **2e**. Die Methyl-Verbindung **2a** fällt als gelbe, ölige, aber destillierbare Flüssigkeit an. Bei der Synthese des Mesityl-Derivates **2d** zeigt zwar das ^1H -NMR-Spektrum des filtrierten Ansatzes im Trimethylsilylbereich noch das für (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane **2** charakteristische Dublett mit einer $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstanten von 5,0 Hz; Phosphan **2d** ist aber thermisch instabil und dismutiert beim Einengen der Lösung unter Austausch von (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)- gegen Trimethylsilyl-Gruppen (Gl. (3)). Das in Diethylether schwer-



lösliche Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyl)mesitylphosphan **5d** läßt sich vom ebenfalls isolierten und NMR-spektroskopisch identifizierten, bei $+20^{\circ}\text{C}$ flüssigen Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan **1d** leicht abtrennen. Die nach Gl. (2) und (3) gebildeten Verbindungen **2a** bis **2c** und **2e** sowie **5d** wurden elementaranalytisch und über die kryoskopisch in Benzol bestimmten Molmassen charakterisiert; die Massenspektren zeigen neben den Molekülmassen zu erwartende Bruchstücke (Exp. Teil).

Eigenschaften. Die hier beschriebenen (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)-**2**, die ähnlichen [(N-Phenyl,N-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]- [16], die bereits früher publizierten [2—4] (2,2-Dimethylpropionyl)- sowie die noch unveröffentlichten [17] bzw. in einem Übersichtsartikel [18] kurz erwähnten Benzoyltrimethylsilyl-Verbindungen weisen ähnliche, für die Substanzklasse der Acyltrimethylsilylphosphane charakteristische NMR-Parameter auf. So sind die $\delta(^{31}\text{P})$ -NMR-Daten (Tab. 1) gegenüber den an den Bis(trimethylsilyl)phosphanen **1a** bis **1d** sowie am Tris(trimethylsilyl)phosphan **1e** beobachteten Werten um ungefähr 100 bis 150 ppm zu tieferem Feld verschoben; das Trimethylsilyl-Derivat

Tabelle 1 $\delta(^{31}\text{P})$ -NMR-Werte (ppm) verschiedener Acyl- und Thioacyltrimethylsilylphosphane im Vergleich mit Daten aus dem zugehörigen Bis- oder Tris(trimethylsilyl)phosphan und dem jeweiligen Alkylidenphosphan. Standard: 85proz. H_3PO_4 ext. ($\delta = 0,0$ ppm)

	R = H_3C a/M.T. ^a /L.M. ^b / Δ_1 ^c	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ b/M.T./L.M./ Δ_1
$\begin{array}{c} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{R}-\text{P} \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \quad \mathbf{1}$	-195,5/-30°C/Cp/-	-109,5/+25°C/Cp/-
$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{R}-\text{P} \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	-71,0/-30°C/Cp/124,5	-36,5/-30°C/Cp/73,0
$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}-\text{P} \\ \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	-61,0/+28°C/Cp/134,5	-7,5/+28°C/Cp/102,0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \text{ g} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	b)	-33,5/-50°C/To/76,0 -42,5/ /67,0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	-47,0/+28°C/d ₈ -To/148,5	+5,5/+28°C/d ₈ -To/115,0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad \mathbf{2}$	-60,0/+28°C/d ₈ -To/135,5	+3,5/+28°C/d ₈ -To/113,0
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{R} \end{array}$	d)	d)
	R = H_3C a/M.T. ^a /L.M. ^b / Δ_2 ^c	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$ b/M.T./L.M./ Δ_2
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{R}-\text{P}=\text{C} \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	+120,0/-30°C/Cp/315,5	+176,0/+30°C/Cp/285,5
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{R}\sim\text{P}=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{E-} \\ \text{Z-} \end{array}$	d)	+200,0/+28°C/Cp/309,5 +188,0/+28°C/Cp/297,0
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}\sim\text{P}=\text{C} \quad \quad \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	j)	j)
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{S}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}\sim\text{P}=\text{C} \quad \quad \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	d)	+156,0 ^h /+28°C/DME/265,5

H_5C_6 e/M.T./L.M./ A_1	$H_{11}C_9$ d/M.T./L.M./ A_1	$(H_3C)_3Si$ e/M.T./L.M./ A_1	Lit.
-137,0/-30°C/Cp/--	-164,0/+25°C/Cp/--	-251,0/-10°C/DME/--	[2, 3, 13, 19]
-33,0/-20°C/Cp/104,0	d)	-107,0/-30°C/Cp/144,0	[2, 3, 13]
-32,0/+28°C/Cp/105,0	d)	e)	[17, 18] ^f)
-40,5/+36°C/Cp/96,5 -55,0/ /82,0	+21,5/+33°C/Cp/185,5 +46,5/ /210,5	d)	[11, 20, 21]
+1,0/+28°C/ d_8 -To/138,0	+8,5/+28°C/ d_8 -To/172,5	e)	[16]
-8,5/+28°C/ d_8 -To/128,5	-30,0/+28°C/ d_8 -To/134,0	-66,5/+28°C/ d_8 -To/184,5	(Tab. 2)
d)	+51,0 ^h)/+28°C/ CS_2 /215,0	e)	[1]
H_5C_6 e/M.T./L.M./ A_2	$H_{11}C_9$ d/M.T./L.M./ A_2	$(H_3C)_3Si$ e/M.T./M.M./ A_2	Lit.
+135,0/-20°C/Cp/272,0	+123,0/+28°C/Cp/287,0	+120,0/+30°C/ C_6H_6 /371,0	[2, 3]
+153,0/+28°C/Cp/290,0 +149,0/+28°C/Cp/286,0	+142,5/+28°C/Cp/306,5 +140,5/+28°C/Cp/304,5	e)	[17, 18] ^f)
+57,0/+28°C/ C_6H_6 /194,0	j)	e)	[11, 21]
d)	+140,5/+28°C/DME/304,5	e)	[16]

H_5C_6 c/M.T./L.M./ Δ_2	$H_{11}C_9$ d/M.T./L.M./ Δ_2	$(H_3C)_3Si$ e/M.T./L.M./ Δ_2	Lit.
d)	d)	e)	(Tab. 2; Anm. c))
+262,0/+28°C/DME/399,0	+261,0/+28°C/Cp/425,0	e)	[1, 6]

des Methyl-Derivates **2a** die (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane **2b** bis **2c** beim Erwärmen leicht zersetzen, konnten die Koaleszenztemperaturen dieser Verbindungen nur annähernd ermittelt werden. Auf die Berechnung von Rotationsbarrieren, der diese ungenauen Werte zugrunde gelegt werden müßten, haben wir verzichtet.

Eine kurze Zusammenfassung über Synthesen von Carbamoylphosphanen findet sich in dem von REDMORE [26] veröffentlichten Übersichtsartikel über die Chemie der P—C—N-Systeme. Analog den dort beschriebenen Additionen des Phosphorwasserstoffs sowie primärer und sekundärer Phosphane an Arylisocyanate lassen sich durch Umsetzung von Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphanen mit Arylisocyanaten [20, 21, 27] und Arylthiocyanaten [16] am Stickstoffatom trimethylsilyl-substituierte Carbamoyl- und Thiocarbamoylphosphane synthetisieren. Kürzlich beschrieben KUNZE u. Mitarb. [28] den hier diskutierten Umsetzungen ähnliche Reaktionen zwischen Lithiumdiphenylphosphid und Thiocarbamoylchloriden.

1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1 λ^5 ,2 λ^3 -diphosphet-3-en **6b**

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen können die gesuchten [1-(Dimethylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphane **3** über die in Gl. (1) formulierte Umlagerung der entsprechenden (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane **2a** bis **2c** sowie **2e** nicht erhalten werden. Die Methyl-Verbindung **2a** ist bis +90°C thermisch beständig; das in Toluol gelöste *tert*-Butyl-Derivat **2b** zersetzt sich hingegen im Laufe von zwei bis drei Tagen bei Zimmertemperatur quantitativ unter Abscheidung eines farblosen Niederschlages. Nach 24 Stunden zur Überwachung des Reaktionsablaufes aufgenommene $^{31}P\{^1H\}$ - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren weisen allerdings bei +218,5 und +204,5 ppm als intensitätsschwache Signale ein Singulett bzw. ein Dublett mit

Tabelle 2 ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektren der (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane **2**Chem. Verschiebungen δ (ppm); Kopplungskonstanten J (Hz); Lösungsmittel d_8 -Toluol; Standardsubstanzen und Meßtemperatur: TMS int. ($\delta^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 0,0), $+28^\circ\text{C}$; Hexamethyldisiloxan ext. ($\delta^{29}\text{Si} + 6,3$ [22]), -30°C ; 85proz. H_3PO_4 ext. ($\delta^{31}\text{P}$ 0,0 ppm), $+28^\circ\text{C}$

	^1H (H_3C) $_3\text{Si}$ $\delta^a)/^3J_{\text{P-H}}$	(H_3C) $_2\text{N}$ $\delta^a)/^4J_{\text{P-H}/T_c^b}$	R	$\delta^a)/J_{\text{P-H(R)}}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	2a	+0,18/5,0 +3,07/0,9/331 +3,14/—/	H_3C	+1,29/4,5
$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_3\text{C} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	2b^c	+0,23/5,0 +3,12/—/ca. 330 +3,25/1,6/	(H_3C) $_3\text{C}$	+1,32/13,9
$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_6 \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	2c	+0,34/5,4 +2,68/1,0/ca. 360 +3,06/—/	H_5C_6	+6,92 bis +7,46 ^d)
$\begin{array}{c} \text{H}_{11}\text{C}_9 \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	2d	+0,42/5,0 ^e) ^f)	(H_3C) $_3\text{H}_2\text{C}_6$ ^e) ^f)	
$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{P}-\text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	2e	+0,25/5,8 +3,11/—/ca. 330 +3,23/1,8/	—	
$\begin{array}{c} \text{H}_{11}\text{C}_9-\text{P}[-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	5d	—/— +2,89/2,0/374 ^h) +3,11/—/	$o\text{-CH}_3^j)$ $p\text{-CH}_3$ C-H	+2,05/1,4 +2,48/— +6,68/3,0

^a) Angabe von zwei Dezimalstellen nur zur Charakterisierung der relativen Lage eng benachbarter Signale; ^b) Die thermische Instabilität der Verbindungen **2b** bis **2e** verhinderte eine genaue Bestimmung der Koaleszenztemperaturen T_c (K) Meßfrequenz 100 MHz; ^c) Die Lösung enthält bereits gebildetes *tert*-Butyl[1-(dimethylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphan **3b** { $\text{P}=\text{C}$: $\delta^{31}\text{P}$ $+218,5$ (Tab. 1); $\delta^{13}\text{C}$ $+204,5$ ppm; $^1J_{\text{P-C}}$ $= 34,3$ Hz}; ^d) Breites Multipllett; ^e) Reaktionslösung; Lösungsmittel Diethylether; ^f) Die Methylresonanzen der Dimethylamino- und der Mesitylgruppe werden vom Signal des Lösungsmittels verdeckt; ^g) Aufnahme von Spektren nicht möglich, da Verbindung **2d** beim Konzentrieren der Lösung dismutiert; ^h) Meßfrequenz 100 MHz; ⁱ) Lösungsmittel d_6 -Benzol; ^j) Lösungsmittel d_1 -Chloroform; ^k) Zuordnung wegen Verunreinigung sehr unsicher; Meßfrequenz 25,2 MHz.

einer $^1J_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten von 34,3 Hz auf. Nach den an Alkylidenphosphanen durchgeführten Untersuchungen (Tab. 1) [5, 29] müssen sie dem *tert*-Butyl[1-(dimethylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphan **3b** zugeordnet werden. Zusätzliche Resonanzen sowie die im ^1H -NMR-Spektrum bei chem. Verschiebungen δ von $+0,19$ und $+2,54$ ppm als Singulett auftretenden

¹³ C P—C(S) δ/ ¹ J _{P—C}	(H ₃ C) ₃ Si δ/ ² J _{P—C}	(H ₃ C) ₂ N δ/ ³ J _{P—C}	R	δ/J _{P—C}	²⁹ Si (H ₃ C) ₃ Si δ/ ¹ J _{P—Si}	³¹ P δ
+211,5/38,9	-1,5/10,6	+43,5/33,3 +44,0/<1,0	H ₃ C	+9,0/12,5	+4,8/21,0	-60,0
+209,0/41,1	+0,8/13,4	+45,5/21,9 +43,0/<1,0	(H ₃ C) ₃ C (H ₃ C) ₃ C	+33,5/17,2 +31,0/13,7	-0,1/26,0	+3,5
+207,5/31,8	-0,3/12,9	+45,0/16,1 +42,5/<1,0	P—C ^{d)} o-C m-C p-C	+135,1/17,0 +133,9/17,0 +128,6/1,5 +128,8/<1,0	-0,1/<0,5	-8,5
g)					g)	-30,0 ^{e)}
+207,0/35,2	+1,5/12,6	+46,0/27,3 +43,0/<1,0			+1,0/21,0	-66,5
+202,5 ^{j)} /20,0	-/-	+44,8/22,0 +44,3/<1,0	o-CH ₃ ^{j)} p-CH ₃ P—C o-C m-C p-C	+23,4/16,0 +21,0/<1,0 +127,9/15,0 ^{k)} +144,8/17,0 +129,7/5,0 +140,6/1,0	-/-	+32,5

Signale des Dimethyl(trimethylsilyl)amins, dessen Bildung durch Zugabe der nach bekannten Methoden synthetisierten Verbindung zur Probe und durch Aufnahme des ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrums (δ = +6,6 ppm, [22, 24]) eindeutig bewiesen wurde, zeigen aber eine über die Dimerisierung des Alkylidenphosphans **3b** hinausgehende Umlagerung an.

Die mit nahezu quantitativer Ausbeute isolierte und aus Cyclopentan umkristallisierte Verbindung **6b** wurde zunächst in der üblichen Weise spektroskopisch sowie über die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse charakterisiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man bei +25,0 und +55,0 ppm zwei Dubletts mit einer $^1J_{\text{P-P}}$ -Kopplungskonstanten von 120,5 Hz; in dem bei +28 °C aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum finden sich neben den Signalen von zwei an chemisch nichtäquivalente Phosphoratome gebundenen *tert*-Butyl-Substituenten bei +3,22 und +0,52 ppm die für eine frei drehbare Dimethylamino- und eine Trimethylsilylgruppe charakteristischen Singuletts. Da das IR-Spektrum mit einer mittelstarken Absorption bei 1550 cm^{-1} auf eine C=C-Valenzschwingung [30] hinweist, müssen die im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei +91,0 und +164,5 ppm auftretenden, durch Kopplungen mit Phosphorkernen zu je einem Dublett von Dubletts aufgespaltenen Signale von den Ringkohlenstoffatomen eines 1,2-Diphosphet-3-ens [31], an die ein Trimethylsilylsulfano- und ein Dimethylamino-Substituent gebunden sind, herrühren. Die im Raman-Spektrum bei 494 cm^{-1} beobachtete Bande ist wahrscheinlich einer P=S-Valenzschwingung zuzuordnen, so daß auf Grund all dieser Befunde Verbindung **6b** als 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-(dimethylamino)-1-thio-4-(trimethylsilylsulfano)-1,2,3-diphosphet-3-en (Abb. 1) vorliegen muß. Die hier abgeleitete Konstitution wurde über eine in der anschließenden Publikation [32] beschriebene Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen konnte schließlich bei einer Meßfrequenz von 400 MHz die gehinderte Rotation der Dimethylaminogruppe ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Mit verdünnten Lösungen in d_2 -Dichlormethan tritt bei etwa 188 K Koaleszenz ein; die aus dieser Temperatur abgeschätzte [33] Rotationsbarriere liegt mit $37\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträchtlich unter den für Enamine mit konjugiertem π -System angegebenen Werten von 50 bis $70\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [25]. Sie ist aber deutlich größer als der für Dimethylvinylamin berechnete Wert [34].

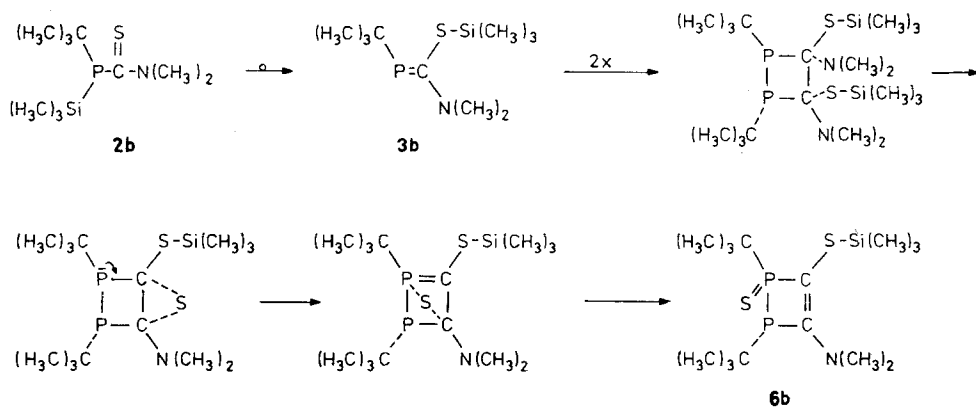


Abb. 1 Möglicher Reaktionsweg für die Bildung von Verbindung **6b**

Die Bildung des 1,2-Di(*tert*-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1 λ^5 ,2 λ^3 -diphosphet-3-ens **6b** läßt sich über folgenden Mechanismus (Abb. 1) verstehen: Wie bei den analogen Alkyl- oder Aryl(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylphosphanen [2, 4] setzt auch hier die voluminöse (*tert*-Butyl)-gruppe die thermische Stabilität des (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphans **2b** drastisch herab, so daß bereits bei +20°C unter 1,3-Verschiebung des Trimethylsilylrestes vom Phosphor- zum Schwefelatom *tert*-Butyl[1-(dimethylamino)-1-(trimethylsilylsulfano)methyliden]phosphan **3b** entsteht. Nach Betrachtungen am Molekülmodell dürfte diese Verbindung in der sterisch günstigeren (Z)-Form vorliegen; ihr könnten die bereits erwähnten, im Tieffeldbereich des $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrums mit geringer Intensität bei chem. Verschiebungen δ von +218,5 und +204,5 ppm beobachteten Signale zugeordnet werden. Offenbar ist aber Alkyldenphosphan **3b** aus uns bisher nicht ersichtlichen Gründen sehr unbeständig und geht analog den [1-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)methyliden]phosphanen [5, 10] über eine Kopf-Kopf-Cyclodimerisierung rasch in 1,2-Di(*tert*-butyl)-3,4-bis(dimethylamino)-3,4-bis(trimethylsilylsulfano)-1,2-diphosphetan über. Da *tert*-Butyl-Substituenten nach strukturellen Untersuchungen an anderen Di- und Tetrphosphetanen wie beispielsweise dem 2,4-Di(*tert*-butyl)-2,4-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-diphosphetan [35] und dem Tetra(*tert*-butyl)tetrphosphetan [36] durch *trans*-Stellung einander auszuweichen versuchen, die Konstitution des Monomeren aber bei der Dimerisierung erhalten bleibt [5, 10], müssen sich an den beiden Ringkohlenstoffatomen je eine Dimethylamino- und eine Trimethylsilylsulfano-Gruppe unterhalb bzw. oberhalb der Ringebene anordnen. Der nukleophile Angriff des δ -ständigen Stickstoffatoms am Trimethylsilylrest führt zur Ablösung von Dimethyl(trimethylsilyl)amin; die freien Valenzen am Schwefel- und Kohlenstoffatom werden zunächst durch Bildung eines Thiiran-Derivates abgesättigt. Nach neueren Untersuchungen in den Arbeitskreisen von FRITZ [37], KOLODYAZHENII [38] und APPEL [39] sind (α -Chloralkyl)phosphane thermisch nicht beständig und lagern unter 1,2-Verschiebung des Chloratoms in die entsprechenden Alkyldenchlorphosphorane um. In Analogie zu diesen Reaktionen sollte auch hier unter Bildung eines stark gespannten, sehr instabilen Ylens die Schwefelbrücke vom Kohlenstoff zum Phosphor wandern; nach Lösen der C—S-Bindung und Verschieben der Doppelbindung erhält man das in zwei enantiomeren Formen auftretende 1-Thio-1 λ^5 ,2 λ^3 -diphosphet-3-en **6b**.

Die in 1,2-Dimethoxyethan gelösten Phosphane **2a** und **2e** spalten beim Erwärmen auf +78°C ebenfalls Dimethyl(trimethylsilyl)amin ab. Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt im Bereich zwischen 0 und +50 ppm mehrere Signale; in Abhängigkeit von der Reaktionsführung können aber auch bei tieferem Feld zusätzliche Resonanzen angetroffen werden. Nach der üblichen Aufarbeitung isoliert man rote, hochviskose Flüssigkeiten, die sich bisher nicht in ihre Bestandteile auftrennen ließen. Wahrscheinlich bilden sich auch hier zunächst die im Vergleich zum *tert*-Butyl-Derivat **3b** sterisch jedoch weniger belasteten (E)- und (Z)-isomeren Methylidenphosphane **3a** und **3e**. Die anschließende Dimerisierung führt dann unter Abspaltung von Dimethyl(trimethylsilyl)amin zu einem Gemisch verschiedener Diphosphetene; auch in Analogie zu Gl. (3) ablaufende Dismutierungen können nicht ausgeschlossen werden.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vortrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert oder mit Molekularsieben von Wasser Spuren befreit; als Schutzgas diente Reinstargon. Angaben zu den NMR-Spektren finden sich mit Ausnahme der Daten von Verbindung **6b** in Tab. 1 und 2; positive δ -Werte geben chemische Verschiebungen zu tieferem Feld an. Die Anregungen aus den IR-Spektren und dem Raman-Spektrum 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.

Tabelle 3 Anregungen aus den IR- und Raman-Spektren

2a	{R = H ₃ C; IR-Spektrum; Flüssigkeit kapillar zwischen KBr-Platten}: 2950 vs, 2910 vs, 2900 vs, 2850 (sh), 1490 vs, 1450 w, 1420 w, 1400 m, 1370 vs, 1270 m, 1245 vs, 1130 vs, 1045 m, 1000 s, 880 s, 840 vs, 750 s, 700 s, 625 s, 570 m, 440 w, 425 m (cm ⁻¹).
2b	{R = (H ₃ C) ₃ C; IR-Spektrum; Schmelze kapillar zwischen KBr-Platten}: 2950 s, 2920 (sh), 2900 s, 2860 s, 1480 m, 1460 m, 1400 w, 1370 (sh), 1360 s, 1240 s, 1170 m, 1120 s, 1045 m, 1005 m, 980 (sh), 935 w, 840 vs, 750 m, 690 m, 680 (sh), 630 m (cm ⁻¹).
2c	{R = H ₃ C ₆ ; Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 3050 w, 2920 vs (N), 2860 vs, 2720 vw, 2660 vw, 1955 w, 1880 w, 1580 w, 1460 vs (N), 1450 vs, 1435 (sh), 1400 w, 1370 vs (N), 1365 (sh), 1325 w, 1300 m, 1240 vs, 1155 w, 1130 s, 1090 w, 1070 w, 1050 m, 1020 w, 990 m, 840 vs, 755 (sh), 740 s, 720 (sh) (N), 700 s, 625 m, 590 m, 550 w, 500 m, 450 m, 430 m, 380 w (cm ⁻¹).
2e	{R = (H ₃ C) ₃ Si; IR-Spektrum; Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 2920 vs (N), 2860 vs, 2720 vw, 1920 vw, 1860 vw, 1460 vs (N), 1400 w, 1370 (sh) (N), 1360 vs, 1320 w, 1240 vs, 1120 s, 1085 (sh), 1045 m, 1005 m, 915 vw, 855 (sh), 835 vs, 750 m, 740 (sh), 720 (sh) (N), 690 m, 620 s, 570 w, 560 w, 520 m, 465 s, 430 s, 420 (sh) (cm ⁻¹).
5d	{R = H ₁₁ C ₉ ; IR-Spektrum; Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 2920 vs (N), 2860 vs (N), 1600 m, 1480 (sh), 1460 vs (N), 1410 w, 1390 vw, 1370 vs (N), 1290 w, 1235 s, 1135 (sh), 1120 s, 1090 w, 1040 s, 1000 m, 980 s, 890 w, 870 m, 850 s, 720 m (N), 675 w, 625 m, 600 w, 580 m, 570 (sh), 550 w, 540 w, 530 m, 460 m, 445 m, 430 m (cm ⁻¹).
6b	{IR-Spektrum; Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten; Angabe mit Nujol-Banden (N)}: 2920 vs (N), 2860 vs (N), 1560 (sh), 1550 s, 1460 vs (N), 1420 s, 1370 vs (N), 1325 w, 1260 vw, 1245 s, 1240 (sh), 1190 (sh), 1170 m, 1110 s, 1050 w, 1010 w, 985 m, 935 w, 870 s, 840 vs, 805 s, 760 s, 750 m, 720 w (N), 695 w, 660 vs, 630 s, 610 w, 595 s, 570 vw, 515 m, 490 w, 445 s, 430 (sh), 405 w (cm ⁻¹).
6b	{Raman-Spektrum (Gerät Coderg Spektrophotometer PHO; Anregung durch die blaue 4880 Å-Linie eines Argon-Gaslasers)}: 2995 w, 2945 s, 2922 m, 2894 vs, 1552 m, 1462 w, 1444 w, 1422 m, 1325 vs, 1250 w, 1210 vw, 1180 m, 1110 s, 1015 vw, 990 m, 940 w, 878 vw, 846 vw, 807 m, 764 w, 702 vw, 668 m, 633 m, 618 vw, 600 w, 574 s, 518 w, 494 vs, 450 vw, 434 m, 420 w, 388 w, 367 w, 353 vs, 324 s, 260 w (cm ⁻¹).

Die benötigten Alkyl- oder Aryltrimethylsilylphosphane [13] sowie Tris-(trimethylsilyl)phosphan **1e** [40] wurden nach bekannten Verfahren dargestellt und mit Lithiummethyl unter Bildung von Methan [13] oder Tetramethylsilan [15] zu den entsprechenden Lithiumtrimethylsilylphosphiden umgesetzt. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels Diethylether bei +20°C im Vakuum isolierte, feste Lithium-phenyltrimethylsilylphosphid **4c** konnte durch mehrfaches Umkristallisieren aus einem Lösungsmittelgemisch von Toluol und Tetrahydrofuran im Volumenverhältnis 10:1 gereinigt werden. Die Phosphide **4a**, **4b** und **4d** wurden ohne Aufarbeitung in Lösung weiter umgesetzt.

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

		2a	2b	2c	2e	5d	6b
Summenformel		C ₇ H ₁₈ NPSSi	C ₁₆ H ₃₄ NPSSi	C ₁₂ H ₂₀ NPSSi	C ₉ H ₂₄ NPSSi ₂	C ₁₅ H ₂₈ N ₂ PS ₂	C ₁₅ H ₃₃ NP ₂ S ₂ Si
P	ber.	14,9	12,4	11,5	11,7	9,5	16,2
	gef.	14,5	12,7	11,6	11,6	9,3	16,5
S	ber.	15,5	12,9	11,9	12,1	19,6	16,8
	gef.	15,7	13,1	12,3	12,1	20,5	16,7
Si	ber.	13,6	11,3	10,4	21,2	—	7,4
	gef.	13,3	11,0	10,4	20,6	—	7,1
MM	ber.	207,4	249,4	269,4	265,5	326,5	381,6
	gem.	204	243	269	264	317	375

Tabelle 5 Charakteristische Massen aus den Massenspektren

Massenspektrometer CH7-A der Firma Varian MAT; Ionisierungsenergie 70 eV; Quellentemperatur 200°C

2a (R = H₃C): C₇H₁₈NPSSi (M⁺ 207,0671; Diff. +1,9 ppm^a); M⁺ 207,0 (57,5); M⁺-CH₃ 192,0 (24,6); 151,0 (22,5); C₄H₁₂PSi 134,0 (12,9); C₂H₂PN 102,0 (36,5); C₃H₆NS 88,0 (72,6); (H₃C)₃Si 73,0 (100,0%).

2b {R = (H₃C)₃C}: C₁₆H₃₄NPSSib; M⁺-Si(CH₃)₃ 177,0 (47,4); 121,0 (20,8); 120,0 (100,0); 119,0 (21,2); C₃H₆NS; C₁H₅P 88,0 (97,7); (H₃C)₃Si 73,0 (6,6); C₄H₈ 57,0 (36,0%).

2c (R = H₃C₆): C₁₂H₂₀NPSSi (M⁺ 269,0821; Diff. -0,7 ppm^a); M⁺ 269,0 (77,7); M⁺-CH₃ 254,0 (21,7); M⁺-Si(CH₃)₃ 196,0 (8,4); C₃H₁₁PN 164,0 (47,2); C₃H₆NS 88,0 (100,0); (H₃C)₃Si 73,0 (75,8%).

2e {R = (H₃C)₃Si}: C₉H₂₄NPSSi₂ (M⁺ 265,0910; Diff. +1,5 ppm^a); M⁺ 265,0 (19,8); C₆H₁₅NSSi 160,0 (26,5); C₃H₆NS 88,0 (13,2); (H₃C)₃N-C≡P (?) 87,0 (22,5); (H₃C)₃Si 73,0 (100,0%).

5d (R = H₁₁C₉): C₁₅H₂₈N₂PS₂b; M⁺ 326,0 (1,2); C₁₂H₁₇NPS 238,0 (57,0), 175,0 (21,0); C₃H₆NPS; C₃H₁₁ 119,0 (20,8); C₃H₆NS 88,0 (100,0); 71,0 (27,1); 69,0 (25,0); 57,0 (51,6); 55,0 (31,9); 45,0 (36,2); 43,0 (47,0%).

6b C₁₅H₃₃NP₂S₂Si (M⁺ 381,1295; Diff. -1,0 ppm^a); M⁺ 381,0 (40,7); M⁺-C₄H₉ 324,0 (74,0); M⁺-Si(CH₃)₃ 309,0 (100,0); 252,0 (87,9); 162,0 (72,9); C₃H₆PS 132,0 (73,8); 100,0 (74,1); C₃H₆NS; C₁H₅P 88,0 (16,0); (H₃C)₃Si 73,0 (63,1%).

a) Hochaufgelöstes Massenspektrum zur Bestimmung der Molekülmasse

b) Ein hochaufgelöstes Massenspektrum konnte nicht aufgenommen werden

Synthese der Alkyl- oder Aryl(N,N-dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphane 2a bis 2c sowie des (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)bis(trimethylsilyl)phosphans 2e. Zu einer auf -70°C gekühlten Suspension von N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid in 50 ml Diethylether tropft man die äquivalente Menge einer etherischen Lösung des entsprechenden Lithium-trimethylsilylphosphids **4a** bis **4c** oder **4e**. Unter Abscheidung von Lithiumchlorid färbt sich der Ansatz orange-rot. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur und Abfiltrieren des Niederschlages destilliert man das Lösungsmittel bei +20°C im Vakuum ab.

2a (R = H₃C). Ansatz: 5,5 g (45,8 mmol) Methyltrimethylsilylphosphan; 28,6 ml einer 1,6 M Lösung (45,8 mmol) von Lithiummethyl in Diethylether; 5,7 g (46,1 mmol) N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid. (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)methyltrimethylsilylphosphan **2a** wird nach einer Vakuumdestillation rein erhalten. Ausbeute 7,7 g (37,1 mmol); 81%.

Kp. +66°C/5 · 10⁻³ Torr; gelbe, ölige, luftempfindliche Flüssigkeit.

2b {R = (H₃C)₃C}. Ansatz: 3,6 g (22,2 mmol) *tert*-Butyltrimethylsilylphosphan; 18,7 ml einer 1,2 M Lösung (22,4 mmol) von Lithiummethyl in Diethylether; 2,8 g (22,7 mmol) N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid. *Tert*-Butyl(N,N-dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphan **2b** wird durch Umkristallisieren aus Cyclopentan (+20°C/-78°C) gereinigt. Ausbeute 4,3 g (17,2 mmol); 77%.

Zers.p. +28°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon). Die gelben, luftempfindlichen Kristalle sind auch unter Luftausschluß bei Zimmertemperatur nicht beständig.

2c (R = H₅C₆). Ansatz: 5,9 g (17,7 mmol) Lithium-phenyltrimethylsilylphosphid · 2 THF **4c**; 2,2 g (17,8 mmol) N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid. (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)phenyltri-

methylsilylphosphan **2e** wird durch Umkristallisieren aus wenig Diethylether oder Cyclopentan (+20°C/−30°C) gereinigt. Ausbeute 4,2 g (15,6 mmol); 88%.

Zers.p. +52°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle.

2e {R = (H₃C)₃Si}. Ansatz: 9,9 g (30,1 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid · 2 THF **4e**; 3,7 g (29,9 mmol) N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid. (N,N-Dimethylthiocarbamoyl)bis(trimethylsilyl)phosphan **2e** wird aus wenig Diethylether (+20°C/−78°C) umkristallisiert. Ausbeute 7,1 g (26,7 mmol); 89%.

Zers.p. +58°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle.

Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyl)mesitylphosphan 5d. Ansatz: 4,8 g (21,4 mmol) Mesityl-trimethylsilylphosphan; 13,4 ml einer 1,6 M Lösung (21,4 mmol) von Lithiummethyl in Diethylether; 2,6 g (21,0 mmol) N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid. Nach Erwärmen des Ansatzes auf Zimmertemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel bei +20°C im Vakuum abdestilliert. Dabei fällt Verbindung **5d** als gelbes Pulver aus, das durch Umkristallisieren aus Diethylether (+20°C/−30°C) vom ebenfalls gebildeten Mesitylbis(trimethylsilyl)phosphan **1d** befreit wird. Ausbeute 2,4 g (7,4 mmol); 69%.

Schmp. +149 → +151°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); gelbe, kaum oxydationsempfindliche Kristalle.

**1,2-Di(tert-butyl)-3-dimethylamino-1-thio-4-trimethylsilylsulfano-1λ⁵,2λ³-diphosphet-3-
en 6b**. Eine Lösung von 6,2 g (24,9 mmol) tert-Butyl(N,N-dimethylthiocarbamoyl)trimethylsilylphosphan **2b** in 25 ml Toluol wird unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach drei Tagen destilliert man das gebildete Dimethyl(trimethylsilyl)amin zusammen mit dem Lösungsmittel bei +20°C im Vakuum ab und kristallisiert den gelblich weißen, festen Rückstand aus Cyclopentan um (+20°C/−78°C). Ausbeute 3,8 g (10,0 mmol); 80%.

Schmp. +135°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); farblose, oxydationsempfindliche Kristalle.

NMR-Spektren. ¹H(int. Standard TMS; Lös.mittel d₂-Dichlormethan, Meßtemp. +28°C): (H₃C)₃Si δ = +0,52; J_{P-H} < 0,4; (H₃C)₃C δ = +1,32; ³J_{P-H} = 17,5; δ = +1,42; ³J_{P-H} = 13,5; ⁴J_{P-H} = 1,0; (H₃C)₂N δ = +3,22 (s. Text).

¹³C{¹H} (int. Stand. TMS; Lös.mittel d₆-Benzol; Meßtemp. +28°C): (H₃C)₃Si δ = +2,6; J_{P-C} < 0,5; (H₃C)₃C δ = +27,0; ²J_{P-C} = 4,0; ³J_{P-C} < 1,0 (Dublett); δ = +28,5; ²J_{P-C} = 13,0; ³J_{P-C} = 4,0 (Dublett von Dubletts); (H₃C)₃C δ = +33,5; ¹J_{P-C} = +33,0; ²J_{P-C} = 3,0 (Dublett von Dubletts); δ = +39,0; ¹J_{P-C} = 41,0; ²J_{P-C} = 8,0 (Dublett von Dubletts); (H₃C)₂N δ = +42,5; ³J_{P-C} = 7,0 (Dublett); C=C δ = +91,0; ¹J_{P-C} = 63,0; ²J_{P-C} = 18,0 (Dublett von Dubletts); δ = +164,5; ¹J_{P-C} = 73,0; ²J_{P-C} = 17,0 (Dublett von Dubletts).

²⁹Si{¹H} (int. Standard TMS; Lös.mittel Cyclopentan; Meßtemp. −30°C): δ = +17,2.

³¹P{¹H} (ext. Standard 85proz. H₃PO₄; Lös.mittel Cyclopentan; Meßtemp. +28°C): δ = +25,0; δ = +55,0 ppm; ¹J_{P-P} = 120,5 Hz.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Personal- (W. B. und G. U.) und Sachmitteln, der Bayer AG, 509 Leverkusen, für Chemikalienspenden sowie Herrn Prof. Dr. J. WEIDLEIN, Inst. f. Anorg. Chemie der Universität Stuttgart, für seine Hilfe bei der Interpretation der IR- und Raman-Spektren.

Literatur

- [1] XXIII. Mitteilung: BECKER, G.; MUNDT, O.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. **517** (1984) 98.
- [2] BECKER, G.: Z. anorg. allg. Chem. **423** (1976) 242.
- [3] BECKER, G.: Z. anorg. allg. Chem. **430** (1977) 66.
- [4] BECKER, G.; RÖSSLER, M.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. **473** (1981) 7.

- [5] BECKER, G.; BECKER, W.; MUNDT, O.: Phosphorus and Sulfur **14** (1983) 267.
- [6] BECKER, G.; GRESSER, G.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. **463** (1980) 144.
- [7] BECKER, G.; MASSA, W.; SCHMIDT, R. E.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem. **517** (1984) 103.
- [8] BECKER, G.; MUNDT, O.: Z. anorg. allg. Chem. **462** (1980) 130; s. auch: OEHME, H.; LEISSRING, E.; MEYER, H.: Tetrahedron Lett. **1980**, 1141.
- [9] BECKER, G.; UHL, W.; WESSELY, H.-J.: Z. anorg. allg. Chem. **479** (1981) 41.
- [10] BECKER, G.; BECKER, W.; UHL, G.; UHL, W.; WESSELY, H.-J.: Phosphorus and Sulfur **18** (1983) 7.
- [11] ISSLEIB, K.; SCHMIDT, H.; MEYER, H.: J. Organomet. Chem. **192** (1980) 33.
- [12] OEHME, H.; LEISSRING, E.; MEYER, H.: Z. Chem. **21** (1981) 407.
- [13] BECKER, G.; MUNDT, O.; RÖSSLER, M.; SCHNEIDER, E.: Z. anorg. allg. Chem. **443** (1978) 42.
- [14] BECKER, G.; GUTEKUNST, G.: Z. anorg. allg. Chem. **470** (1980) 131.
- [15] FRITZ, G.; HÖLDERICH, W.: Z. anorg. allg. Chem. **422** (1976) 104.
- [16] BECKER, G.; HÄRER, J.; UHL, G.; WESSELY, H.-J.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [17] BECKER, G.; BECKER, W.; EICHLER, G.; UHL, W.: unveröffentlicht.
- [18] FLUCK, E.: Topics in Phosphorus Chemistry **10** (1980) 193.
- [19] BAUDLER, M.; ZARKADAS, A.: Chem. Ber. **106** (1973) 3970.
- [20] ITOH, K.; FUKUI, M.; ISHII, Y.: J. Chem. Soc. C **1969**, 2002.
- [21] BECKER, G.; WESSELY, H.-J.: unveröffentlicht.
- [22] SCHRAML, J.; BELLAMA, J. M.: ^{29}Si -Nuclear Magnetic Resonance, S. 203, in NACHOD, F. C.; ZUCKERMAN, J. J.; RANDALL, E. W. (Hrsgg.): Determination of Organic Structures by Physical Methods, Bd. 6, Academic Press, New York 1976.
- [23] KALINOWSKI, H.-O.; LUBOSCH, W.; SEEBACH, D.: Chem. Ber. **110** (1977) 3733.
- [24] MARSMANN, H.: NMR Basic Principles and Progress, Grundlagen und Fortschritte **17** (Oxygen-17 and Silicon-29) (1981) 65.
- [25] JACKMAN, L. M. in JACKMAN, L. M.; COTTON, F. A. (Hrsgg.): Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, Inc., New York 1975.
- [26] REDMORE, D.: Topics in Phosphorus Chemistry **8** (1976) 515; s. auch: TASHMA, Z.: J. Org. Chem. **48** (1983) 3966.
- [27] BECKER, G.; MUNDT, O.: Z. anorg. allg. Chem. **459** (1979) 87.
- [28] ANTONIADIS, A.; BRUNS, A.; KUNZE, U.: Phosphorus and Sulfur **15** (1983) 317.
- [29] APPEL, R.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: Angew. Chem. **93** (1981) 771.
- [30] WEIDLEIN, J.; MÜLLER, U.; DEHNICKE, K.: Schwingungsfrequenzen I, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- [31] LEVY, G. C.; LICHTER, R. L.; NELSON, G. L.: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2. Aufl., S. 78, Wiley-Interscience, New York 1980.
- [32] BECKER, G.; BECKER, W.; UHL, G.: Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [33] GÜNTHER, H.: NMR-Spektroskopie, S. 248, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- [34] GLIDEWELL, C.: J. Mol. Struct., Theochem. **89** (1982) 349.
- [35] BECKER, G.; UHL, W.: Z. anorg. allg. Chem. **475** (1981) 35.
- [36] WEIGAND, W.; CORDES, A. W.; SWEPSTON, P. N.: Acta Crystallogr. **37B** (1981) 1631.
- [37] FRITZ, G.; BRAUN, U.; SCHICK, W.; HÖNLE, W.; v. SCHNERING, H. G.: Z. anorg. allg. Chem. **472** (1981) 45.
- [38] KOLODYAZHNYI, O. I.; KUKHAR', V. P.: Zh. Org. Khim. **13** (1977) 275; Usp. Khim. **52** (1983) 1903.
- [39] APPEL, R.; HUPPERTZ, M.; WESTERHAUS, A.: Chem. Ber. **116** (1983) 114.
- [40] BECKER, G.; HÖLDERICH, W.: Chem. Ber. **108** (1975) 2484.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1984.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Dipl.-Chem. WINFRIED BECKER und Dr. GUDRUN UHL,
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)