

Ein Weg zu neuartigen funktionalisierten Bis(imino)phosphoranen XP(=NAryl)=NAlkyl

Edgar Niecke*, Volker von der Gönna und Martin Nieger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 6. August 1990

Key Words: 1*H*-Tetrazaphospholes, 4,5-dihydro- / Bis(imino)phosphoranen

A Route to Novel Functionalized Bis(imino)phosphoranen XP(=NAryl)=NAlkyl

Chloro(arylimino)phosphane (**1**) reacts with alkyl azides RN₃ (R = *t*Bu, Et₃C, 1-Ad) to form 4,5-dihydro-1*H*-tetrazaphospholes **2a–c**. The thermal decomposition of these compounds results in the formation of the diazadiphosphetidines **4a–c** via the chlorobis(imino)phosphorane intermediates **3a–c**, which were detected by NMR spectroscopy. By treating **2a**

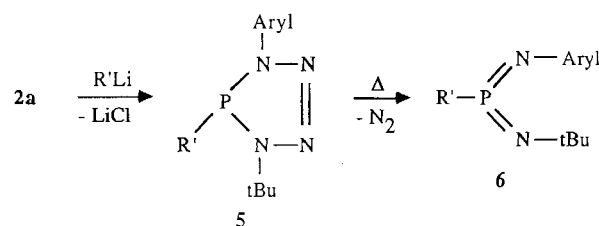
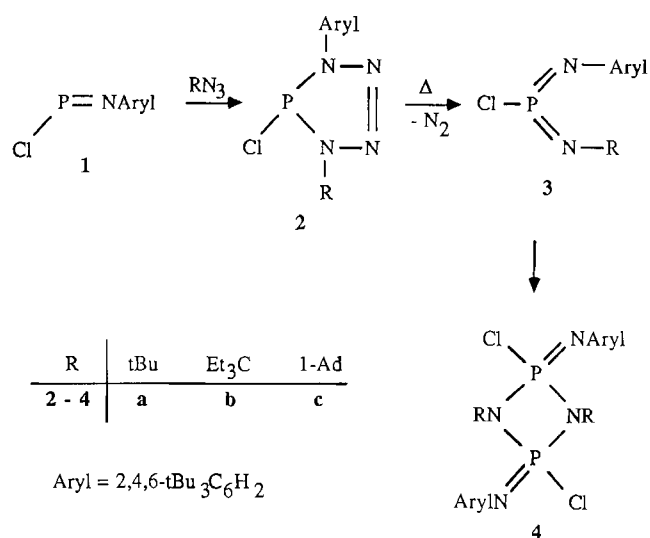
with the lithium salts Li(*n*Bu, C₅Me₅, NHArlyl, OArlyl, *t*BuS) the 4,5-dihydro-1*H*-tetrazaphosphole intermediates **5a–e** are obtained, which by elimination of nitrogen form the bis(imino)phosphoranen **6a–e**. The X-ray structure determination of the phosphane derivative *t*Bu₂P–P(=NCEt₃)=NAryl (**7**), obtained by the same procedure, is discussed.

Seit der Entdeckung der Bis(imino)phosphorane in Form des persilylierten Aminobis(imino)phosphoran-Derivats¹⁾ weiß man von der Existenz stabiler Verbindungen mit δ³¹P-Phosphor²⁾. Im Gegensatz zu den diesem Verbindungstyps ebenfalls angehörenden Bis(methylen)phosphoranen mit einer großen Variationsbreite an Phosphorsubstituenten mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften³⁾ erstreckt sich die Kenntnis der Bis(imino)phosphorane auf einige wenige Amin- und Aryl-substituierte Derivate⁴⁾. Gerade für diesen Verbindungstyp wurden aber in jüngster Zeit neue Anwendungen in der Katalyse entdeckt⁵⁾. Es erschien daher reizvoll, diesen Verbindungstyp durch Phosphor-Derivatisierung zu modifizieren.

Die Darstellung des Chlor(aryl)iminophosphans **1**⁶⁾ bot nun eine Möglichkeit, dieses Vorhaben zu realisieren.

Als Syntheseroute zu einem *P*-funktionalisierten Bis(imino)phosphoran wählten wir die Reaktion von **1** mit Alkylazid⁷⁾. Diese verläuft unter [2 + 3]-Cycloaddition und führt zu den 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazaphospholen **2a–c**, die im festen Zustand in stabiler Form isoliert werden können. In Lösung zerfallen sie bereits bei Erwärmung auf 35°C unter N₂-Abspaltung und Bildung der entsprechenden Bis(imino)chlorphosphorane **3a–c**, die bei ³¹P-NMR-Kontrolle am Auftreten eines im Verlauf der Reaktion wieder verschwindenden Resonanzsignals bei δ = 47–49 identifiziert werden können. Thermodynamisch stabile Endprodukte der Reaktion sind die 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine **4a–c**. Während die geringe Thermostabilität von **3** eine Derivatisierung der P–Cl-Funktion praktisch nicht erlaubt, lassen sich die gewünschten Bis(imino)phosphorane **6** dennoch über den Umweg aus den Tetrazaphospholen **5** gewinnen.

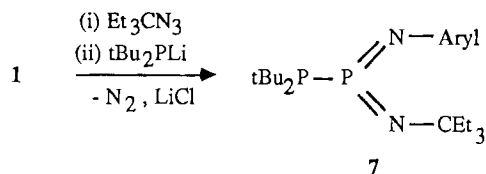
Die durch nucleophile Substitution des Chlor-Derivats **2a** mit Lithiumorganyle, Lithiumamid, -alkoholat bzw. -thiolat erzeugten Dihydro-tetrazaphosphole **5a–e** werden ohne Isolierung direkt zu den gewünschten Produkten **6a–e** umgesetzt. Wie die stark differierenden Zerfallstemperaturen von **5a–e** zeigen, wird die N₂-Eliminierung entscheidend von der Natur der *P*-Substituenten bestimmt. So zerfallen **5a, b** bereits unterhalb –20°C, während an-



| | | | | | |
|-----|--------------|--------------------------------|--------|-------|--------------|
| R' | <i>n</i> -Bu | C ₅ Me ₅ | ArylNH | ArylO | <i>t</i> BuS |
| 5,6 | a | b | c | d | e |

dererseits die Abspaltung von N₂ aus **5c** mehrstündiges Erhitzen auf 35°C erfordert. Die aus diesem Prozeß hervorgehenden Bis(imino)phosphorane **6a–c** lassen sich durch Hochvakuumdestillation (**6a**) bzw. Kristallisation (**6b–e**) isolieren.

Da die Dihydropyridazaphosphole **2** gegenüber **5** sich durch eine höhere Thermostabilität auszeichnen, sind die Bis(imino)phosphorane, wie das Beispiel der Synthese von **7** zeigt, ausgehend von **1** in einer Eintopfreaktion zugänglich.



Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **2a–c**, **4b**, **5e**, **6a–c** und **7** gehen aus Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren hervor. Die nicht isolierten Zwischenstufen **3a–c** und **5a, c, d** wurden anhand ihrer charakteristischen NMR-Daten identifiziert⁹. Von dem Phosphinobis(imino)phosphoran **7** erfolgte darüber hinaus eine Strukturbestimmung im festen Zustand.

Der im NMR-Spektrum beobachtete Trend von δ³¹P in der Reihe der Bis(imino)phosphorane **6a** ≈ **6b** ≈ **7** (δ ca. 60) > **3a** ≈ **6e** > **6c** > **6d** (δ = 27.5) spricht für einen stereoelektronischen Einfluß des Phosphorsubstituenten auf die Resonanzlage, wobei Liganden mit ausgesprochenen π-Donor- und/oder σ-Akzeptor-Eigenschaften eine Abschirmung des Phosphorkerns bewirken. π-Donation führt in Richtung eines Trismethylenmethan-analogen Bindungssystems, während ein σ-Akzeptor einen n(N)–(P)-Ladungstransfer nach sich ziehen sollte, ähnlich wie er für das Iminophosphan-System nachgewiesen worden ist⁹.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **7** sind in Abb. 1 sowie Tab. 1 und 2 dargestellt.

Wie in allen strukturell untersuchten Bis(imino)phosphoranen⁴ besitzt das zentrale Phosphor-Atom eine trigonal-planare Koordination zu seinen Nachbarn [Abweichung des Phosphoratoms P(1) von der Ebene N(1)N(2)P(2) = 0.02 Å]. In dieser Ebene liegen eben-

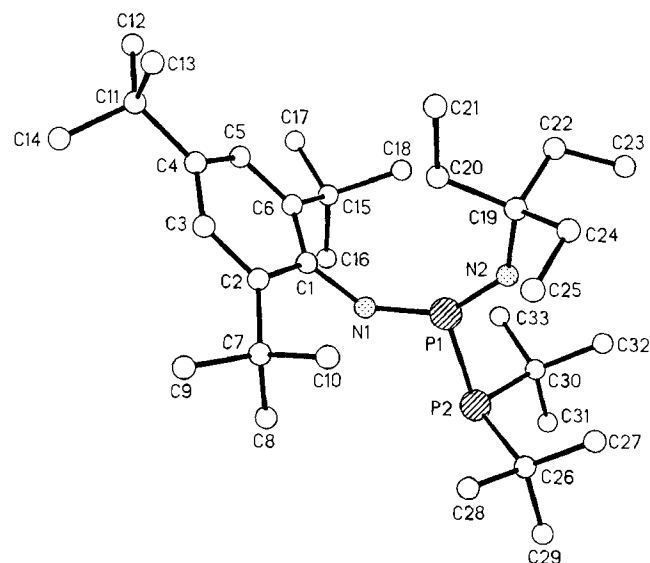


Abb. 1. Molekülstruktur von **7**

falls die an den Stickstoffatomen N(1) und N(2) direkt gebundenen Kohlenstoffatome C(1) und C(19), die bezüglich der Ebene P(1)–N(1)N(2) eine *endo,endo*-Konfiguration (*cis*-Anordnung) aufweisen. Der Arylligand ist nahezu orthogonal (93°) zum zentralen PN₂-π-Bindungssystem angeordnet und weicht damit einer π-Wechselwirkung mit diesem aus. Der P(1)–P(2)-Abstand entspricht mit 221.0(2) pm einer normalen Einfachbindung. Die beiden PN_{imin}-Bindungslängen (153–154 pm) wie auch NPN-Bindungswinkel (139–140°) entsprechen typischen Strukturmerkmalen für Bis(imino)phosphorane⁴.

Untersuchungen zur Chemie dieser Verbindungen sind im Gange.

Tab. 1. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Thermalparameter (pm² × 10⁻¹). Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|----------|---------|--------|
| P(1) | 4756(1) | 1770(1) | 4064(1) | 40(1) |
| P(2) | 4360(1) | 1271(1) | 4604(1) | 55(1) |
| N(1) | 5419(2) | 896(3) | 3960(1) | 41(1) |
| N(2) | 4326(3) | 2807(3) | 3911(1) | 54(2) |
| C(1) | 5944(3) | 645(4) | 3666(1) | 41(2) |
| C(2) | 5685(3) | -143(4) | 3405(1) | 42(2) |
| C(3) | 6188(3) | -259(4) | 3104(1) | 54(2) |
| C(4) | 6947(3) | 292(4) | 3058(1) | 49(2) |
| C(5) | 7222(3) | 943(4) | 3334(1) | 52(2) |
| C(6) | 6760(3) | 1112(4) | 3644(1) | 49(2) |
| C(7) | 4876(3) | -858(4) | 3439(1) | 50(2) |
| C(8) | 4820(3) | -1409(5) | 3806(1) | 65(2) |
| C(9) | 4870(4) | -1818(5) | 3163(2) | 87(3) |
| C(10) | 4085(3) | -155(5) | 3370(1) | 65(2) |
| C(11) | 7447(4) | 166(5) | 2708(1) | 67(2) |
| C(12) | 8308(4) | 758(5) | 2727(2) | 90(3) |
| C(13) | 6928(5) | 679(6) | 2405(1) | 98(3) |
| C(14) | 7594(5) | -1056(5) | 2631(2) | 103(3) |
| C(15) | 7177(3) | 1766(6) | 3950(1) | 59(2) |
| C(16) | 7121(3) | 1113(5) | 4302(1) | 72(2) |
| C(17) | 8113(3) | 1995(7) | 3879(2) | 113(4) |
| C(18) | 6788(4) | 2937(5) | 3989(1) | 79(3) |
| C(19) | 4349(4) | 3432(5) | 3569(1) | 66(2) |
| C(20) | 4891(4) | 2817(5) | 3294(1) | 67(2) |
| C(21) | 4881(4) | 3302(6) | 2915(2) | 104(3) |
| C(22) | 4796(5) | 4584(6) | 3644(2) | 97(3) |
| C(23) | 4432(6) | 5302(7) | 3912(2) | 149(5) |
| C(24) | 3451(4) | 3620(6) | 3456(2) | 91(3) |
| C(25) | 2971(4) | 2573(6) | 3353(2) | 100(3) |
| C(26) | 3179(4) | 1140(5) | 4559(2) | 65(2) |
| C(27) | 2667(4) | 2146(6) | 4447(2) | 95(3) |
| C(28) | 3056(4) | 215(6) | 4286(2) | 113(4) |
| C(29) | 2833(4) | 702(6) | 4913(2) | 113(4) |
| C(30) | 4641(4) | 2505(6) | 4886(1) | 67(2) |
| C(31) | 4504(5) | 2170(7) | 5269(2) | 144(5) |
| C(32) | 4196(6) | 3578(6) | 4828(2) | 146(5) |
| C(33) | 5550(5) | 2722(9) | 4837(2) | 199(6) |

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **7**

| | | | |
|-----------------|----------|------------------|----------|
| P(1)–P(2) | 221.0(2) | P(1)–N(1) | 153.7(4) |
| P(1)–N(2) | 153.1(4) | P(2)–C(26) | 189.0(6) |
| P(2)–C(30) | 187.5(7) | N(1)–C(1) | 141.7(5) |
| N(2)–C(19) | 149.0(7) | | |
| P(2)–P(1)–N(1) | 104.2(1) | P(2)–P(1)–N(2) | 116.1(2) |
| N(1)–P(1)–N(2) | 139.7(2) | P(1)–P(2)–C(26) | 102.9(2) |
| P(1)–P(2)–C(30) | 103.8(2) | C(26)–P(2)–C(30) | 110.6(3) |
| P(1)–N(1)–C(1) | 138.4(3) | P(1)–N(2)–C(19) | 136.3(4) |

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt. Verwendete Geräte,

Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — NMR: ^{31}P : Varian FT 80 A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 ; ^{13}C : Varian FT 80 A (20.0 MHz) bzw. Bruker WG 90 (22.6 MHz), externer Standard TMS. ^{31}P -, und ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Die Aufspaltung von Signalen bezeichnen, wenn nicht anders spezifiziert, Kopplungen mit dem ^{31}P -Kern. — MS: VG Instruments VG 12-250 bzw. Kratos MS 50, 70 eV, Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. — Analysen der Elemente C und H wurden im Mikromaßstab an einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 5-Chlor-4,5-dihydro-1H-tetrazaphosphole 2a–c: 3.25 g (10 mmol) Chlorimino-phosphan **1** werden in 10 ml Diethylether bei 0°C mit äquimolaren Mengen Alkylazid versetzt. Die Lösung wird 1/2 h gerührt und anschließend i. Vak. zur Trockene eingengt. Der in allen Fällen gelbliche Rückstand wird in Toluol aufgenommen und bei –18°C auskristallisiert. Innerhalb von 2 Wochen bilden sich prismatische hellgelbe Kristalle.

4-tert-Butyl-5-chlor-4,5-dihydro-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1H-tetrazaphosphol (2a): Hellgelbe Kristalle, Schmp. 80°C (Zers.), Ausb. 54%. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 76.2$ (s). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 128.7$ (d, $J = 12.2$ Hz) PNC; 149.4 (d, $J = 4.4$ Hz) PNCC; 125.4 (s) PNCCC; 150.4 (s) PNCCCC; 37.6 (s) *o*- CMe_3 ; 33.5 (d, $J = 3.9$ Hz) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 34.9 (s) *p*- CMe_3 ; 31.2 (s) *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 59.1 (d, $J = 3.9$ Hz) PNCMe₃; 30.4 (d, $J = 8.7$ Hz) PNC(CH₃)₃. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.51$ (s) *m*-CH; 1.33 (d, $J = 0.8$ Hz) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 1.28 (s) *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 1.73 (d, $J = 1.4$ Hz) PNC(CH₃)₃. — MS: m/z (%) = 396 [$\text{M}^+ - \text{N}_2$] (40); 381 [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{CH}_3$] (31); 325 [$\text{Mes}^*\text{NPCI}^+$] (40); 244 [$\text{Mes}^* - \text{H}$] (100) 57 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$] (57) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{ClN}_4\text{P}$ (425.1) Ber. C 62.15 H 9.03
Gef. C 62.62 H 9.12

5-Chlor-4-(1,1-diethylpropyl)-4,5-dihydro-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1H-tetrazaphosphol (2b): Hellgelbe Kristalle, Schmp. 80°C (Zers.), Ausb. 62%. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 83.2$ (s). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 129.1$ (d, $J = 11.2$ Hz) PNC; 149.2 (d, $J = 4.8$ Hz) PNCC; 125.6 (s) PNCCC; 150.3 (s) PNCCCC; 37.9 (d, $J = 0.8$ Hz) *o*- CMe_3 ; 33.6 (d, $J = 4.0$ Hz) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 34.9 (s) *p*- CMe_3 ; 31.2 (s) *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 68.7 (s) PNC; 29.5 (d, $J = 8.7$ Hz) PNCC; 7.9 (d, $J = 2.0$ Hz) PNCCC. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.57$ (s) *m*-CH; 1.27 (s) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 1.34 (s) *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 2.44 (q) CH_2CH_3 ; 0.94 (t) CH_2CH_3 . — MS: m/z (%) = 438 [$\text{M}^+ - \text{N}_2$] (23); 409 [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{C}_5\text{H}_5$] (44); 290 [Mes^*NP^+] (11); 244 [$\text{Mes}^* - \text{H}^+$] (61); 57 [$t\text{Bu}^+$] (100) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{P}$ (467.2) Ber. C 64.26 H 9.51
Gef. C 63.68 H 9.38

4-(1-Adamantyl)-5-chlor-4,5-dihydro-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1H-tetrazaphosphol (2c): Hellgelbe Kristalle, Schmp. 75°C (Zers.), Ausb. 43%. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 75.1$ (s). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 129.3$ (d, $J = 11.8$ Hz) PNC; 148.9 (d, $J = 4.0$ Hz) PNCC; 125.6 (s) PNCCC; 150.7 (d, $J = 1.6$ Hz) PNCCCC; 37.6 (s) *o*- CMe_3 ; 33.7 (d, $J = 3.2$ Hz) PNC; 42.8 (d, $J = 8.4$ Hz) PNCC; 29.5 (d, $J = 1.3$ Hz) PNCCC; 35.8 (s) PNCCCC. — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.49$ (s) *m*-CH; 2.11–1.98 (m); 1.87–1.70 (m); 1.56–1.30 (m); 1.24 (s) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 1.10 *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$. — MS: m/z (%) = 474 [$\text{M}^+ - \text{N}_2$] (11); 417 [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - t\text{Bu}$] (33); 325 [$\text{Mes}^*\text{NPCI}^+$] (11); 135 [Adamantyl^+] (100) 57 [$t\text{Bu}^+$] (42) und weitere Fragmente.

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{P}$ (503.2) Ber. C 66.82 H 8.83
Gef. C 66.35 H 8.62

2,4-Dichlor-1,3-bis(1,1-diethylpropyl)-2,4-bis[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]-1,3,2,4-diazadiphosphetid (4b): 3.25 g (10 mmol) **1** werden bei 0°C mit 1.55 g (10 mmol) 1-Azido-1,1-diethylpropan versetzt. Die Lösung wird 30 min bei 0°C gerührt und anschließend auf ca. 35°C erwärmt, wobei eine heftige Stickstoff-Entwicklung einsetzt. NMR-spektroskopisch kann man ein Resonanzsignal bei $\delta = 49.0$ beobachten, das dem monomeren Chlordiiminophosphoran zuzuordnen ist, das aber innerhalb 1 h zugunsten des dimeren Diazadiphosphetidins wieder verschwindet. Die Reaktionslösung wird 1 d im Hochvak. getrocknet. Es resultiert ein orangefarbenes Öl, das weder kristallisiert werden kann, noch destillierbar ist, sich jedoch als spektroskopisch einheitliches Produkt erweist. Ausb. 4.2 g (96%). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -61.0$ (s). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 135.7$ (d, $J = 6.8$ Hz) PNC; 141.6 (d, $J = 8.8$ Hz) PNCC; 121.9 (s) PNCCC; 142.4 (s) PNCCCC; 63.3 (d, $J = 1.9$ Hz) PNCe₃; 34.5 (s) *o*- CMe_3 ; 32.9 (s) *p*- CMe_3 ; 31.2 (d, $J = 3.2$ Hz) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 31.7 (s) *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 29.0 (s) PNCCH₂; 7.8 (s) PNCCCH₃.

$\text{C}_{50}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (878.3) Ber. C 68.37 H 10.11
Gef. C 70.54 H 10.46

4-tert-Butyl-5-(tert-butylthio)-4,5-dihydro-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1H-tetrazaphosphol (5e): Eine Lösung von 4.25 g (10 mmol) **2a** in 20 ml Diethylether wird bei –30°C mit der äquimolaren Menge Lithium-*tert*-butylthiolat versetzt. Die Lösung wird 2 h bei –30°C gerührt und auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wird im Hochvak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und gebildetes LiCl abfiltriert. Die eingengte Lösung wird bei –18°C gelagert. Während 1 Woche fallen farblose Kristalle an. Schmp. 65°C (Zers.), Ausb. 3.45 g (72%). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 83.8$ (s). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 129.8$ (d, $J = 8.0$ Hz) PNC; 148.7 (d, $J = 6.6$ Hz) PNCC; 124.8 (d, $J = 25.4$ Hz) PNCCC; 149.5 (d, $J = 3.9$ Hz) PNCCCC; 37.3 (d, $J = 15.6$ Hz) *o*- CMe_3 ; 32.8 (d, $J = 10.6$ Hz) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 34.6 (s) *p*- CMe_3 ; 31.1 (s) *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 57.0 (d, $J = 4.5$ Hz) PNCMe₃; 30.5 (d, $J = 8.0$ Hz) PNC(CH₃)₃; 46.3 (d, $J = 13.7$ Hz) PSCMe₃; 34.0 (d, $J = 6.3$ Hz) PSC(CH₃)₃. — MS: m/z (%) = 450 [$\text{M}^+ - \text{N}_2$] (5); 393 [$\text{M}^+ - \text{N}_2 - t\text{Bu}$] (8); 322 [Mes^*NPS^+] (3); 290 [Mes^*NP^+] (2); 245 [Mes^{*+}] (10), 57 [$t\text{Bu}^+$] (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{PS}$ (478.8) Ber. C 65.21 H 9.91 Gef. C 66.36 H 9.99

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diiminophosphorane 6a–e: Zu einer Lösung von 4.25 g (10 mmol) **2a** in 20 ml Ether wird bei –30°C eine Suspension der Lithiumverbindungen $\text{R}'\text{Li}$ ($\text{R}' = n\text{Bu}, \text{C}_5\text{Me}_5, \text{NHAr}, \text{OAr}, \text{tBu}$) (10 mmol) in Hexan gegeben. Man rührt 1 h bei –30°C und wärmt anschließend auf Raumtemp. Die Verbindungen **6a, b** und **7** entwickeln ab 0°C heftig Stickstoff, **6c–e** müssen hingegen zur vollständigen Reaktion 3–5 h mild erwärmt werden (Etherrückfluß). Die Lösungsmittel werden anschließend i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und das gebildete LiCl abfiltriert. Die meist gelben bzw. orangen Lösungen werden stark eingengt und bis auf **6a**, das destillierbar ist, bei –18°C in wenigen Tagen zur Kristallisation gebracht.

Butyl(tert-butylimino)-[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]phosphoran (6a): Gelboranges Öl, Sdp. 120–125°C/5 × 10^{–3} Torr; Ausb. 35%. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 62.6$ (s). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 141.8$ (d, $J = 14.9$ Hz) PNC; 138.9 (d, $J = 11.6$ Hz) PNCC; 121.4 (d, $J = 4.7$ Hz) PNCCC; 141.6 (d, $J = 5.4$ Hz) PNCCCC; 36.1 (d, $J = 2.0$ Hz) *o*- CMe_3 ; 31.6 (d, $J = 1.2$) *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 34.4 (d, $J = 1.8$ Hz) *p*- CMe_3 ; 31.3 (s) *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 53.5 (d, $J = 14.4$ Hz) PNCMe₃; 33.8 (d, $J = 12.7$ Hz) PNC(CH₃)₃; 23.8 (d, $J = 14.5$

Hz) PCH₂; 27.6 (d, *J* = 8.3 Hz) PCCH₂; 24.7 (s) PCCCH₂; 13.5 (s) PCCCC. C₂₆H₄₇N₂P (418.7) Ber. C 74.57 H 11.33
Gef. C 74.75 H 10.98

(*tert*-Butylimino)(*pentamethylcyclopentadienyl*)[(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)imino]phosphoran (**6b**): Orange Kristalle, Schmp. 105–106°C, Ausb. 61%. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 59.9. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.8 (d, *J* = 16.9 Hz) PNC; 139.5 (d, *J* = 12.8 Hz) PNCC; 121.2 (d, *J* = 5.2 Hz) PNCCC; 141.2 (d, *J* = 5.8 Hz) PNCCCC; 36.2 (d, *J* = 2.2 Hz) *o*-CMe₃; 31.6 (d, *J* = 1.8 Hz) *o*-CMe₃; 34.4 (d, *J* = 1.8 Hz) *p*-CMe₃; 31.4 (s) *p*-C(CH₃)₃; 53.6 (d, *J* = 17.6 Hz) PNCMe₃; 33.4 (d, *J* = 11.6 Hz) PNC(CH₃)₃; 138.7 breit C₅Me₅; 11.6 breit C₅(CH₃)₅. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.15 (d, *J* = 2.3 Hz) *m*-CH; 1.40 (s) *o*-CH₃; 1.23 (s) *p*-CH₃; 0.84 (d, *J* = 1.1 Hz) PNC(CH₃)₃; 1.87 breit C₅(CH₃)₅. – MS: *m/z* (%) = 496 [M⁺] (54); 363 [Mes*NHPNH*t*Bu⁺] (77); 305 [Mes*NPH⁺] (100); 290 [Mes*NP⁺] (18); 135 [C₅Me₅⁺] (99) und weitere Fragmente.

C₃₂H₅₃N₂P (496.8) Ber. C 77.35 H 10.77
Gef. C 77.08 H 10.88

(*tert*-Butylimino)[(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)hydrazono][(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)imino]phosphoran (**6c**): Orange Kristalle, Schmp. 156–158°C, Ausb. 41%. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 34.3 (s). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 141.0 (s), 139.1 (s), 133.6 (s) quartäre arom. C-Atome; 121.7 (s) PNCCC; 36.6 (s) *p*-CMe₃; 34.8 (s) *o*-CMe₃; 65.7 (s) PNCMe₃; 33.1 (s) PNC(CH₃)₃; 31.8 (s) breit, *o*-C(CH₃)₃; 31.7 (s) *p*-C(CH₃)₃. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.21 (s) *m*-CH; 1.50 (s) *o*-C(CH₃)₃; 1.26 (s) *p*-C(CH₃)₃; 1.07 (d, *J* = 1.4 Hz) PNC(CH₃)₃. – MS: *m/z* (%) = 621 [M⁺] (14); 564 [M⁺ – *t*Bu] (17); 550 [M⁺ – *Nt*Bu] (9); 305 [Mes*NPNH⁺] (18); 57 [*t*Bu⁺] (100) und weitere Fragmente.

C₄₀H₆₈N₃P (622.1) Ber. C 77.22 H 11.04
Gef. C 76.10 H 11.36

(*tert*-Butylimino)[(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)imino](2,4,6-*tri-tert*-butylphenoxy)phosphoran (**6d**): Hellgelbe Kristalle, Schmp. 143–146°C, Ausb. 42%. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 27.4. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 151.9–140.9 (m) quartäre, arom. C-Atome; 121.9 (s) und 123.6 (s) arom. *m*-C-Atome; 53.3 (d, *J* = 4.7 Hz) PNCMe₃; 37.3–34.6 (m) quartäre aliph. C-Atome; 33.7–30.4 (m) aliph. Methyl-C-Atome. – ¹H-NMR: δ = 7.50 und 7.58 *m*-CH, arom.; 1.82 (s); 1.73 (s); 1.50 (s); 1.43 (s); 1.30 (s) CH₃-aliph. – Aufgrund der hohen Feuchtigkeits-Empfindlichkeit konnten keine besseren Analysenwerte erhalten werden.

C₄₀H₆₇N₂OP (623.0) Ber. C 77.12 H 10.84
Gef. C 75.83 H 9.54

(*tert*-Butylimino)[(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)imino](*tert*-butylthio)phosphoran (**6e**): Gelbe Kristalle, Schmp. 112–114°C, Ausb. 50%. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 45.3. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 139.6 (d, *J* = 15.9 Hz) PNC; 140.1 (d, *J* = 12.4 Hz) PNCC; 121.5 (d, *J* = 5.6 Hz) PNCCC; 142.3 (d, *J* = 6.6 Hz) PNCCCC; 36.1 (d, *J* = 2.3 Hz) *o*-CMe₃; 31.7 (d, *J* = 1.8 Hz) *o*-C(CH₃)₃; 34.6 (d, *J* = 2.0 Hz) *p*-CMe₃; 31.5 (s) *p*-C(CH₃)₃; 56.1 (d, *J* = 17.0 Hz) PNCMe₃; 33.7 (d, *J* = 13.6 Hz) PNC(CH₃)₃; 52.8 (d, *J* = 6.2 Hz) PSCMe₃; 31.2 (s) PSC(CH₃)₃. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.15 (s) *m*-CH; 1.42 (s) *o*-C(CH₃)₃; 1.24 (s) *p*-C(CH₃)₃; 0.91 (d, *J* = 1.2 Hz) PNC(CH₃)₃; 1.48 (s) PSC(CH₃)₃. – MS: *m/z* (%) = 450 [M⁺] (1), 379 [Mes*NPS*t*Bu⁺] (2); 290 [Mes*NP⁺] (2); 323 [Mes*NPSH⁺] (8); 266 [Mes*NPSH⁺ – *t*Bu] (12); 57 [*t*Bu⁺] (100).

C₂₆H₄₇N₂PS (450.8) Ber. C 69.26 H 10.53
Gef. C 70.01 H 10.24

(*Di-tert*-butylphosphino)[(1,1-diethylpropyl)imino][(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)imino]phosphoran (**7**): Zu 3.25 g (10 mmol) **1** wer-

den bei 0°C 1.55 g (10 mmol) Azido-1,1-diethylpropan getropft. Es wird 30 min gerührt, anschließend wird die Lösung auf –30°C gekühlt und mit einer Suspension von Lithium-*di-tert*-butylphosphid in Hexan versetzt. Man rührt 2 h bei –30°C und erwärmt auf Raumtemp. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und gebildetes LiCl abfiltriert. Aus wenig Pentan fallen nach wenigen Tagen gelbe Kristalle, Schmp. 124–126°C, Ausb. 54%. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 59.1 (d, *J* = 386 Hz) PNN; 89.1 (d, *J* = 396 Hz) *t*Bu₂P. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.9 (dd, *J* = 22.6 und 5.8 Hz) PNC; 138.3 (d, *J* = 12.3 Hz) PNCC; 121.1 (d, *J* = 4.9 Hz) PNCCC; 141.3 (d, *J* = 5.3 Hz) PNCCCC; 36.2 (d, *J* = 2.2 Hz) *o*-CMe₃; 31.5 (d, *J* = 5.9 Hz) *o*-C(CH₃)₃; 34.3 (d, *J* = 1.4 Hz) *p*-CMe₃; 31.5 (s) *p*-C(CH₃)₃; 64.5 (dd, *J* = 31.4 und 5.9 Hz) P(CMe₃)₃; 31.4 (d, *J* = 24.6 Hz) PC(CH₃)₃. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.19 (d, *J* = 1.3 Hz) *m*-CH; 1.52 (s) *o*-C(CH₃)₃; 1.28 (s) *p*-C(CH₃)₃; 1.53 (dd, *J* = 11.3 und 1.0 Hz) PC(CH₃)₃; 0.62 (t, *J* = 6.6 Hz) PNCCCH₂; 1.25 (q, *J* = 6.6 Hz) PNCCCH₂. – MS: *m/z* (%) = 548 [M⁺] (1); 491 [M⁺ – *t*Bu] (1); 290 [Mes*NP⁺] (5); 246 [Mes*H⁺] (49); 57 [*t*Bu⁺ – CH₂] (100) und weitere Fragmente.

C₃₃H₆₂N₂P₂ (548.9) Ber. C 72.20 H 11.41
Gef. C 72.20 H 11.38

Röntgenstrukturanalyse von **7**⁽¹⁰⁾: C₃₃H₆₂N₂P₂, Molmasse 548.9 g/mol, gelber Kristall, Abmessungen 0.4 × 0.5 × 0.7 mm, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), *a* = 1588.2(4), *b* = 1199.1(3), *c* = 3765.5(11) pm, *V* = 7.171 nm³, *Z* = 8, *d*_{ber.} = 1.02 g cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 0.14 mm⁻¹. Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm), ω-Scans (6 < 2Θ < 50°). Gemessen wurden 9819 Reflexe (*h* 0→18, *k* -14→5, *l* -44→0). Von 6272 symmetricabhängigen Reflexen wurden 3182 Reflexe mit |*F*| > 4σ(*F*) zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (Full Matrix Least Squares) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Strukturlösung- und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-Plus-Programm-System⁽¹¹⁾ durchgeführt. *R* = 0.070, *R*_w = 0.071 [*w*⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0005 *F*²], Goodness-of-Fit *S* = 1.32; 334 verfeinerte Parameter; die maximale Restelektronendichte betrug 0.25 · 10⁻⁶ e pm⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1: 124775-15-1 / **2a**: 129811-65-0 / **2b**: 129811-66-1 / **2c**: 129811-67-2 / **3a**: 129811-74-1 / **3b**: 129811-75-2 / **3c**: 129811-76-3 / **4b**: 129832-94-6 / **5a**: 129811-77-4 / **5c**: 129832-95-7 / **5d**: 129811-78-5 / **5e**: 129811-73-0 / **6a**: 129811-68-3 / **6b**: 129811-69-4 / **6c**: 129811-70-7 / **6d**: 129811-71-8 / **6e**: 129811-72-9 / **7**: 129832-93-5 / *t*BuN₃: 13686-33-4 / Et₃CN₃: 91633-36-2 / 1-AdN₃: 24886-73-5 / *n*BuLi: 109-72-8 / C₅Me₅Li: 51905-34-1 / *t*Bu₃C₆H₂NHLi: 102745-24-4 / *t*Bu₃C₆H₂OLi: 60693-39-2 / *t*BuSLi: 16203-42-2 / *t*Bu₂PLi: 19966-86-0

¹⁾ a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **86** (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 123. – ^{b)} O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2123. – ^{c)} S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs, *Angew. Chem.* **87** (1975) 284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 261.

²⁾ Übersicht: H. German, J. Navech, *Phosphorus Sulfur* **32** (1986) 327.

³⁾ R. Appel, Bis(methylene)phosphoranes in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Eds.), Thieme Verlag, im Druck.

⁴⁾ E. Niecke, D. Gudat, Bis(imino)phosphoranes in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Eds.), Thieme Verlag, im Druck.

- ⁵⁾ W. Keim, R. Appel, A. Storek, C. Krüfer, *Angew. Chem.* **93** (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 116; G. Fink, V. Möhring, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **25** (1986) 231.
- ⁶⁾ E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **100** (1988) 17811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1715.
- ⁷⁾ E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* **115** (1982) 185.
- ⁸⁾ ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 47.1$ (**3a**), 47.5 (**3b**), 49.0 (**3c**), 59.8 (**5a**), 44.7 (**5c**), 58.0 (**5d**).
- ⁹⁾ E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.*, im Druck. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- ¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54787, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹¹⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[262/90]