

Ein neues Verfahren zur Darstellung von *N*-Cyaniminophosphoranen¹⁾

Ingo Ruppert und Rolf Appel*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 12. Mai 1977

Die *N*-Cyaniminotriorganylphosphorane $RR_2P=N-CN$ (**2a–d**, R, R' = CH₃, Ph) können in guter Ausbeute durch Einwirkung von Chlorcyan auf die silylierten Iminophosphorane **1a–d** unter Chlorsilan-Abspaltung erhalten werden. Ebenfalls durch Cyanolyse der entsprechenden Bis(silylimide) **3a–c** gelingt die Synthese neuartiger Alkylendis(*N*-cyaniminophosphorane) des Typs $Ph_2P(=N-CN)-[CH_2]_n-PPh_2(=N-CN)$ (**4a–c**, n = 2–4). Als Zwischenprodukt dieser Umsetzung wurde im Falle von **3a** das unsymmetrisch substituierte Bis(iminophosphoran) **5** isoliert.

A New Method for the Preparation of *N*-Cyaniminophosphoran¹⁾

The *N*-Cyaniminotriorganylphosphoranes $RR_2P=N-CN$ (**2a–d**, R, R' = CH₃, Ph) are obtained in high yields by the reaction of cyanogen chloride with the silylated iminophosphoranes **1a–d** accompanied by elimination of chlorosilane. New alkylenebis(*N*-cyaniminophosphoranes) of the type $Ph_2P(=N-CN)-[CH_2]_n-PPh_2(=N-CN)$ (**4a–c**, n = 2–4) are obtained by cyanolysis of the corresponding bis(silylimides) **3a–c**. The intermediate asymmetrical bis(iminophosphorane) **5** was isolated in the case of **3a**.

Über die Darstellung monofunktioneller *N*-Cyaniminophosphorane vom Strukturtyp **2** haben zuerst *Marsh* et al.²⁾ sowie *Mitsch*³⁾ berichtet. Die Autoren erhielten sie durch Einwirkung von Cyanazid²⁾ bzw. Difluordiazirin³⁾ auf Phosphine. Beide Reagentien sind jedoch nur unter Vorsichtsmaßnahmen zu handhaben. Außerdem fallen bei der Umsetzung mit Difluordiazirin die entsprechenden Difluortriorganylphosphorane als z.T. nur schwer abtrennbare Beiprodukte an. Einen hinsichtlich der Ausgangsverbindungen vorteilhafteren und mit hoher Ausbeute verlaufenden Zugang fanden wir jetzt in der Reaktion *N*-silylierter Triorganyliminophosphorane mit Chlorcyan unter Chlorsilanabspaltung.

Wird auf eine Methylenchlorid-Lösung der Phosphorimide **1a–d** ein gegenüber Gl. (1) geringer Überschuß an Chlorcyan geleitet, so beobachtet man im Phosphorspektrum die quantitative Bildung der Cyaniminophosphorane **2a–d**.

¹⁾ 81. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen: 80. Mitteil.: R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **89**, 268 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 263 (1977).

²⁾ F. O. Marsh und M. E. Hermes, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4506 (1964).

³⁾ R. A. Mitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6297 (1967).

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten der dargestellten *N*-Cyaniminophosphorane^{a)}

	¹ H-NMR	³¹ P-NMR	¹³ C-NMR ^{b)}	C ¹	C ²	Phenyl	C ³	C ⁴
2a	1.87 (d, ² J(PCH) = 15.5 Hz, CH ₃)	36.0 (s)	14.9 (d, J(PC) = 68 Hz, CH ₃) 119.1 (s, NCN)					
2b	2.07 (d, ² J(PCH) = 15.4 Hz, CH ₃) 7.89 – 8.73 (m, Ph)	31.1 (s)	14.9 (d, J(PC) = 69 Hz, CH ₃) 119.1 (s, NCN)	128.4 (d, J(PC ¹) = 98 Hz)	130.1 (d, ² J(PC ²) = 8 Hz)		129.4 (d, ³ J(PC ³) = 11 Hz)	133.3 (d, ⁴ J(PC ⁴) = 3 Hz)
2c	2.32 (d, ² J(PCH) = 15.4 Hz, CH ₃) 7.77 – 8.62 (m, Ph)	25.5 (s)	13.9 (d, J(PC) = 72 Hz, CH ₃) 18.8 (s, NCN)	127.7 (d, J(PC ¹) = 101 Hz)	131.0 (d, ² J(PC ²) = 11 Hz)		129.4 (d, ³ J(PC ³) = 13 Hz)	133.4 (d, ⁴ J(PC ⁴) = 3 Hz)
2d		23.1 (s)	118.7 (s, NCN)	126.7 (d, J(PC ¹) = 104 Hz)	132.4 (d, ² J(PC ²) = 11 Hz)		129.3 (d, ³ J(PC ³) = 13 Hz)	133.5 (d, ⁴ J(PC ⁴) = 4 Hz)
5	0.00 (s, CH ₃) 2.73 und 3.01 (m, CH ₂)	1.5 (d, ³ J(PCCP) = 50 Hz, PNSi) 28.3 (d, ³ J(PCCP) s.o. PNCN)						

Tab. 1 (Fortsetzung)

	¹ H-NMR	³¹ P-NMR	¹³ C-NMR	C ¹	C ²	Phenyl	C ³	C ⁴
4a	3.00 (m, PCH ₂) 7.71–8.49 (m, Ph)	27.2 (s)	20.9 (m, J(PC) + 3 J(PCCP) = 62 Hz, PCH ₂) ^{b)} 118.3 (s, NCN)	125.3 (m, J(PC ¹) + 4 J(PCCP ¹) = 101 Hz) ^{b)}	131.3 (m, ² J(PC ²) + 5 J(PCCPC ¹ C ²) = 9 Hz)		129.8 (m, J(PC ³) + 6 J(PCCPC ¹ C ² C ³) = 13 Hz) ^{b)}	133.9 (s) ^{c)}
4b	1.70–2.48 (m, CH ₂) 2.66–3.26 (m, PCH ₂) 7.82–8.55 (m, Ph)	27.4 (s)	14.9 (t, ² J(PCC) = 3 Hz, CH ₂) 27.2 (dd, J(PC) = 71 Hz, ³ J(PCCC) = 12 Hz, PCH ₂) 118.7 (s, NCN)	126.2 (d, J(PC ¹) = 97 Hz)	131.2 (d, ² J(PC ²) = 10 Hz)		129.5 (d, ³ J(PC ³) = 12 Hz)	133.4 (s) ^{c)}
4c	1.63–2.23 (m, CH ₂) 2.34–3.03 (m, PCH ₂) 7.98–8.62 (m, Ph)	27.0 (s)	22.4 (dd, ² J(PCC) = 4 Hz, ³ J(PCCC) = 16 Hz, CH ₂) ^{d)} 27.0 (d, J(PC) = 68 Hz, PCH ₂) 118.8 (s, NCN)	126.6 (d, J(PC ¹) = 99 Hz)	131.3 (d, ² J(PC ²) = 10 Hz)		129.5 (d, ³ J(PC ³) = 13 Hz)	133.4 (d, ⁴ J(PC ⁴) = 3 Hz)

a) In gesättigter CDCl₃-Lösung; bezogen auf den jeweiligen Standard gelten für Tieffeld-Verschiebungen (Entschirmung) in ppm allgemein positive Vorzeichen.

b) Teil eines AXX'-Spektrums.

c) Die Dubletisierung des *para*-ständigen Kohlenstoffs konnte hier nicht beobachtet werden.

d) Zuordnung der Kopplungskonstanten durch Vergleich mit **4b**.

Die ^1H -NMR-Spektren ergeben keine Besonderheiten. Die protonenentkoppelten Phosphorspektren von **2a–d** und **4a–c** zeigen im Bereich tetrakoordinierter Phosphoratome das erwartete Singulett, das mit wachsender Anzahl der Phenylsubstituenten die übliche Hochfeldverschiebung erfährt (Tab. 1). Die Länge der Alkylenbrücke in den Bis(cyanimiden) **4** hat keinen Einfluß auf die Lage des ^{31}P -NMR-Signals.

Die im unsymmetrischen Zwischenprodukt **5** beobachtete, bereits erwähnte P–P-Fernkopplung spiegelt sich ebenfalls im $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -PFT-Spektrum von **4a** wider und führt hier sowohl für die Ethylen-Verbrückung als auch die direkt (C^1), *ortho* (C^2)- und *meta* (C^3)-ständigen Kohlenstoffatome der Phenylreste zu AXX'-Kopplungsmustern mit chemisch, jedoch nicht magnetisch äquivalenten $^{13}\text{C}(\text{A})$ - und Phosphor(X,X')-Kernen⁷⁾. Diese spezielle Wechselwirkung läßt sich in dem durch drei bzw. vier Methylengruppen verknüpften **4b** und **c** nicht mehr nachweisen. Folglich werden hier für die ^{13}C -Atome der phosphorgebundenen Phenylringe die üblichen Dublett-Signale registriert, deren Aufspaltung mit der in den Monofunktionellen **2b–d** gefundenen jeweils in erster Näherung übereinstimmt. Die Größe der Kopplungskonstanten erlaubt schließlich nach

$$J(\text{PC}^1) > {}^3J(\text{PC}^3) > {}^2J(\text{PC}^2) > {}^4J(\text{PC}^4)^{8)}$$

die in Tab. 1 getroffene Zuordnung der ^{13}C -Signale der Phenylgruppen. Aus der Tab. läßt sich ferner entnehmen, daß im Gegensatz zu den ebenfalls vermessenen, eingesetzten (Silylimino)phosphoranen (s. z. B. ^{13}C -NMR von **3c** im exp. Teil) hier das Signal von C-1 auf der Hochfeldflanke der Phenylabsorption zu finden ist.

Abschließend sei erwähnt, daß der Cyan-Substituent die Phosphazenen-Bindung merklich stabilisiert. So konnte **2b** bei Raumtemperatur mit wäßriger Acetonitril-Lösung nicht hydrolysiert werden. Ferner ließ sich weder mit Methanol noch mit typischen Ylidreagenzien wie Nitrobenzaldehyd eine Umsetzung beobachten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führten die Laboratorien I. Beetz, Kronach/Obfr., und F. Pascher, Bonn, durch. — IR: Perkin-Elmer, Typ 325, Preßlinge in KBr. — ^1H -NMR: Varian, Typ A 56/60, 60 MHz, TMS intern. — ^{31}P -NMR: Jeol, Typ C 60/HL, 24 MHz, Protonen-Synchron-Sweep-Entkopplung, 85proz. Phosphorsäure extern. — ^{13}C -NMR: Bruker WP 60, 15,08 MHz, Protonenbreitbandentkopplung, TMS intern. — MS: LKB-Produkte, Typ 9000 S, Direkteinlaß, geheizt, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemp. 270°C. Die unterschiedlichen Proben-temp. werden gesondert angegeben. Wenn nicht anders vermerkt, werden jeweils sämtliche Fragment-Ionen $\geq 20\%$ relativer Intensität, bezogen auf den Basispeak (100%), erfaßt; Isotopensignale sind jedoch nicht berücksichtigt.

Ausgangsmaterialien: Chlorcyan⁹⁾ und die silylierten Triorganyliminophosphorane Trimethyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1a**)¹⁰⁾, Dimethylphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran

⁷⁾ D. A. Redfield, L. W. Cary und J. H. Nelson, Inorg. Chem. **14**, 50 (1975).

⁸⁾ R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. **108**, 589 (1975).

⁹⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen, anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 588, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

¹⁰⁾ H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967).

(**1b**)¹¹⁾, Methyl-diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1c**)⁸⁾ sowie Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1d**)⁵⁾ sind nach Literaturvorschriften zugänglich. Die entsprechenden Bis(iminophosphorane) 1,2-Bis[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]ethan (**3a**)⁴⁾ und 1,3-Bis[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]propan (**3b**)⁴⁾ wurden ebenfalls in praktisch quantitativer Ausbeute nach dem Azid-Verfahren aus ditertiärem Bisphosphin und überschüssigen Silylazid gewonnen. Analog wurde das noch nicht beschriebene **3c** hergestellt:

1,4-Bis[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]butan (3c): Eine Mischung aus 42.7 g (100 mmol) Bis(diphenylphosphino)butan¹²⁾ und 28.8 g (250 mmol) Trimethylsilylazid¹³⁾ werden unter Magnetrührung und intensiver Rückflußkühlung während ca. 10 h auf 140°C Badtemp. erhitzt. Hierbei tritt bei fortschreitender Umsetzung Homogenisierung ein. Man läßt die viskose Flüssigkeit auf 100°C abkühlen und zieht unter Rühren i. Ölpumpenvak. das überschüssige Silylazid in eine Kühlfalle (Methanol/Trockeneis-Beschickung). Der ölige Rückstand erstarrt beim langsamen Abkühlen auf Raumtemp. zu einer leicht gelbbraunlichen NMR-spektroskopisch reinen Kristallmasse (Ausb. 59 g, 98%), die für die Cyanolysereaktion direkt einzusetzen ist. Umkristallisation aus wenig siedendem absol. Acetonitril ergibt klobige Kristalle vom Schmp. 95°C (Kristallisationsverzögerung).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.00 (s, SiCH₃), 1.17–2.43 (m, CH₂), 7.23–7.86 (Ph). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂): δ = –1.5 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 4.0 (d, ³J(PNSiC) = 4 Hz, SiCH₃), 23.6 (dd, ²J(PCC) = 16 Hz, ³J(PCCC) = 4 Hz, CH₂), 31.2 (d, J(PC) = 71 Hz, PCH₂), 128.2 (d, ³J(PC³) = 11 Hz, Phenyl-C³), 130.4 (s, C⁴), 130.7 (d, ²J(PC²) = 9 Hz, C²), 135.8 (d, J(PC¹) = 97 Hz, C¹). – IR (KBr, Auswahl der intensivsten Banden): 2493, 1436 (Sch), 1433, 1316 (b) (PN), 1310 (Sch) (PN), 1300 (PN), 1287 (Sch) (PN), 1248, 1234 (SiCH₃), 1173, 1107, 1103 (Sch), 868 (SiCH₃), 828 (b) (SiCH₃), 764, 750 (Sch), 743 (SiCH₃), 722, 711, 695, 693, 530, 500 cm⁻¹. – MS (Probestemp. 140°C, sämtliche Fragment-Ionen ≥ 3% relativer Intensität): m/e = 600 (1%, M⁺), 585 (39%, M⁺ – CH₃), 570 (2%, M⁺ – 2CH₃), 436 (4%), 328 (100%, (CH₂)₄PPh₂NSi(CH₃)₃), 312 (7%), 285 (9%, (CH₃)₂PPh₂NSi(CH₃)₂), 273 (10%), 272 (6%, Ph₂PNSi(CH₃)₃), 258 (3%), 242 (3%), 197 (10%), 180 (3%), 135 (19%), 73 (7%, Si(CH₃)₃).

C₃₄H₄₆N₂P₂Si₂ (600.9) Ber. C 67.96 H 7.72 N 4.66 P 10.31 Si 9.35
Gef. C 67.81 H 7.68 N 4.75 P 10.49 Si 9.50
Molmasse 591 (kryoskop. in Benzol, s. auch MS)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-Cyaniminophosphorane 2a–d und 4a–c: Auf eine Lösung von 100 mmol silyliertem Iminophosphoran **1a–d** bzw. 50 mmol Bis(iminophosphoran) **3a–c** in 100 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden bei Raumtemp. unter Magnetrührung 6.8 g (110 mmol) in einer Kühlfalle vorkondensiertes Chlorcyan (Schmp. 6°C, Sdp. 12°C) geleitet. Hierzu wird kurzzeitig Vak. angelegt und der Kondensationsvorgang (ca. 1 h) mit einem Quecksilberüberdruckmanometer im Seitenschluß überwacht. Sollte sich die Reaktionslösung erwärmen, z. B. bei Umsetzung der reaktiven Silylimide **1a** und **b**, wird mit einem Wasserbad gekühlt. Man läßt über Nacht nachrühren und zieht anschließend das Lösungsmittel sowie entstandenes Trimethylchlorsilan i. Ölpumpenvak. unter gelindem Erwärmen in eine Kühlfalle (Methanol/Trockeneis). Der feste bzw. klebrig-schmierige Rückstand wird mit wenig Ether kurzzeitig digeriert, die anfallende, praktisch farblose Festsubstanz über eine Umkehrfritte abfiltriert, mit Ether nachgewaschen und i. Ölpumpenvak. mit einem Fön von Lösungsmittelspuren befreit. Die auf diese Weise isolierten N-Cyaniminophosphorane sind NMR-spektroskopisch sauber, analysenreine Substanzproben werden durch Umkristallisation aus der jeweils angegebenen Lösungsmittelkombination erhalten.

¹¹⁾ R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, Chem. Ber. **105**, 2492 (1972).

¹²⁾ K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 37 (1970).

¹³⁾ S. S. Washburne und W. R. Peterson, J. Organomet. Chem. **33**, 153 (1971).

(*Cyanimino*)trimethylphosphoran (**2a**): Umfällen durch Lösen in wenig Methylenchlorid und langsame Zugabe von Ether. NMR s. Tab. 1, präparative, IR-spektroskopische und analytische Daten s. Tab. 2. – MS (Probentemp. 100°C): $m/e = 116$ (93%, M^+), 101 (51%, $M^+ - CH_3$), 76 (77%, $(CH_3)_3P$), 75 (65%, $(CH_3)_2PN$), 73 (100%), 71 (30%, PNCN), 61 (35%, $(CH_3)_2P$), 59 (34%), 57 (49%), 47 (30%), 46 (20%, CH_3P), 45 (67%, PN), 41 (21%).

(*Cyanimino*)dimethylphenylphosphoran (**2b**): Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether. – MS (Probentemp. 100°C): $m/e = 178$ (71%, M^+), 163 (29%, $M^+ - CH_3$), 138 (20%, $(CH_3)_2PhP$), 123 (23%, CH_3PhP), 121 (38%), 109 (34%), 107 (23%), 91 (94%), 87 (21%), 78 (22%), 77 (61%, Ph), 71 (20%, PNCN), 65 (33%), 62 (49%), 57 (28%), 51 (100%), 50 (37%), 45 (44%).

(*Cyanimino*)methyldiphenylphosphoran (**2c**): Umkristallisation aus wenig Methylenchlorid/Ether. **2c** neigt zur Ölbildung. Durch Anreiben und/oder Abkühlen scheiden sich jedoch langsam großflächige Kristalle ab. – MS (Probentemp. 120°C): $m/e = 240$ (83%, M^+), 239 (100%, $M^+ - H$), 225 (20%, $M^+ - CH_3$), 183 (57%, $(C_6H_4)_2P$), 121 (20%), 107 (22%), 77 (57%, Ph), 51 (51%).

(*Cyanimino*)triphenylphosphoran (**2d**): In Abänderung der allgemeinen Synthesevorschrift wird die Reaktionslösung aufgrund einer zu geringen Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemp. in einen teflonausgekleideten heizbaren Autoklaven übergeführt und 12 h bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen scheidet sich **2d** z.T. grobkristallin ab, da dieser perphenylierte Vertreter in der Reihenfolge **2d** < **2c** < **2a** die geringste Löslichkeit in Methylenchlorid aufweist. Bezüglich der weiteren Aufarbeitung s. o.; Umkristallisation aus wenig siedendem Methylenchlorid zu kandisartigen Kristallen. – MS (Probentemp. 160°C): $m/e = 302$ (81%, M^+), 301 (100%, $M^+ - H$), 185 (20%, Ph_2P), 183 (66%, $(C_6H_4)_2P$), 107 (17%), 77 (21%, Ph), 51 (23%).

1,2-Bis[(*cyanimino*)diphenylphosphoranyl]ethan (**4a**): Umkristallisation aus viel siedendem wasserfreien Acetonitril ergibt nach langsamem Abkühlen buschig-filzige Nadeln. – MS (Probentemp. 160°C): $m/e = 478$ (ca. 1%, M^+), 410 (63%, $(C_6H_4)_2P(CH_2)_2PPh_2N$), 263 (28%), 253 (42%, $(CH_2)_2Ph_2PNCN$), 252 (23%), 226 (23%), 225 (20%), 220 (20%), 185 (86%, Ph_2P), 183 (100%, $(C_6H_4)_2P$), 154 (30%), 108 (35%, PhP), 107 (32%), 77 (27%, Ph), 51 (24%).

1,3-Bis[(*cyanimino*)diphenylphosphoranyl]propan (**4b**): Umkristallisation aus heißem Acetonitril zu klobigen Kristallen. – MS (Probentemp. 200°C): $m/e = 492$ (11%, M^+), 267 (36%, $(CH_2)_3Ph_2PNCN$), 266 (38%), 253 (49%, $(CH_2)_2Ph_2PNCN$), 252 (34%), 251 (20%), 239 (100%, CH_2Ph_2PNCN), 225 (28%, Ph_2PNCN), 201 (22%), 199 (21%, Ph_2PN), 185 (42%, Ph_2P), 183 (74%), 139 (26%), 121 (29%), 107 (30%), 91 (34%), 77 (71%, Ph), 69 (22%), 64 (50%), 57 (31%), 55 (31%), 51 (51%), 48 (27%), 44 (54%), 43 (34%), 42 (67%), 41 (42%).

1,4-Bis[(*cyanimino*)diphenylphosphoranyl]butan (**4c**): Wiederholte Umkristallisation aus siedendem Acetonitril ergibt großflächige Kristalle, die i. Ölpumpenvak. bei ca. 100°C vom anhaftenden Lösungsmittel befreit werden. – MS (Probentemp. 200°C): $m/e = 506$ (6%, M^+), 281 (29%, $(CH_2)_4Ph_2PNCN$), 253 (20%, $(CH_2)_2Ph_2PNCN$), 229 (33%), 183 (20%), 154 (55%), 139 (100%), 138 (22%), 123 (40%), 121 (26%), 91 (98%), 79 (23%), 77 (76%, Ph), 73 (23%), 65 (32%), 64 (58%), 62 (31%), 51 (54%), 50 (24%), 48 (47%), 47 (24%), 45 (30%), 44 (44%), 41 (24%).

1-[(*Cyanimino*)diphenylphosphoranyl]-2-[diphenyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl]ethan (**5**): Eine Lösung von 28,6 g (50 mmol) **3a** in 200 ml Methylenchlorid wird bei 0°C unter Magnetrührung während ca. 4 h mit 2,5 g (40 mmol) unterschüssigem Chlorocyan versetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt über Nacht nach und zieht die leicht flüchtigen Anteile i. Ölpumpenvak. ab. Der farblose feste Rückstand besteht nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum aus mit unumgesetzter Ausgangsverbindung **3a** (CH_2Cl_2 : $\delta = 2,3$, s) verunreinigtem, gemischt substituiertem **5**, das anhand seines charakteristischen AB-Phosphorspektrums (s. Tab. 1) identifizierbar ist. Durch

wiederholtes Digerieren mit viel Ether wird das leichter lösliche **3a** von **5** abgetrennt und der ^{31}P -NMR-spektroskopisch reine Rückstand schließlich zweimal aus Methylchlorid/Ether unter Verlust umgefällt. Ausb., Schmp., IR- und analytische Daten s. Tab. 2. Die thermische Zersetzung verhindert die Aufnahme eines aussagekräftigen MS.

Tab. 2. Präparative, IR- und analytische Daten der *N*-Cyaniminophosphorane

	Ausb. ^{a)} g (%)	Schmp. (°C)	IR (cm ⁻¹)		Summenformel (Molmasse) ^{c)}	Analyse							
			$\nu(\text{NCN})$	$\nu(\text{PN})$ ^{b)}		C	H	N	P				
2a	9.2 (79)	103 (Zers.)	2165	1290	C ₄ H ₉ N ₂ P (116.1)	Ber. 41.38	7.81	24.13	26.68	Gef. 41.28	7.93	24.06	26.55
2b	15.3 (86)	99	2155	1270	C ₉ H ₁₁ N ₂ P (178.2)	Ber. 60.67	6.22	15.72	17.38	Gef. 60.68	6.23	15.56	17.56
2c	16.6 (69)	74	2170	1285	C ₁₄ H ₁₃ N ₂ P (240.2)	Ber. 69.99	5.45	11.66	12.89	Gef. 69.83	5.40	11.59	12.66
2d	29.6 (98)	196 (Lit. ³⁾ 196)	2170	1260	C ₁₉ H ₁₅ N ₂ P (302.3)								
5	10.9 (52)	135 (Zers.)	2175	1295 1370	C ₃₀ H ₃₃ N ₃ P ₂ Si (525.7)	Ber. 68.55	6.33	7.99	11.79	Gef. 68.60	6.21	8.13	11.84
4a	21.8 (91)	204	2175	1265	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ P ₂ (478.5)	Ber. 70.29	5.06	11.71	12.94	Gef. 70.20	5.24	11.77	13.05
4b	23.1 (94)	186	2175	1285	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ P ₂ (492.5)	Ber. 70.72	5.32	11.38	12.58	Gef. 70.61	5.32	11.40	12.47
4c	24.7 (98)	203	2170	1275	C ₃₀ H ₂₈ N ₄ P ₂ (506.5)	Ber. 71.14	5.57	11.06	12.23	Gef. 71.09	5.61	11.02	12.17

^{a)} Ausbeute an spektroskopisch reinem, nicht umkristallisiertem Produkt.

^{b)} In der breitbauchigen P=N-Absorption wird die signifikante Spitze der Valenzschwingung zugeordnet, flankierende Banden oder Schultern werden nicht angegeben.

^{c)} Die Molmasse von **2a** wurde kryoskopisch in Benzol zu 108 bestimmt, ansonsten s. Massenspektren.

[157/77]