

$[n + 2]$ -Cycloadditionsreaktionen des (Arylimino)phosphenium-Ions, $[P \equiv NAr]^+$ – kationische PN-Heterocyclen mit ungewöhnlicher Struktur und Bindungssituation[☆]

Gabriele David^a, Edgar Niecke^{*a}, Martin Nieger^a, Volker von der Gönna^a und Wolfgang W. Schoeller^b

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

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld^b,
Universitätsstraße 1, W-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 11. September 1992

Key Words: $[n + 2]$ Cycloadditions / Calculations, ab initio / Phosphenium ions / 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinylium salts / Tetrazaphospholylium salts

$[n + 2]$ Cycloaddition Reactions of the (Arylimino)phosphenium Ion, $[P \equiv NAr]^+$ – Kationic PN Heterocycles with Unusual Structure and Bonding Situation^{*}

The iminophosphenium ion $[P \equiv NAr]^+$ ($Ar = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (**1**) reacts with aminoiminophosphanes $R_2N-P=NtBu$ ($R = iPr, Me_3Si$) (**2**) and alkyl azides RN_3 ($R = tBu, Et_3C$) (**6**) to yield the corresponding $[n + 2]$ cycloadducts $[R_2NP(NAr)P(NtBu)]^+$ (**3**) and $[PN(Ar)NNN(R)]^+$ (**7**), respectively. Single-crystal X-ray

diffraction studies show that **3a** can be considered as an intramolecular donor-acceptor complex while **7** can be regarded as a cyclic diaminophosphenium cation coupled to a diimine fragment, which is in accordance with results of ab initio calculations.

Stabile Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 1 sind seit Beginn der achtziger Jahre in Form der Phosphaalkine bekannt^[1] und haben sich als Synthone für Phosphorheterocyclen bestens bewährt^[2]. Von dem isoelektronischen PN-System kennt man bislang ein stabiles Derivat^[3], $[PNAr]^+$ (**1**). Für dieses konnten wir kürzlich in der Reaktion mit Alkinen ein $[2 + 1]$ -Cycloadditionsverhalten nachweisen^[4].

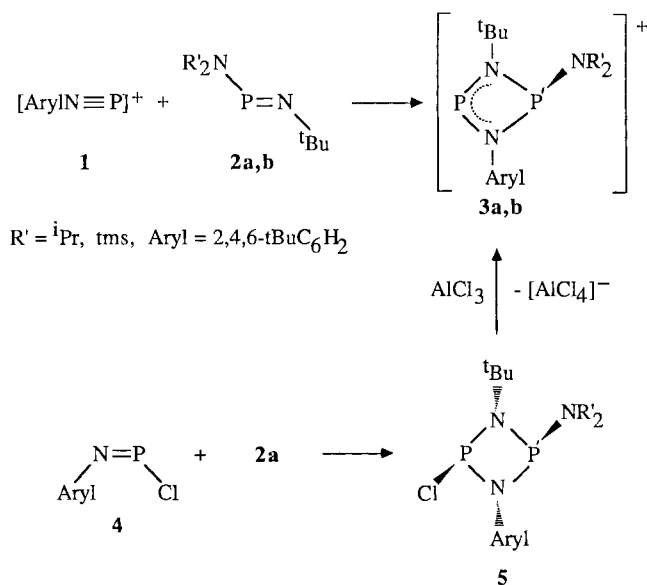
Wir berichten hier über Cycloadditionsreaktion von **1** mit Iminophosphanen und Alkylaziden zu kationischen vier-

bzw. fünfgliedrigen PN-Heterocyclen, die sich durch bemerkenswerte Strukturdetails auszeichnen.

$[2 + 2]$ -Cycloadditionsreaktionen mit Aminoiminophosphanen

Die Umsetzung von **1** mit den Aminoiminophosphanen **2a, b** liefert bei -78°C in Toluol selektiv die cyclischen Diaminophosphenium-tetrachloroaluminate **3a, b**. Diese lassen sich durch Kristallisation in Form orangefarbener Feststoffe isolieren.

Die ^{31}P -NMR-Daten [δ 132, 309, $J_{\text{PP}} = 72$ Hz (**3a**); 153, 340, $J_{\text{PP}} = 88$ Hz (**3b**)] fallen in den Erwartungsbereich bekannter, durch Halogenid-Eliminierung von 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen zugänglicher Verbindungen dieses Typs^[5]. Aufgrund der NMR-Befunde wurde diesen Verbindungen eine Konstitution mit einem delokalisierten 4-Elektronen-3-Zentren- π -Bindungssystem („Diaminophosphenium-Typ“) zugeschrieben. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Abb. 1) zeigt jedoch, daß diese Bindungsbeschreibung zumindest hier einer Erweiterung bedarf. So weist der im Rahmen der experimentellen Genauigkeit planare Vierring zwei Sätze von PN-Abständen auf, die sich stark voneinander unterscheiden. Hierbei entspricht der $P1-N1[N2]$ -Abstand (163 pm) typischen Werten für Diaminophosphenium-Ionen (161–164 pm)^[6], während der $P2-N1[N2]$ -Abstand (179 [180 pm]) signifikant gegenüber den PN-Abständen in *cis*- und *trans*-Diazadiphosphetidinen (168–169 pm^[7a]; 172–175 pm^[7b,c]) gedehnt ist. Die planare Geometrie des exocyclischen Aminstickstoffatoms wie auch der kurze $P2-N3$ -Abstand (163 pm), der in der Größenordnung der $P1-N1$ - bzw. $P1-N2$ -Bindungslänge liegt, unter-



scheidet **3a** deutlich von bekannten neutralen Verbindungen dieses Strukturtyps mit gleichartigen Phosphorsubstituenten (168–171 pm^[7b,c]). Die kürzesten P–Cl-Abstände (341, 365 pm) sind größer als die Summe der van-der-Waals-Radien.

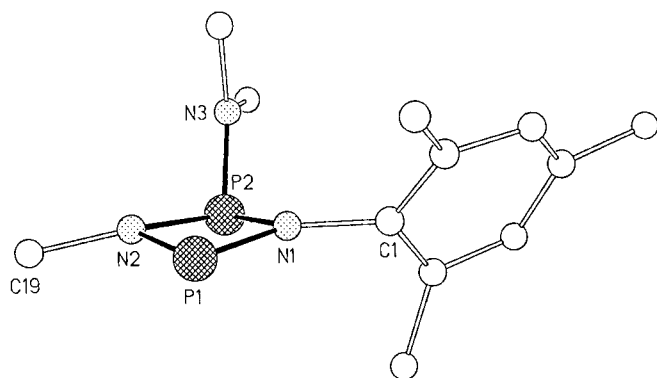


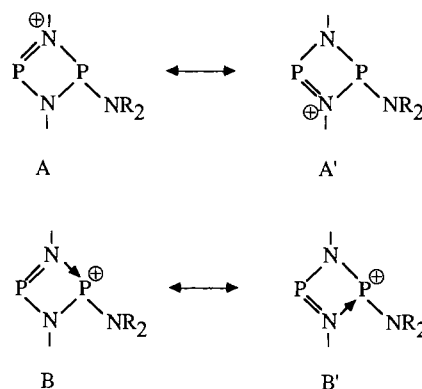
Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall (Kation, ohne periphere Me-Gruppen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 163.6(3), P1–N2 163.2(3), P2–N1 180.1(3), P2–N2 179.0(3), P2–N3 162.9(3); N1–P1–N2 86.6(1), N1–P2–N2 77.2(1), N1–P2–N3 108.8(2), N2–P2–N3 108.9(2), P1–N1–P2 97.0(2), P1–N2–P2 97.6(1)

Zur Klärung der Frage, in wie weit Substituenteneffekte zu einer Bindungsdeformation im neutralen Vierringsystem beitragen, wurde das durch [2 + 2]-Cycloaddition aus Chlor(arylimino)phosphan **4**^[3] und **2a** zugängliche 2-Chlor-4-amino-1,3,2,4-diazadiphosphetidin **5** einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen (Abb. 2).

Der schwach gefaltete, *all-cis*-substituierte Vierring **5** weist wie **3a** zwei Sätze divergierender PN-Bindungsabstände (168 bzw. 178 pm) im Ringgerüst und einen kurzen exocyclischen P2–N3-Abstand (165 pm) auf. Auffallend ist darüber hinaus die mit 217 pm relativ lange Cl1–P1-Bindung, die im Vergleich zu 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dichlor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (209.6–211.4 pm^[7a]) merklich in Richtung einer Ladungstrennung unter Ausbildung des

Phosphoniumsalzes **3a** weist. Dieses läßt sich alternativ zu dem beschriebenen Reaktionsweg ebenfalls durch Umsetzung von **5** mit Aluminiumtrichlorid in einer einheitlichen Reaktion gewinnen (Schema 1).

Die sowohl in **5** als auch in **3a** beobachtete Bildung unterschiedlicher Sätze von PN-Bindungen läßt sich nicht allein durch die kanonischen Formeln **A**, **A'** beschreiben, die nur die kurzen Bindungsabstände ausgehend von P1 erklären. Ein stimmiges Bild für die Gesamtheit der Bindungen in **3a** liefert die Annahme eines intramolekularen Donor/Akzeptor-Komplexes zwischen dem Iminstickstoff eines Iminophosphans und dem Phosphor eines Diaminophosphonium-Ions (**B**, **B'**). Eine mit **3a** vergleichbare Bindungssituation wurde kürzlich für oniosubstituierte Diaminophosphane beobachtet^[8]. Die exocyclische PN-Bindung in **3a** entspricht den Erwartungswerten für Diaminophosphonium-Ionen.



Erhärtert wird diese Bindungsbeschreibung durch quantenchemische Rechnungen^[9] sowie eine Mullikensche Populationsanalyse an der Modellverbindung **I** (Abb. 3). Diese ergibt eine weitgehende Lokalisierung der positiven Ladung am Aminphosphor P2. Die berechneten PN-Bindungslängen zeigen gute Übereinstimmung mit den durch die Strukturanalyse ermittelten Werten.

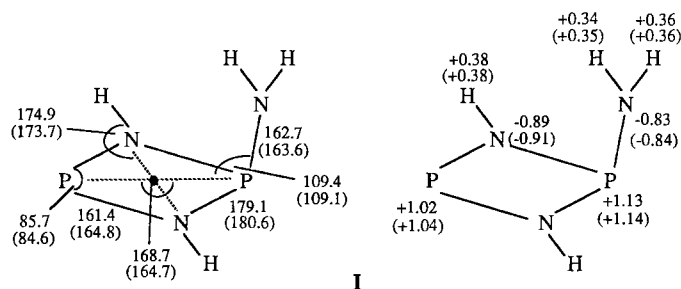


Abb. 3. Berechnete Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Systems $[H_2NP(NH)_2P]^+$ (**I**) sowie Daten der Populationsanalyse

[2 + 3]-Cycloadditionsreaktionen mit Alkylaziden

In Analogie zu Aminoiminophosphanen^[10] reagiert das Iminophosphonium-Kation **1** mit Alkylaziden **6** unter 1,3-dipolarer Cycloaddition, die in diesem Fall zu den Tetrazaphospholium-Salzen $7 \cdot [AlCl_4]^-$ führt (Schema 2). Diese konnten durch Kristallisation aus $CH_2Cl_2/Benzol$ (1:2) als

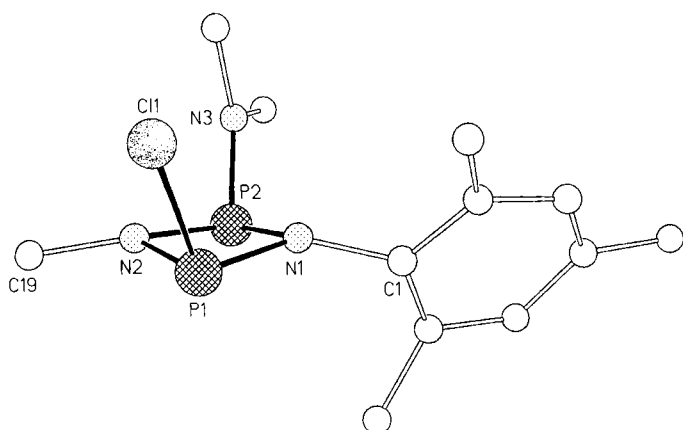
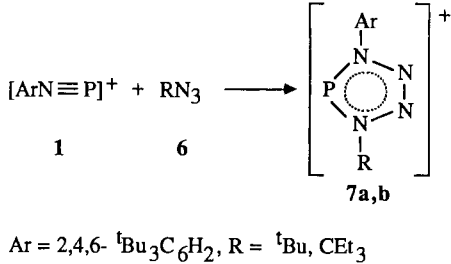


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** im Kristall (ohne periphere Me-Gruppen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 170.0(4), P1–N2 168.0(3), P2–N1 178.3(3), P2–N2 174.4(4), P2–N3 165.2(4), P1–Cl1 216.6(2); N1–P1–N2 83.3(2), N1–P1–N2 79.1(2), N1–P2–N3 110.7(2), N2–P2–N3 109.5(2), P1–N2–P2 99.1(2), P1–N2–P2 96.8(2)

thermolabile Feststoffe^[11] erhalten werden. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist das Signal gegenüber den entsprechenden P-Chlor-Tetrazaphospholen^[12] deutlich zu tieferem Feld verschoben ($\Delta\delta > 100$) und deutet damit die Ausbildung eines delokalisierten PN- π -Systems an (Grenzstruktur C).

Schema 2



Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **7b** sind in Abb. 4 dargestellt. Wie in allen strukturell untersuchten Heterophospholen^[13] besitzt das Fünfringsystem eine planare Geometrie. In der Ringebene liegen ebenfalls die an den Stickstoffatomen N1 und N4 direkt gebundenen Kohlenstoffatome C1 und C19. Die PN-Abstände sind gegenüber denen im 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazaphosphol (Me₃Si)₂N-PN(*t*Bu)NNN(*t*Bu) (171 pm^[14]) signifikant verkürzt (P-N1, P-N4 165) und liegen in der Größenordnung von 1,2,4-Triazaphospholen^[13]. Hingegen sind die beiden lateralen sowie die distale NN-Bindungslänge (N1-N2, N3-N4 137; N2-N3 126 pm) vergleichbar mit denen im 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazaphosphol^[14], was eine unzureichende Konjugation der sechs π -Elektronen^[15] entsprechend der Grenzstruktur **D** nahelegt.

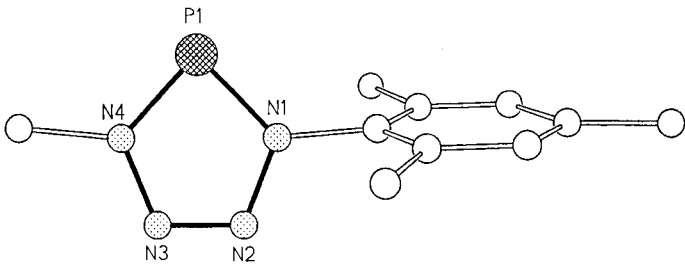
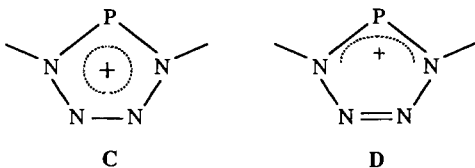


Abb. 4. Molekülstruktur von **7b** im Kristall (Kation, ohne periphere Me-Gruppen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1-N1 165.3(3), P1-N4 165.4(3), N1-N2 137.4(3), N1-C1 146.0(4), N2-N3 126.5(4), N3-N4 136.8(3), N4-C19 151.8(4); N1-P1-N4 86.7(1), P1-N1-N2 114.9(2), N1-N2-N3 111.6(2), N2-N3-N4 111.4(2), P1-N4-N3 115.3(2)



Diese Hypothese einer Separierung des π -Bindungssystems in eine Doppelbindung und ein delocalisiertes 4-Elektronen-3-Zentren-Bindungssystem konnte anhand einer Mulliken-Populationsanalyse der quantenchemisch durch

Energieoptimierung bestimmten Struktur^[9] bestätigt werden. Die berechneten Strukturparameter (Abb. 5) zeigen hierbei eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten^[16]. Geht man davon aus, daß im Kation **7** für die Bildung eines cyclischen π -Systems von den zum Phosphor lateral (distal) stehenden Stickstoffatomen jeweils 1 (2) Elektronen zur Konjugation zur Verfügung gestellt werden, so

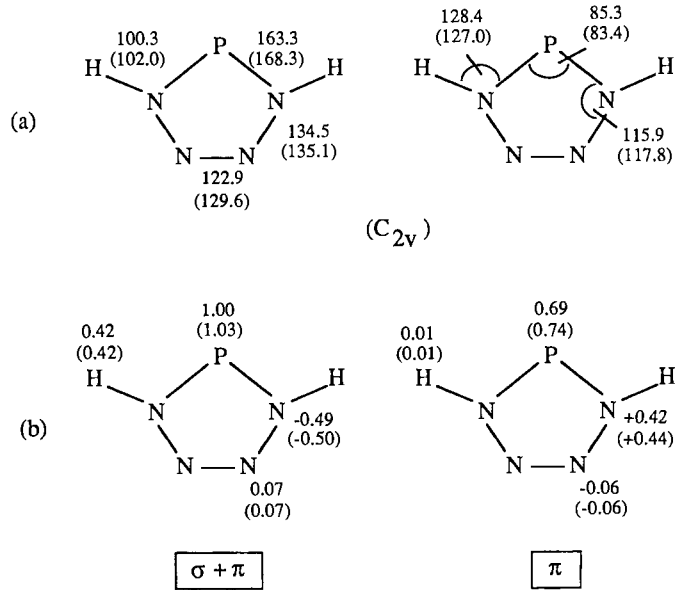


Abb. 5. Geometrieparameter und Ladungsverteilung von unsubstituiertem **7** auf hf/6-31 g** (mp2/6-31 g**) Ab-initio-Niveau; (a) Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]; (b) Ladungsverteilung

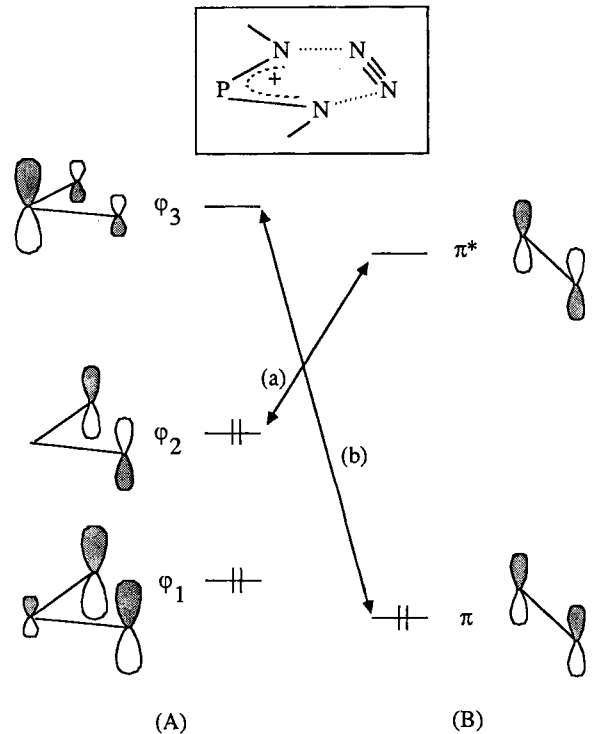


Abb. 6. Pericyclische Wechselwirkung eines Allylsystems (A) mit einer Doppelbindung (B)

liefert die Populationsanalyse eine ausschließliche Delokalisierung der positiven Ladung zu den zum Phosphor benachbarten Stickstoffatomen. Eine anschauliche Beschreibung für diesen Befund ergibt sich aus einem Wechselwirkungsschema zwischen dem kationischen Fragment und Distickstoff (Abb. 6).

Danach resultiert eine cyclische π -Konjugation aus einer gegenseitigen Wechselwirkung im Sinne einer nucleophilen (a) oder elektrophilen (b) Ladungsübertragung aus bzw. in das kationische NPN-System. Die eine Auffüllung der Elektronendichte am Phosphor bewirkende Wechselwirkung nach (b) ist jedoch aufgrund der kleinen Orbitalkoeffizienten an den stärker elektronegativen N-Atomen (im Vergleich zum P-Atom) ungünstig und erschwert somit eine π -Donation von (b) nach (a).

Die Überlegungen weisen das Diaminophospheniumkation als einen schlechten π -Akzeptor für Konjugation mit einem Doppelbindungsfragment aus. Dies entspricht einer Formulierung von **7** als ein cyclisches Diaminophospheniumkation mit angekoppelten Diiminfragment.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösemittel waren entsprechend vorbereitet. — ^{31}P -NMR: Varian FT80A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 . — ^{13}C -NMR: Varian FT80A (20 MHz); externer Standard Tetramethylsilan. — ^1H -NMR: Varian EM 390 (90 MHz) und Varian FT80A (80 MHz), externer Standard Tetramethylsilan. ^{31}P , ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandenkoppelt aufgenommen. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. — MS: Kratos MS 50, VG Instruments VG 12-250/EI, Direktinlaß bzw. FAB-MS: Kratos CONCEPT 1H; Matrix-*m*-NBA (*meta*-Nitrobenzylalkohol). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements. — Schmelzpunkte: Abgeschmolzene Kapillaren, Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. Werte sind unkorrigiert. — Elementaranalysen: Im Mikromaßstab Heraeus CHN-O-Rapid.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin-2-ylidm-tetrachloroaluminat 3a, b: Eine Lösung von 0.56 g (1.7 mmol) $\text{CIP}=\text{NAr}^+\text{yl}$ in 20 ml Toluol wird bei 0°C mit 0.23 g (1.7 mmol) AlCl_3 versetzt und bis zum vollständigen Umsatz ca. 2 h gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf -78°C gekühlt, und es wird die jeweils äquimolare Menge Iminophosphan in 20 ml Toluol langsam zugetropft. Unter Rühren wird das Gemisch langsam auf Raumtemp. gebracht, wobei eine Entmischung zu beobachten ist. Das Produkt befindet sich jeweils in der unteren Phase, die abgetrennt wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der verbleibende rotorange Rückstand aus Dichlormethan/Toluol umkristallisiert.

3-tert-Butyl-4-(diisopropylamino)-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-ylidm-tetrachloroaluminat (3a): Orangefarbener kristalliner Feststoff, Ausb. 0.77 g (68%), Schmp. $130\text{--}132^\circ\text{C}$. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 309.6$ [d, $J = 72.2$ Hz, $\text{P}(\text{NAr})\text{NtBu}$], 132.2 (d, $J = 72.2$ Hz, PNiPr_2). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 148.5$ („t“, $J = 8.5$ Hz, PNC), 137.6 (dd, $J = 11.6/12.3$ Hz, PNCC), 122.3 (s, PNCCC), 144.6 (s, PNCCCC), 55.3 (dd, $J = 14.3/15.1$ Hz, PNCMe₃), 26.7 [dd, $J = 15.5/16.3$ Hz, PNC(CH₃)₃], 47.9

(d, $J = 7.2$ Hz, PNCHMe₂), 23.7 [d, $J = 12.0$ Hz, PNCH(CH₃)₂], 30.9 [s, *o*-C(CH₃)₃], 32.6 [s, *p*-C(CH₃)₃], 34.4 (s, *o*-CMe₃), 36.6 (s, *p*-CMe₃). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.31$ (s, 2H, *m*-CH), 1.38 (s, 18H, *o*-CH₃), 1.24 (s, 9H, *p*-CH₃), 1.56 (br, 12H, NCCH₃), 3.65 (br, 2H, NCHMe₂). — FAB-MS [Matrix = *m*-NBA (M = 153 u)], m/z (%): 645 (100) [$\text{M}^+ - \text{AlCl}_4 + \text{Matrix}$], 492 (5) [$\text{M}^+ - \text{AlCl}_4$], 290 (95) [ArNP^+]. — $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{AlCl}_4\text{N}_3\text{P}_2$ (661.5): ber. C 50.84, H 7.92; gef. C 48.74, H 7.76.

4-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-tert-butyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2-ylidm-tetrachloroaluminat (3b) wird als orangegelber Feststoff aus Toluol kristallisiert. Aufgrund der Zersetzlichkeit von **3b** in deuterierten Lösungsmitteln konnte kein ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Ausb. 0.40 g (32%), Schmp. $125\text{--}127^\circ\text{C}$. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 339.1$ [d, $J = 87.7$ Hz, $\text{P}(\text{NAr})\text{NtBu}$], 153.4 [d, $J = 87.7$ Hz, $\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$]. — FAB-MS (Matrix = *m*-NBA (M = 153 u)], m/z (%): 705 (100) [$\text{M}^+ - \text{AlCl}_4 + \text{Matrix}$], 290 (83) [ArNP^+]. — $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{AlCl}_4\text{N}_3\text{P}_2\text{Si}_2$ (721.7): ber. C 46.60, H 7.82; gef. C 47.82, H 8.73.

3-tert-Butyl-2-chlor-4-(diisopropylamino)-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,3,2,4-diazadiphosphetidin (5): Eine Lösung von 1.0 g (3.07 mmol) Chlor(arylimino)phosphan **4** in 20 ml *n*-Pentan wird auf -78°C gekühlt. Dazu wird langsam die äquimolare Menge Aminoiminophosphan **2a** in 10 ml Pentan getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Toluol aufgenommen und bei -20°C auskristallisiert. Ausb. 1.16 g (72%), Schmp. $98\text{--}99^\circ\text{C}$. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 185.3$ (d, $J = 50.3$ Hz), 141.0 (d, $J = 50.3$ Hz). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 147.5$ (dd, $J = 6.5/7.2$ Hz, PNC), 136.7 (dd, $J = 11.2/10.5$ Hz, PNCC), 120.1 (s, PNCCC), 144.3 (s, PNCCCC), 31.5 (s, *o*-CCH₃), 32.5 (s, *p*-CCH₃), 33.9 (s, *o*-CMe₃), 35.8 (s, *p*-CMe₃), 23.0 (dd, $J = 13.4/10.1$ Hz, PNCHMe₂), 26.3 [dd, $J = 15.4/14.9$ Hz, PNC(CH₃)₂], 47.2 (d, $J = 6.5$ Hz, NCH), 54.0 (dd, $J = 9.5/10.7$ Hz, NCCH₃). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.15\text{--}1.41$ (m, CH₃), 3.59 (br, 2H, NCH), 7.21 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, *o*-CH). — MS, m/z (%): 528 (15) [M^+], 493 (3) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 471 (35) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 100 (100) [NiPr_2^+] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{ClN}_3\text{P}_2$ (528.15): ber. C 63.67, H 9.92; gef. C 64.05, H 10.06.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4,5-Dihydro-1H-tetrazaphosphol-5-ylidm-tetrachloroaluminat 7a, b: 4.6 g (10 mmol) **1** werden bei Raumtemp. in 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung wird mit der äquimolaren Menge Alkylazid versetzt. Es wird 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der gelb gefärbte Rückstand wird in einem Gemisch aus 10 ml Benzol und 5 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung bei 6°C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche fallen farblose, plättchenförmige Kristalle aus.

1-tert-Butyl-4-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)tetrazaphosphol-5-ylidm-tetrachloroaluminat (7a): Ausb. 4.2 g (75%), Schmp. $93\text{--}94^\circ\text{C}$ (Zers.). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 191.5$. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 127.5$ (d, $J = 6.3$ Hz, PNC), 147.0 (d, $J = 3.5$ Hz, PNCC), 124.8 (s, PNCCC), 154.9 (s, PNCCCC), 37.0 (s, *o*-CMe₃), 35.3 (s, *p*-CMe₃), 69.2 (d, $J = 2.2$ Hz, NCMe₃), 33.0 (s, CH₃), 32.9 (s, CH₃), 30.9 (s, CH₃). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.60$ (s, 2H, *m*-CH), 1.10 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 1.34 [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.99 (s, 9H, NC(CH₃)₃). — MS, m/z (%): 530 (6) [$\text{M}^+ - \text{N}_2$], 515 (2) [$530 - \text{CH}_3$], 396 (24) [$\text{CIP}(\text{NAr})=\text{NtBu}^+$], 361 (4) [tBuNPNAr^+] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{AlCl}_4\text{N}_4\text{P}$ (558.3): ber. C 47.32, H 6.86; gef. C 47.01, H 7.13.

1-(1,1-Diethylpropyl)-4-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)tetrazaphosphol-5-ylidm-tetrachloroaluminat (7b): Ausb. 3.8 g (63%), Schmp. $90\text{--}94^\circ\text{C}$ (Zers.). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 196.4$. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 126.3$ (d, $J = 8.7$ Hz, PNC), 146.8 (d, $J = 2.5$ Hz, PNCC), 125.0 (s, PNCCC), 155.1 (s, PNCCCC), 37.2 (s, *o*-CMe₃).

35.4 (s, *p*-CMe₃), 66.4 (d, *J* = 3.2 Hz, PNCEt₃), 33.1 [s, *p*-C(CH₃)₃], 31.3 [s, *o*-C(CH₃)₃], 29.7 (d, *J* = 6.3 Hz, PNCC(CH₃)₃), 7.5 [s, PNCC(CH₃)₃]. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.48 (s, 2H, *m*-CH), 1.31 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 1.55 [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.90 [q, *J* = 7.1 Hz, 6H, NC(CH₂)₃], 0.90 [t, *J* = 7.1 Hz, 9H, NC(CH₃)₃]. – MS, *m/z* (%): 572 (55) [M⁺ – N₂], 555 (3) [570 – CH₃], 438 (41) [CIP(=NAr)=NCEt₃⁺], 381 (45) [438 – *t*Bu] und weitere Fragmente. – C₂₅H₄₄AlCl₄N₄P (600.4) ber. C 50.01, H 7.38; gef. C 49.24, H 7.63.

Röntgenstrukturanalyse von 3a, 5 und 7b^[17]

Kristalldaten für 3a [7b]: Kristalldimensionen 0.4 × 0.5 × 0.6 [0.8 × 0.8 × 1.2] mm; orange [gelbe] Kristalle; [C₂₅H₅₂N₃P₂]⁺ [AlCl₄]⁻ [C₂₅H₄₄N₄P]⁺ {AlCl₄]⁻, *M_r* = 661.4 [600.4] g mol⁻¹; triklin [monoklin], Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2) [*P*₂/c (Nr. 14)], *a* = 10.553(1) [10.428(10)], *b* = 12.350(2) [21.360(9)], *c* = 15.804(2) [14.431(10)] Å, α = 83.57(1)° [90°], β = 71.56(1)° [99.14(8)°], γ = 73.62(1)° [90°], *V* = 1874(1) [3174(4)] nm³, *Z* = 2 [4], *d_{ber.}* = 1.17 [1.25] g/cm³, μ(Mo-*K_α*) = 0.44 [0.47] mm⁻¹. Mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-*K_α*-Strahlung, λ = 0.71073 Å) [Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-*K_α*-Strahlung, λ = 0.71073 Å)] wurden 6544 [4122] unabhängige Reflexe (2Θ_{max.} = 50°, *h*: -11 → 12, *k*: -14 → 14, *l*: 0 → 18; ω-Scans, Scanbreite 1.20° [2Θ_{max.} = 45°, *h*: -11 → 11, *k*: 0 → 22, *l*: 0 → 15; ω-Scans, Scanbreite (1.00 + 0.35 tan Θ)°] bei *T* = 298 [193] K gemessen. 4519 [3431] Reflexe mit |*F*| > 4σ(*F*) wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (343 [316] Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf einen *R*-Wert von 0.059 [0.038] (*R_w* = 0.062 [0.040], *w*⁻¹ = σ²(*F*) + *gF*², *g* = 0.0003 [0.0005]), Restelektronendichte 0.60 [0.29] e/Å³.

Kristalldaten für 5: Kristalldimensionen 0.5 × 0.6 × 0.7 mm; gelbe Kristalle; C₂₈H₅₈ClN₃P₂, *M_r* = 528.1 g mol⁻¹; monoklin, Raumgruppe *P*₂/c (Nr. 14), *a* = 14.683(5), *b* = 11.673(6), *c* = 19.139(7) Å, β = 101.59(3)°, *V* = 3.213 nm³, *Z* = 4, *d_{ber.}* = 1.09 g/cm³, μ(Mo-*K_α*) = 0.23 mm⁻¹. Mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-*K_α*-Strahlung, λ = 0.71073 Å) wurden 4198 unabhängige Reflexe (2Θ_{max.} = 45°, *h*: -15 → 15, *k*: 0 → 12, *l*: 0 → 20; ω-Scans, Scanbreite 1.20°) bei *T* = 298 K gemessen. 2779 Reflexe mit |*F*| > 4σ(*F*) wurden zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (307 Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf einen *R*-Wert von 0.057 [*R_w* = 0.056, *w*⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0005 *F*²], Restelektronendichte 0.35 e/Å³.

Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem Programm SHELXTL-Plus^[18] durchgeführt.

* Herrn Professor Ekehard Volker Dehmlow zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 16–19.
- [2] Übersichten: M. Regitz, *Phosphaalkynes in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, S. 58–90; M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213.
- [3] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [4] G. David, E. Niecke, M. Nieger, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2335–2338.
- [5] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2996–3004; R. Keat, G. D. Thomson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 634–638; A. H. Cowley, M. Lattmann, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2916–2919.
- [6] M. Sanchez, M. R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf, *Phosphonium Cations in Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, S. 129–148.
- [7] [7a] K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 259–262. – [7b] R. Keat, A. N. Keith, A. Macphee, K. W. Muir, D. G. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 372–373. – [7c] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 305–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 309–310.
- [8] R. Reed, R. Regis, F. Dahan, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 464–465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 399–401.
- [9] Sämtliche Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN 90-Paket durchgeführt: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melus, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. D. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1990**.
- [10] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237.
- [11] In Lösung zerfallen die Tetrachloroaluminat von 5a, b bereits oberhalb von 25 °C merklich unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung der entsprechenden 1,3-Diaza-2λ³-phosphonia-4-aluminatocyclobutane. Verbindungen dieses Typs sind bekannt: E. Niecke, R. Kröher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1979**, *34*, 837–842.
- [12] E. Niecke, V. von der Gönna, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2329–2333.
- [13] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Heterophospholes in Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, S. 258–286.
- [14] S. Pohl, E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 136.
- [15] Hiermit in Übereinstimmung ist die unter milden Bedingungen ablaufende N₂-Eliminierung von 7^[11], wie sie ebenfalls typisch für 4,5-Dihydro-1*H*-tetrazaphospholene ist^[14].
- [16] Hierbei lieferte die Energieoptimierung auf HF-Niveau etwas zu kurze und auf MP2-Niveau etwas zu lange Bindungslängen im Vergleich mit dem Experiment.
- [17] 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-56773, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**.