

Die sechsgliedrigen Ringsysteme $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $[\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}]^{\oplus}$ und $\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Neue anorganische Ringsysteme, 16. Mitt.^{1, 2}

Von

U. Wannagat*, K.-P. Giesen** und H.-H. Falius

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 1. Juni 1973)

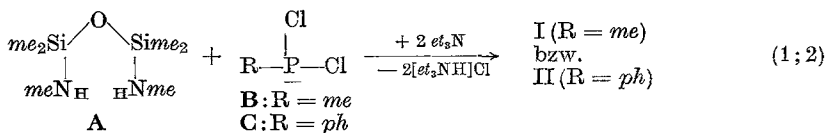
*The Sixmembered Ring Systems $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $[\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}]^{\oplus}$
 and $\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (Novel Inorganic Ring Systems, XVI.)*

Compounds I–X of the sixmembered ring system $\text{PSi}_2\text{N}_2\text{O}$ with phosphorus in different oxidation and bond numbers, collected in Schema 1, have been prepared for the first time and confirmed in their structure by elemental analysis as well as by infrared and ^1H - and ^{31}P -spectroscopy.

Wir hatten vor kurzem über die Synthese eines neuen anorganischen, aus vier verschiedenen Elementen gebildeten sechsgliedrigen Ringsystems $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ berichtet³. Es gelang nun, eine permethylierte Verbindung dieses Systems mit dreibindigem Phosphor darzustellen und diese — wie das entsprechende P-Phenyl-Analogon — in die Ringsysteme $[\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}]^{\oplus}$ und $\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ mit vier- und fünfbindigem Phosphor der Koordinationszahl 4 überzuführen (Schema 1).

1. Die Verbindungen des Systems $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Die Synthese der Ausgangsverbindungen I und II erfolgte aus Bis(methylamino)tetramethyldisiloxan (A) und Methyl- (B) bzw. Phenyldichlorphosphan (C) in Gegenwart von Triäthylamin (D)⁴:

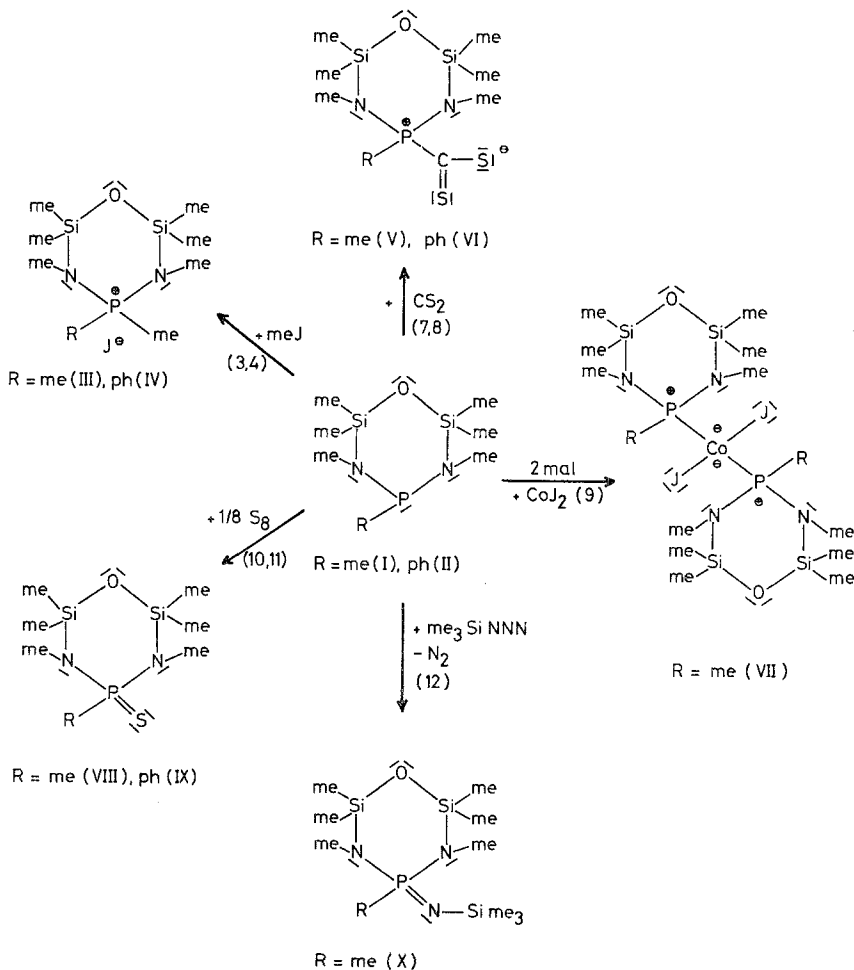


* Sonderdrucke über Prof. Dr. U. Wannagat, Inst. f. Anorg. Chemie der Techn. Univ., Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland.

** Mit Auszügen aus der Dissertation K. P. Giesen, Techn. Univ. Braunschweig 1972.

Reaktion (1; 2): Man tropft zu 19,2 g (0,1 Mol) **A** und 30 g (0,3 Mol) **D** in 1000 ml absol. Petroläther (40/60°) (= *PÄ*) bei -78° unter starkem Rühren langsam 0,1 Mol **B** (11,7 g) bzw. **C** (17,9 g), in 100 ml *PÄ* gelöst, läßt das Reaktionsgemisch langsam auf 20° erwärmen, rührt weitere 3 Std.,

Schema 1. Die Reaktionen des Systems $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$



filtriert vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid, destilliert das Lösungsmittel ab und gewinnt schließlich durch Vakuumdestillation über eine Widmerkolonne, 5,4 g (23%) **I** bzw. 12,2 g (41%) **II**.

Das 2,2,3,4,5,6,6-Heptamethyl-1-oxa-3,5-diaza-4-phospha(III)-2,6-disila-cyclohexan (**I**) und sein 4-Phenyl-Analogon (**II**) sind farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Substanzen mit sehr guter Lös-

lichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln, doch ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff hoch: auf porösem Material entzündet sich I spontan an der Luft.

I siedet bei 36—38°/0,5 Torr. II besitzt einen Siedepunkt von 92°/0,4 Torr und einen Schmelzpunkt von 39—40°. I und II siedend wesentlich niedriger als die analogen Verbindungen des $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_3$ -Ringsystems (mit *Nme* an Stelle von O)¹. Der Konstitutionsbeweis erfolgte über Elementaranalysen, Molmassebestimmungen (Tab. 1) sowie ^1H - und ^{31}P -Kernresonanzspektren. Auch das IR-Spektrum von I ist mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang (Tab. 3).

2. Umsetzungen des Systems $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ mit Methyljodid

I und II reagieren, ähnlich wie Bis(dialkylamino)phosphane, glatt mit Methyljodid zu 1:1-Addukten (III, IV; Rk. 3; 4 in Schema 1). Dabei bilden sich unter oxydierender Addition nur die entsprechenden Phosphonium-Derivate, nicht aber Ammonium- oder gar Oxonium-Derivate. Ringsysteme $[\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}]^{\oplus}$ mit tetrakovalentem Phosphor der Oxydationszahl + 5 waren bisher unbekannt.

Reaktion (3; 4): Zu einer Lösung von 0,01 Mol I (2,4 g) bzw. II (3,0 g) in 50 ml *P* $\ddot{A}$ wurden unter Rühren bei Raumtemp. 0,011 Mol (1,6 g) CH_3J getropft. Nach 24- (bzw. bei II 48-)stdg. Stehen bei 20° hatten sich die Phosphoniumderivate III und IV in quantitat. Ausb. gebildet.

III und IV liegen nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/*P* $\ddot{A}$ in feinen Kristallnadeln vor. Sie schmelzen bei 165—168° (III) bzw. 145—147° (IV). In *P* $\ddot{A}$ lösen sie sich schwer, wenig auch nur in Benzol, dagegen gut in Chloroform. An feuchter Luft zerfließen sie zu viskosen gelblichen Massen.

Ebullioskopische Messungen in CHCl_3 bei Konzentrationen von 10 bis 40 mg/ml ($\sim 0,02$ bis $0,1$ Mol/l) weisen auf Assoziate hin. Graphische Extrapolation der Ergebnisse auf Bedingungen unendlicher Verdünnung führt weitgehend zu Werten, die einem einzigen Ionenpaar entsprechen. Im Massenspektrum lassen sich die Peaks der Phosphoniumkationen erkennen.

Weitere Beweise für die Struktur liefern Elementaranalysen (Tab. 1) sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 2) und auch IR-Spektren (Tab. 3).

3. Umsetzungen des Systems $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ mit Kohlendisulfid

Additionsreaktionen von Phosphanen mit Schwefelkohlenstoff sind seit langem bekannt. Dabei wird Triäthylphosphan in ein betain-artiges Phosphoniumderivat der Thioameisensäure⁵:

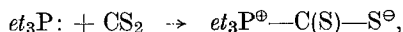


Tabelle 1. *Analytische Daten der Verbindungen I bis X*

Lfd. Nr.	Summenformel	Molgewicht		% C		% H		% N		% Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$	236,40	229 ^a	35,57	34,9	8,95	8,7	11,85	11,7	23,76	23,8
II	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$	298,47	291 ^a	48,29	47,7	7,77	7,9	9,67	9,5	18,82	18,9
III	$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$	378,34	360 ^c	25,39	23,5	6,39	5,9	7,40	7,6	14,85	14,6
IV	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$	440,40	412 ^c	35,45	35,2	5,95	5,7	6,36	6,3	12,75	12,8
V	$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$	312,54		30,74	30,5	6,77	6,5	8,96	9,0	17,97	17,9
VI	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}_2$	374,61		41,68	40,3	6,19	6,3	7,48	7,4	14,99	15,2
VII	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{CoI}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_4$	785,55	765 ^c	21,40	20,0	5,38	5,2	7,13	7,1	14,30	14,8 ^d
VIII	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OPSSi}_2$	268,47	262 ^b	31,32	30,9	7,89	7,3	10,44	10,1	20,92	21,2
IX	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OPSSi}_2$	330,53	328 ^b	43,61	42,4	7,01	6,8	8,48	8,4	16,99	17,1
X	$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OPSi}_3$	323,60	305 ^a	37,12	35,4	9,35	9,1	12,98	12,6	26,04	25,3

^a kryoskopisch, ^b ebullioskopisch in Benzol, ^c ebullioskopisch in CHCl_3 (für III und IV auf ein singuläres Ionenpaar extrapoliert), ^d % Co ber. 7,25, gef. 7,1.

Tabelle 2. Kernresonanzspektren der Verbindungen I bis X

¹H-NMR-Spektren; Werte für die chemischen Verschiebungen in τ (ppm); alle Verbindungen zu 20% im Lösungsmittel, das gleichzeitig als interner Standard dient; alle Intensitäten so, wie aus den Formeln des Schema 1 erwartet

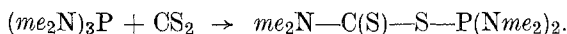
Lfd. Nr.	Lsgm.	SiCH ₃	PCH ₃	Si P NCH ₃	PC ₆ H ₅	Kopplungs- konstanten [Hz]	
						J _{PCH}	J _{PNCH}
I	CHCl ₃	9,78 9,75	8,55 (D)	7,33 (D)		8	17
II	c-C ₆ H ₁₂	9,96 9,72		7,03 (D)	2,73 (M)		17
III	CH ₂ Cl ₂	9,87	8,00 (D)	7,33 (D)		13	15
IV	CH ₂ Cl ₂	9,92 9,87	7,77 (D)	7,73 (D)	2,49 (M)	12	16
V	CH ₂ Cl ₂	9,77 9,65	7,87 (D)	7,47 (D)		12	15
VI	CH ₂ Cl ₂ ^a	9,71 9,62		7,45 (D)	2,40 (M)		14
VIII	CH ₂ Cl ₂	10,08 10,05	8,60 (D)	7,60 (D)		13	15
IX	CH ₂ Cl ₂	9,91 9,83		7,71 (D)	2,25 (M)		16
X	CHCl ₃	9,77 ^b 9,72 9,65	8,58 (D)	7,35 (D)			

^a 30proz. Lsg. + 20% CS₂, ^b für =N—Si(CH₃)₃.

³¹P-NMR-Spektren; Werte für die chemischen Verschiebungen in δ (ppm); alle Verbindungen 30% in CHCl₃ (nur I und II in Benzol); 85proz. H₃PO₄ als externer Standard

Lfd. Nr.	Umgebung des P	Verschiebung	Lfd. Nr.	Umgebung des P	Verschiebung
I	>P ^{me}	— 109 (M)	V	>P ^{me} _{CS₂}	— 37,4 (M)
II	>P ^{ph}	— 107 (M)	VI	>P ^{ph} _{CS₂}	— 28,7 (M)
III	>P ^{me} _{me}	— 71,5 (M)	VIII	>P ^{me} _S	— 82,5 (M)
IV	>P ^{me} _{ph}	— 62,9 (M)	IX	>P ^{ph} _S	— 79,5 (M)
			X	>P ^{me} _{N^{me}SiMe₃}	— 19,7 (M)

Tris(dimethylamino)phosphan jedoch unter Einschlebung des CS_2 in die PN-Bindung in ein farbloses N,N-Dimethyl-dithiocarbaminato-phosphan übergeführt⁶:



Die Verbindungen I und II des Ringsystems $P^{III}Si_2N_2O$ setzen sich mit Kohlendisulfid ebenfalls leicht und mit hohen Ausbeuten im Verhältnis 1:1 zu den Verbindungen V und VI um (Schema 1, Rkk. 5; 6).

Tabelle 3. IR-Spektrum des Heptamethyl-1-oxa-3,5-diaza-4-phospha(III)-2,6-disila-cyclohexans (I) mit Wellenzahlen (cm^{-1}) und versuchter Zuordnung

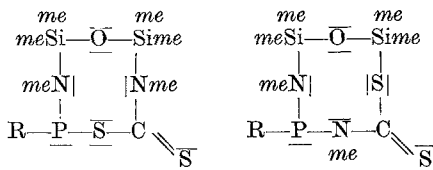
2970 s	$\nu_{as} CH_3$	850 m	$\rho (Si)CH_3$
2910 m	$\nu_s (Si, P)CH_3$	810 sh	$\nu_{as} SiC_2$
2822 m	$\nu_s (N)CH_3$	795 s	
1420 w	$\delta_{as} (Si)CH_3$	685 m	$\nu_s SiC_2$
1260 s	$\delta_s (Si)CH_3$	658 w	νPC
1195 m	$\rho (N)CH_3$	565 w	$\nu_s SiOSi$
1080 sh	νCN	535 w	
1055 vs	$\nu_{as} SiOSi$	465 w	$\nu_{as, s} NPN$
915 s	$\nu_{as} SiNP$	435 w	δ Skelett
		395 m	

Reaktion (5; 6): Zu einer Lösung von 0,01 Mol I (2,4 g) bzw. II (3,0 g) in 50 ml $P\ddot{A}$ tropfen unter Rühren und Eiskühlung 1,5 g (etwa 0,02 Mol) CS_2 . Nach 3stdg. Stehen bei 0° filtriert man die roten, feinteiligen Kristallnadeln von V bzw. VI ab und kristallisiert aus $CHCl_3/P\ddot{A}$ (bei VI unter Zusatz einiger Tropfen CS_2) um. Die Ausb. an V beträgt 100%, die an VI 80—90%.

Die intensiv roten bis rotvioletten CS_2 -Addukte schmelzen etwas unscharf bei 125—128° (V) bzw. 87—89° (VI). Sie sind empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und verfärben sich in offenen Gefäßen zu einem schmutzigen Gelb. In siedenden Lösungsmitteln verlieren sie das CS_2 — VI leichter als V —, wie es Farbveränderungen und NMR-spektroskopische Beobachtungen zeigen. Die Löslichkeit in Chloroform ist gut. Dagegen lösen sie sich nur wenig in Benzol und schwer in $P\ddot{A}$. Die Lösungen sind wie die Schmelzen tiefrot gefärbt. Die NMR-spektroskopisch zu erkennende teilweise Dissoziation gemäß $VI \rightleftharpoons II + CS_2$ in Methylenchlorid (bei 30proz. Lösung etwa 2 VI neben 1 II) läßt sich durch CS_2 -Zusatz völlig zugunsten von VI zurückdrängen.

Alle vorliegenden Ergebnisse, so die rotviolette Farbe, die Dissoziation unter CS_2 -Abspaltung, die Gleichgewichtseinstellungen und

vor allem die NMR-Spektren (Tab. 2) mit der starken Verschiebung der ^{31}P -Resonanz (vom 3-bindigen P fort) und der Gleichwertigkeit zweier NCH_3 -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum sprechen für die in Schema 1 angegebenen Strukturen eines Phosphoniumdithioformats, aber gegen CS_2 -Einschiebungsreaktionen, die zu den folgenden isomeren Achtringen hätten führen können:



4. Komplexbildungsreaktionen des Systems $\text{PIII}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Das freie Elektronenpaar am P-Atom der Sechsringverbindung I ließ sich nur erschwert zu koordinativen Bindungen mit Übergangsmetallen heranziehen. So ergaben einige Ansätze mit Metallcarbonylen nur undurchsichtige Ergebnisse. Dagegen erfolgte relativ leicht Reaktion (9) mit Kobaltjodid in Chloroform zu der Verbindung VII in Schema 1.

Reaktion (9): Beim Eintragen von 1,25 g (0,043 Mol) wasserfr. CoJ_2 in eine Lösung von 2,0 g (0,085 Mol) I in 40 ml absol. CHCl_3 verfärbt sich das Reaktionsgemisch sofort nach Grün. Man rührt so lange, bis sich das CoJ_2 vollständig gelöst hat, filtriert, engt bis auf wenige ml ein und versetzt mit 5 ml *PÄ*. Innerhalb von 2 Tagen scheiden sich 2,1 g (62%) VII ab, die aus $\text{CHCl}_3/\text{PÄ}$ umkristallisiert werden.

VII bildet leuchtendgrüne Kristalle, die etwas unscharf bei $89\text{--}94^\circ$ zu einer tiefgrünen Schmelze zerfließen. Auch die Lösungen in Chloroform sind tiefgrün gefärbt. In *PÄ* löst sich VII schwer, in Benzol mäßig. In der CHCl_3 -Lösung liegt Molekulargewichtsbestimmungen nach ein undissoziierter Molekülkomplex vor. An feuchter Luft zerfließt VII unter Blaufärbung.

5. Die Überführung des Systems $\text{PIII}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in das System $\text{PVS}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

mit fünfbändigem Phosphor der Koordinationszahl 4 erfolgte einmal durch oxydierende Addition von S unter nucleophilem Abbau des S_8 -Ringes von elementarem Schwefel (Rkk. 10; 11), zum anderen durch Reaktion mit Trimethylsilylazid unter gleichzeitiger Abspaltung von Stickstoff (Rk. 12).

Reaktion (10; 11): Zu 0,1 Mol I (23,6 g) bzw. II (29,8 g) in 100 ml Benzol gibt man unter Rühren 3,2 g (0,1 Mol) kristallinen Schwefel. Die

Lösung erwärmt sich merklich. Man erhitzt nach 2 Std. unter Rückfluß, destilliert vom Lösungsmittel ab und erhält durch anschließende Vakuumdestillation 17,5 g (65%) VIII bzw. 28,1 g (85%) IX.

VIII schmilzt bei 43° und siedet bei $85^\circ/0,2$ Torr. Die entsprechenden Werte für IX sind 92° und $115^\circ/0,07$ Torr. Die farblosen Thioderivate lösen sich gut in Benzol und sehr gut in Chloroform. An feuchter Luft zerfließen sie allmählich zu einer viskosen Masse. Ihre in Schema 1 formulierte Struktur wird durch Elementaranalysen (Tab. 1) und NMR-Spektren (Tab. 2) erhärtet.

Reaktion (12): Man löst je 0,1 Mol I (23,6 g) und Trimethylsilylazid (11,5 g) in 70 ml Benzol, erhitzt unter Rühren zum Rückfluß und kontrolliert dabei über einen Blasenähler die N_2 -Abspaltung. Nach Aufhören der Gasentwicklung fallen bei frakt. Vakuumdestillation über eine Widmerkolonne 20 g (62%) X an.

Das farblose Trimethylsilyliminoderivat X siedet bei $76^\circ/0,4$ Torr. Es löst sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln, wie $\text{P}\ddot{\text{A}}$, CHCl_3 und Benzol.

6. Diskussion der Kernresonanz- und Infrarot-Spektren

(Siehe Tab. 2.) Die Protonen der an Stickstoff gebundenen Methylgruppen zeigen bei allen Verbindungen 2 Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1, und zwar als Dublett mit einer Aufspaltung von 15 ± 2 Hz. Sie können so leicht der $^{\text{Si}}\text{NCH}_3$ -Gruppierung zugeordnet werden. Ihre Lage ist relativ konstant bei $\tau = 7,53 \pm 0,2$ (D)ppm.

Für die P-phenylsubstituierten Verbindungen finden sich die Resonanzsignale der Phenylprotonen als Multiplett ebenfalls im erwarteten Bereich zwischen $\tau = 2$ und 3 ppm. Die Methylprotonen der PCH_3 -Gruppe erscheinen als Dublett mit einer Aufspaltung von 8 Hz bei dreifach und von 12–13 Hz bei vierfach koordiniertem Phosphor über einen Bereich von 0,8 ppm.

Bemerkenswert ist das Auftreten von 2 Signalen für die Si-Methylprotonen. Sie erweisen sich als Singulets und nicht als Dubletts. Ihr Auftreten läßt sich am einfachsten durch die Annahme eines quasiplanaren $\text{PSi}_2\text{N}_2\text{O}$ -Ringsystems deuten: die sich ober- und unterhalb der Ringebene befindenden Si-Methylprotonen sehen sich anderen P-Substituenten gegenüber und sind daher nicht äquivalent. Als solcher Substituent ist auch das freie P-Elektronenpaar in I und II bei offensichtlich sp^3 -hybridisiertem Phosphor anzusprechen. Gleiche Substituenten an P, wie in III, führen folgerichtig nur noch zu einer Signalgruppe der SiCH_3 -Protonen. Im Falle der Thioderivate (wie VIII und IX) sind die beiden SiCH_3 -Signalgruppen oft nur bei starker Auflösung zu erkennen^{1, 3}.

Da üblicherweise Stickstoff in Bindung an Silicium sp^2 -hybridisiert auftritt, werden die NCH_3 -Gruppen in I—X, übereinstimmend mit dem gesamten ^1H -Spektrum, in der Ringebene liegen.

Aus den ^{31}P -Kernresonanzspektren erkennt man deutlich den Einfluß auf die chemische Verschiebung beim Übergang vom dreifach in den vierfach koordinierten Zustand. Es erfolgt eine merkliche Verschiebung zu höherem Feld, wobei die erhaltenen Werte durchaus im erwarteten Bereich liegen.

Das IR-Spektrum von I läßt sich relativ glatt der in Schema 1 angegebenen Struktur zuordnen (Tab. 3). Die von III und V in Nujol-Verreibung aufgenommenen Spektren ergeben kaum zusätzliche Aussagen — sieht man von einer geringfügigen Verschiebung zu höheren Wellenzahlen hin ab —; sie seien daher an dieser Stelle nur summarisch angeführt:

III: 1275 s, 1215 m, 1070 vs, 1035 vs, 980 s, 885 m, 845 m, 815 s, 710 w, 690 w, 610 m, 585 sh, 455 w, 410 m.

V: 1275 s, 1225 s, 1070 vs (br), 975 s, 915 w, 825 vs (br), 750 m, 720 w, 620 m, 535 m, 485 w, 445 w, 415 m.

Unser Dank gilt dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln, und den Farnefabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chlorsilanen und Chlorphosphanen.

Literatur

¹ 15. Mitt.: *H. H. Falius, K. P. Giesen und U. Wannagat*, Z. anorg. allgem. Chem. (im Druck).

² Zugleich Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen, 115. Mitt.; 114. Mitt. siehe ¹.

³ *U. Wannagat, K. P. Giesen und F. Rabet*, Z. anorg. allgem. Chem. **383**, 195 (1971).

⁴ *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *ph* = Phenyl.

⁵ *T. N. Margulis und D. H. Templeton*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 995 (1961).

⁶ *H. J. Vetter und H. Nöth*, Chem. Ber. **96**, 1308 (1963).