

Neue anorganische Ringsysteme. XV¹⁾2)

Die sechsgliedrigen Ringsysteme $P^{III}Si_2N_3$, $[P^VSi_2N_3]^\oplus$ und $P^VSi_2N_3$

Von H. H. FALIUS, K. P. GIESEN³⁾ und U. WANNAGAT

Inhaltsübersicht. Die in Schema 1 zusammengefaßten Verbindungen I bis X der Ringsysteme der Titelüberschrift wurden erstmalig dargestellt und über Elementaranalysen, IR-, ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren in ihrer Struktur sichergestellt.

Novel Inorganic Ring Systems. XV. The Sixmembered Ring Systems $P^{III}Si_2N_3$, $[P^VSi_2N_3]^\oplus$, and $P^VSi_2N_3$

Abstract. Compounds I–X of the sixmembered ring system PSi_2N_3 with phosphorus in different oxidation and bond numbers, collected in scheme 1, have been prepared for the first time and confirmed in their structure by elemental analysis as well as by infrared and ¹H and ³¹P spectroscopy.

Wir hatten vor kurzem über die Synthese eines neuen sechsgliedrigen Ringsystems $P^{III}Si_2N_3$ berichtet⁴⁾. Es gelang nun, eine permethylierte Verbindung dieses Systems mit dreibindigem Phosphor darzustellen und diese — wie das entsprechende P-Phenyl-Analogon — in die zuvor unbekanntene Ringsysteme $[P^VSi_2N_3]^\oplus$ und $P^VSi_2N_3$ mit vier- und fünfbindigem Phosphor der Koordinationszahl 4 zu überführen (Schema 1).

1. Die Verbindungen des Systems $P^{III}Si_2N_3$

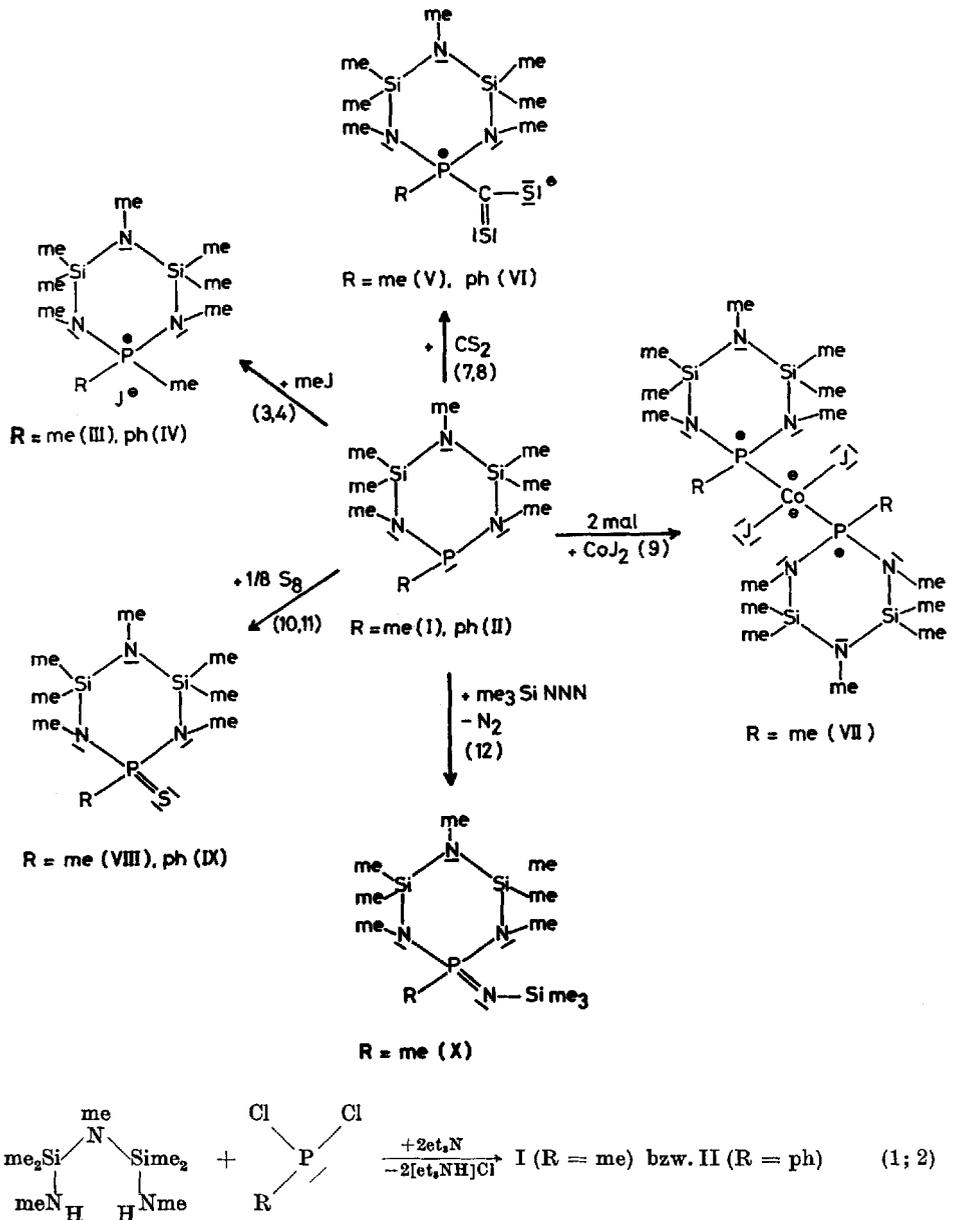
Die Synthese der Ausgangsverbindungen I und II erfolgte aus Bis-(methylamino)pentamethyldisilazan (A) und Methyl-(B) bzw. Phenyldichlorphosphan (C) in Gegenwart von Triäthylamin (D)⁵⁾

¹⁾ 14. Mitt.: U. WANNAGAT u. S. MEIER, Z. anorg. allg. Chem. **392**, 179 (1972).

²⁾ Zugleich Beiträge zur Chemie der Silicium–Stickstoff-Verbindungen CXIV. 113. Mitt. U. WANNAGAT, H. AUTZEN, H. KUCKERTZ u. H. J. WISMAR, Z. anorg. allg. Chem. **394**, 254 (1972).

³⁾ Mit Auszügen aus der Dissertation K. P. GIESEN, Techn. Univ. Braunschweig 1972.

⁴⁾ U. WANNAGAT, K. P. GIESEN u. F. RABET, Z. anorg. allg. Chem. **382**, 195 (1971).

Schema 1: Die Reaktionen des Systems $P^{III}Si_2N_3$ 

Reaktion (1; 2): Man tropft zu 20,5 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 Stdn., filtriert vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid,

destilliert das Lösungsmittel ab und gewinnt schließlich durch Vakuumdestillation über eine Widmerkolonne 13 g (52%) I bzw. 14,5 g (47%) II.

Das 1,2,3,3,4,5,5,6-Oktamethyl-1-phospha(III)-3,5-disila-2,4,6-triazacyclohexan (I) und sein 1-Phenyl-Analogon (II) sind farblose, im Vakuum unzersetzt destillierbare Substanzen mit sehr guter Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln, doch ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff hoch: auf porösem Material entzündet sich I spontan an der Luft.

I schmilzt bei 35° und siedet bei $49^\circ/0,02$ Torr. Die entsprechenden Werte für II liegen bei $-9/-8^\circ$ und $70-72^\circ/0,01$ Torr. I und II siedend wesentlich höher, schmelzen aber niedriger als die analogen Verbindungen des $P^{III}Si_2N_2O$ -Ringsystems (mit O anstelle Nme in Ringposition 4)⁶⁾. 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).

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	$C_8H_{14}N_3PSi_2$	249,4	241 ^{a)}	38,52	38,1	9,70	9,4	16,85	16,7	22,52	23,1
II	$C_{13}H_{16}N_3PSi_2$	311,5	302 ^{a)}	50,15	49,1	8,42	8,7	13,48	13,4	18,03	18,9
III	$C_8H_{17}JN_3PSi_2$	391,4	378 ^{c)}	27,62	27,5	6,95	7,0	10,74	10,6	14,35	14,2
IV	$C_{14}H_{20}JN_3PSi_2$	453,5	418 ^{c)}	37,08	36,9	6,45	6,5	9,27	9,4	12,37	13,1
V	$C_8H_{14}N_3PS_2Si_2$			33,20	32,9	7,43	7,9	12,91	12,9	17,25	17,4
VI	$C_{14}H_{18}N_3PS_2Si_2$			43,38	43,4	6,76	6,8	10,84	10,9	14,75	14,9
VII	$C_{14}H_{18}CoJ_2N_3P_2Si_2$	811,6	805 ^{c)}	23,68	22,1	5,96	5,6	10,35	10,2	13,84	14,4 ^{d)}
VIII	$C_8H_{14}N_3PSSi_2$	281,5	274 ^{b)}	34,13	33,8	8,59	8,1	14,93	14,5	19,95	20,3
IX	$C_{13}H_{18}N_3PSSi_2$	343,6	340 ^{b)}	45,45	44,5	7,63	7,4	12,23	12,0	16,35	16,7
X	$C_{11}H_{14}N_3PSi_2$	336,6	325 ^{a)}	39,24	38,9	9,88	9,7	16,64	16,4	25,03	24,9

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.

2. Umsetzungen des Systems $P^{III}Si_2N_3$ 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-Derivate; die Quaternierung des N-Atoms ist infolge der $(p \rightarrow d)_n$ -NSi-Bindungen blockiert. Ringsysteme $[P^VSi_2N_3]^{\oplus}$ mit vierbindigem Phosphor der Oxydationszahl (+5) waren bisher unbekannt.

Reaktion (3; 4): Zu einer Lösung von 0,01 Mol I (2,5 g) bzw. II (3,1 g) in 50 ml PÄ wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,011 Mol (1,6 g) Methyljodid getropft. Nach

⁵⁾ me = Methyl, et = Äthyl, ph = Phenyl.

⁶⁾ U. WANNAGAT, K. P. GIESEN u. H. H. FALIUS, Mh. Chem. (im Druck).

24- (bzw. bei II 48-)stdg. Stehen bei 20° hatten sich die Phosphoniumderivate III und IV in quantitativer Ausbeute gebildet.

III und IV liegen nach dem Umkristallisieren aus Chloroform/PÄ in feinen Kristallnadeln vor. Sie schmelzen bei 240° (III, unter Zers.) bzw. 162° (IV). In PÄ 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 Chloroform bei Konzentrationen von 10–40 mg/ml (~0,02 bis 0,1 Mol/Liter) 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.

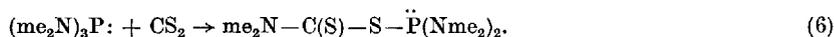
Weitere Beweise für die Struktur liefern Elementaranalysen (Tab.1) sowie ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren (Tab.2).

3. Umsetzungen des Systems P^{III}Si₂N₃ mit Kohlendisulfid

Additionsreaktionen von Phosphanen mit Schwefelkohlenstoff sind seit langem bekannt. Dabei wird Triäthylphosphan in ein betainartiges Phosphoniumderivat der Thioameisensäure⁷⁾:



Tris(dimethylamino)phosphan jedoch unter Einschubung des CS₂ in die PN-Bindung in ein N,N-Dimethyldithiocarbaminato-phosphan übergeführt⁸⁾:



Die Verbindungen I und II des Ringsystems P^{III}Si₂N₃ setzen sich mit Kohlendisulfid ebenfalls leicht und mit hohen Ausbeuten im Verhältnis 1:1 zu den Verbindungen V und VI um (Schema 1, Rkk. 7; 8).

Reaktion (7; 8): Zu einer Lösung von 0,01 Mol I (2,5 g) bzw. II (3,1 g) in 50 ml PÄ tropfen unter Rühren und Eiskühlung 1,5 g (etwa 0,02 Mol) CS₂. Nach 3stdg. Stehen bei 0° filtriert man die roten, feinteiligen Kristallnadeln von V bzw. VI ab und kristallisiert aus Chloroform/PÄ (bei VI unter Zusatz einiger Tropfen CS₂) um. Die Ausbeute an V beträgt 100%, die an VI 80–90%.

Die intensiv roten bis rotvioletten CS₂-Addukte schmelzen etwas unscharf bei 128–131° (V) bzw. 91–95° (VI). Sie sind empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und verfärben sich in offenen Gefäßen zu einem schmutzigen Gelb. In siedenden Lösungsmitteln verlieren sie das CS₂, — VI leichter als V —, wie es Farbveränderungen und NMR-spektroskopische

⁷⁾ T. N. MARGULIS u. D. H. TEMPLETON, J. Amer. chem. Soc. **83**, 995 (1961).

⁸⁾ H. J. VETTER u. H. NÖTH, Chem. Ber. **96**, 1308 (1963).

Tabelle 2 Kernresonanzspektren der Verbindungen I bis X
 1H -NMR-Spektren; für die chemischen Verschiebungen Werte 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	S ₁ ¹ NCH ₃	S _P ¹ NCH ₃	PC ₆ H ₅	Kopplungs- konstanten [Hz]	
							J _{PCH}	J _{PNCH}
I	CHCl ₃	9,86 9,80	8,56(D)	7,60	7,31(D)		8	17
II	c C ₆ H ₁₁	10,07 9,85		7,89	7,13(D)	2,80(M)		17
III	CH ₂ Cl ₂	9,80	7,91(D)	7,60	7,23(D)		13	15
IV	CH ₂ Cl ₂	9,87 9,77	7,67(D)	7,70	7,44(D)	2,39(M)	12	16
V	CH ₂ Cl ₂	9,84 9,71	8,01(D)	7,63	7,45(D)		12	15
VI	CH ₂ Cl ₂ ^{a)}	9,69 9,59		7,45	7,34(D)	2,40(M)		14
VIII	CH ₂ Cl ₂	9,87	8,20(D)	7,68	7,25(D)		13	15
IX	CH ₂ Cl ₂	9,89 9,76		7,56	7,44(D)	2,86(M)		16
X	CHCl ₃	9,77 ^{b)} 9,62 9,56	8,66(D)	7,62	7,25(D)		14	13

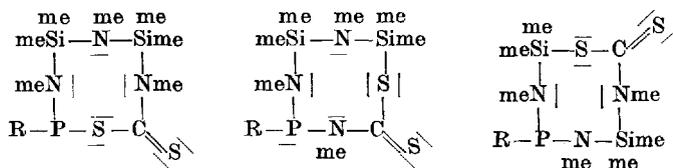
^{a)} 30proz. Lsg. ÷ 20% CS₂. ^{b)} für =N-Si(CH₃)₃.

³¹P-NMR-Spektren; für die chemischen Verschiebungen Werte 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	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{me}} \\ \diagdown \end{array}$	-110,6(M)	V	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{me}} \\ \diagdown \\ \text{CS}_2 \end{array}$	-37,5(M)
II	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{ph}} \\ \diagdown \end{array}$	-107,1(M)	VI	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{ph}} \\ \diagdown \\ \text{CS}_2 \end{array}$	-28,8(M)
III	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{me}} \\ \diagdown \\ \text{me} \end{array}$	-71,7(M)	VIII	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{me}} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	-83,5(M)
IV	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{me}} \\ \diagdown \\ \text{ph} \end{array}$	-62,5(M)	IX	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{ph}} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	-81,0(M)
			X	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}^{\text{me}} \\ \diagdown \\ \text{NSime}_3 \end{array}$	-19,5(M)

Beobachtungen zeigen. Die Löslichkeit in Chloroform ist gut. Dagegen lösen sie sich nur wenig in Benzol und schwer in PÄ. 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 CS₂-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 (bezogen auf den zuvor dreifach koordinierten Phosphor) und der Gleichwertigkeit zweier NCH_3 -Gruppen im ^1H -Spektrum sprechen für die in Schema 1 angegebenen Strukturen eines Phosphoniumdithioformiats und gegen CS_2 -Einschiebungsreaktionen, die zu den folgenden isomeren Achtlingen hätten führen können:



4. Komplexbildungsreaktionen des Systems $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_3$

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 eine relativ leichte Reaktion mit Kobaltjodid in Chloroform zu der Verbindung VII in Schema 1.

Reaktion (9): Beim Eintragen von 0,95 g (0,03 Mol) wasserfreiem Kobaltjodid in eine Lösung von 1,5 g (0,06 Mol) I in 30 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 1,7 g (70%) VII ab, die aus $\text{CHCl}_3/\text{PÄ}$ umkristallisiert werden.

VII bildet leuchtendgrüne Kristalle, die etwas unscharf bei $110-114^\circ$ 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 $\text{P}^{\text{III}}\text{Si}_2\text{N}_3$ in das System $\text{P}^{\text{V}}\text{Si}_2\text{N}_3$

mit fünfbindigem Phosphor 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 (25 g) bzw. II (31 g) in 100ml Benzol gibt man unter Rühren 3,2 g (0,1 Mol) kristallinen Schwefel. Die Lösung erwärmt sich merklich. Man erhitzt noch 2 Stdn. unter Rückfluß, destilliert vom Lösungsmittel ab und erhält durch anschließende Vakuumdestillation 17 g (61%) VIII bzw. 20 g (58%) IX.

VIII schmilzt bei 52° und siedet bei $140^\circ/0,02$ Torr. Die entsprechenden Werte für IX sind 68° und $120^\circ/0,01$ 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 (25 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 17 g (50%) X an.

Das farblose Trimethylsilyliminoderivat X siedet bei $90^\circ/0,01$ Torr. Es löst sich gut in inerten organischen Lösungsmitteln wie PÄ, $CHCl_3$ und Benzol.

6. Diskussion der Kernresonanz- und Infrarotspektren

(Siehe Tab. 2.) Die Protonen der an Stickstoff gebundenen Methylgruppen zeigen bei allen Verbindungen 3 Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:1. Zwei von ihnen treten als Dublett mit einer Aufspaltung von 15 ± 2 Hz auf und können so leicht der $^{31}PCH_3$ -Gruppierung zugeordnet werden. Das Signal der Protonen der Si_2NCH_3 -Gruppierung erfährt dagegen keine Aufspaltung durch den Phosphor mehr. Beide Signalgruppen sind relativ lagekonstant ($\tau = 7,30 \pm 0,15$ (D) bzw. $7,65 \pm 0,2$ ppm).

Für die P-phenylsubstituierten Verbindungen finden sich die Resonanzsignale der Phenylprotonen als Multiplett 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 13 ± 1 Hz bei vierfach koordiniertem Phosphor über einen Bereich von 1,0 ppm.

Bemerkenswert ist das Auftreten von 2 Signalen für die Si-Methylprotonen. Sie erweisen sich als Singuletts und nicht als Dubletts. Ihr Auftreten läßt sich am einfachsten durch die Annahme eines quasilanaren PSi_2N_3 -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 erkennen⁴⁾⁶⁾.

Da üblicherweise Stickstoff in Bindung an Silicium sp^2 -hybridisiert auftritt, werden die $N-CH_3$ -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, 1210 m, 1115 vs, 1080 vs, 980 vs, 940 vs, 880 m, 840 m, 805 s, 735 w, 700 m, 600 sh, 580 m, 420 m.

V 1260 s, 1200 m, 1085 vs, 1060 vs, 935 vs, 865 m, 830 m, 790 m, 695 w, 675 w, 590 s, 540 m, 500 m, 460 m, 400 m.

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

2970 s	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	860 vs	$\rho (\text{Si})\text{CH}_3$
2910 s	$\nu_{\text{s}} (\text{Si}, \text{P})\text{CH}_3$	825 s	} $\nu_{\text{as}} \text{CSiC}$
2820 s	$\nu_{\text{s}} (\text{N})\text{CH}_3$	785 s	
1470 m		695 w	} $\nu_{\text{s}} \text{CSiC}$
1420 m	$\delta_{\text{as}} (\text{Si})\text{CH}_3$	680 m	
1260 vs	$\delta_{\text{s}} (\text{Si})\text{CH}_3$	665 w	} νCP
1195 vs	$\rho (\text{N})\text{CH}_3$	580 w	
1100 sh		566 m	} $\nu_{\text{s}} \text{SiNSi}$
1075 vs	νCN	465 w	
930 sh	} $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$	403 m	} $\delta \text{Skelett}$
915 vs			

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

Braunschweig, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1973.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. H. H. FALIUS, Dr. K. P. GIESEN und Prof. Dr. U. WANNAGAT
Inst. f. Anorg. Chemie d. TU Braunschweig
BRD-33 Braunschweig, Pockelsstr. 4