

Synthese und Struktur von Phosphiren-Iminen und Iminophosphaspiro[2.2]pentanen

Detlef Barion, Gabriele David, Manfred Link, Martin Nieger und Edgar Niecke*

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

Eingegangen am 7. September 1992

Key Words: λ^5 -Phosphirenes, imino- / λ^5 -Phosphaspiro[2.2]pentanes, imino / Imines

Synthesis and Structure of Phosphirene Imines and Iminophosphaspiro[2.2]pentanes

The reaction of the iminophosphanes $R^1P=NR^2$ (**1**, $R^2 = 2,4,6$ - $tBu_3C_6H_2$; $R^1 = Me$ (**a**), Et (**b**), PhCH=CH (**c**), Cl (**d**); $R^2 = tBu$, $R^1 = Et_3C$ (**e**)) with the alkynes $R^3C\equiv CR^4$ [**2**, $R^3 = R^4 = Ph$ (**a**), CO_2Me (**b**)] affords the corresponding phosphirene imines **3a–g**. A [2 + 1] cycloadduct **3h** is also formed in the reaction of the alkyne **2c** ($R^3 = H$, $R^4 = Ph$) with **1d**, while in the case of **1b** the 1,2-addition product **4** is obtained. As demonstrated

by the [2 + 1] cycloaddition reaction of the *P*-alkylated iminophosphanes **1a, b** with methylene-cyclopropanes **5a, b**, the formation of the iminophosphaspiro[2.2]pentanes **6a, b** is observed. The structures of the P/C heterocycles **3a, b** and **6b** have been determined by NMR spectroscopy and X-ray analysis.

Seit der Entdeckung der Phosphirene durch Mathey und Mitarbeiter^[1] sind ungesättigte Phosphor-Kohlenstoff-Dreiring-Heterocyclen^[2,3] Gegenstand intensiver Untersuchungen. Im Mittelpunkt stehen dabei vor allem die Ringsysteme mit λ^3 -Phosphor^[4]. Der Kenntnisstand über entsprechende Heterocyclen mit λ^5 -Phosphor ist hingegen gering und beschränkt sich im wesentlichen auf Phosphireniumkationen^[5], einige Diphosphiren-Imine^[6] sowie ein Phosphiren-Sulfid^[7], Phosphiren-imin^[8] und $\sigma^5\lambda^5$ -Phosphiren^[9].

Im Rahmen von Untersuchungen zum Cycloadditionsverhalten von Iminophosphanen^[10] berichteten wir kürzlich über die [2 + 1]-Cycloaddition mit Tolan zum Phosphirenimin^[8]. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Synthesetyps aufzuzeigen, war Anlaß zu weiteren Untersuchungen. Hierbei stand insbesondere die Erschließung *P*-funktionalisierter Phosphirene im Vordergrund. Diese Untersuchungen schließen Studien am System Iminophosphan/Olefin ein.

P-Alkyl- bzw. *P*-Chlor-substituierte Iminophosphane **1a–e** reagieren mit Tolan (**2a**), Phenylacetylen (**2c**) oder

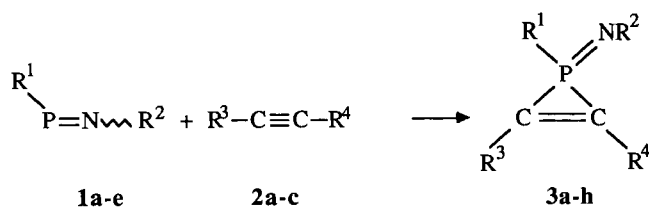
Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) zu den λ^5 -Phosphiren-iminen **3a–h** (Schema 1).

Während die Reaktion mit **2c** und **2b** bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten bzw. Stunden beendet ist, erfordert die Umsetzung mit **2a** eine längere Reaktionszeit bzw. eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80°C.

Eine *P*-ständige Alkylgruppe mit geringem sterischen Anspruch führt dabei zu einer deutlichen Reaktionsbeschleunigung, wie der Vergleich der *P*-Alkyliminophosphane $R^1-P=N-Ar$ ($Ar = 2,4,6$ -tri-*tert*-butylphenyl) in der Reaktion mit Tolan (*n*-Hexan, 25°C) eindrucksvoll zeigt: Mit einem sehr voluminösen Phosphorsubstituenten ($R^1 = CEt_3$) erfolgt praktisch keine NMR-spektroskopisch nachweisbare Umsetzung, für $R^1 = tBu$ erfolgt ein vollständiger Umsatz nach 20 Tagen^[8], mit $R^1 = Et$ bzw. Me ist die Reaktion bereits nach ca. 2 Tagen beendet. Härtere Reaktionsbedingungen (2 Tage bei 80°C) erfordert die entsprechende Umsetzung mit dem weniger nucleophilen Chlor-(aryl)iminophosphan **1d**. Ebenfalls stark gehemmt ist die Reaktion des Styryliminophosphans **1c** mit **2a**, die bei Raumtemperatur lediglich zu einer Gleichgewichtseinstellung mit einem Produktanteil von etwa 50% führt. Die gebildeten Phosphirene **3a–h** lassen sich als hydrolyseempfindliche gelbe Öle (**3d, g, h**) bzw. Feststoffe (**3a–c, e, f**) isolieren.

Im Gegensatz zu **1d** reagiert das besonders reaktive Ethylsubstituierte Iminophosphan **1b** mit Phenylacetylen **2c** nicht zum entsprechenden Phosphirenimin, sondern bildet das nichtcycliche 1,2-Additionsprodukt **4**, für dessen Bildung prinzipiell zwei Wege in Betracht zu ziehen sind: (i) Eine unter Ringöffnung verlaufende 1,3-H-Verschiebung eines primär gebildeten Phosphiren-imins bzw. (ii) eine 1,2-H-Verschiebung des durch 1,1-Addition von **2c** an **1b** hervorgehenden Hydrido-iminophosphans.

Schema 1. $Ar = 2,4,6$ - $tBu_3C_6H_2$

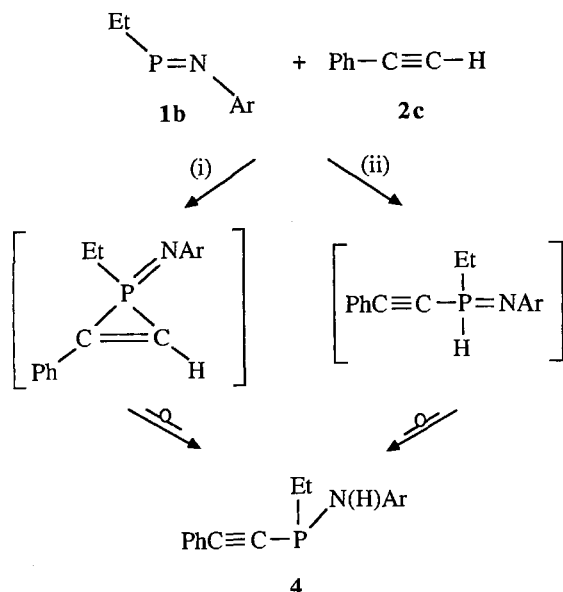


$R^2 = Ar$; $R^1 = Me$ (**1a**), Et (**1b**), PhCH=CH (**1c**), Cl (**1d**)

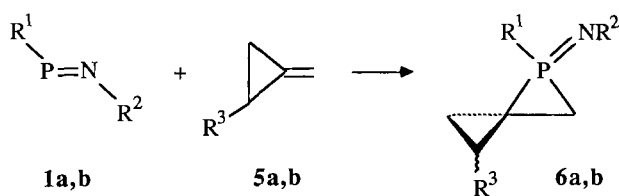
$R^2 = tBu$; $R^1 = Et_3C$ (**1e**)

$R^3 = R^4 = Ph$ (**2a**), CO_2Me (**2b**)

$R^3 = Ph$; $R^4 = H$ (**2c**)

Schema 2. Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

Versuche, durch Umsetzung der reaktiven Alkylimino-phosphane **1a, b** mit *cis*-Stilben das entsprechende Phosphiran-imin darzustellen, verliefen ohne Erfolg. Die gewünschte [2 + 1]-Cycloadditionsreaktion konnte jedoch mit den Methylencyclopropan-Derivaten **5a, b** realisiert werden. Diese führt zu dem 1-Phosphaspiro[2.2]pentan **6a** bzw. **6b** (**6b** als Isomeregemisch im Verhältnis 60:25:15), von denen **6a** sowie das Hauptisomer von **6b** in Form farbloser kristalliner Feststoffe isoliert werden können. Beide Verbindungen unterliegen in Lösung z.T. einer Retroreaktion in die Ausgangskomponenten, bei der im Fall von **6b** durch das dynamische Gleichgewicht ebenfalls das Isomeregemisch zurückgebildet wird.

Schema 3. Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

R¹ = Me (**1a**), Et (**1b**); R² = Ar

R³ = H (**5a**), Ph (**5b**)

Spektren und Kristallstruktur

Die Konstitution der Phosphiren-imine **3a–h** geht aus den ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren hervor, die δ-Werte und Kopplungskonstanten aufweisen (Tab. 1), die für derartige Ringsysteme typisch sind^[4].

So erscheinen die Ringkohlenstoff-Signale im ¹³C-NMR-Spektrum im olefinischen Bereich (δ 148.5 bis 157.7). Charakteristisch sind die kleinen Beträge für ¹J_{CP} im Dreiring

(3.7 bis 33.0 Hz), während die Kopplungskonstante der exocyclischen PC-Bindung in **3a, b** die für Alkyliminophosphorane typischen Werte um 100 Hz aufweist und im Fall des Styrylderivats **3h** sogar auf 145 Hz ansteigt. Für das Reaktionsprodukt **4** der Umsetzung von **1c** mit Phenylacetylen ist das ³¹P-NMR-Signal (δ 21.0) stark zu tiefem Feld verschoben, während im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signale im acetylenischen Bereich beobachtet werden (δ 92.5 J_{CP} = 49.7 Hz; 107.3, J_{CP} = 5.9 Hz). Diese Befunde sind vereinbar mit der Bildung eines Alkynyl-substituierten Phosphans. Untermuert wird dies durch das ¹H-NMR-Spektrum mit der Dublettstruktur des Signal bei δ 3.81 (²J_{HP} = 9.0 Hz), das aufgrund seiner Kontur und Lage die Anwesenheit eines Aminoprotons anzeigt.

Tab. 1. Charakteristische NMR-Daten (δ³¹P, δ¹³C) der Phosphirene **3a–h** und Phosphaspiropentane **6a, b**. Ar = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

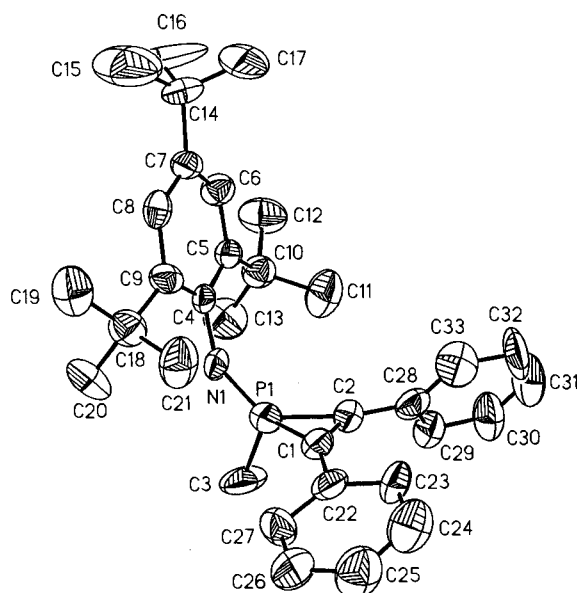
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	³¹ P	¹³ C	¹ J _{CP} [Hz]
3a	Me	Ar	Ph	Ph	-94.4	157.0	9.6
3b	Et	Ar	Ph	Ph	-83.0	154.7	3.7
3c	Styryl	Ar	Ph	Ph	-98.3	155.5	10.6
3d	Cl	Ar	Ph	Ph	-66.8	151.2	14.2
3e	Et ₃ C	^t Bu	Ph	Ph	-80.7	155.4	19.4
3f	Et ₃ C	^t Bu	COOMe	COOMe	-73.0	157.7	33.0
3g	Cl	Ar	COOMe	COOMe	-68.9	149.4	15.2
3h	Cl	Ar	Ph	H	-64.9	148.5	12.2
						150.2	14.9
6a	Et	Ar	H	–	-58.6	11.3	26.3
						19.1	6.0
6b	Me	Ar	Ph	–	-63.7	18.3	10.7
						21.0	22.3

Die NMR-Daten (³¹P, ¹³C) der Phosphaspiropentane **6a, b** zeigen erwartungsgemäß einen stark abgeschirmten Phosphorkern (δ –58.6 **6a**, –63.7 **6b**) sowie die für Phosphordreiring-Heterocyclen charakteristischen kleinen Beträge für ¹J_{PC}^[5] [6.0 (PCH₂), 26.3 (PCC₂) **6a**; 10.7 (PCH₂), 22.3 Hz (PCC₂) **6b**].

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur des Phosphirens **3a** im Kristall. Die Strukturparameter von **3a, b** sind in Tab. 2 gegenübergestellt. Beide Verbindungen kristallisieren mit

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3a, b** Molekül 1 {Molekül 2}

	3a		3b	
P(1) - N(1)	153.5(7)	{157(1)}	152.0(4)	{152.0(4)}
P(1) - C(1)	175(1)	{177(1)}	176.0(6)	{174.6(5)}
P(1) - C(2)	175(1)	{176(1)}	175.0(5)	{175.2(6)}
P(1) - C(3)	180(1)	{181(1)}	179.6(8)	{178.9(6)}
C(1) - C(2)	130(2)	{138(1)}	134.0(7)	{134.8(9)}
P(1) - N(1) - C(4)/C(5)	142.2(6)	{140(1)}	143.5(4)	{141.3(3)}
P(1) - C(1) - C(2)	68.3(6)	{66.5(6)}	67.2(3)	{67.5(3)}
P(1) - C(2) - C(1)	68.2(6)	{67.6(6)}	68.0(3)	{67.1(3)}
C(1) - P(1) - C(2)	43.5(6)	{46.0(4)}	44.9(2)	{45.3(3)}

Abb. 1. Kristallstruktur von **3a**

zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle.

Die Bindungslängen und -winkel des Dreiringes fallen in den Erwartungsbereich der für Phosphirene bislang beobachteten Werte^[4]. Hierbei sind die P–C-Abstände in den $\sigma^4\lambda^5$ -Derivaten **3a**, **b** deutlich kürzer (175–177 pm) als in einem entsprechend substituierten $\sigma^3\lambda^3$ -Phosphiren (182 pm)^[11], während das einzige strukturell untersuchte $\sigma^5\lambda^5$ -Phosphiren kürzere P–C-Abstände aufweist (171 pm)^[9].

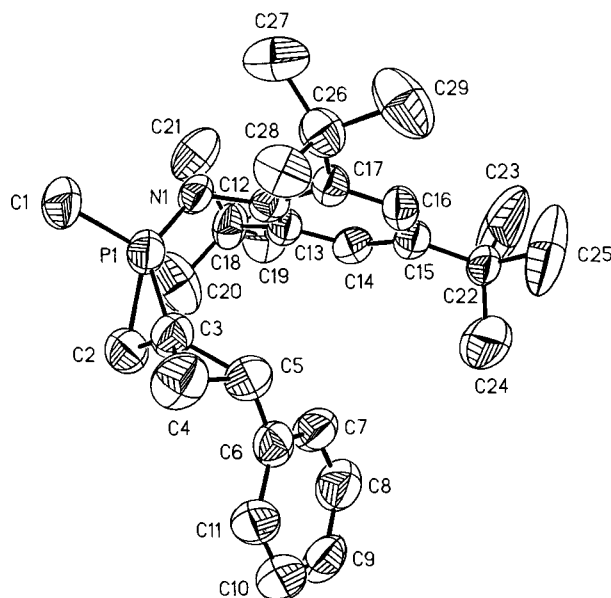


Abb. 2. Kristallstruktur von **6b**; Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]; Molekül 1 {Molekül 2}: P(1)–N(1) 154.2(8) {153.4(6)}, P(1)–C(1) 178(1) {178(1)}, P(1)–C(2) 182(1) {181(1)}, P(1)–C(3) 175(1) {176(1)}, C(2)–C(3) 155(1) {154(1)}, C(3)–C(4) 148(2) {149(1)}, C(3)–C(5) 152(1) {150(2)}, C(4)–C(5) 150(2) {148(1)}, P(1)–N(1)–C(12) 126.8(7) {129.1(6)}, P(1)–C(2)–C(3) 61.9(5) {63.0(5)}, P(1)–C(3)–C(2) 66.5(5) {66.1(5)}, C(2)–P(1)–C(3) 51.6(4) {50.9(5)}, C(3)–C(4)–C(5) 61.5(8) {60.8(7)}, C(3)–C(5)–C(4) 58.5(7) {59.7(7)}, C(4)–C(3)–C(5) 60.0(7) {59.5(7)}

Dementsprechend liegen der intracyclische Winkel am Phosphoratom sowie der C–C-Abstand in **3a**, **b** zwischen den Werten der Phosphirene mit dreifach und fünffach koordiniertem Phosphoratom^[9,11]. Bemerkenswert ist der signifikant unterschiedliche intracyclische Winkel am Phosphoratom in den beiden unabhängig voneinander kristallisierenden Molekülen von **3a** [43.5(6) vs. 46.0(4)°], der bei gleichen PC-Bindungsabständen zu zwei unterschiedlichen CC-Abständen führt [130(2) vs. 138(1) pm]. Dies zeigt, daß das Ringsystem vermutlich bereits durch Packungseffekte leicht deformiert werden kann. Der voluminöse Aminligand nimmt zum Dreiring die sterisch ungünstige (*Z*)-Position ein. Der Valenzwinkel am Iminstickstoff (142.2(6)° [140(1)°] **3a**, 143.5(4)° [141.3(3)°] **3b**) liegt im Erwartungsbereich für Verbindungen dieses Typs.

Die Molekülstruktur von **6b**, das ebenfalls mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert, geht aus Abb. 2 hervor. Die beiden Dreiringssysteme sind über das spirocyclische Kohlenstoffatom C3 orthogonal miteinander verknüpft (89° [90°]). Bemerkenswert sind die im Vergleich zu den bisher untersuchten λ^3 -Phosphiranen^[11] relativ kurzen P–C-Abstände (178(1) pm [178(1) pm] bzw. 182(1) pm [181(1) pm]). Diese Bindungsverstärkung wird im wesentlichen durch eine Aufweitung des CPC-Bindungswinkel (51.6(4)° [50.9(5)°]) kompensiert. Das phenylsubstituierte Kohlenstoff-Atom C5 weist eine *syn*-Beziehung zum Arylliganden auf. Die Phenylgruppe steht zum Phosphoratom in der sterisch günstigen *anti*-Position.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 334) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. M. L. dankt dem *Land Nordrhein-Westfalen* für ein Graduiertenstipendium.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösemittel waren entsprechend vorbereitet. — ³¹P-NMR: Varian FT80A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H₃PO₄. — ¹³C-NMR: Varian FT80A (20 MHz), externer Standard Tetramethylsilan. — ¹H-NMR: Varian EM 390 (90 MHz) und Varian FT80A (80 MHz), externer Standard Tetramethylsilan. — ³¹P-, ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. — MS: Kratos MS 50 bzw. VG Instruments VG 12-250 (EI, Direkteinlaß). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements. — Schmelzpunkte: Bestimmung in abgeschmolzenen Kapillaren, Gerät Firma Büchi, Flawil/Schweiz, Werte unkorrigiert. — Elementaranalysen: Mikromaßstab, Heraeus CHNO-Rapid.

Die Darstellung der Iminophosphane **1a**, **b**^[10c], **1c**^[12a], **1d**^[12b] und **1e**^[12c] erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

1-Methyl-2,3-diphenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- λ^5 -phosphiren (3a), *1-Ethyl-2,3-diphenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- λ^5 -phosphiren (3b)* und *2,3-Diphenyl-1-styryl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- λ^5 -phosphiren (3c)*: Eine Lösung von 4 mmol Iminophosphan **1a**–**c** und 0.7 g (4 mmol) Diphenylacetylen (**2a**) in 5 ml *n*-Hexan wird und 2–3 d (**3a** und **3b**) bzw. 10 d (**3c**) (NMR-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt. Bei **3c** beobachtet man lediglich

eine Gleichgewichtseinstellung mit einem Produktanteil von ca. 50%. Es wird bei -30°C aus *n*-Hexan umkristallisiert.

3a: Ausb. 1.26 g (65%) gelbe Kristalle, Schmp. $138-141^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -94.4$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 16.0$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 92.5$ Hz, PC), 31.9 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, *o*-CC₃), 32.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, *p*-CC₃), 34.8 (d, $^6J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, *p*-CC₃), 36.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, *o*-CC₃), 121.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, *m*-CAr), 128.9 (s, *m*-CPh), 129.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, *o*-CPh), 129.9 (s, *p*-CPh), 130.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, *i*-CPh), 140.1 (d, $^5J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, *p*-CAr), 143.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, *o*-CAr), 143.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, *i*-CAr), 157.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, PC=). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.54$ [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.76 (d, $^2J_{\text{HP}} = 14.9$ Hz, 3H, PCH₃), 1.86 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 7.15–7.67 (m, 12H, arom. H). – MS (180°C/50 eV), *m/z* (%): 483 (5) [M^+], 483 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 305 (30) [$\text{M}^+ - (\text{PhC})_2$], 290 (42) [ArNP^+], 246 (8) [ArH^+], 178 (100) [$(\text{PhC})_2^+$], 57 (13) [tBu^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{NP}$ Ber. 483.3055 Gef. 483.3050 (MS)

3b: Ausb. 1.4 g (70%) gelbe Kristalle, Schmp. $142-143^{\circ}\text{C}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -83$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.8$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, PCC), 22.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 96.8$ Hz, PC), 31.9 (s, *o*-CC₃), 32.1 (d, $^7J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, *p*-CC₃), 34.6 (d, $^6J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, *p*-CC₃), 36.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, *o*-CC₃), 121.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, *m*-CAr), 128.9 (s, *m*-CPh), 129.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, *o*-CPh), 129.8 (s, *p*-CPh), 130.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, *i*-CPh), 139.8 (d, $^5J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, *p*-CAr), 143.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, *o*-CAr), 143.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz, *i*-CAr), 154.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, PC=). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.75$ (dt, $^3J_{\text{HP}} = 24.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3H, PCH₂CH₃), 1.42 [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.74 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 2.26 (dq, $^2J_{\text{HP}} = 15$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, PCH₂CH₃), 7.0–7.55 (m, 12H, arom. H). – MS (180°C/70 eV), *m/z* (%): 497 (11) [M^+], 482 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 430 (1) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 319 (43) [$\text{M}^+ - (\text{PhC})_2$], 290 (100) [ArNP^+], 246 (13) [ArH^+], 178 (51) [$(\text{PhC})_2^+$], 57 (26) [tBu^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{NP}$ Ber. 497.3128 Gef. 497.3219 (MS)

3c: Ausb. 0.25 g (11%) gelber Feststoff, Schmp. $116-120^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -98.3$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.5$ (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, *o*-CC₃), 31.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, *p*-CC₃), 34.5 (d, $^6J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, *p*-CC₃), 36.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, *o*-CC₃), 120.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 145.5$ Hz, PC=C), 121.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, *m*-CAr), 127.6 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, *o*-CStyryl), 128.4 (s, *p*-CStyryl), 128.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, *m*-CStyryl), 128.8 (s, *m*-CPh), 129.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz, *o*-CPh), 129.9 (s, *p*-CPh), 129.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, *i*-CPh), 135.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 23.7$ Hz, *i*-CStyryl), 139.5 (d, $^5J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, *p*-CAr), 142.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, *i*-CAr), 142.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, *o*-CAr), 149.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, PC=C), 155.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, PC₂). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.33$ [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.53 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 6.44 (dd, $^3J_{\text{HP}} = 27.0$, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, 1H, PCHCH), 7.16 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 19.7$, $^3J_{\text{HH}} = 17.0$ Hz, 1H, PCHCH), 7.2–7.7 (m, 17H, arom. H). – MS (180°C/70 eV), *m/z* (%): 393 (10) [$\text{M}^+ - (\text{PhC})_2$], 290 (34) [ArNP^+], 246 (48) [ArH^+], 178 (100) [$(\text{PhC})_2^+$], 57 (40) [tBu^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{NP}$ (571.8) Ber. C 84.02 H 8.11 N 2.45
Gef. C 82.97 H 8.13 N 2.40

1-Chlor-2,3-diphenyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)- λ^5 -phosphiren (3d): Eine Lösung von 0.68 g (2.1 mmol) **1d** in 30 ml Toluol wird bei Raumtemp. mit 0.37 g (2.1 mmol) Diphenylacetylen versetzt und 2 d bei 80°C gerührt (NMR-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösemittels erhält man 0.26 g (25%) des gelborangen Öls. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -66.8$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.2$ (s, *o*-CC₃), 31.7 (s, *p*-CC₃), 35.3 (s, *p*-CC₃), 36.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.7$ Hz, *o*-CC₃), 121.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, *m*-CAr), 128.4 (s, *m*-CPh), 129.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, *o*-CPh), 129.4 (s, *p*-CPh), 131.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz,

i-CPh), 138.8 (d, $^5J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, *p*-CAr), 140.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, *o*-CAr), 145.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, *i*-CAr), 151.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, PC=). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.29$ [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.38 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 7.20–8.12 (br., 12H, arom. H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 504 (4) [M^+], 469 (5) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 447 (52) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 427 (15) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 326 (7) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{C}_2$], 290 (15) [ArNP^+], 245 (8) [Ar^+], 178 (75) [Ph_2C_2^+], 57 (100) [tBu] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{ClNP}$ (504.1) Ber. C 76.25 H 7.80 N 2.78
Gef. C 75.95 H 7.95 N 3.73

1-(*tert*-Butylimino)-1-(1,1-diethylpropyl)-2,3-diphenyl- λ^5 -phosphiren (3e): Eine Lösung von 2.01 g (10 mmol) **1e** und 1.78 g (10 mmol) Diphenylacetylen in 30 ml Toluol wird 10 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wird der farblose Rückstand aus Diethylether bei -20°C umkristallisiert. Ausb. 1.7 g (45%), Schmp. $66-67^{\circ}\text{C}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -80.7$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.5$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, PCCC), 26.9 (s, PCC), 35.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, PNCC), 46.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 107.8$ Hz, PC), 51.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.7$ Hz, PNC), 128.5 (s, *m*-C), 129.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, *o*-C), 129.3 (s, *p*-C), 131.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, *i*-C), 155.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 19.4$ Hz, PC=). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.09$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 9H, CH₂CH₃), 1.53 [d, $^4J_{\text{HP}} = 1.2$ Hz, 9H, C(CH₃)₃], 1.78 (dq, $^3J_{\text{HP}} = 18.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6H, CH₂CH₃), 7.0–7.6 (m, 10H, arom. H). – MS, *m/z* (%): 379 (3.5) [M^+], 302 (14) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 280 (49) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C}$], 203 (24) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C} - \text{Ph}$], 99 (100) [Et_3C^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{NP}$ (379.5) Ber. C 79.12 H 9.03 N 3.69
Gef. C 78.30 H 9.45 N 5.69

1-(*tert*-Butylimino)-1-(1,1-diethylpropyl)-2,3-bis(methoxycarbonyl)- λ^5 -phosphiren (3f): 1.0 g (5 mmol) **1e** werden in 10 ml Diethylether bei -30°C vorgelegt. Eine Lösung von 0.71 g (5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2b**) in 5 ml Diethylether wird zugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.4 g (82%) rotbraunes Öl. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -73.0$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, PCCC), 26.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, PCC), 34.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.1$ Hz, PNCC), 48.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 109.7$ Hz, PC), 51.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.5$ Hz, PNC), 52.3 (s, OC), 157.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 33.0$ Hz, PC=), 161.1 (s, C=O). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.97$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 9H, CH₂CH₃), 1.42 [d, $^4J_{\text{HP}} = 1.5$ Hz, 9H, C(CH₃)₃], 1.62 (dq, $^3J_{\text{HP}} = 20.3$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6H, CH₂CH₃), 3.53 (s, 6H, OCH₃). – MS, *m/z* (%): 343 (1) [M^+], 312 (4) [$\text{M}^+ - \text{OMe}$], 244 (16) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C}$], 57 (100) [tBu^+] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{P}$ (343.4) Ber. C 59.46 H 8.81 Gef. C 58.99 H 9.02

1-Chlor-2,3-bis(methoxycarbonyl)-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)- λ^5 -phosphiren (3g) und 1-Chlor-3-phenyl-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)- λ^5 -phosphiren (3h): 0.68 g (2.1 mmol) **1d**, gelöst in 30 ml Toluol, werden mit 0.3 g (2.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. mit 0.21 g (2.1 mmol) Phenylacetylen versetzt und bis zum vollständigen Umsatz (ca. 5–10 h, NMR-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wird das gelborange Öl i. Hochvak. getrocknet.

3g: Ausb. 0.29 g (30%). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -68.9$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.7$ (s, *p*-CC₃), 32.2 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, *o*-CC₃), 34.6 (d, $^6J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, *p*-CC₃), 36.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, *o*-CC₃), 52.8 (s, OC), 122.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 4.3$ Hz, *m*-C), 128.6 (d, $^5J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, *p*-C), 137.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, *o*-C), 141.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, *i*-C), 149.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz, PC=), 163.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, C=O). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.40$ [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.60 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 3.8 (s, 6H, OCH₃), 7.40 (s, 2H, arom. H). – MS (70 eV), *m/z* (%): 468 (2) [M^+], 437 (1) [$\text{M}^+ - \text{OMe}$], 433 (3)

[M⁺ - Cl], 409 (5) [M⁺ - OCOMe], 290 (12) [ArNP⁺], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente.

C₂₄H₃₅ClNO₄P (468.0) Ber. C 61.60 H 7.54 N 2.99
Gef. C 62.56 H 7.95 N 3.78

3h: Ausb. 0.19 g (21%). - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -64.9 (s). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 31.0 (s, *o*-CC₃), 31.5 (s, *p*-CC₃), 35.5 (s, *p*-CC₃), 36.2 (d, ⁴J_{CP} = 1.6 Hz, *o*-CC₃), 121.3 (d, ⁴J_{CP} = 4.7 Hz, *m*-CAr), 128.5 (s, *m*-CPh), 129.2 (d, ³J_{CP} = 4.2 Hz, *o*-CPh), 129.3 (s, *p*-CPh), 130.9 (d, ²J_{CP} = 2.0 Hz, *i*-CPh), 138.7 (d, ⁵J_{CP} = 6.5 Hz, *p*-CAr), 140.5 (d, ³J_{CP} = 10.3 Hz, *o*-CAr), 145.4 (d, ²J_{CP} = 15.4 Hz, *i*-CAr), 148.5 (d, ¹J_{CP} = 12.2 Hz, PCH=), 150.2 (d, ¹J_{CP} = 14.9 Hz, PC=). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.30 [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.42 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 7.18-7.83 (br, 8H, arom. H). - MS (70 eV), *m/z* (%): 428 (2) [M⁺], 493 (1) [M⁺ - Cl], 371 (21) [M⁺ - tBu], 351 (15) [M⁺ - Ph], 326 (1) [M⁺ - PhC₂H], 290 (12) [ArNP⁺], 102 (35) [PhC₂H⁺], 77 (9) [Ph⁺], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente.

C₂₆H₃₅ClNP (428.0) Ber. C 72.96 H 8.24 N 3.27
Gef. C 74.25 H 8.57 N 4.3

Ethyl(2-phenylethynyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenylamino)phosphan (**4**): Eine Lösung von 0.5 g (1.6 mmol) **1b** in 5 ml Pentan wird bei 0°C mit 0.16 g (1.6 mmol) Phenylacetylen versetzt. Nach wenigen min hat sich die Lösung rötlich verfärbt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der rote Feststoff i. Hochvak. getrocknet. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -78°C erhält man 0.40 g (61%), Schmp. 92-95°C. - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 21 (s). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 8.6 (d, ²J_{CP} = 10.9 Hz, PCC), 25.5 (d, ¹J_{CP} = 3.3 Hz, PC), 31.7 (s, *p*-CC₃), 33.4 (d, ⁵J_{CP} = 3.6 Hz, *o*-CC₃), 34.7 (s, *p*-CC₃), 36.9 (s, *o*-CC₃), 92.5 (d, ¹J_{CP} = 49.7 Hz, PC≡), 107.3 (d, ²J_{CP} = 5.9 Hz, PC≡C), 122.9 (s, *i*-CPh), 123.6 (s, *m*-CAr), 128.5 (s, *p*-CPh), 128.7 (s, *m*-CPh), 131.7 (d, ⁴J_{CP} = 1.8 Hz, *o*-CPh), 140.3 (d, ²J_{CP} = 6.8 Hz, *i*-CAr), 145.4 (d, ⁵J_{CP} = 2.4 Hz, *p*-CAr), 146.5 (d, ³J_{CP} = 3.7 Hz, *o*-CAr). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.30 [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.31 (dt, ³J_{HP} = 7.9, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.60 (qt, ³J_{HH} = 6.7, ²J_{HP} = 2.0 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.62 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 3.81 (d, ²J_{HP} = 9.0 Hz, 1H, NH), 6.95-7.40 (m, 5H, Ph), 7.50 (s, 2H, Ar-H). - MS (180°C/70 eV), *m/z* (%): 421 (0.3) [M⁺], 365 (46) [M⁺ - C₄H₈], 336 (100) [M⁺ - C₄H₈ - Et], 260 (16) [ArNH⁺], 246 (16) [ArH⁺], 133 (54) [PhCCPH⁺], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente.

C₂₈H₄₀NP Ber. 421.2899 Gef. 421.2891 (MS)

1-Ethyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)-1λ⁵-phosphaspiro[2.2]pentan (**6a**): 0.9 g (2.8 mmol) **1b**, gelöst in 6 ml Diethylether, werden bei -50°C in einem druckfesten Schlenkgefäß vorgelegt und mit ca. 4.0 g (7.4 mmol) Methylencyclopropan (**5a**) versetzt. Man läßt in ca. 12 h langsam auf Raumtemp. erwärmen und entfernt i. Vak. alle flüchtigen Bestandteile. Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -78°C liefert 0.48 g (46%) farblosen Feststoff. Schmp. 39-41°C (Zers.). - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -58.6 (s). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 8.3 (d, ²J_{CP} = 6.4 Hz, PCC), 10.9 (d, ¹J_{CP} = 5.0 Hz) und 11.0 (d, ²J_{CP} = 5.0 Hz) C-4 und C-5, 11.3 (d, ¹J_{CP} = 26.3 Hz, C-3), 19.1 (d, ¹J_{CP} = 6.0 Hz, C-2), 20.9 (d, ¹J_{CP} = 84.9 Hz, PCC), 31.9 (d, ⁵J_{CP} = 0.6 Hz, *o*-CC₃), 32.3 (d, ⁷J_{CP} = 1.4 Hz, *p*-CC₃), 34.7 (d, ⁴J_{CP} = 1.5 Hz, *p*-CC₃), 36.5 (d, ⁶J_{CP} = 1.9 Hz, *o*-CC₃), 121.4 (d, ⁴J_{CP} = 4.3 Hz, *m*-C), 139.7 (d, ⁵J_{CP} = 5.2 Hz, *p*-C), 143.3 (d, ³J_{CP} = 8.7 Hz, *o*-C), 143.6 (d, ²J_{CP} = 5.6 Hz, *i*-C). - MS (180°C/70 eV), *m/z* (%): 373 (0.2) [M⁺], 319 (45) [M⁺ - C₄H₆], 290 (100) [ArNP⁺], 57 (29) [tBu⁺], 54 (7) [C₄H₆⁺] und weitere Fragmente.

C₂₄H₄₀NP Ber. 373.2899 Gef. 373.2906 (MS)

1-Methyl-4-phenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)-1λ⁵-phosphaspiro[2.2]pentan (**6b**): Eine Lösung von 1.83 g (6 mmol) **1a** und

0.78 g (6 mmol) 1-Methylen-2-phenylcyclopropan (**5b**) in 5 ml *n*-Hexan wird 3 d gerührt. Es entstehen drei Diastereomere im Verhältnis 60:25:15. Bei 4°C fällt aus der Reaktionslösung das Haupt-

Tab. 3. Atomkoordinaten (· 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² · 10⁻¹) von **3a**. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des *U_{ij}*-Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4182(1)	1096(2)	7771(2)	52(1)
N(1)	4278(4)	1944(4)	7929(5)	47(4)
C(1)	4244(5)	302(5)	8364(6)	52(5)
C(2)	4790(6)	338(5)	8171(6)	53(6)
C(3)	3545(5)	994(5)	6711(5)	99(6)
C(4)	4710(5)	2472(5)	8513(6)	38(5)
C(5)	5375(5)	2721(5)	8504(6)	44(5)
C(6)	5810(5)	3229(5)	9112(6)	51(6)
C(7)	5653(5)	3466(5)	9726(6)	48(5)
C(8)	4979(5)	3252(5)	9674(6)	50(5)
C(9)	4497(5)	2745(5)	9092(6)	47(5)
C(10)	5603(6)	2541(5)	7810(7)	56(6)
C(11)	5907(6)	1740(5)	7922(6)	92(8)
C(12)	6245(5)	3069(6)	7866(6)	87(7)
C(13)	4989(5)	2626(6)	6961(6)	86(7)
C(14)	6194(6)	3948(6)	10412(7)	71(6)
C(15)	5855(6)	4345(8)	10925(7)	149(10)
C(16)	6443(8)	4622(8)	10082(7)	202(13)
C(17)	6851(7)	3557(8)	10933(8)	263(13)
C(18)	3742(5)	2569(6)	9075(6)	55(6)
C(19)	3577(5)	3078(5)	9681(6)	81(7)
C(20)	3101(5)	2681(6)	8242(6)	74(6)
C(21)	3769(5)	1775(5)	9394(6)	77(7)
C(22)	3900(6)	-223(5)	8777(6)	53(6)
C(23)	4322(6)	-809(5)	9271(7)	69(6)
C(24)	3992(7)	-1306(6)	9588(7)	83(8)
C(25)	3269(7)	-1231(6)	9419(7)	84(8)
C(26)	2888(6)	-637(6)	8952(7)	83(8)
C(27)	3173(6)	-139(6)	8631(7)	65(6)
C(28)	5419(6)	-100(5)	8234(8)	56(6)
C(29)	5460(6)	-309(5)	7491(7)	65(6)
C(30)	6092(7)	-725(6)	7563(8)	80(8)
C(31)	6641(7)	-886(7)	8291(9)	83(8)
C(32)	6610(6)	-685(6)	8993(9)	94(8)
C(33)	6004(7)	-286(6)	8986(7)	77(7)
P(1')	861(2)	1061(2)	3633(2)	57(1)
N(1')	760(4)	1929(4)	3684(5)	56(5)
C(1')	786(6)	283(5)	4198(7)	59(6)
C(2')	252(5)	294(5)	3397(7)	53(6)
C(3')	1571(5)	921(5)	3296(6)	79(3)
C(4')	289(5)	2434(5)	3778(7)	47(5)
C(5')	-376(6)	2659(6)	3104(6)	53(6)
C(6')	-840(5)	3141(5)	3245(7)	56(6)
C(7')	-695(5)	3424(5)	4031(7)	49(6)
C(8')	-15(5)	3243(5)	4659(6)	48(5)
C(9')	484(6)	2755(5)	4563(6)	52(6)
C(10')	-588(6)	2446(6)	2213(6)	51(5)
C(11')	-987(6)	1718(6)	2044(6)	114(8)
C(12')	37(6)	2429(7)	1974(6)	127(9)
C(13')	-1165(7)	3001(6)	1601(6)	131(9)
C(14')	-1255(6)	3913(6)	4139(7)	70(6)
C(15')	-959(6)	4345(7)	4905(7)	135(10)
C(16')	-1564(9)	4519(8)	3475(8)	219(15)
C(17')	-1908(7)	3481(7)	4061(10)	225(17)
C(18')	1233(5)	2603(5)	5308(6)	48(5)
C(19')	1227(5)	1809(5)	5616(6)	81(6)
C(20')	1897(5)	2709(5)	5111(6)	66(6)
C(21')	1365(5)	3133(5)	6025(5)	70(6)
C(22')	1071(6)	-205(5)	4899(6)	52(6)
C(23')	1809(6)	-101(5)	5498(7)	69(6)
C(24')	2096(6)	-598(6)	6150(7)	81(7)
C(25')	1693(6)	-1192(6)	6229(7)	80(7)
C(26')	989(6)	-1283(6)	5670(7)	82(7)
C(27')	690(6)	-795(6)	4984(7)	71(6)
C(28')	-357(5)	-148(5)	2843(7)	47(6)
C(29')	-399(6)	-304(5)	2070(7)	59(6)
C(30')	-931(6)	-778(6)	1513(7)	75(7)
C(31')	-1467(6)	-1029(6)	1713(6)	66(6)
C(32')	-1473(5)	-875(6)	2467(7)	71(6)
C(33')	-898(6)	-413(5)	3036(6)	57(6)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **3b**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des U_{ij} -Tensors. (a) s.o.f. = 0.50(2)

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4193(1)	3841(1)	6413(1)	47(1)
N(1)	4344(2)	3013(2)	6338(3)	47(2)
C(1)	4225(3)	4654(3)	5879(3)	46(2)
C(2)	4740(3)	4642(3)	6614(3)	48(2)
C(3)	3488(3)	3879(3)	6786(4)	73(3)
C(4)	3184(4)	4626(4)	6833(5)	102(4)
C(5)	4814(3)	2519(3)	6190(3)	42(2)
C(6)	4626(3)	2199(3)	5420(3)	45(2)
C(7)	5122(3)	1728(3)	5290(3)	50(2)
C(8)	5782(3)	1555(3)	5869(4)	53(3)
C(9)	5928(3)	1821(3)	6614(3)	52(2)
C(10)	5458(3)	2283(3)	6801(3)	44(2)
C(11)	3897(3)	2358(3)	4737(3)	48(2)
C(12)	3254(3)	2190(3)	4967(3)	68(3)
C(13)	3775(3)	1868(3)	4004(3)	77(3)
C(14)	3882(3)	3170(3)	4455(3)	74(3)
C(15)	6342(3)	1083(4)	5688(4)	68(3)
C(16)	6644(16)	490(14)	6275(12)	129(14) (a)
C(17)	6839(16)	1544(13)	5546(23)	174(27) (a)
C(18)	5954(11)	652(14)	4863(14)	102(11) (a)
C(16A)	7075(8)	1007(15)	6419(10)	90(9) (a)
C(17A)	6546(22)	1472(21)	5118(24)	342(43) (a)
C(18A)	6074(10)	310(12)	5488(22)	142(17) (a)
C(19)	5691(3)	2506(3)	7688(3)	53(2)
C(20)	5084(4)	2407(5)	7978(4)	102(4)
C(21)	6285(4)	2004(4)	8234(4)	121(4)
C(22)	5980(4)	3292(4)	7821(4)	109(4)
C(23)	3928(3)	5159(3)	5196(3)	49(2)
C(24)	3246(3)	5051(3)	4638(4)	65(3)
C(25)	2943(3)	5548(3)	4018(4)	74(3)
C(26)	3326(3)	6156(3)	3948(4)	73(3)
C(27)	4014(3)	6266(3)	4489(4)	78(3)
C(28)	4318(3)	5772(3)	5119(4)	64(3)
C(29)	5327(3)	5108(3)	7150(3)	46(2)
C(30)	5342(3)	5277(3)	7899(3)	62(3)
C(31)	5886(4)	5731(3)	8406(4)	75(3)
C(32)	6425(4)	5988(3)	8190(4)	76(3)
C(33)	6415(3)	5814(3)	7460(4)	69(3)
C(34)	5873(3)	5378(3)	6933(3)	59(3)
P(1')	676(1)	3943(1)	2182(1)	51(1)
N(1')	626(2)	3098(2)	2045(3)	51(2)
C(1')	88(3)	4691(3)	1765(3)	51(2)
C(2')	684(3)	4720(3)	1598(3)	53(3)
C(3')	1190(3)	4093(3)	3218(4)	79(3)
C(4')	1810(4)	3610(4)	3586(4)	106(4)
C(5')	237(3)	2560(3)	1488(3)	45(2)
C(6')	-405(3)	2252(3)	1515(3)	51(2)
C(7')	-806(3)	1767(3)	913(3)	55(3)
C(8')	-598(3)	1530(3)	315(3)	53(2)
C(9')	63(3)	1775(3)	358(3)	57(3)
C(10')	494(3)	2273(3)	921(3)	47(2)
C(11')	-678(3)	2428(3)	2173(4)	57(3)
C(12')	-88(3)	2309(3)	2999(4)	74(3)
C(13')	-968(3)	3240(3)	2093(4)	80(3)
C(14')	-1310(3)	1915(4)	2132(4)	90(4)
C(15')	-1106(3)	1037(3)	-358(4)	63(3)
C(16')	-1336(4)	346(4)	-5(4)	100(4)
C(17')	-1768(4)	1475(4)	-848(5)	135(5)
C(18')	-752(4)	737(4)	-894(4)	100(4)
C(19')	1234(3)	2497(3)	910(3)	52(2)
C(20')	1844(3)	2422(4)	1735(4)	79(3)
C(21')	1452(3)	1989(4)	364(4)	94(4)
C(22')	1204(4)	3288(3)	602(4)	85(4)
C(23')	-558(3)	5122(3)	1695(4)	54(3)
C(24')	-1083(3)	5302(3)	979(4)	71(3)
C(25')	-1684(4)	5707(4)	952(5)	90(4)
C(26')	-1735(4)	5932(4)	1645(6)	98(5)
C(27')	-1210(5)	5759(4)	2355(5)	101(5)
C(28')	-627(4)	5348(3)	2382(4)	81(4)
C(29')	1025(3)	5232(3)	1222(3)	55(3)
C(30')	643(3)	5800(3)	713(4)	65(3)
C(31')	995(4)	6306(3)	413(4)	82(4)
C(32')	1723(4)	6244(4)	611(5)	91(4)
C(33')	2099(4)	5684(4)	1092(5)	94(4)
C(34')	1765(3)	5171(3)	1404(4)	74(3)

produkt in Form von farblosen Kristallen aus. Ausb. (Hauptisomer): 0.74 g (38%), Schmp. 98–101 °C (Zers.). — $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -63.7$ (s) [Die beiden zusätzlichen Isomeren liefern in der Mutterlauge Signale bei -65.5 (s) und -71.6 (s).] — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 12.3$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 82.7$ Hz, PCH_3), 16.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, C-5), 18.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, C-2), 21.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.3$ Hz, C-3), 26.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, C-4), 32.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, $o\text{-CC}_3$),

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **6b**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1882(2)	4027(2)	4045(2)	58(1)
N(1)	1050(6)	3321(4)	4326(5)	52(3)
C(1)	1119(9)	4820(6)	3744(7)	81(6)
C(2)	3445(8)	4582(6)	4440(6)	69(5)
C(3)	2983(8)	3839(6)	3496(6)	62(4)
C(4)	3413(10)	3732(7)	2691(7)	87(6)
C(5)	3510(9)	3015(7)	3143(6)	63(5)
C(6)	4611(9)	2948(6)	3619(6)	62(5)
C(7)	4607(10)	2479(7)	4232(7)	74(6)
C(8)	5605(12)	2375(7)	4663(8)	92(7)
C(9)	6683(10)	2740(7)	4541(8)	88(6)
C(10)	6691(11)	3238(8)	3934(8)	86(6)
C(11)	5697(10)	3334(7)	3504(7)	74(5)
C(12)	1202(7)	2456(6)	4414(6)	52(4)
C(13)	1695(8)	2405(5)	5224(6)	50(4)
C(14)	1989(7)	1572(6)	5252(6)	52(4)
C(15)	1749(8)	749(6)	4493(7)	55(5)
C(16)	1130(8)	792(6)	3743(7)	58(5)
C(17)	787(8)	1588(6)	3659(6)	50(4)
C(18)	1844(9)	3208(6)	6103(6)	67(5)
C(19)	2147(11)	2862(7)	6897(6)	89(6)
C(20)	2820(11)	4085(7)	6258(7)	104(6)
C(21)	669(10)	3457(8)	6125(7)	93(6)
C(22)	2165(8)	-116(6)	4588(7)	63(5)
C(23)	1665(17)	-498(10)	5199(12)	209(16)
C(24)	3438(13)	75(10)	4775(17)	237(18)
C(25)	1747(17)	-951(9)	3683(10)	173(12)
C(26)	-98(9)	1502(6)	2833(7)	68(5)
C(27)	-1136(9)	1876(8)	3091(8)	95(6)
C(28)	385(9)	2013(7)	2234(6)	79(5)
C(29)	-615(12)	455(8)	2239(7)	118(7)
P(1')	5354(2)	-1662(2)	1135(2)	59(1)
N(1')	4530(6)	-2676(5)	747(5)	55(3)
C(1')	6807(9)	-1741(7)	1445(8)	104(7)
C(2')	5337(9)	-604(6)	841(6)	72(5)
C(3')	5081(8)	-586(6)	1730(6)	62(4)
C(4')	5213(12)	187(8)	2571(7)	101(7)
C(5')	4024(10)	-343(7)	2011(7)	70(5)
C(6')	3300(10)	79(6)	1471(7)	66(5)
C(7')	3654(10)	988(7)	1463(7)	71(5)
C(8')	2982(12)	1309(8)	907(8)	80(6)
C(9')	1946(12)	731(10)	364(9)	90(7)
C(10')	1571(11)	-196(10)	356(9)	96(7)
C(11')	2253(12)	-508(8)	912(10)	94(7)
C(12')	3312(8)	-2968(5)	631(6)	49(4)
C(13')	2529(8)	-3156(5)	-170(6)	46(4)
C(14')	1346(7)	-3248(5)	-197(6)	54(4)
C(15')	903(8)	-3235(6)	530(6)	52(4)
C(16')	1645(8)	-3209(6)	1257(7)	55(4)
C(17')	2851(8)	-3122(5)	1344(5)	49(4)
C(18')	2937(9)	-3290(6)	-1042(6)	65(5)
C(19')	1884(10)	-3762(7)	-1834(7)	87(6)
C(20')	3712(10)	-3973(8)	-1130(7)	93(6)
C(21')	3550(10)	-2348(7)	-1093(6)	101(6)
C(22')	-395(9)	-3265(6)	513(7)	69(5)
C(23')	-945(10)	-4077(10)	771(11)	159(11)
C(24')	-393(12)	-2368(10)	1239(12)	185(12)
C(25')	-1061(12)	-3302(16)	-304(11)	227(18)
C(26')	3582(8)	-3272(6)	2122(6)	63(5)
C(27')	4260(10)	-4020(7)	1787(7)	89(6)
C(28')	4447(9)	-2349(7)	2789(6)	78(5)
C(29')	2812(10)	-3696(8)	2651(7)	94(6)

32.4 (d, $^7J_{CP} = 1.5$ Hz, *p*-CC₃), 34.9 (d, $^4J_{CP} = 1.7$ Hz, *p*-CC₃), 36.7 (d, $^6J_{CP} = 1.2$ Hz, *o*-CC₃), 121.8 (d, $^4J_{CP} = 4.9$ Hz, *m*-CAr), 126.8 (s, *p*-CPh), 127.9 (s, *m*-CPh), 128.7 (s, *o*-CPh), 139.1 (d, $^5J_{CP} = 2.0$ Hz, *p*-CAr), 140.5 (d, $^3J_{CP} = 5.8$ Hz, *i*-CPh), 144.1 (d, $^3J_{CP} = 9.4$ Hz, *o*-CAr), 144.2 (d, $^2J_{CP} = 6.0$ Hz, *i*-CAr). – MS (180°C/70 eV), *m/z* (%): 305 (24) [M⁺ – C₁₀H₁₀], 290 (86) [ArNP⁺], 246 (47) [ArH⁺], 130 (50) [PhC₄H₅⁺], 129 (100) [PhC₄H₄⁺], 115 (50) [PhC₃H₃⁺], 57 (85) [tBu⁺] und weitere Fragmente.

C₂₉H₄₂NP (435.6) Ber. C 79.96 H 9.72 N 3.22
Gef. C 79.36 H 9.75 N 3.32

Röntgenstrukturanalyse von **3a**, **3b** und **6b**^[13]

Kristalldaten für 3a und 3b: Die Daten für **3b** sind in eckigen Klammern angegeben: Kristalldimensionen 0.3 × 0.4 × 0.5 [0.4 × 0.6 × 0.8] mm; gelbe Kristalle; C₃₃H₄₂NP [C₃₄H₄₄NP], *M_r* = 483.6 [497.7] g mol⁻¹; monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/*c* (Nr. 14), *a* = 20.175(4) [20.096(8)] Å, *b* = 17.825(2) [17.790(5)] Å, *c* = 18.252(3) [18.268(6)] Å, β = 116.31(2)° [112.86(3)°], *V* = 5.884(2) [6.018(3)] nm³, *Z* = 8, *d*_{ber.} = 1.09 [1.10] g/cm³, μ(Cu-K_α) = 0.95 [μ(Mo-K_α) = 0.11] mm⁻¹. Mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Cu-K_α-Strahlung, λ = 1.54178 Å) [Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å)] wurden 7304 [8407] unabhängige Reflexe (2Θ_{max.} = 110°, *h*: -9 → 20, *k*: -18 → 0, *l*: -19 → 19; ω-Scans, Scanbreite (1.00 + 0.15 tan Θ)° [2Θ_{max.} = 46°, *h*: 0 → 22, *k*: -19 → 0, *l*: -20 → 18; ω-Scans, Scanbreite 1.20°]) bei Raumtemp. gemessen 4777 [4603] Reflexe mit |*F*| > 3σ(*F*) wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (627 [677] Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf einem *R*-Wert von 0.113 [0.065] (*R_w* = 0.091 [0.067], *w*⁻¹ = σ²(*F*) + *gF*², *g* = 0.0 [0.0015]), Restelektronendichte 0.48 [0.24] e/Å³. Bei **3a** wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. In einem der beiden unabhängigen Moleküle von **3b** ist die *p*-tBu-Gruppe fehlgeordnet [Besetzungsfaktor C(16), C(17), C(18) = 0.50(2)].

Kristalldaten für 6b: Kristalldimensionen 0.4 × 0.5 × 0.5 mm; farblose Kristalle; C₂₉H₄₂NP, *M_r* = 435.6 g mol⁻¹; triklin; Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2), *a* = 12.040(2), *b* = 15.174(3), *c* = 16.439(4) Å, α = 107.19(2), β = 99.70(2), γ = 101.60(2)°, *V* = 2.726(1) nm³, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.06 g/cm³, μ(Mo-K_α) = 0.12 mm⁻¹. Mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å) wurden 7068 unabhängige Reflexe (2Θ_{max.} = 45°, *h*: -12 → 12, *k*: -16 → 15, *l*: 0 → 17; ω-Scans, Scanbreite 1.20°) bei Raumtemp. gemessen. 3313 Reflexe mit |*F*|

> 3σ(*F*) wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (559 Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome mit einem Reitermodell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei einem *R*-Wert von 0.086 (*R_w* = 0.088, *w*⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0020 *F*²), Restelektronendichte 0.45 e/Å³.

Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programm SHELXTL-Plus^[14] durchgeführt. Atomkoordinaten s. Tab. 3–5.

Alle drei untersuchten Verbindungen streuten schwach. Die Verbindungen **3a** und **6b** zersetzten sich langsam während der Datensammlung. Die hohen *U_{ij}*-Werte der *p*-tBu-Gruppen deuten auf dynamische Fehlordnung hin.

^[1] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4484–4485.

^[2] 2*H*-Phosphirene: O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1328–1329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1257–1258.

^[3] 1*H*-Diphosphirene: E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1708–1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1673–1675.

^[4] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.

^[5] K. S. Fongers, H. Hoeveen, F. F. Kingma, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 643–646; vgl. auch Lit.^[4]

^[6] E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 459–460.

^[7] A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4700–4706.

^[8] E. Niecke, M. Lysek, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 605–606.

^[9] M. Ehle, O. Wagner, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3429–3432.

^[10] ^[10a] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237. – ^[10b] E. Niecke, M. Link, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 93–96. –

^[10c] E. Niecke, M. Link, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2635–2640.

^[11] A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 45–46.

^[12] ^[12a] C. Gärtner-Winkhaus, Dissertation, Universität Bonn, **1992**. – ^[12b] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716. – ^[12c] D. Barion, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1988**.

^[13] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56694, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[14] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**.