

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 173^{1,2)}

Synthese und Eigenschaften der Diphosphiranimine (*t*BuP)₂C=NR (R = 2,4-*t*Bu₂C₆H₃, 2-*t*BuC₆H₄)

Marianne Baudler* und Joachim Simon

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 15. Oktober 1986

Die Reaktion von K(*t*Bu)P–P(*t*Bu)K mit Isocyanid-dichloriden führt zu den ersten Diphosphiranimininen (*t*BuP)₂C=NR. Daneben entstehen die Cyclophosphane (*t*BuP)_n (n = 3,4) und die entsprechenden zwei konfigurationsisomeren 1,3-Diphosphetan-2,4-dimine. *N*-Arylsubstituierte Diphosphiranimine mit einem voluminösen Substituenten in *ortho*-Position zur Iminofunktion, wie (*t*BuP)₂C=N(2,4-*t*Bu₂C₆H₃) (1) und (*t*BuP)₂C=N(2-*t*BuC₆H₄) (2), sind bei Raumtemperatur beständig und konnten in reiner Form isoliert werden. Die Darstellung der Isocyanid-dichloride 2,4-*t*Bu₂C₆H₃N=CCl₂ und 2-*t*BuC₆H₄N=CCl₂ wird beschrieben.

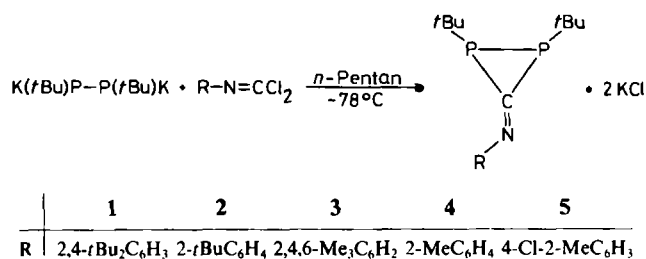
Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 173^{1,2)}. – Synthesis and Properties of the Diphosphiraniminines (*t*BuP)₂C=NR (R = 2,4-*t*Bu₂C₆H₃, 2-*t*BuC₆H₄)

The reaction of K(*t*Bu)P–P(*t*Bu)K with isocyanide dichlorides yields the first diphosphiraniminines (*t*BuP)₂C=NR. Besides, the cyclophosphanes (*t*BuP)_n (n = 3,4) and the two configurational isomers of the corresponding 1,3-diphosphetane-2,4-diimines are formed. *N*-Aryl-substituted diphosphiraniminines with one bulky substituent in *ortho*-position to the imino function, such as (*t*BuP)₂C=N(2,4-*t*Bu₂C₆H₃) (1) and (*t*BuP)₂C=N(2-*t*BuC₆H₄) (2), are stable at room temperature and could be isolated in the pure state. The preparation of the isocyanide dichlorides 2,4-*t*Bu₂C₆H₃N=CCl₂ and 2-*t*BuC₆H₄N=CCl₂ is described.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über homo- und heterocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen^{3,4)} konnten wir über die ersten Methylendiphosphirane (*t*BuP)₂C=CR₂ (R = H, Me, 4-ClC₆H₄), thermisch überraschend beständige Verbindungen, berichten^{3–5)}. Es stellte sich die Frage, ob noch weitere Diphosphirane mit sp²-hybridisiertem Kohlenstoff existenzfähig und isolierbar sind. Für Diphosphiranimine war aufgrund der schlechteren sterischen Abschirmung und höheren Reaktivität der exocyclischen C=N-Gruppe gegenüber der Methylengruppe eine deutlich geringere Beständigkeit zu erwarten. Im folgenden wird über die ersten Diphosphiranimine (*t*BuP)₂C=NR berichtet, von denen die Verbindungen (*t*BuP)₂C=N(2,4-*t*Bu₂C₆H₃) (1) und (*t*BuP)₂C=N(2-*t*BuC₆H₄) (2) bei Raumtemperatur beständig sind.

Präparative Ergebnisse

Ein geeigneter Weg für die Synthese von Diphosphiranimininen ist die [2+1]-Cyclokondensation eines 1,2-Dialkali-diorganylidiphosphids mit einem Isocyanid-dichlorid. Bei der Umsetzung von K(*t*Bu)P–P(*t*Bu)K⁶⁾ mit R–N=CCl₂ (R = *t*Bu⁷⁾, C₆H₃) läßt sich im Temperaturbereich zwischen –110 und –45°C jeweils die Bildung des entsprechenden Diphosphiranimins beobachten, das sich aber bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig zersetzt⁸⁾. Kinetisch beständigere Vertreter erfordern demnach eine noch wirksamere Abschirmung der Iminofunktion, möglichst unter gleichzeitiger Einbeziehung in ein konjugiertes System. Daher wurden für die weiteren Untersuchungen ausschließlich Isocyanid-dichloride mit *ortho*-alkylsubstituierten Phenylgruppen am Stickstoff eingesetzt.

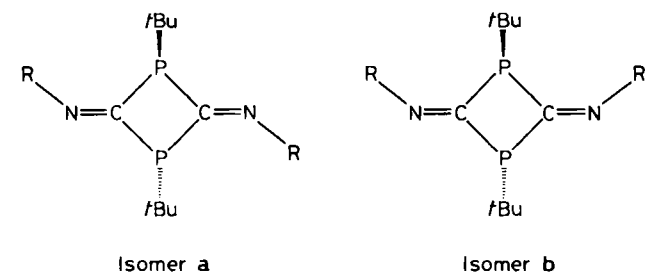


Die Bildung von 1–5 ist im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum jeweils durch ein AB-System in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich^{3,4)} nachweisbar (siehe unten). In allen Fällen entsteht außerdem neben geringen Mengen von Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan⁹⁾ als Hauptprodukt Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan¹⁰⁾. Die Rohausbeuten der Diphosphiranimine liegen zwischen 2 und 25% des Gesamtphosphors (P-%) und sind für 1 und 2 am größten. Bei Umsetzung der sterisch noch stärker abgeschirmten Isocyanid-dichloride mit R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂ und 2,6-*i*Pr₂C₆H₃ wird praktisch ausschließlich (*t*BuP)₄ gebildet. Die vergleichsweise geringe Primärausbeute an 3 (2 P-%) macht deutlich, daß bereits zwei *ortho*-ständige Methylgruppen die Entstehung des Diphosphiranimins weitgehend unterbinden. Der Grund dafür liegt darin, daß durch Substitution beider *ortho*-Positionen eine Verdrehung des C₆-Ringes gegenüber dem P₂C=N-Gerüst aus sterischen Gründen erzwungen und damit die Konjugation von C=N-Gruppe und aromatischem Rest aufgehoben wird (siehe hierzu die ³¹P-NMR-Parameter von 3, Tab. 2).

Während 1 und 2 im Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur beständig sind, zersetzen sich 3–5 innerhalb von

Stunden. Zur kinetischen Stabilisierung von Diphosphiran-
imininen sind demnach Arylgruppen mit einem voluminösen
Substituenten in *ortho*-Position zur Iminofunktion erforder-
lich. Wie aus den ähnlichen Eigenschaften von **4** und **5**
hervorgeht, hat ein elektronegativer Substituent am Phenylrest keinen merklichen Einfluß auf die Stabilität.

Die Zersetzung der Diphosphiranimine im Reaktionsge-
misch, die bei **1** und **2** ebenfalls durch längere Einwirkung
des im Produktgemisch vorhandenen Isocyanids in Gegen-
wart von überschüssigem Isocyanid-dichlorid erzwungen
werden kann, verläuft unter Bildung der entsprechenden
konfigurationsisomeren 1,3-Diphosphetan-2,4-diimine **6a,b**
bis **9a,b** (^{31}P -NMR-Daten siehe Tab. 1). Bei **3** konnte eine
derartige Zersetzung nicht beobachtet werden, vermutlich
wegen des zu geringen Anteils an Rohprodukt (siehe oben).
Über die Bildung analoger 1,3-Diphosphetan-2,4-diimine
durch Reaktion von halogenierten aromatischen Isocyanid-
dichloriden mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan ist bereits
berichtet worden¹¹⁾.



	6	7	8	9
R	2,4- <i>t</i> Bu ₂ C ₆ H ₃	2- <i>t</i> BuC ₆ H ₄	2-MeC ₆ H ₄	4-Cl-2-MeC ₆ H ₃

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Parameter^{a)} der 1,3-Diphosphetan-2,4-diimine **6a,b**–**9a,b** (im Reaktionsgemisch)

	Isomer a (s) δ	δ_A	Isomer b (AB) δ_B	J_{AB}
6 ^{b)}	+123.2	+138.6	+107.2	± 10.3
7 ^{b)}	+122.0	+138.5	+105.7	± 10.2
8 ^{c)}	+118.5	+130.1	+107.5	± 11.4
9 ^{c)}	+118.9	+130.3	+108.1	± 12.1

^{a)} δ -Werte gegen 85proz. H₃PO₄ (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung); Kopplungskonstanten in Hz. – ^{b)} In Tetrahydrofuran, 32°C. – ^{c)} In Pentan, 25°C.

Die Diphosphiranimine **1** und **2** konnten nach teilweiser
Abtrennung des Cyclotetraphosphans durch Hochdruck-
flüssigkeitschromatographie¹²⁾ analysenrein isoliert werden.

Eigenschaften und Charakterisierung der Diphosphiranimine **1** und **2**

1 und **2** sind intensiv gelbe, pulverige Feststoffe, die unter
Schutzgas bei Raumtemperatur beständig sind; **1**: Schmp.
82°C, Zers.; **2**: Schmp. 48°C, Zers. (jeweils geschlossenes
Rohr). Sie lösen sich leicht in Tetrahydrofuran sowie ali-
phatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, wäh-
rend in Chloroform, Methanol und Acetonitril langsame
Zersetzung eintritt. Beide Verbindungen sind oxidations-

empfindlich, vor allem in Lösung. Bei stärkerem Erwärmen
der lösungsmittelfreien Substanzen findet ein Zerfall in Iso-
cyanid und Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan statt, der
wahrscheinlich in einer symmetriererlaubten cheletropen Re-
aktion über die Bildung von *trans*-1,2-Di-*tert*-butyldiphos-
phen verläuft.

In den Massenspektren (12–14 eV, Probertemperatur
50°C) entspricht jeweils eine intensive Signalgruppe dem
M⁺-Ion in der berechneten Isotopenverteilung. Die Frag-
mentierung erfolgt bevorzugt unter Spaltung in das Di-
phosphan *t*Bu₂P₂ und das entsprechende Isocyanid, daneben
unter Eliminierung von *t*Bu- und *t*BuP-Gruppen. Bei hö-
heren Verdampfungstemperaturen treten zunehmend auch
(*t*BuP)₄, (*t*BuP)₃ und andere Thermolyseprodukte auf.

Das IR-Spektrum von **2** zeigt für die C=N-Doppelbin-
dung eine Bande bei 1628 cm⁻¹, die im Vergleich zu der
Ausgangsverbindung 2-*t*BuC₆H₄N=CCl₂ um 28 cm⁻¹ nach
kleineren Wellenzahlen hin verschoben ist.

NMR-Spektren und Struktur der Diphosphiranimine **1**–**5**

Der Beweis für die Diphosphiranimin-Struktur von **1**–**5**
ergibt sich aus den Kernresonanzspektren.

Wegen der für Iminofunktionen hohen Inversionsbarriere
am Stickstoff¹³⁾ und der daraus resultierenden Nichtäqui-
valenz der beiden Phosphoratome weisen **1**–**5** im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -
NMR-Spektrum jeweils ein AB-System auf (Tab. 2). Die
chemischen Verschiebungen liegen im charakteristischen
Dreiringbereich^{3,4)} und ähneln denen der Methylendiphos-
phirane⁵⁾ und Aminodiphosphaborirane¹⁴⁾. Die Tieffeldver-
schiebung von **3** ist auf sterische Gründe zurückzuführen:
Als Folge der zweifachen *ortho*-Substitution wird der C₆-
Ring gegenüber dem P₂C=N-Gerüst verdreht, wodurch
eine sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten
beider Ringe entsteht, die eine Aufweitung der exocyclischen
Bindungswinkel am Phosphor und damit die beobachtete
Tieffeldverschiebung¹⁵⁾ bewirkt. Die $^1J_{AB}$ -Kopplungskon-
stanten sind dem Betrage nach allgemein bemerkenswert
klein. Daraus geht hervor, daß die Wechselwirkungen zwi-
schen den Substituenten am Dreiring gering und die *tert*-
Butylgruppen an den Phosphoratomen *trans*-ständig zu-
einander angeordnet sind.

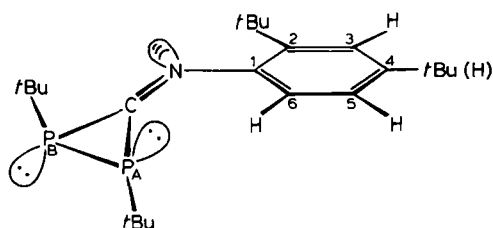
Tab. 2. ^{31}P -NMR-Parameter^{a)} der Diphosphiranimine **1**–**5**
(in Pentan, –80°C)

	1	2	3	4	5
δ_A	–136.7	–137.1	–125.5	–142.3	–141.8
δ_B	–177.8	–176.4	–145.7	–171.9	–172.3
J_{AB}	–37.7	–38.3	–40.2	–35.9	–37.7

^{a)} Siehe Fußnote^{a)}, Tab. 1.

Strukturbeweisend für das Vorliegen eines P₂C-Ringes
mit exocyclischer Doppelbindung am Kohlenstoff ist im
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** und **2** jeweils ein Dublett
von Dubletts im olefinischen Bereich.

Die $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren von **1** und **2** zeigen vier bzw. drei Singulets für die *tert*-Butylgruppen sowie bei **1** ein ABC-System und bei **2** ein ABCD-System für die aromatischen Protonen. Die Zuordnung der *tert*-Butylgruppen (siehe Exp. Teil) erfolgte durch selektive Entkopplung der Phosphoratome. Strukturelevant sind die jeweils auftretenden $^5J(\text{PH})$ - und $^6J(\text{PH})$ -Kopplungen zwischen dem Phosphoratom P_A und den aromatischen Protonen in 6- bzw. 5-Stellung; entsprechende Kopplungen des Phosphoratoms P_B sind nicht beobachtbar. Dies ist ein Indiz, daß die betreffenden Fernkopplungen nicht über die Bindungen erfolgen, sondern eine direkte Spin-Spin-Wechselwirkung vorliegt, die über das freie Elektronenpaar an P_A vermittelt wird. Das setzt eine Nachbarschaft und damit die *syn*-Stellung von P_A und dem Arylrest bezüglich der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung voraus. **1** und **2** haben somit folgende Struktur:



Aufgrund der C_1 -Symmetrie liegen die Diphosphoranimine jeweils als Enantiomerenpaar vor.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

NMR-Spektren: WP 60, HX 90 E (^{31}P) und WM 300 (^{13}C , ^1H , ^{14}N) der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. – Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B. – Elementaranalyse: Analytische Laboratorien, Engelskirchen.

1,2-Dikalium-1,2-di-tert-butylidiphosphid wurde durch Spaltung von $(\text{tBuP})_4$ ¹⁰ mit Kalium im Verhältnis 1:4 nach Lit.⁶) dargestellt.

Zur Darstellung der *Isocyanid-dichloride*: Versuche, die Isocyanid-dichloride $2,4\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CCl}_2$ und $2\text{-tBuC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CCl}_2$ aus den entsprechenden Formaniliden durch Chlorierung mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von überschüssigem Thionylchlorid nach Lit.^{7,16}) herzustellen, führten stets zur Bildung kernchlorierter Nebenprodukte, deren destillative Abtrennung entweder nur schwer und unter hohen Substanzverlusten oder gar nicht möglich war. Die Darstellung erfolgte daher durch direkte Umsetzung der Isocyanide mit Chlor in Anlehnung an Lit.^{7,17,18)}

2,4-Di-tert-butylphenylisocyanid wurde analog zu anderen aromatischen Isocyaniden¹¹) hergestellt: 80 ml frisch absolutierter *tert*-Butylalkohol werden mit 6,4 g (0,16 mol) Kalium versetzt. Nach Abreagieren des Metalls trägt man in die siedend heiße Suspension von Kalium-*tert*-butylat unter starkem Rühren 15,0 g (0,064 mol) *2,4-Di-tert-butylformanilid*¹⁹) ein. Sobald die Reaktionslösung klar geworden ist, wird auf 20–30°C abgekühlt und auf dieser Temperatur gehalten, während 5,9 g (0,038 mol) Phosphoroxidtrichlorid

innerhalb von 1 h zugetropft werden. Man rührt noch 1 h bei 30–40°C nach und gießt das Reaktionsgemisch dann in 300 ml eiskalte gesättigte NaHCO_3 -Lösung. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml *n*-Pentan extrahiert, die rotbraune Pentanlösung nochmals mit 50 ml 5proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über gepulvertem Kaliumhydroxid getrocknet und das Pentan bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. über eine Zincke-Apparatur destilliert, wobei das Destillat am Kühlfinger und in der Vorlage zu einem farblosen Feststoff erstarrt. Ausb. 8,0 g (58%), Sdp. 75°C/0,18 Torr, Schmp. 49–50°C.

2-tert-Butylphenylisocyanid: 30,8 g (0,274 mol) Kalium-*tert*-butylat in 145 ml *tert*-Butylalkohol werden mit 18,9 g (0,107 mol) *2-tert-Butylformanilid*²⁰) wie vorstehend und dann mit 9,8 g (0,064 mol) Phosphoroxidtrichlorid bei 10–20°C umgesetzt. Nach Eingießen in 500 ml NaHCO_3 -Lösung und viermaliger Extraktion mit je 50 ml Pentan erfolgt die Aufarbeitung wie oben. Das Produkt destilliert als farbloses, ganz leicht bläulichgelbes Öl über. Ausb. 8,5 g (50%), Sdp. 58°C/0,2 Torr.

2,4-Di-tert-butylphenylisocyanid-dichlorid: In eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 8,0 g (0,037 mol) *2,4-Di-tert-butylphenylisocyanid* in 40 ml Tetrachlormethan wird unter Rühren langsam Chlor eingeleitet, wobei die Temperatur bei 2–5°C gehalten wird. Sobald die Lösung sich mit Chlor gesättigt hat, unterbricht man und entfernt überschüssiges Chlor durch Einleiten von Argon. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl i. Ölpumpenvak. über eine Zincke-Apparatur destilliert. Ausb. 9,6 g (90%), Sdp. 73°C/0,02 Torr; farbloses, angenehm muffig riechendes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (25°C): $\delta = 1,28$ (s, 9H, tBu), 1,33 (s, 9H, tBu); AMX-System mit $\delta_A = 7,38$, $\delta_M = 7,11$, $\delta_X = 6,61$, $J_{AM} = 2$ Hz, $J_{MX} = 8$ Hz (3H, C_6H_3). – MS (12 eV, 25°C): m/z (%) = 285 (100, M^+), 250 (15, $\text{M}^+ - \text{Cl}$). – IR (100%): 1658 cm^{-1} (C=N).

2-tert-Butylphenylisocyanid-dichlorid: Wie oben werden 8,5 g (0,053 mol) *2-tert-Butylphenylisocyanid* in 50 ml Tetrachlormethan chloriert. Ausb. 10,5 g (86%), Sdp. 53°C/0,02 Torr; farbloses, angenehm muffig riechendes Öl. – $^1\text{H-NMR}$ (25°C): $\delta = 1,30$ (s, 9H, tBu), 6,50–7,30 (ABCD-System, 4H, C_6H_4). – MS (12 eV, 50°C): m/z (%) = 229 (100, M^+), 194 (10, $\text{M}^+ - \text{Cl}$). – IR (100%): 1656 cm^{-1} (C=N).

1,2-Di-tert-butyl-N-(2,4-di-tert-butylphenyl)-3-diphosphoranimin (I): Zu einer Suspension von 2,67 g (9,2 mmol) $\text{K}_2(\text{tBuP})_2 \cdot 0,5$ THF in 50 ml Pentan wird bei –86°C unter starkem Rühren innerhalb von 15 min eine auf –78°C vorgekühlte Lösung von 2,33 g (8,1 mmol, Unterschub) $2,4\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CCl}_2$ in 15 ml Pentan tropft. Man rührt ca. 50 h bei –86°C nach und erwärmt dann innerhalb von 35 h auf –10°C. Der Niederschlag wird anschließend ohne weitere Kühlung abfiltriert, der grüne Rückstand dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. über ein Kniestück in eine auf –196°C gekühlte Vorlage abkondensiert. Man nimmt den festen, orangefarbenen Rückstand in 20 ml Pentan auf, läßt 24 h bei –78°C stehen und trennt ausgefallenes $(\text{tBuP})_4$ in der Kälte ab. Nach Einengen der Mutterlauge bei Raumtemp. auf 5 ml wird **1** durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie isoliert (Nucleosil-5-C18-Säule, Methanol, Auffangkolben –78°C, Abkondensieren des Lösungsmittels bei 0°C (Eisbad) i. Ölpumpenvak. in eine auf –196°C gekühlte Vorlage). Da das Rohprodukt geringe Mengen einer nicht phosphorhaltigen Verunreinigung mit nur wenig größerer Retentionszeit als von **1** enthält, sollte Substanz nur im Peakmaximum abgenommen werden; gegebenenfalls ist die chromatographische

graphische Trennung zu wiederholen. Ausb. 0.13 g (4%, bezogen auf 2,4-*t*Bu₂C₆H₃N=CCl₂) reines **1** (³¹P-, ¹H-NMR). — ³¹P{¹H}-NMR (Pentan, 26°C): AB-System mit δ_A = -130.3, δ_B = -172.1, J_{AB} = -38.1 Hz. — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 24°C), ausgewählte Daten: δ = 180.0 (dd, 1 C, P₂C=N); ¹J(CP) = -90.0 (P_AC=N), -57.6 Hz (P_BC=N). — ¹H-NMR ([D₈]THF, 26°C): δ = 0.98 (dd, 9H, *t*BuP_A), 1.17 (dd, 9H, *t*BuP_B), 1.32 (s, 9H, 2,4-*t*Bu₂C₆H₃, 4-Stellung), 1.48 (s, 9H, 2,4-*t*Bu₂C₆H₃, 2-Stellung); ³J(HP) = 13.0 (*t*BuP_A), 12.7 (*t*BuP_B); ⁴J(HP) = 0.8 (*t*BuP_AP_B), 0.9 Hz (*t*BuP_BP_A); ABC-System mit δ_A = 7.43 (1H, C₆H₃, 3-Stellung), δ_B = 7.34 (1H, C₆H₃, 6-Stellung), δ_C = 7.24 (1H, C₆H₃, 5-Stellung), ³J_{BC} = 8.28, ⁴J_{AC} = 2.18, ⁵J_{AB} nicht sichtbar, ⁵J(H_BP_A) = 1.40, ⁶J(H_CP_A) = 0.60 Hz. — MS (14 eV, 50°C): *m/z* (%) = 391 (47, M⁺), 352 (5, *t*Bu₄P₄⁺), 334 (6, M⁺ - *t*Bu), 295 (5, *t*Bu₃P₄⁺), 277 (2, M⁺ - 2 *t*Bu), 264 (5, *t*Bu₃P₃⁺), 239 (4, *t*Bu₂P₄H⁺), 238 (3, *t*Bu₂P₄⁺), 215 (96, *t*Bu₂C₆H₃NC⁺), 207 (20, *t*Bu₂P₃⁺), 200 (8, *t*Bu₂C₆H₃NC⁺ - Me), 181 (2, *t*BuP₄⁺), 176 (100, *t*Bu₂P₂⁺), 150 (5, *t*BuP₃⁺), 119 (45, *t*BuP₂⁺), 57 (28, *t*Bu⁺).

C₂₃H₃₉NP₂ (391.5) Ber. N 3.58 P 15.82
Gef. N 3.46 P 15.93
Molmasse 391 (MS)

1.2-Di-tert-butyl-N-(2-tert-butylphenyl)-3-diphosphiranimin (2): 7.97 g (27.4 mmol) K₂(*t*BuP)₂ · 0.5 THF in 140 ml Pentan werden wie bei **1** innerhalb von 50 min mit einer Lösung von 5.68 g (24.7 mmol, Unterschub) 2-*t*BuC₆H₄N=CCl₂ in 45 ml Pentan umgesetzt. Man rührt 44 h bei -86°C und 21 h bei -48°C nach, saugt vom Niederschlag ab, wäscht ihn zweimal mit je 20 ml Pentan und kondensiert das Lösungsmittel vollständig ab. Der orangefarbene Feststoff wird in 35 ml Pentan aufgenommen und die Lösung zur teilweisen Abscheidung von (*t*BuP)₄ 24 h bei -78°C aufbewahrt. Nach Abhebern der Mutterlauge in der Kälte und Einengen bei Raumtemp. auf 10 ml wird **2** durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie isoliert (siehe bei **1**). Das zunächst abgetrennte Produkt enthält noch ca. 2 mol-% (*t*BuP)₃; durch mehrfache Wiederholung der chromatographischen Trennung, wobei jeweils nur im Peakmaximum Substanz abgenommen wird, kann reines **2** (³¹P-, ¹H-NMR) erhalten werden. Ausb. 0.43 g (5%, bezogen auf 2-*t*BuC₆H₄N=CCl₂). — ³¹P{¹H}-NMR (Pentan, 25°C): AB-System mit δ_A = -129.9, δ_B = -170.8, J_{AB} = -38.3 Hz. — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 24°C), ausgewählte Daten: δ = 180.7 (dd, 1 C, P₂C=N); ¹J(CP) = -89.9 (P_AC=N), -58.3 Hz (P_BC=N). — ¹H-NMR ([D₈]THF, 26°C): δ = 0.96 (dd, 9H, *t*BuP_A), 1.18 (dd, 9H, *t*BuP_B), 1.47 (s, 9H, 2-*t*BuC₆H₄); ³J(HP) = 13.1 (*t*BuP_A), 13.2 (*t*BuP_B); ⁴J(HP) = 0.8 (*t*BuP_AP_B), 0.9 Hz (*t*BuP_BP_A); ABCD-System mit δ_A = 7.36 (1H, C₆H₄, 3-Stellung), δ_B = 7.32 (1H, C₆H₄, 6-Stellung), δ_C = 7.18 (1H, C₆H₄, 5-Stellung), δ_D = 7.12 (1H, C₆H₄, 4-Stellung), ³J_{AD} = 7.55, ³J_{BC} = 7.66, ³J_{CD} = 7.37, ⁴J_{AC} = 1.80, ⁴J_{BD} = 1.69, ⁵J_{AB} nicht sichtbar, ⁵J(H_BP_A) = 1.25, ⁶J(H_CP_A) = 0.60 Hz. — ¹⁴N-NMR (CDCl₃, 24°C, CH₃NO₂ ext., negatives Vorzeichen für Hochfeldverschie-

bung): δ = -138.9 (s, Halbwertsbreite 130 Hz, 1 N, P₂C=N). — MS (12 eV, 50°C): *m/z* (%) = 352 (4, *t*Bu₄P₄), 335 (76, M⁺), 295 (5, *t*Bu₃P₄⁺), 278 (24, M⁺ - *t*Bu), 264 (14, *t*Bu₃P₃⁺), 207 (10, *t*Bu₂P₃⁺), 176 (100, *t*Bu₂P₂⁺), 159 (28, *t*BuC₆H₄NC⁺), 119 (*t*BuP₂⁺), 57 (9, *t*Bu⁺).

C₁₉H₃₁NP₂ (335.4) Ber. C 68.04 H 9.32 N 4.17 P 18.47
Gef. C 67.76 H 9.57 N 4.05 P 18.40
Molmasse 335 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 106116-87-4 / **2:** 106116-88-5 / **3:** 106116-89-6 / **4:** 106116-90-9 / **5:** 106116-91-0 / **6 (Isomer a):** 106116-92-1 / **6 (Isomer b):** 106190-47-0 / **7 (Isomer a):** 106116-93-2 / **7 (Isomer b):** 106189-35-9 / **8 (Isomer a):** 106116-94-3 / **8 (Isomer b):** 106189-36-0 / **9 (Isomer a):** 106116-95-4 / **9 (Isomer b):** 106189-37-1 / 2,4-(*t*Bu)₂C₆H₃NC: 106116-96-5 / 2-*t*BuC₆H₄NC: 104876-31-5 / 2,4(*t*Bu)₂NCCL₂: 106116-97-6 / 2-*t*BuC₆H₄NCCL₂: 106116-98-7 / 2,4-(*t*Bu)₂C₆H₃NHCHO: 101355-80-0 / 2-*t*BuC₆H₄NHCHO: 99858-67-0 / K₂(*t*BuP)₂: 66874-44-0

- ¹¹ 172. Mitteilung: M. Baudler, D. Düster, D. Ouzounis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- ¹² M. Baudler, *Vortrag, Int. Conf. Phosphorus Chem.*, Bonn 1986.
- ¹³ M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 755.
- ¹⁴ M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.
- ¹⁵ M. Baudler, F. Saykowski, M. Hintze, K.-F. Tebbe, Th. Heinlein, A. Vissers, M. Fehér, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1542.
- ¹⁶ M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446** (1978) 169.
- ¹⁷ E. Kühle, B. Anders, G. Zumach, *Angew. Chem.* **79** (1967) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 649.
- ¹⁸ M. Baudler, W. Leonhardt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁹ M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch., Teil B.* **31** (1976) 1305; M. Baudler, Ch. Gruner, *ibid.* **31** (1976) 1311.
- ²⁰ K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1320.
- ²¹ R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2497.
- ²² M. Pieroth, *Dissertation*, Univ. Köln, 1985.
- ²³ D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **708** (1967) 36.
- ²⁴ M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474** (1981) 18.
- ²⁵ J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch., Teil B.* **37** (1982) 797.
- ²⁶ E. Kühle, *Angew. Chem.* **74** (1962) 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 647.
- ²⁷ Farbenfabriken Bayer A.-G. (H. Wollweber, R. Hiltmann, K. Stoepel, W. Puls, Erf.), Brit. Pat. 1140776 (Cl. C 07d) (22. Jan. 1969) [*Chem. Abstr.* **70** (1969) 87795c].
- ²⁸ G. M. Dyson, T. Harrington, *J. Chem. Soc.* **1942**, 150.
- ²⁹ J. Burgers, W. van Hartingsveldt, J. van Keulen, P. E. Verkade, H. Vissers, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **75** (1956) 1327.
- ³⁰ G. Stork, W. N. White, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 4604.

[254/86]