

turfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-162621“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1068–1074.
 [17] M. Dröbmar-Wolf, *Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, Iron-Organic Compounds, Part A, Vol. 11* (Hrsg.: A. Slawish), Springer, Berlin, **1995**, S. 9–10.
 [18] Der Abstand ist jedoch nahezu identisch mit den von Okuda et al. bei 1,1',2,2',3,3'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen gefundenen Fe-C_P-Abständen, die zwischen 205.0 und 211.3 pm liegen: J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1899–1905.
 [19] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 2700–2704.
 [20] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3330–3337.

Insertion von Nitrilen in die P-C-Bindung von $[(\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ – ein neuer Zugang zu Phosphorheterocyclen**

Michael Schiffer und Manfred Scheer*

Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

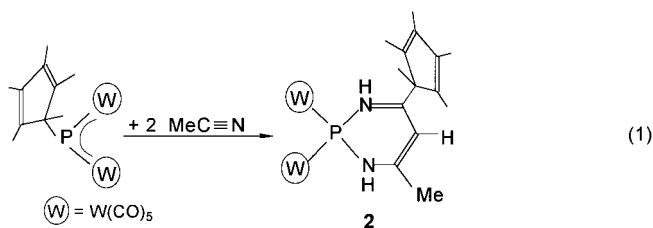
Bei thermischer Aktivierung von $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ **1** ($\text{Cp}^* = \eta^1\text{-C}_5\text{Me}_5$) findet eine Cp^* -Wanderung vom P-Atom zum Übergangsmetallatom statt, wobei das hochreaktive Intermediat $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$ **A** entsteht.^[1] Die Chemie dieses Intermediates eröffnet viel versprechende Zugänge zu einer Vielzahl von neuen Phosphametallaheterocyclen. So führt die Abfangreaktion mit Phosphaalkinen^[1] und Alkinen^[2] über eine formale [2+2]-Cycloaddition zu neuen Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Käfigverbindungen. In Fortführung dieser Untersuchungen versuchten wir, Nitrile zum Abfangen des Intermediates **A** einzusetzen. Überraschenderweise beobachteten wir jedoch Insertionen in die P-C-Bindung der Ausgangsverbindung.

Insertionen von Organonitrilen in Metall-Wasserstoff- und Metall-Kohlenstoff-Bindungen sind bekannte Prozesse.^[3] Weiterhin ist bekannt, dass sich Nitrile in die Mo-Cl-Bindung von MoCl_5 ,^[4] in die Zr-O-Bindung von $[\text{Cp}_2^*\text{Zr}=\text{O}]$,^[5] und in E-N-Bindungen ($\text{E} = \text{B}$,^[6] Al ,^[7] P ,^[8] Pt ^[9]) einlagern. Kürzlich berichteten Neumüller et al. über die CsX-katalysierte Trimerisierung von Acetonitril mit EMe_3 ($\text{E} = \text{Element der 13. Gruppe}$), wobei sich unter CH_4 -Eliminierung die Verbindungen $[\text{Me}_2\text{E}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{CCN}]$ ($\text{E} = \text{Al}$,^[10] Ga ,^[11] In ^[12]) bilden. Dagegen schieben sich Nitrile in eine P-C-Bindung

nur im Falle des gespannten Dreiringes von 2*H*-Azaphosphinen bei höheren Temperaturen ein, wie kürzlich von Streubel et al. gezeigt wurde.^[13]

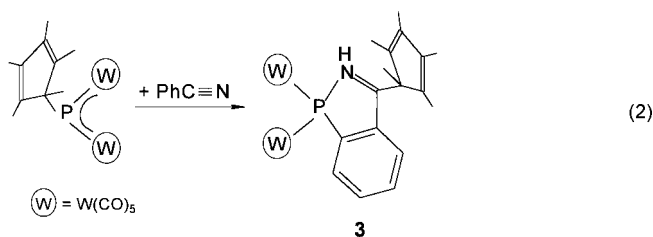
Im Folgenden berichten wir über eine glatt verlaufende Insertion von Nitrilen in die ungespannte P-C-Bindung von $[\text{Cp}^*\text{P}(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$ **1**, bei der bereits bei Raumtemperatur je nach eingesetztem Nitril ein Dihydro-1,3,2-diazaphosphinin oder ein Benzo-1,2-azaphosphol gebildet wird. Die Synthese der letzten Verbindung wird von einer zusätzlichen C-H-Bindungsaktivierung bei Raumtemperatur begleitet und stellt einen neuen und einfachen Syntheseweg zu dieser Verbindungsklasse dar.

Beim Rühren der tiefblauen Lösung von **1** in Toluol mit Acetonitril im Überschuss wird bereits bei Raumtemperatur ein Farbwechsel nach Rot beobachtet [Gl. (1)].^[14] Nach der



Aufarbeitung und Kristallisation aus Dichlormethan wird das 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaphosphinin **2** als rote, kristalline Verbindung in 88 % Ausbeute erhalten. Der Komplex **2** ist entstanden, indem sich in die P-C-Bindung von **1** zwei Moleküle Acetonitril unter C-C-Bindungsknüpfung und anschließender Wanderung zweier β -H-Atome eingelagert haben. Um die Hypothese der 1,3-H-Wanderung von Acetonitril zu den N-Atomen zu überprüfen, wurde die Reaktion (1) mit CD_3CN durchgeführt. Tatsächlich enthält das entstehende Produkt **2a** an den N-Atomen Deuterium, was die 1,3-D-Wanderung belegt.

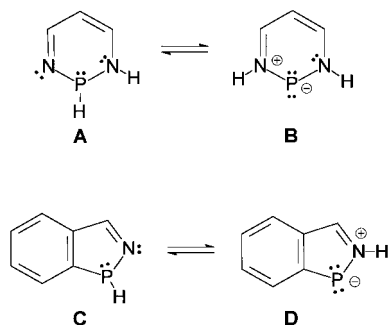
Um die Insertionsreaktion zu verhindern und das [2+2]-Cycloadditionsprodukt aus dem Intermediat $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$ **A** und einem Nitril zu erhalten, wurden weiterhin ausschließlich Organonitrile ohne β -Wasserstoffatome eingesetzt. Bei der Verwendung von $t\text{BuC}\equiv\text{N}$ als Abfangreagens trat selbst nach 48-stündigem Erhitzen unter Rückfluss in Toluol keine Reaktion ein. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch konnte weder ein Insertions- noch ein Additionsprodukt nachgewiesen werden. Jedoch entsteht mit Benzonitril als Reaktionspartner von **1** bereits bei Raumtemperatur^[14] das 3,4-Benzo-1*H*-1,2-azaphosphol **3** in 43 % Ausbeute [Gl. (2)]. Die Bildung von **3** deutet darauf hin, dass nach dem Einschub des Nitrils in die P-C-Bindung die C-H-Bindung aktiviert wird.



[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. M. Schiffer
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
 76128 Karlsruhe (Deutschland)
 Fax: (+49) 721-608-7021
 E-mail: mascheer@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. Schiffer dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Bislang ist die Synthese von 1,3,2-Diazaphosphininen^[15] und Benzo-1,2-azaphospholen^[16] auf den Einsatz von Dimethyltitanocen- und Diphenylzirconocen-Komplexen beschränkt. Somit bildet der beschriebene Zugang eine Alternative zur Herstellung derartiger Verbindungen. Weiterhin sollte erwähnt werden, dass Benzo-2*H*-1,2-azaphosphole^[16] am P-Atom des Heterocyclus alkyliert werden und 1,3,2-Diazaphosphinine bei Raumtemperatur mit protischen Reagentien zu 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaphosphininen^[15] reagieren. Bei den Komplexen **2** und **3** handelt es sich um die durch [W(CO)₅]-Einheiten an den P-Atomen stabilisierten zwitterionischen Tautomere **B** und **D** des 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaphosphinins **A** bzw. des Benzo-2*H*-1,2-azaphosphols **C**.



Die Verbindungen **2** und **3** sind rote, kristalline Feststoffe, die leicht in Hexan, Toluol und CH₂Cl₂ löslich und kurzzeitig an der Luft stabil sind. Die IR-Spektren beider Verbindungen weisen C-O-Valenzschwingungen für terminale CO-Liganden auf. In den Massenspektren treten jeweils der Molekülionenpeak sowie Fragmentationenpeaks schrittweiser CO-Abspaltung auf.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein Pseudotriplett (Dublett von Dubletts) bei $\delta = 176.2$ mit einem ¹⁸³W-Satellitenpaar, welches infolge der Kopplung des Phosphoratoms mit den beiden an den Stickstoffatomen gebundenen, nahezu identischen H-Atomen ebenfalls zu einem Pseudotriplett aufgespalten ist (²*J*(P,H) = 22 Hz). Die Kopplungskonstante ¹*J*(W,P) von 202 Hz ähnelt denen anderer an Phosphoratom terminal gebundener [W(CO)₅]-Gruppen.^[17] Für **2** wird das Vorliegen eines Methinprotons am C(13)-Atom sowohl durch das ¹H-NMR-Spektrum als auch durch ein ¹³C{DEPT}-NMR-Spektrum bestätigt. Weiterhin treten im ³¹P-NMR-Spektrum von [Cp*CC(D)C(CD₃)N(D)P[W(CO)₅]₂N(D)] **2a** nur ein Singulett bei $\delta = 175.2$ mit ¹*J*(W,P) = 201 Hz und im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale der Cp*-Protonen auf. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Singulett bei $\delta = 90.6$ mit einer ¹*J*(W,P)-Kopplung von 162 Hz. Die Kopplung zwischen dem P-Atom und dem NH-Proton konnte auch im ¹H-NMR-Spektrum nicht aufgelöst werden.

Die Kristallstrukturanalyse von **2**^[18] (Abbildung 1) zeigt den Sechsring eines 1,2-Dihydro-1,3,2-diazaphosphinins, wobei das tetraedrisch koordinierte Phosphoratom nicht in der durch die Atome N(1), C(11), C(13), C(14) und N(2) aufgespannten Ringebene liegt (Winkel zwischen der Ringebene und der N(1)-P-N(2)-Ebene 29.6(2)°). Weiterhin ist das Phosphoratom an zwei [W(CO)₅]-Einheiten gebunden. Im Vergleich mit den W-P-Bindungen im Ausgangsphosphini-

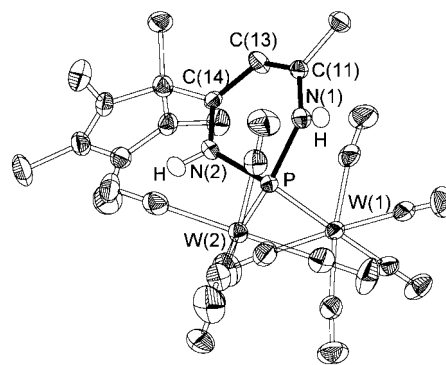


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall; Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit (H-Atome (außer den NH-Protonen) wurden aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen); ausgewählte Bindungslängen- [Å] und Winkel [°]: W(1)-P 2.5409(12), W(2)-P 2.5311(14), P-N(1) 1.763(4), P-N(2) 1.765(4), N(1)-C(11) 1.331(6), N(2)-C(14) 1.342(6), C(11)-C(12) 1.495(6), C(11)-C(13) 1.396(7), C(13)-C(14) 1.392(6); N(1)-P-N(2) 92.48(18), N(1)-P-W(2) 107.37(14), N(2)-P-W(2) 111.07(14), N(1)-P-W(1) 107.26(13), N(2)-P-W(1) 111.06(14), W(2)-P-W(1) 123.04(5), C(11)-N(1)-P 126.1(3), C(14)-N(2)-P 125.2(3), N(1)-C(11)-C(13) 121.4(4), N(1)-C(11)-C(12) 118.5(4), C(14)-C(13)-C(11) 121.1(4), N(2)-C(14)-C(13) 121.4(4).

denkomplex **1** (2.445(2), 2.428(2) Å), die Mehrfachbindungscharakter aufweisen, sind die W-P-Bindungen in **2** mit 2.5409(12) und 2.5311(14) Å signifikant länger. Die nur wenig verlängerten P-N-Einfachbindungen in **2** (1.763(4), 1.765(4) Å) sind nahezu identisch und stimmen gut mit dem Abstand der apikalen P-N-Einfachbindung in 5,6-Benzo-1,3-dimethyl-2-dimethylamino-8,8,9,9-tetrakis(trifluormethyl)-1,3-diaza-7,10-dioxa-2-λ⁵-phosphaspiro[4,5]decan-4-on (1.767(2) Å) überein.^[19] Alle anderen N-C- und C-C-Bindungslängen des Sechsrings von **2** entsprechen denen in cyclisch konjugierten Ringsystemen.^[20]

Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (Abbildung 2) zeigt ein planares Benzo-1*H*-1,2-azaphosphol, in dem das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch von zwei [W(CO)₅]-Einheiten koordiniert ist.^[18] Die W-P-Bindungslängen (2.5494(17), 2.5396(18) Å) ähneln denen im Komplex **2**. Der P-N-Abstand (1.775(5) Å) entspricht einer P-N-Einfachbindung, der N-C(11)-Abstand (1.311(7) Å) einer N-C-Doppelbindung. Die anderen C-C-Abstände stimmen gut mit denen in cyclisch konjugierten Benzo-1,2-azaphospholen überein.

Um einen Einblick in den Reaktionsverlauf der Insertion zu erhalten, wurde die Reaktion (1) mit den Ausgangsverbindungen im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur durchgeführt. Selbst nach 48 Stunden war kein Farbwechsel und im ³¹P-NMR-Spektrum kein zusätzliches Signal zu beobachten. Die Titration der Lösung mit zusätzlichem CH₃CN bis zu einem 1:CH₃CN-Verhältnis von 1:1.4 hatte sowohl einen schwachen Farbwechsel der Lösung als auch ein zusätzliches Signal bei $\delta = 119.3$ im ³¹P-NMR-Spektrum zur Folge. Leider konnte aus dieser Lösung keine Verbindung isoliert werden. Das ³¹P-NMR-Signal verschwand, als bei einem 1:CH₃CN-Verhältnis von 1:5 die Farbe der Lösung nach Rot umschlug. Zur Erklärung des ³¹P-NMR-Signals vermuten wir die Bildung des Adduktes [Cp*P[W(CO)₅]₂(NCMe)], da bekannt ist, dass sich Phosphinidenkomplexe [RP{W(CO)₅}]₂ wie Lewis-Säuren verhalten. Aufgrund des Elektronenmangels können sich Lewis-Basen an das zentrale P-Atom unter

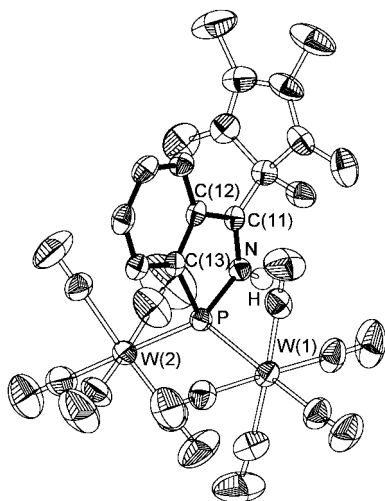


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall; Schwingungsellipsoide mit 30 % Wahrscheinlichkeit (H-Atome (außer den NH-Protonen) wurden aus Gründen der besseren Übersicht weggelassen); ausgewählte Bindungslängen- [Å] und Winkel [°]: W(1)-P 2.5494(17), W(2)-P 2.5396(18), P-N 1.775(5), P-C(13) 1.802(6), N-C(11) 1.311(7), C(11)-C(12) 1.467(7), C(12)-C(13) 1.398(8), C(13)-C(14) 1.400(8), C(14)-C(15) 1.375(9), C(15)-C(16) 1.379(10), C(16)-C(17) 1.373(8), C(12)-C(17) 1.415(8); N-P-C(13) 86.4(2), N-P-W(2) 107.68(17), C(13)-P-W(2) 108.63(19), N-P-W(1) 108.39(16), C(13)-P-W(1) 107.05(19), W(2)-P-W(1) 130.02(6), C(11)-N-P 118.3(4), N-C(11)-C(12) 110.7(5), C(13)-C(12)-C(11) 111.7(5), C(12)-C(13)-P 112.9(4), C(14)-C(13)-C(11) 121.1(4), N(2)-C(14)-C(13) 121.4(4).

Bildung von Komplexen mit tetraedrisch koordiniertem Phosphoratom addieren.^[21] Für die Reaktionen (1) und (2) erscheint die anfängliche Adduktbildung plausibel, an die sich eine Insertion in die P-C- σ -Bindung anschließt. Während bei der Reaktion (2) dann eine C-H-Bindung unter Bildung des Benzo-1*H*-1,2-azaphosphol-Derivates aktiviert wird, wird bei der Reaktion (1) vermutlich ein zweites Molekül Acetonitril angelagert, woraufhin eine Cyclisierung unter Wanderung zweier Protonen der Methylgruppe der Cp*-substituierten MeCN-Einheit eintritt.

Die hier beschriebene Insertion von Nitrilen in eine P-C-Bindung des Phosphinidenkomplexes **1** ist eine neuartige Folgereaktion dieser Verbindung. Neben der Bildung des Intermediates $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5] \mathbf{A}$ mit einer W-P-Dreifachbindung^[1, 2] und einer Cp*-Eliminierung^[22] wird nunmehr auch eine Insertion in die ungespannte P-C- σ -Bindung von **1** unter sehr milden Bedingungen beobachtet. Mit Benzonitril als Reaktionskomponente findet zusätzlich eine Aktivierung einer C-H-Bindung statt. Diese Reaktionen eröffnen einen einfachen präparativen Zugang zu neuen Phosphorheterocyclen.

Experimentelles

2: MeC \equiv N (0.780 g, 0.019 mol) wird zu einer Lösung von **1**^[23] (0.630 g, 0.77 mmol) in 40 mL Toluol gegeben und das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt (oder 1 h unter Rückfluss erhitzt). Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand in 5 mL Dichlormethan aufgenommen. Bei -25°C erhält man rote Kristalle von **2** (0.609 g, 0.68 mmol, 88 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.256 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 298 K, 85-proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 176.2$ (t, $^1J(\text{P,H}) = 22$, $^1J(\text{W,P}) = 202$ Hz); ^1H -NMR (250.113 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 298 K, TMS): $\delta = 4.88$ (br., 1 H; NH), 4.26 (br., 1 H; NH), 1.58 (s, 6 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$), 1.51 (s, 6 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$), 0.98 (s, 3 H; CH_3), 0.84 (s, 3 H; CH_3), 0.31 (s, 1 H; CH); IR (KBr): 2075 (s), 2050 (s),

1990 (sh), 1920 (br) ($4 \times \nu(\text{CO})$), 1544 cm^{-1} (w) ($\delta(\text{NH})$); EI-MS: m/z (%): 896 (27) $[\text{M}^+]$, 868 (17) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 812 (28) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$, 728 (26) $[\text{M}^+ - 6\text{CO}]$, 672 (29) $[\text{M}^+ - 8\text{CO}]$, 616 (100) $[\text{M}^+ - 10\text{CO}]$, 571 (25) $[\text{M}^+ - (\text{CO})_{10}(\text{CH}_3)_3]$; C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$ (896.11): C 32.17, H 2.36, N 3.13; gef.: C 31.86, H 3.01, N 2.81.

2a: Die entsprechende Reaktion von **1** (0.104 g, 0.13 mmol) mit $\text{CD}_3\text{C}\equiv\text{N}$ (1.0 mmol) in 40 mL Toluol bei Raumtemperatur führt nach 2 h zu einer roten Lösung von **2a**. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Dichlormethan erhält man bei -25°C **2a** als rote, kristalline Verbindung (0.1 g, 0.11 mmol, 85 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.256 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 298 K, 85-proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 175.2$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 201$ Hz); ^1H -NMR (250.113 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 298 K, TMS): $\delta = 1.58$ (s, 6 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$), 1.51 (s, 6 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$), 0.98 (s, 3 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$).

3: PhC \equiv N (0.028 g, 0.27 mmol) wird zu einer Lösung von **1** (0.20 g, 0.25 mmol) in 40 mL Toluol gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt (oder 1 h unter Rückfluss erhitzt). Das Lösungsmittel der orangefarbenen Lösung wird im Vakuum vollständig entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert. Bei -25°C werden rote Kristalle von **3** erhalten (0.099 g, 0.108 mmol, 43 %). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 90.6$ (s, $^1J(\text{W,P}) = 162$ Hz); ^1H -NMR (101.256 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol, 298 K, 85-proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 7.92$ –6.65 (arom. H), 3.55 (s, 1 H; NH), 1.50 (s, 6 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$), 1.48 (s, 6 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$), 1.15 (s, 3 H; $\text{CH}_3(\text{Cp}^*)$); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1985$ (w), 1980 (w), 1965 (sh), 1910 cm^{-1} (br) ($4 \times \nu(\text{CO})$); MS (EI): m/z (%): 917 (6) $[\text{M}^+]$, 889 (10) $[\text{M}^+ - \text{CO}]$, 861 (10) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$; C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{NO}_{10}\text{PW}_2$ (917.13): C 35.36, H 2.20, N 1.53; gef.: C 35.39, H 2.29, N 1.58.

Eingegangen am 23. April 2001 [Z16975]

- [1] M. Scheer, E. Leiner, P. Kramkowski, M. Schiffer, G. Baum, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1917–1923.
- [2] M. Scheer, M. Schiffer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1855–1861.
- [3] Übersicht: R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 299–338.
- [4] N. A. Ovchinnikova, E. B. Gulyaeva, V. Yu. Kokunov, *Russ. J. Coord. Chem.* **1997**, *23*, 751.
- [5] M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. J. Bergman, *Organometallics* **1992**, *11*, 761–777.
- [6] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Buerger, T. Hagen, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 1–11.
- [7] F. Moise, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Coord. Chem.* **1991**, *24*, 93–99.
- [8] a) O. J. Scherer, A. Nahrstedt, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, C1–C4; b) R. Streubel, H. Wilkens, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3997–4000.
- [9] R. L. Cowan, W. C. Troglor, *Organometallics* **1987**, *6*, 2451–2453.
- [10] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 739–745.
- [11] M. R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Organometallics* **1998**, *17*, 4226–4231.
- [12] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1246–1248.
- [13] a) R. Streubel, H. Wilkens, A. Ostrowski, C. Neumann, F. Ruthe, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1549–1550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1492–1494; b) H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Commun.* **1998**, 1529–1530; c) H. Wilkens, F. Ruthe, P. G. Jones, R. Streubel, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1542–1553.
- [14] Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn **1** mit dem entsprechenden Nitril in Toluol unter Rückfluss erhitzt wird.
- [15] N. Avarvari, P. Le Floch, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11978–11979.
- [16] Diese Klasse von Verbindungen wird auch als 1,2-Azaphosphindole bezeichnet: V. Cadierno, B. Donnadieu, A. Igau, J.-P. Majoral, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 417–421.
- [17] Vgl. hiermit z. B. die $^1J(\text{W,P})$ -Kopplung von 236–238 Hz in den in Lit. [13a] beschriebenen 2*H*-1,2-Azaphosphol-Wolframkomplexen.
- [18] Kristallstrukturdaten von **2** und **3**: IPDS-Gerät der Firma Stoe, MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Lösung mit Direkten Methoden, Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome wurden

anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert; Lösung und Verfeinerung der Strukturen gegen F^2 mit den Programmen SHELXS-86^[24a] bzw. SHELXL-97^[24b] **2**: $C_{24}H_{21}N_2O_{10}PW_2$, $M_r = 896.10$, Kristallgröße $0.15 \times 0.15 \times 0.04 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 10.753(2)$, $b = 11.986(2)$, $c = 22.052(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.65(3)^\circ$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 2832.8(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 2.101 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 8.227 \text{ mm}^{-1}$, 5448 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0572$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 4449 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$; 358 Parameter, $R_1 = 0.0316$, $wR_2 = 0.0798$. **3**: $C_{15}H_{20}NO_{10}PW_2$, $M_r = 917.11$, Kristallgröße $0.20 \times 0.12 \times 0.10 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 15.643(3)$, $b = 15.738(3)$, $c = 13.126(3) \text{ \AA}$, $\beta = 110.86(3)^\circ$, $T = 253(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 3019.5(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 2.017 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 7.720 \text{ mm}^{-1}$, 5799 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0579$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 4751 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$; 375 Parameter, $R_1 = 0.0356$, $wR_2 = 0.0914$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-161080 (**2**) und -161081 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei

folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [19] I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1993**, 78, 271–287; R. Sonnenburg, I. Neda, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 627–634.
- [20] Vgl. hiermit z.B. die N-C-Bindungslänge von 1.363 \AA (Mittelwert) im Cyclotriphosphazen $C_{13}H_8Cl_4N_5P_3 \cdot CHCl_3$: R. C. Haddon, S. V. Chichester-Hicks, S. L. Mayo, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1911–1915.
- [21] Siehe hierzu: G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406–413; für ein postuliertes Intermediat eines Adduktes aus einem Phosphinidenkomplex und einem Nitril siehe: R. Streubel, U. Schiemann, P. G. Jones, N. H. Tran, F. Mathey, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3845–3847; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3686–3688.
- [22] M. Schiffer, E. Leiner, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1661–1663.
- [23] P. Jutzi, R. Kroos, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 317–322.
- [24] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**;
b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.