

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 173<sup>1,2)</sup>

## Synthese und Eigenschaften der Diphosphiranimine (*t*BuP)<sub>2</sub>C=NR (R = 2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

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)<sub>2</sub>C=NR. Daneben entstehen die Cyclophosphane (*t*BuP)<sub>n</sub> (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)<sub>2</sub>C=N(2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (1) und (*t*BuP)<sub>2</sub>C=N(2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (2), sind bei Raumtemperatur beständig und konnten in reiner Form isoliert werden. Die Darstellung der Isocyanid-dichloride 2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CCl<sub>2</sub> und 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=CCl<sub>2</sub> wird beschrieben.

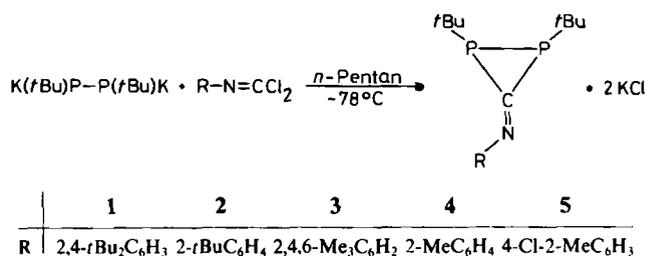
**Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 173<sup>1,2)</sup>. – Synthesis and Properties of the Diphosphiraniminines (*t*BuP)<sub>2</sub>C=NR (R = 2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)**

The reaction of K(*t*Bu)P–P(*t*Bu)K with isocyanide dichlorides yields the first diphosphiraniminines (*t*BuP)<sub>2</sub>C=NR. Besides, the cyclophosphanes (*t*BuP)<sub>n</sub> (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)<sub>2</sub>C=N(2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (1) and (*t*BuP)<sub>2</sub>C=N(2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (2), are stable at room temperature and could be isolated in the pure state. The preparation of the isocyanide dichlorides 2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CCl<sub>2</sub> and 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=CCl<sub>2</sub> is described.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über homo- und heterocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen<sup>3,4)</sup> konnten wir über die ersten Methylendiphosphirane (*t*BuP)<sub>2</sub>C=CR<sub>2</sub> (R = H, Me, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), thermisch überraschend beständige Verbindungen, berichten<sup>3–5)</sup>. Es stellte sich die Frage, ob noch weitere Diphosphirane mit sp<sup>2</sup>-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)<sub>2</sub>C=NR berichtet, von denen die Verbindungen (*t*BuP)<sub>2</sub>C=N(2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (1) und (*t*BuP)<sub>2</sub>C=N(2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (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)K<sup>6)</sup> mit R–N=CCl<sub>2</sub> (R = *t*Bu<sup>7)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) 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 zersetzt<sup>8)</sup>. 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.

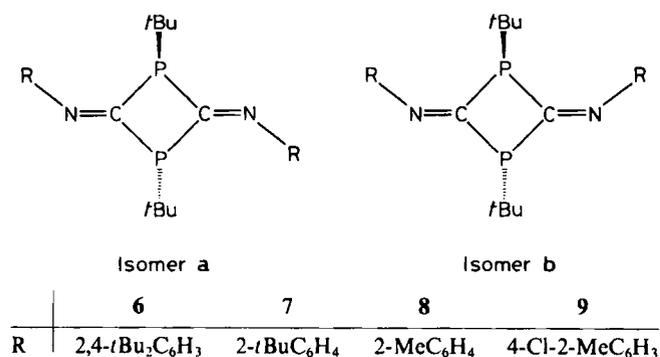


Die Bildung von 1–5 ist im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum jeweils durch ein AB-System in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich<sup>3,4)</sup> nachweisbar (siehe unten). In allen Fällen entsteht außerdem neben geringen Mengen von Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan<sup>9)</sup> als Hauptprodukt Tetra-*tert*-butylcyclo-tetraphosphan<sup>10)</sup>. 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*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> und 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> wird praktisch ausschließlich (*t*BuP)<sub>4</sub> 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 C<sub>6</sub>-Ringes gegenüber dem P<sub>2</sub>C=N-Gerüst aus sterischen Gründen erzwungen und damit die Konjugation von C=N-Gruppe und aromatischem Rest aufgehoben wird (siehe hierzu die <sup>31</sup>P-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 Diphosphiraniminien sind demnach Arylgruppen mit einem voluminösen Substituenten in *ortho*-Position zur Iminofunktion erforderlich. 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 Reaktionsgemisch, die bei **1** und **2** ebenfalls durch längere Einwirkung des im Produktgemisch vorhandenen Isocyanids in Gegenwart von überschüssigem Isocyanid-dichlorid erzwungen werden kann, verläuft unter Bildung der entsprechenden konfigurationsisomeren 1,3-Diphosphetan-2,4-diimine **6a,b** bis **9a,b** ( $^{31}\text{P}$ -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 worden<sup>11)</sup>.



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

	Isomer a (s) $\delta$	$\delta_A$	Isomer b (AB) $\delta_B$	$J_{AB}$
<b>6</b> <sup>b)</sup>	+123.2	+138.6	+107.2	$\pm 10.3$
<b>7</b> <sup>b)</sup>	+122.0	+138.5	+105.7	$\pm 10.2$
<b>8</b> <sup>c)</sup>	+118.5	+130.1	+107.5	$\pm 11.4$
<b>9</b> <sup>c)</sup>	+118.9	+130.3	+108.1	$\pm 12.1$

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte gegen 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (negatives Vorzeichen für Hochfeldverschiebung); Kopplungskonstanten in Hz. – <sup>b)</sup> In Tetrahydrofuran, 32°C. – <sup>c)</sup> In Pentan, 25°C.

Die Diphosphiranimine **1** und **2** konnten nach teilweiser Abtrennung des Cyclotetraphosphans durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie<sup>12)</sup> 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 aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, während 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 Isocyanid und Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan statt, der wahrscheinlich in einer symmetriererlaubten cheletropen Reaktion über die Bildung von *trans*-1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan verläuft.

In den Massenspektren (12–14 eV, Proben temperatur 50°C) entspricht jeweils eine intensive Signalgruppe dem M<sup>+</sup>-Ion in der berechneten Isotopenverteilung. Die Fragmentierung erfolgt bevorzugt unter Spaltung in das Diphosphan *t*Bu<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und das entsprechende Isocyanid, daneben unter Eliminierung von *t*Bu- und *t*BuP-Gruppen. Bei höheren Verdampfungstemperaturen treten zunehmend auch (*t*BuP)<sub>4</sub>, (*t*BuP)<sub>3</sub> und andere Thermolyseprodukte auf.

Das IR-Spektrum von **2** zeigt für die C=N-Doppelbindung eine Bande bei 1628 cm<sup>-1</sup>, die im Vergleich zu der Ausgangsverbindung 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=CCl<sub>2</sub> um 28 cm<sup>-1</sup> 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 Stickstoff<sup>13)</sup> und der daraus resultierenden Nichtäquivalenz 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<sup>3,4)</sup> und ähneln denen der Methylendiphosphirane<sup>5)</sup> und Aminodiphosphaborirane<sup>14)</sup>. Die Tieffeldverschiebung von **3** ist auf sterische Gründe zurückzuführen: Als Folge der zweifachen *ortho*-Substitution wird der C<sub>6</sub>-Ring gegenüber dem P<sub>2</sub>C=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 Tieffeldverschiebung<sup>15)</sup> bewirkt. Die  $^1J_{AB}$ -Kopplungskonstanten sind dem Betrage nach allgemein bemerkenswert klein. Daraus geht hervor, daß die Wechselwirkungen zwischen den Substituenten am Dreiring gering und die *tert*-Butylgruppen an den Phosphoratomen *trans*-ständig zueinander angeordnet sind.

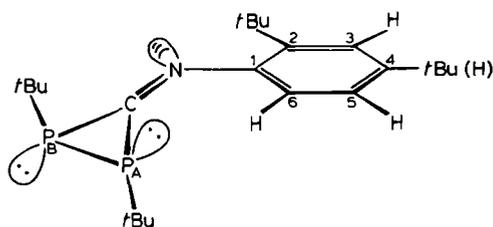
Tab. 2.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter<sup>a)</sup> der Diphosphiranimine **1**–**5** (in Pentan, –80°C)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
$\delta_A$	–136.7	–137.1	–125.5	–142.3	–141.8
$\delta_B$	–177.8	–176.4	–145.7	–171.9	–172.3
$J_{AB}$	–37.7	–38.3	–40.2	–35.9	–37.7

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote<sup>a)</sup>, Tab. 1.

Strukturbeweisend für das Vorliegen eines P<sub>2</sub>C-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  $\text{P}_A$  und den aromatischen Protonen in 6- bzw. 5-Stellung; entsprechende Kopplungen des Phosphoratoms  $\text{P}_B$  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  $\text{P}_A$  vermittelt wird. Das setzt eine Nachbarschaft und damit die *syn*-Stellung von  $\text{P}_A$  und dem Arylrest bezüglich der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung voraus. **1** und **2** haben somit folgende Struktur:



Aufgrund der  $\text{C}_1$ -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 ( $^{31}\text{P}$ ) und WM 300 ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ) 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  $(\text{tBuP})_4$ <sup>10</sup> mit Kalium im Verhältnis 1:4 nach Lit.<sup>6</sup>) 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.<sup>7,16</sup>) 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.<sup>7,17,18)</sup>

*2,4-Di-tert-butylphenylisocyanid* wurde analog zu anderen aromatischen Isocyaniden<sup>11</sup>) 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*<sup>19</sup>) 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  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 50 ml *n*-Pentan extrahiert, die rotbraune Pentanlösung nochmals mit 50 ml 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -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*<sup>20</sup>) wie vorstehend und dann mit 9,8 g (0,064 mol) Phosphoroxidtrichlorid bei 10–20°C umgesetzt. Nach Eingießen in 500 ml  $\text{NaHCO}_3$ -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, *t*Bu), 1,33 (s, 9H, *t*Bu); AMX-System mit  $\delta_A = 7,38$ ,  $\delta_M = 7,11$ ,  $\delta_X = 6,61$ ,  $J_{AM} = 2$  Hz,  $J_{MX} = 8$  Hz (3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ). – MS (12 eV, 25°C):  $m/z$  (%) = 285 (100,  $\text{M}^+$ ), 250 (15,  $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ). – IR (100%): 1658  $\text{cm}^{-1}$  (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, *t*Bu), 6,50–7,30 (ABCD-System, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). – MS (12 eV, 50°C):  $m/z$  (%) = 229 (100,  $\text{M}^+$ ), 194 (10,  $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ). – IR (100%): 1656  $\text{cm}^{-1}$  (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*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=CCl<sub>2</sub>) reines **1** (<sup>31</sup>P-, <sup>1</sup>H-NMR). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Pentan, 26°C): AB-System mit δ<sub>A</sub> = -130.3, δ<sub>B</sub> = -172.1, J<sub>AB</sub> = -38.1 Hz. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24°C), ausgewählte Daten: δ = 180.0 (dd, 1C, P<sub>2</sub>C=N); <sup>1</sup>J(CP) = -90.0 (P<sub>A</sub>C=N), -57.6 Hz (P<sub>B</sub>C=N). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 26°C): δ = 0.98 (dd, 9H, *t*BuP<sub>A</sub>), 1.17 (dd, 9H, *t*BuP<sub>B</sub>), 1.32 (s, 9H, 2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-Stellung), 1.48 (s, 9H, 2,4-*t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2-Stellung); <sup>3</sup>J(HP) = 13.0 (*t*BuP<sub>A</sub>), 12.7 (*t*BuP<sub>B</sub>); <sup>4</sup>J(HP) = 0.8 (*t*BuP<sub>A</sub>P<sub>B</sub>), 0.9 Hz (*t*BuP<sub>B</sub>P<sub>A</sub>); ABC-System mit δ<sub>A</sub> = 7.43 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 3-Stellung), δ<sub>B</sub> = 7.34 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 6-Stellung), δ<sub>C</sub> = 7.24 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 5-Stellung), <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 8.28, <sup>4</sup>J<sub>AC</sub> = 2.18, <sup>5</sup>J<sub>AB</sub> nicht sichtbar, <sup>5</sup>J(H<sub>B</sub>P<sub>A</sub>) = 1.40, <sup>6</sup>J(H<sub>C</sub>P<sub>A</sub>) = 0.60 Hz. — MS (14 eV, 50°C): *m/z* (%) = 391 (47, M<sup>+</sup>), 352 (5, *t*Bu<sub>4</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup>), 334 (6, M<sup>+</sup> - *t*Bu), 295 (5, *t*Bu<sub>3</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup>), 277 (2, M<sup>+</sup> - 2 *t*Bu), 264 (5, *t*Bu<sub>3</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>), 239 (4, *t*Bu<sub>2</sub>P<sub>4</sub>H<sup>+</sup>), 238 (3, *t*Bu<sub>2</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup>), 215 (96, *t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC<sup>+</sup>), 207 (20, *t*Bu<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>), 200 (8, *t*Bu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC<sup>+</sup> - Me), 181 (2, *t*BuP<sub>4</sub><sup>+</sup>), 176 (100, *t*Bu<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>), 150 (5, *t*BuP<sub>3</sub><sup>+</sup>), 119 (45, *t*BuP<sub>2</sub><sup>+</sup>), 57 (28, *t*Bu<sup>+</sup>).

C<sub>23</sub>H<sub>39</sub>NP<sub>2</sub> (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) K<sub>2</sub>(*t*BuP)<sub>2</sub> · 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*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=CCl<sub>2</sub> 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)<sub>4</sub> 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)<sub>3</sub>; durch mehrfache Wiederholung der chromatographischen Trennung, wobei jeweils nur im Peakmaximum Substanz abgenommen wird, kann reines **2** (<sup>31</sup>P-, <sup>1</sup>H-NMR) erhalten werden. Ausb. 0.43 g (5%, bezogen auf 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=CCl<sub>2</sub>). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Pentan, 25°C): AB-System mit δ<sub>A</sub> = -129.9, δ<sub>B</sub> = -170.8, J<sub>AB</sub> = -38.3 Hz. — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24°C), ausgewählte Daten: δ = 180.7 (dd, 1C, P<sub>2</sub>C=N); <sup>1</sup>J(CP) = -89.9 (P<sub>A</sub>C=N), -58.3 Hz (P<sub>B</sub>C=N). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 26°C): δ = 0.96 (dd, 9H, *t*BuP<sub>A</sub>), 1.18 (dd, 9H, *t*BuP<sub>B</sub>), 1.47 (s, 9H, 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); <sup>3</sup>J(HP) = 13.1 (*t*BuP<sub>A</sub>), 13.2 (*t*BuP<sub>B</sub>); <sup>4</sup>J(HP) = 0.8 (*t*BuP<sub>A</sub>P<sub>B</sub>), 0.9 Hz (*t*BuP<sub>B</sub>P<sub>A</sub>); ABCD-System mit δ<sub>A</sub> = 7.36 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-Stellung), δ<sub>B</sub> = 7.32 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 6-Stellung), δ<sub>C</sub> = 7.18 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 5-Stellung), δ<sub>D</sub> = 7.12 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-Stellung), <sup>3</sup>J<sub>AD</sub> = 7.55, <sup>3</sup>J<sub>BC</sub> = 7.66, <sup>3</sup>J<sub>CD</sub> = 7.37, <sup>4</sup>J<sub>AC</sub> = 1.80, <sup>4</sup>J<sub>BD</sub> = 1.69, <sup>5</sup>J<sub>AB</sub> nicht sichtbar, <sup>5</sup>J(H<sub>B</sub>P<sub>A</sub>) = 1.25, <sup>6</sup>J(H<sub>C</sub>P<sub>A</sub>) = 0.60 Hz. — <sup>14</sup>N-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24°C, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> ext., negatives Vorzeichen für Hochfeldverschie-

bung): δ = -138.9 (s, Halbwertsbreite 130 Hz, 1N, P<sub>2</sub>C=N). — MS (12 eV, 50°C): *m/z* (%) = 352 (4, *t*Bu<sub>4</sub>P<sub>4</sub>), 335 (76, M<sup>+</sup>), 295 (5, *t*Bu<sub>3</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup>), 278 (24, M<sup>+</sup> - *t*Bu), 264 (14, *t*Bu<sub>3</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>), 207 (10, *t*Bu<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>), 176 (100, *t*Bu<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>), 159 (28, *t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC<sup>+</sup>), 119 (*t*BuP<sub>2</sub><sup>+</sup>), 57 (9, *t*Bu<sup>+</sup>).

C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NP<sub>2</sub> (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)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC: 106116-96-5 / 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC: 104876-31-5 / 2,4(*t*Bu)<sub>2</sub>NCCL<sub>2</sub>: 106116-97-6 / 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NCCL<sub>2</sub>: 106116-98-7 / 2,4-(*t*Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NHCHO: 101355-80-0 / 2-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCHO: 99858-67-0 / K<sub>2</sub>(*t*BuP)<sub>2</sub>: 66874-44-0

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

[254/86]