

# Monomere und dimere 1,3-Diaza-2-phosphaallyllithium-Komplexe: Strukturen und ambidente Reaktivität<sup>☆</sup>

Ralph Detsch<sup>a</sup>, Edgar Niecke<sup>\*a</sup>, Martin Nieger<sup>a</sup> und Wolfgang W. Schoeller<sup>b</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1

Fakultät für Chemie der Universität<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 28. Januar 1992

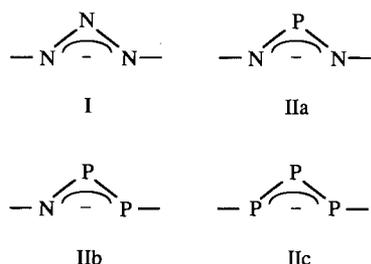
**Key Words:** 1,3-Diaza-2-phosphaallyllithium / Calculations, ab initio

## Monomer and Dimer 1,3-Diaza-2-phosphaallyllithium Complexes: Structures and Ambident Reactivity<sup>\*</sup>

Metallation of the NH-functional amino(imino)phosphanes Mes<sup>\*</sup>NPNHR (R = CPh<sub>3</sub>, Ad, *t*Bu) **1a–c** yields the 1,3-diaza-2-phosphaallyllithium compounds **2a–c**. The crystal structure shows an ether-stabilized monomer of **2a** and a solvent-free dimer with an eight-membered ring in the case of **2b,c**. The

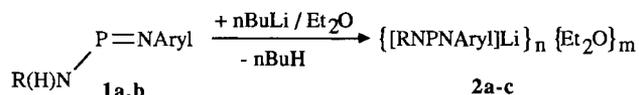
reaction of **2b** with chlorodiphenylphosphane yields, dependent on the reaction conditions, (phosphanylamino)iminophosphane **3** or bis(imino)phosphanylphosphorane **4**. The structural and reactivity is discussed on the basis of ab initio calculations.

Der formale Ersatz eines oder mehrerer Stickstoff-Atome im Triazenid I<sup>[1]</sup> durch zweifach koordinierte Phosphor-Atome führt zu entsprechenden Phosphaallyl-Systemen, von denen drei bislang isoliert (**IIa,b**) bzw. spektroskopisch identifiziert (**IIc**) werden konnten<sup>[2]</sup>. Während jedoch die Chemie und Struktur des Stickstoff-Systems I gut dokumentiert ist<sup>[1]</sup>, ist über die Phospha-Analoga **IIa–c** bislang erst wenig bekannt.



Wir berichten hier über die Struktur im festen Zustand monomerer und dimerer 1,3-Diaza-2-phosphaallyllithium-Komplexe sowie über das ambidente Reaktionsverhalten derartiger Spezies.

Der Zugang zu den Diazaphosphaallyllithium-Komplexen **2a–c** gelingt durch Metallierung der Amino(imino)phosphane **1a,b,c**<sup>[3]</sup> mittels *n*-Butyllithium. Die Produkte werden aus *n*-Pentan als Hydrolyse- und Oxidationsempfindliche Feststoffe erhalten und fallen durch Umkristallisation aus Diethylether (**2a**) oder Toluol (**2b,c**) als schwach gelbe, thermisch stabile Kristalle an.



R = CPh<sub>3</sub> (**a**), 1-Ad (**b**), <sup>t</sup>Bu (**c**); Aryl = 2,4,6-<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Die Konstitution der Verbindungen wird durch Elementaranalyse, NMR-Spektren, der monomere (**2a**) bzw. dimere Aufbau der Verbindungen (**2b,c**) durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

In Verbindung **2a** bildet das Lithium-Atom mit den Atomen N(1), P(1) und N(2) eine Ebene mit einem relativ kleinen Winkel am Phosphor-Atom [101.9(3)°]. Die beiden P–N-Bindungsabstände [159.8(6) bzw. 158.7(6) pm] liegen am oberen Ende der bekannten Werte für Iminophosphane<sup>[4]</sup>, sind jedoch signifikant kürzer als in Diaminophosphonium-Kationen<sup>[5]</sup>. Dies, sowie die Planarität des C(1)–N(1)–P(1)–N(2)–C(19)-Gerüsts zeigt die Ausbildung eines 4-Elektronen-3-Zentren- $\pi$ -Bindungssystems an. Das Lithium-Atom ist verzerrt trigonal planar von zwei Stickstoff-Atomen und einem Sauerstoff-Atom des Donormoleküls umgeben. Die Bindungslängen Li–N (195–198 pm) sowie der Abstand Li–O [195(2) pm] entsprechen typischen Werten in Lithiumamiden mit Ether als Donormolekül<sup>[6]</sup> (Abb. 1).

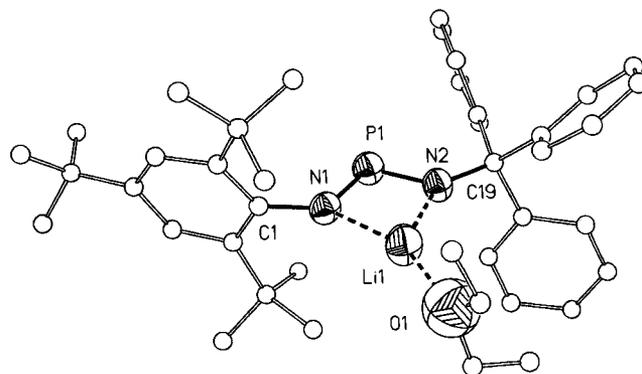


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 159.8(6), P1–N2 158.7(6), N1–Li1 197(2), N2–Li1 198(2), Li1–O1 195(2); N1–P1–N2 101.9(3), P1–N2–Li1 90.1(5), N2–Li1–N1 77.6(5), P1–N1–Li1 90.3(5), N2–Li1–O1 130(1), N1–Li1–O1 153(1)

Im Gegensatz zu **2a** liegen die aus Toluol in kristalliner Form zugänglichen Derivate **2b,c** als lösungsmittelfreie Dimere vor, in denen die beiden Diazaphosphaallyl-Einheiten zentrosymmetrisch über zwei Lithium-Atome miteinander verknüpft sind (Abb. 2). Eine derartige Geometrie ist bei Triazeniden bislang nur für  $d^{10}$ -Übergangsmetalle nachgewiesen worden<sup>[7]</sup>.

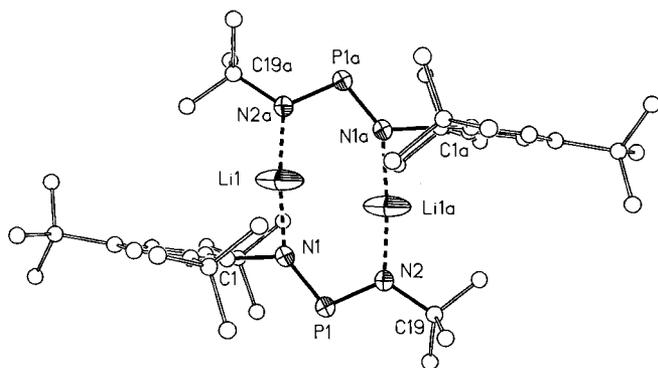


Abb. 2. Molekülstruktur von **2b[c]** im Kristall (193 K; die Abb. zeigt **2c**); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 159.3(5) [159.8(2)], P1–N2 158.2(5) [158.9(3)], Li1–N1 190(3) [193.5(7)], Li1–N2a 185(3) [186.9(7)], Li1–Li1a 242(6) [274(3)]; N1–P1–N2 103.6(3) [104.4(1)], P1–N1–Li1 139.8(8) [144.4(4)], N1–Li1–N2a 168(2) [168.0(9)], P1–N2–Li1a 112.3(8) [116.5(4)]

Unter Berücksichtigung der Anisotropie der Schwingungsellipsoide der Lithium-Atome bilden die Heteroatome einen planaren Achtring. Die Bindungslängen und -winkel im N–P–N-Allyl-System entsprechen denen in **2a**. Die Li–N-Abstände werden durch die Änderung der Koordinationszahl von 3 in **2a** auf 2 in **2b,c** verkürzt [**2c**: 186.9(7)–193.5(7) pm]. Auffällig ist die nahezu lineare Koordination des Lithium-Atoms [168.0(2)°] mit den beiden Stickstoff-Atomen sowie die damit verbundene Annäherung der beiden Lithium-Atome [260(15) pm].

Eine vergleichbare Koordination des Lithium-Atoms wurde kürzlich für die Lithium-Salze von Sulfinimidaminen gefunden<sup>[8]</sup>. Diese liegen im Festkörper ebenfalls als Dimere mit einem Achtring als zentraler Baueinheit vor. Die Li–N-Abstände sind mit den Werten für **2b,c** vergleichbar. Der achtgliedrige Heterocyclus der Sulfinimidamide besitzt jedoch im Gegensatz zu **2b,c** eine treppenförmige Struktur.

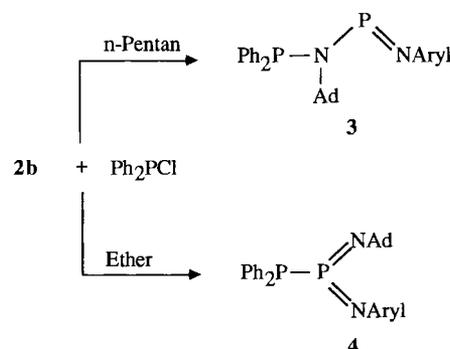
Eine Erklärung für die unterschiedlichen Strukturen von **2a** und **2b,c** ist möglicherweise im größeren Raumanspruch der Triphenylmethyl- gegenüber einer *tert*-Butyl- bzw. Adamantyl-Gruppe zu suchen, der die Ausbildung einer dimeren Spezies unterbindet.

Die <sup>31</sup>P-Resonanzabsorptionen der Diazaphosphaallyl-Komplexe **2a–c** sind gegenüber denen der Edukte **1a–c** stark tieffeldverschoben [ $\Delta\delta = 148(4)$ ] und zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel<sup>[9]</sup>. So beobachtet man im Fall von **2a** beim Übergang von Toluol über Diethylether bis zum Kronenether eine kontinuierliche Abschirmung des Phosphor-Kerns ( $\delta = 374, 361, 355$ ), was auf eine zunehmende Polarisation der Li–N-Bindungen zu-

rückgeführt werden kann. Hingegen zeigen die Derivate **2b,c** in Toluol und Diethylether vergleichbare Verschiebungswerte ( $\delta = 355$ ), während bei Zugabe von Kronenether (12-Krone-4) eine starke Abschirmung des Phosphor-Kerns ( $\delta = 246$ ) beobachtet wird. Dies kann als eine weitgehende Trennung von Diazaphosphaallyl-Einheit und Metall-Ion im Sinne der Ausbildung eines Ionenpaares interpretiert werden. Für das 1,3-Diaza-2-silaallyl-Anion wurde diese Interpretation kürzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt<sup>[9]</sup>.

Die <sup>31</sup>P-Festkörper-NMR-Spektren der Allyl-Komplexe **2a–c** zeigen mit  $\delta = 361$  (**2a**), 349 (**2b**), 354 (**2c**) nahezu die gleichen Resonanzlagen wie die Lösungsspektren. Diese Beobachtung spricht dafür, daß die im Festkörper gefundenen Molekül-Strukturen auch in Lösung vorliegen, und damit zur Diskussion der Reaktivität der Verbindungen in Lösung herangezogen werden können.

Überraschend ist die Solvensabhängigkeit der Reaktion von **2b** gegenüber Chlordiphenylphosphan. So führt die Umsetzung in Pentan zur Bildung des [Alkyl(phosphanyl)amino](arylimino)phosphans **3**, hingegen entsteht in Diethylether als Lösungsmittel quantitativ das dazu isomere Bis(imino)phosphanylphosphoran **4**<sup>[10]</sup>.



Zum Verständnis der Bindungssituation und Reaktivität des dimeren Lithium-Komplexes **2b** wurde die Struktur der Stammverbindungen auf der Basis von quantenchemischen Rechnungen analysiert. Für das der Dilithio-Verbindung zugrundeliegende Diazaphosphaallyl-Anion ergibt sich das in Abb. 3 gezeigte qualitative MO-Schema.

Die „freien“ Elektronenpaare an P bzw. N ( $sp^2$ -Hybridorbitale) bilden ein System von Molekülorbitalen  $n_1–n_3$ , für  $n_1$  und  $n_2$  entsprechend einer positiven oder negativen Kombination von Hybridorbitalen an den elektronegativen N-Atomen, während  $n_3$  am elektropositiveren P-Atom lokalisiert ist. Für eine Chelatisierung (mit Li) sind demnach nur die Orbitale  $n_1$  und  $n_2$  geeignet. Ebenso steht im MO-System ein Satz  $\pi$ -Orbitale,  $\pi_1–\pi_3$  zur Verfügung.

Die Bildung der dimeren Dilithio-Verbindung aus zwei Phosphaallyl-Einheiten und das daraus resultierende System an Grenzorbitalen läßt sich aus diesen Fragmentorbitalen ableiten. Nach ab-initio-SCF-Rechnungen auf Triple-Zeta-Niveau<sup>[11]</sup> resultieren nahezu gleiche Energien [–9.4 eV ( $9a_g$ ); –9.4 eV ( $8b_{3u}$ ); –9.5 eV ( $1a_u$ ); –9.6 eV ( $1b_{3g}$ )] für diese Frontorbitale, was den nichtbindenden Charakter dieser Orbitale unterstreicht.

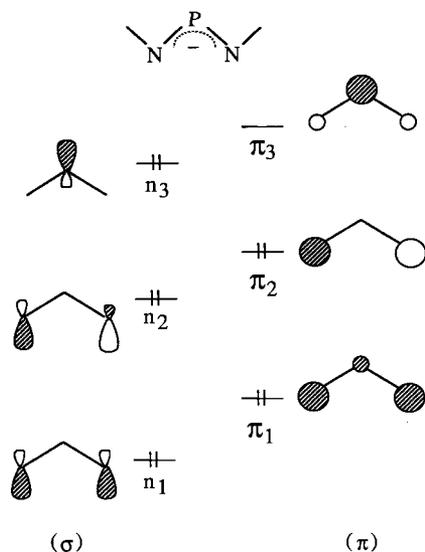


Abb. 3. Qualitatives MO-Schema des Diazaphosphaallyl-Anions

Im Vergleich hiermit sind die LUMOs  $3a_g$  und  $2b_{2u}$  aus einer positiven bzw. negativen Linearkombination von s-Orbitalen am Lithium-Atom aufgebaut, die wiederum antibindend zu den benachbarten N-Atomen überlappen.

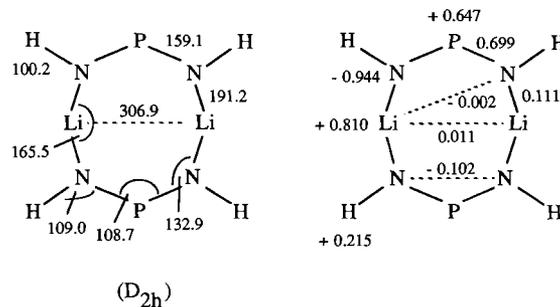


Abb. 4. Optimierte Geometrie (ab-initio-Triplet-Zeta) und Mulliken-Populationen (Atomladungen und Überlappungspopulation) von dimerem 1,3-Diaza-2-phosphaallyllithium

Eine Geometrieoptimierung auf ab-initio-Niveau von Triple-Zeta-Qualität<sup>[11]</sup> liefert für die Stammverbindung  $D_{2h}$ -Symmetrie (Abb. 4).

Die berechneten Bindungslängen stehen in guter Übereinstimmung mit den kristallographischen Daten. Die Mullikensche Populationsanalyse<sup>[12]</sup> weist auf eine relativ schwache N–Li-Bindung hin, die Wechselwirkung der beiden Li-Atome ist nichtbindend. Demnach kann man die Dilithium-Verbindung als einen Metallacyclus ansehen, in dem die Lithium-Atome in einen Achtring eingebunden sind.

Tab. 1. Kristall-Meßparameter und Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung

	2a	2b	2c
Empirische Formel	$C_{37}H_{44}LiN_2P \cdot C_4H_{10}O$	$C_{28}H_{44}LiN_2P$	$C_{22}H_{38}LiN_2P$
Kristallfarbe	gelb	gelb	gelb
Kristalldimensionen [mm]	$0.6 \times 0.8 \times 0.8$	$0.3 \times 0.35 \times 0.6$	$0.35 \times 0.55 \times 0.60$
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	1975.8(5)	1589.5(6)	1011.9(2)
b [pm]	921.4(2)	1544.0(7)	1139.58(1)
c [pm]	2138.7(5)	1150.2(5)	1207.0(2)
$\alpha$ [°]	90	90	106.25(1)
$\beta$ [°]	97.73(2)	106.59(3)	92.99(1)
$\gamma$ [°]	90	90	116.22(1)
V [nm <sup>3</sup> ]	3.858(2)	2.705(2)	1.1734(3)
Z	4	4	2
Molmasse	628.8	446.6	368.5
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.082	1.096	1.039
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.098	0.118	0.124
Temperatur [K]	293	193	193
F(000)	1360	976	404
Diffraktometer	Nicolet R3m	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4
Scan-Typ	$\omega$	$\omega$	$\omega$
Scan-Bereich [°]	1.20	$1.20^\circ + 0.35 \tan \Theta$	$0.80 + 0.35 \tan \Theta$
Meßbereich [°]	$2\Theta_{\text{max.}} = 50$ $0 \leq h \leq 23$ $0 \leq k \leq 10$ $-25 \leq l \leq 25$	$2\Theta_{\text{max.}} = 46$ $0 \leq h \leq 17$ $-16 \leq k \leq 0$ $-12 \leq l \leq 12$	$2\Theta_{\text{max.}} = 50$ $-12 \leq h \leq 12$ $-13 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 14$
gemessene Reflexe	7508	4110	4350
unabhängige Reflexe	6813	3781	4138
$R_{\text{int}}$	0.018	0.026	0.010
beobachtete Reflexe mit $ F  > 4\sigma(F)$	4248		
mit $ F  > 3\sigma(F)$		2129	3432
Parameter	375	289	235
R	0.128	0.082	0.064
$R_w$	0.118	0.076	0.071
g	0.0000	0.0010	0.0005
Restelektronendichte (max./min.) [e Å <sup>-3</sup> ]	0.87 (in Ether)/-0.56	0.59/-0.34	0.68/-0.38

Die Schwingungsanalyse (in der harmonischen Näherung auf SCF-Niveau) der berechneten Gleichgewichtsstruktur ergibt nur positive Eigenwerte und charakterisiert demnach die berechnete  $D_{2h}$ -Struktur als ein Energieminimum auf der Potentialhyperfläche. Sie weist jedoch auf zahlreiche, leicht anregbare Schwingungen hin<sup>[13]</sup>. Dies impliziert eine leichte konformative Beweglichkeit des Metallacyclus, so daß eine Abweichung der experimentellen von der hochsymmetrischen, berechneten Struktur, die für eine Strukturvorhersage in der Gasphase steht, durch kooperative Kräfte im Kristall leicht verursacht werden kann.

Da die 4 HOMOs energetisch gleich liegen, verfügt das System wie ein Iminophosphan<sup>[4]</sup> über zwei regional unterschiedliche nucleophile Zentren. Der dirigierende Einfluß des Solvensmoleküls auf die Produktbildung kann dann wie folgt verstanden werden: In Abwesenheit des Donormoleküls (Ether) greift das Halogenphosphan am elektropositiven, koordinativ ungesättigten Lithium-Atom an. Über eine LiCl-Eliminierung entsteht dann das *N*-Substitutionsprodukt **3**. Wird die dritte Koordinationsstelle am Metall-Atom hingegen durch ein Ether-Molekül belegt, so führt die Reaktion hingegen in Form einer Addition/Eliminierung zur Bildung des entsprechenden Bis(imino)phosphors **4**.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 334) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktoranden-Stipendium (R.D.).

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ar mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi bestimmt; die Werte sind unkorrigiert. — NMR: <sup>31</sup>P: Varian FT 80A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; <sup>13</sup>C: Varian FT 80A (20.0 MHz), Bruker WH 90 (22.6 MHz), externer Standard TMS; <sup>1</sup>H: Varian FT 80A (80 MHz), Varian EM 390 (90 MHz), externer Standard TMS; <sup>7</sup>Li: Varian FT 80A (30.9 MHz), externer Standard LiBr (1.5 M). Positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. — MS: 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 mit einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt. — Ad: 1-Adamantyl; Mes\*: 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

**Darstellung von 2a–c:** Eine Lösung von 3.1 mmol des jeweiligen Amino(imino)phosphors in 10 ml *n*-Pentan wird bei –78°C mit 2 ml 1.6 N *n*BuLi (3.2 mmol) in *n*-Hexan versetzt. Man läßt innerhalb ca. 12 h aufwärmen. **2a–c** fallen aus Pentan aus, und können so als hydrolyseempfindliche Pulver isoliert werden. **2a** läßt sich aus Ether, **2b,c** aus Toluol umkristallisieren; man erhält blaßgelbe Kristalle.

**2a:** Ausb. 0.17 g (9%), Schmp. 165–170°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.41 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.65 (s, 18H, *o-t*Bu), arom. Protonen bei 7.0–7.6 (17H). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O): δ = 361.0. — <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O): δ = –0.5.

C<sub>37</sub>H<sub>44</sub>LiN<sub>2</sub>P · C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O (628.8) Ber. C 78.32 H 8.66  
Gef. C 76.98 H 8.54

**2b:** Ausb. 0.90 g (65%), Zers.-P. >260°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.40 (br. s, 15H, Ad), 1.35 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.72 (s, 18H, *o-t*Bu),

7.62 (d,  $J_{P,H} = 1.5$  Hz, 2H, Aryl). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O): δ = 356.7. — <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O): δ = –0.7.

C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>LiN<sub>2</sub>P (446.6) Ber. C 75.31 H 9.93  
Gef. C 74.37 H 9.36

**2c:** Ausb. 0.6 (51%), Zers.-P. >260°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.34 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.39 (s, 9H, *Nt*Bu), 1.64 (s, 18H, *o-t*Bu), 7.57 (d,  $J_{P,H} = 0.7$  Hz, 2H, Aryl). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O): δ = 356.7. — <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Et<sub>2</sub>O): δ = –0.9.

C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>LiN<sub>2</sub>P (368.5) Ber. C 71.71 H 10.39  
Gef. C 71.70 H 11.22

**Darstellung von 3, 4:** 0.45 g (1 mmol) **2b** wird in 10 ml *n*-Pentan (**3**) bzw. 10 ml Diethylether (**4**) mit 0.22 g (1 mmol) Chlordiphenylphosphan bei Raumtemperatur umgesetzt; das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine nahezu quantitative Umsetzung. Nachdem das ausgefallene LiCl mit einer Umkehrfritte abgetrennt wurde (bei **4** wird vorher das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Pentan aufgenommen), wird die Lösung zur Kristallisation eingeengt. Die Produkte fallen als gelbe Feststoffe aus. Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanzen konnten keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden.

**3:** Ausb. 0.28 g (45%), Schmp. 125–130°C. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 31.4 (d,  $J_{P,C} = 2.2$  Hz, NCCC), 32.0 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>), 32.7 (d,  $J_{P,C} = 3.5$  Hz, *o*-CCH<sub>3</sub>), 34.8 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>), 36.4 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>), 36.7

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **2a**; äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1101(1)	1754(2)	2714(1)	49(1)
N(1)	1346(3)	1105(6)	2089(3)	45(2)
N(2)	846(3)	340(6)	3037(3)	47(2)
C(1)	1638(3)	2088(7)	1686(3)	44(3)
C(2)	2326(4)	2504(8)	1817(3)	53(3)
C(3)	2548(4)	3669(9)	1474(4)	68(3)
C(4)	2141(4)	4354(8)	993(4)	61(3)
C(5)	1494(4)	3795(8)	829(3)	57(3)
C(6)	1229(4)	2687(8)	1155(3)	50(3)
C(7)	2869(4)	1728(10)	2293(4)	68(3)
C(8)	3560(4)	1797(12)	2090(5)	111(5)
C(9)	2917(5)	2448(12)	2946(4)	111(5)
C(10)	2729(5)	124(10)	2371(5)	128(6)
C(11)	2398(6)	5687(11)	660(5)	94(5)
C(12)	2295(8)	6945(16)	965(7)	244(9)
C(13)	3139(7)	5702(18)	624(7)	285(11)
C(14)	2114(6)	5797(14)	1(6)	181(7)
C(15)	515(4)	2086(8)	895(3)	54(3)
C(16)	578(4)	455(8)	781(4)	84(4)
C(17)	251(4)	2766(9)	281(4)	89(4)
C(18)	–7(4)	2311(11)	1338(4)	90(4)
C(19)	582(4)	313(8)	3646(3)	48(3)
C(20)	468(4)	1841(8)	3878(3)	50(3)
C(21)	–29(4)	2683(10)	3560(4)	76(4)
C(22)	–141(5)	4093(10)	3736(5)	95(5)
C(23)	241(6)	4707(11)	4217(5)	103(5)
C(24)	753(7)	3945(12)	4530(6)	148(7)
C(25)	845(5)	2481(11)	4369(4)	94(4)
C(26)	1117(4)	–481(8)	4114(3)	54(3)
C(27)	924(5)	–1437(10)	4553(4)	85(4)
C(28)	1421(6)	–2098(13)	4980(5)	119(6)
C(29)	2079(6)	–1885(13)	4970(6)	115(6)
C(30)	2273(5)	–975(14)	4512(5)	120(6)
C(31)	1779(5)	–295(13)	4106(4)	102(5)
C(32)	–87(4)	–513(8)	3571(3)	51(3)
C(33)	–553(5)	–332(12)	3986(4)	92(4)
C(34)	–1168(5)	–1052(12)	3930(5)	105(5)
C(35)	–1322(5)	–2048(11)	3469(5)	89(5)
C(36)	–882(5)	–2231(13)	3064(5)	125(6)
C(37)	–268(5)	–1435(11)	3110(5)	104(5)
Li(1)	1124(8)	–866(14)	2348(7)	72(6)
O(1)	1110(5)	–2969(10)	2249(4)	140(3)
C(38)	675(8)	–3769(18)	2063(8)	237(10)
C(39)	161(6)	–3230(14)	1587(6)	166(6)
C(40)	1729(7)	–3589(16)	2687(6)	168(6)
C(41)	1599(8)	–4008(18)	3220(7)	283(11)

(s, NCCCC), 44.6 (d,  $J_{P,C} = 13.9$  Hz, NCCH<sub>2</sub>), 65.0 (dd,  $J_{P,C} = 5.9$  Hz, NC), 122.1 (d,  $J_{P,C} = 1.5$  Hz, Mes\*-C-3), 128.9 (d,  $J_{P,C} = 5.9$  Hz, Ph-C-3), 129.4 (s, Ph-C-4), 132.8 (dd,  $J_{P,C} = 22.7$  Hz/3.3 Hz, Ph-C-2), 137.7 (d,  $J_{P,C} = 10.2$  Hz, Mes\*-C-2), 139.6 (dd,  $J_{P,C} = 19.8$  Hz/12.0 Hz, Ph-C-1), 141.8 (d,  $J_{P,C} = 2.9$  Hz, Mes\*-C-4), 144.6 (d,  $J_{P,C} = 10.2$  Hz, Mes\*-C-1). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 28.0$  (d,

$J_{P,P} = 12.5$  Hz), 270.7 (d,  $J_{P,P} = 12.5$  Hz). — MS:  $m/z$  (%) = 624 (2) [M<sup>+</sup>], 609 (1) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 567 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 489 (5) [M<sup>+</sup> - Ad].

C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> Ber. 624.3762 Gef. 624.3748 (MS)

4: Ausb. 0.20 g (32%), Schmp. 90–95 °C. — <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 30.8$  (d,  $J_{P,C} = 1.2$  Hz, NCCC), 32.0–32.2 (br. m, *p*-CCH<sub>3</sub>), 34.9 (s, *p*-CCH<sub>3</sub>), 35.0 (s, *o*-CCH<sub>3</sub>), 36.7 (s, NCCCC), 47.0 (d,  $J_{P,C} = 11.8$  Hz, NCCH<sub>2</sub>), 56.4 (dd,  $J_{P,C} = 24.4$  Hz/0.9 Hz, NC), 122.0 (d,  $J_{P,C} = 5.3$  Hz, Mes\*-C-3), 129.1 (dd,  $J_{P,C} = 7.9$  Hz/0.9 Hz, Ph-C-3), 130.4 (d,  $J_{P,C} = 2.5$  Hz, Ph-C-4), 132.2 (dd,  $J_{P,C} = 14.7$  Hz/5.8 Hz, Ph-C-1), 136.1 (dd,  $J_{P,C} = 21.3$  Hz/10.5 Hz, Ph-C-2), 140.0 (d,  $J_{P,C} = 12.1$  Hz, Mes\*-C-2), 142.7 (d,  $J_{P,C} = 5.9$  Hz, Mes\*-C-4), 142.9 (dd,  $J_{P,C} = 22.9$  Hz/1.5 Hz, Mes\*-C-1). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -12.1$  (d,  $J_{P,P} = 290$  Hz), 57.7 (d,  $J_{P,P} = 290$  Hz). — MS:  $m/z$  (%) = 624 (2) [M<sup>+</sup>], 609 (1) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 567 (100) [M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 489 (8) [M<sup>+</sup> - Ad].

C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> Ber. 624.3762 Gef. 624.3760 (MS)

Kristallstrukturanalysen von **2a**–**c**<sup>[14]</sup>: Alle Intensitätsmessungen erfolgten mit graphitmonochromatisierter Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm). Alle Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit dem SHELXTL-Plus<sup>[15]</sup>-Programmsystem durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mittels Patterson-Methode (**2a**) bzw. Direkter Methoden (**2b,c**). Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop (Diethylether und *p*-*tert*-Butyl-Gruppe in **2a** isotrop), die H-Atome mit einem Reiter-Modell in die Verfeinerung einbezogen (full-matrix least squares). Das Gewichtungsschema ist bei allen Rechnungen  $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ . Die hohen  $U_{eq}$ -Werte der *p*-*tert*-Butyl-Gruppe und des Diethylethers in **2a** deuten auf den Übergang zur dynamischen Fehlordnung hin, wie man sie häufig bei peripheren Gruppen findet. Dies und die isotrope Verfeinerung dieser Gruppen führt zum relativ schlechten *R*-Wert von 0.128. Geeignete Kristalle für eine Tieftemperaturmessung standen nicht zur Verfügung. Die hohen  $U_{ij}$ -Werte des Li-Atoms in **2b**, die in der Raum- und Tieftemperaturmessung von vergleichbarer Größe sind, weisen auf den Übergang zu einer statistischen Fehlordnung des Li-Atoms hin. Die hohen  $U_{eq}$ -Werte der *p*-*tert*-Butyl- und Adamantyl-Gruppe in **2b** sowie der *N*-*tert*-Butyl-Gruppe in **2c** deuten ebenfalls auf einen Übergang zur dynamischen Fehlordnung hin. Weitere Angaben zu den Kristallstrukturanalysen finden sich in Tab. 1, Atomparameter in Tab. 2–4.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **2b**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(eq)$
Li(1)	5766(18)	4849(19)	116(22)	184(16)
P(1)	4728(1)	4048(1)	1960(2)	33(1)
N(1)	5538(3)	4333(3)	1491(4)	30(2)
C(1)	6428(4)	4092(4)	2086(5)	31(2)
C(2)	6786(4)	3347(4)	1715(5)	30(2)
C(3)	7659(4)	3151(4)	2250(5)	37(3)
C(4)	8205(4)	3653(5)	3138(6)	38(3)
C(5)	7845(4)	4400(4)	3453(6)	37(3)
C(6)	6975(4)	4643(4)	2969(5)	30(2)
C(7)	6265(4)	2685(4)	742(5)	33(2)
C(8)	6888(4)	2133(5)	225(6)	61(3)
C(9)	5621(4)	3095(5)	-371(5)	49(3)
C(10)	5774(4)	2061(4)	1341(6)	52(3)
C(11)	9170(4)	3431(5)	3720(7)	53(3)
C(12)	9743(5)	4144(8)	3456(9)	127(6)
C(13)	9359(5)	3363(9)	5044(8)	127(6)
C(14)	9440(7)	2649(8)	3186(14)	224(9)
C(15)	6675(4)	5485(4)	3465(6)	44(3)
C(16)	6110(5)	6072(4)	2455(6)	57(3)
C(17)	7454(5)	6037(5)	4150(8)	85(4)
C(18)	6133(5)	5256(5)	4339(6)	58(3)
N(2)	3910(3)	4466(3)	1003(4)	33(2)
C(19)	3004(4)	4358(4)	1050(5)	31(2)
C(20)	2508(6)	5161(6)	559(12)	136(7)
C(21)	1462(7)	5053(9)	505(14)	117(7)
C(22)	1207(7)	4219(11)	-261(11)	116(7)
C(23)	2585(5)	3642(7)	232(9)	117(6)
C(24)	1644(7)	3474(11)	293(17)	139(8)
C(25)	1520(9)	3394(10)	1425(18)	156(10)
C(26)	2894(5)	4152(8)	2271(7)	100(5)
C(27)	1907(5)	4086(10)	2214(8)	94(5)
C(28)	1470(7)	4934(8)	1735(13)	125(7)

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [pm<sup>2</sup>] von **2c**; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(eq)$
Li(1)	5939(13)	5043(8)	5890(10)	131(6)
P(1)	3220(1)	2068(1)	3906(1)	32(1)
N(1)	4469(3)	3120(2)	5074(2)	29(1)
N(2)	2996(3)	3047(2)	3287(2)	34(1)
C(1)	5010(3)	2745(3)	5962(2)	25(1)
C(2)	6339(3)	2610(3)	5939(2)	27(1)
C(3)	6970(3)	2488(3)	6926(2)	29(1)
C(4)	6371(3)	2481(3)	7923(2)	30(1)
C(5)	5043(3)	2567(3)	7911(2)	30(1)
C(6)	4334(3)	2688(3)	6971(2)	28(1)
C(7)	7121(3)	2557(3)	4869(3)	34(1)
C(8)	8654(4)	2610(4)	5165(3)	51(2)
C(9)	7467(4)	3786(3)	4426(3)	47(2)
C(10)	6146(4)	1180(3)	3862(3)	47(2)
C(11)	7128(3)	2423(3)	9027(3)	38(1)
C(12)	7590(6)	3737(5)	10034(3)	88(3)
C(13)	8512(5)	2238(5)	8817(3)	76(3)
C(14)	6038(5)	1161(5)	9321(4)	75(3)
C(15)	2831(3)	2736(3)	7070(3)	34(1)
C(16)	2844(4)	3998(3)	6838(3)	46(2)
C(17)	1532(3)	1383(3)	6233(3)	47(2)
C(18)	2505(4)	2842(4)	8311(3)	51(2)
C(19)	1973(4)	2476(3)	2128(3)	41(1)
C(20)	531(5)	1196(5)	2003(4)	91(3)
C(21)	2715(8)	2023(9)	1171(4)	150(6)
C(22)	1741(9)	3582(5)	1947(6)	202(6)

\* Herrn Professor Hans-Friedrich Grützmaier zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1982, S. 133; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1980, S. 131.

[2] (IIa): P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1633–1634; P. B. Hitchcock, H. A. Jasmin, M. F. Lappert, H. D. Williams, *ibid.* 1986, 1634–1636; E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* 1990, 123, 797–799. — (IIb): E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics* 1991, 10, 10–11. — (IIc): P. Jutzi, U. Meyer, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 1988, 40, 275–277.

[3] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Chem. Ber.* 1992, 125, 321–330.

[4] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* 1991, 103, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 217–237.

[5] M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf, „Phosphonium Cations“ in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, 1990, S. 129.

[6] B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 148–149; D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *ibid.* 1984, 285–289.

[7] J. Beck, J. Strähle, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* 1986, 41B, 4–9.

- <sup>[8]</sup> F. Pauer, D. Stalke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, 127–145.
- <sup>[9]</sup> Entsprechende Resonanzverschiebungen wurden beim Silamidid für die <sup>29</sup>Si-NMR-Werte gefunden: G. E. Underiner, R. West, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 579–580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 529–530; G. E. Underiner, R. P. Tan, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8437–8443.
- <sup>[10]</sup> Phosphino-substituierte Bis(imino)phosphorane konnten ebenfalls durch N<sub>2</sub>-Eliminierung aus 4,5-Dihydro-1H-tetraazaphospholen erhalten werden: E. Niecke, M. Nieger, V. von der Gönna, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2329–2333.
- <sup>[11]</sup> Für die ab-initio-SCF-Berechnungen wurden Huzinaga-Basisätze (S. Huzinaga, Technical Report, *Approximation Atomic Functions, II*, University of Alberta, Edmonton, Canada, **1971**) von Triple-Zeta-Qualität verwendet: Li (9s,1p) [6,3 × 1/1p (0.28)]; N (9s,5p,1d) [5,4 × 1/3,2 × 1/1d (1.0)]; P (13s,10p,1d) [6,3,4 × 1/5,2,3 × 1/1d (0.465)]; H (5s,1p) [3,2 × 1/1p (0.8)].
- Die Geometricoptimierungen wurden mit dem TORBOMOLE-Programmsystem (M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104; R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165) durchgeführt.
- <sup>[12]</sup> R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1949**, *46*, 615.
- <sup>[13]</sup> Die ersten 10 Schwingungen niedrigster Energie (in cm<sup>-1</sup>) sind: 32.1 (*a<sub>g</sub>*), 79.7 (*b<sub>1g</sub>*), 81.8 (*b<sub>1u</sub>*), 149.7 (*b<sub>3g</sub>*), 192.5 (*b<sub>2u</sub>*), 195.5 (*b<sub>2g</sub>*), 209.7 (*a<sub>g</sub>*), 303.2 (*b<sub>1u</sub>*), 307.4 (*b<sub>2u</sub>*), 310.4 (*a<sub>g</sub>*).
- <sup>[14]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56093, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>[15]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A., **1989**.

[41/92]

## CAS-Registry-Nummern

**2a** (Salz): 139705-14-9 / **2a** (Koord.-Verb.): 139705-12-7 / **2b**: 139705-10-5 / **2c**: 125454-47-9 / **3**: 139705-08-1 / **4**: 139705-09-2 / Ph<sub>2</sub>PCl: 1079-66-9