

Iminophospane und Azadiphosphiridin-imine[☆]

Detlef Barion, C. Gärtner-Winkhaus, Manfred Link, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

Eingegangen am 30. April 1993

Key Words: Iminophosphanes / Azadiphosphiridine imines / Phosphanes, imino-

Iminophosphanes and Azadiphosphiridine Imines

A variety of bis(alkyl)iminophosphanes $R-P=N-R'$ **3a–e** ($R = CMe_2Et, CMeEt_2, CEt_3$; $R' = CMe_3, CEt_3$) and arylimino-substituted derivatives [$R' = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$, $R = CEt_3$ (**3f**), $R = PhCH=CH$ (**3g**)] are obtained by base-induced dehydrochlorination from the corresponding amino(chloro)phosphanes $R-P(Cl)-N(H)R'$ **2a–g**. Depending on the steric demand of the substituents, the iminophosphanes **3a–d** undergo a reversible $[2 + 1]$ cyclodimerization to give the azadiphosphiridine imines $R-P(=NR')-P(R)-N-R'$ **4a–d**. The same ring sys-

tem is obtained in the reaction of **3c** with the (arylimino)phosphanes $R-P=N-aryl$ ($R = PhCH=CH, Et, Me$). However, this cycloaddition results in the formation of diastereomers **4e–g** and **4'e–g**, respectively. The reaction of $Et-P=N-aryl$ with $R-P=N-aryl$ ($R = PhCH=CH, Cl$) furnishes (phosphanyl-amino)iminophosphanes $Et(R)P-N(aryl)-P=N-aryl$ **5a, b**. The compounds **3f, 4e, f**, and **5a** have been characterized by X-ray structure analyses.

Iminophosphane mit unzureichender kinetischer Stabilisierung der P/N-Doppelbindung reagieren unter Cyclodimerisierung, die strukturabhängig regioselektiv verläuft^[1]. Hierbei zeigen *P*-alkylierte Iminophosphane bevorzugt eine $[2 + 1]$ -Cycloaddition zum Azadiphosphiridin-imin-System^[2]. In einigen Fällen wurde jedoch auch $[4 + 1]$ -Cycloaddition beobachtet^[3]. In monomerer Form stabile Iminophosphane mit dem Strukturelement $C-P=N-C$ kennt man bislang nur mit einem *N*- und/oder *P*-ständigen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-(Mes*)^[4] bzw. *P*-ständigen Pentamethylcyclopentadienyl-Rest^[5]. Das einzig bekannte vollständig alkylierte Iminophosphan, $tBu-P=N-tBu$ ^[2a], cyclodimerisiert in Lösung bei 25 °C bereits innerhalb weniger Minuten zum Azadiphosphiridin-imin. Wir haben daher unsere Untersuchungen auf weitere alkylierte Iminophosphane ausgedehnt. Diese Studien beinhalten ebenfalls $[2 + 1]$ -Cycloadditionsreaktionen zwischen unterschiedlich substituierten Iminophosphanen sowie erste Strukturuntersuchungen an Azadiphosphiridin-iminen. Des weiteren wird über die Darstellung und Struktur eines Alkyl- und Alkenyl(aryl)iminophosphans berichtet.

Synthese und Cyclodimerisierungen von Iminophosphanen

Als Edukte für die Iminophosphane **3a–g** dienten die Aminochlorphosphane **2a–g**. Diese sind im Falle von **2a–c** in guten Aubeuten durch Umsetzung der Dichlorphosphane **1b–d** mit zwei Äquivalenten *tert*-Butylamin (wobei ein Äquivalent als Hilfsbase fungiert) und bei **2d–g** durch Umsetzung der Dichlorphosphane **1a, d, e** mit den entsprechenden Lithiumamiden zugänglich. Der anschließende H/Li-Austausch mittels Lithium-bis(trimethylsilyl)amid führt zu den *N*-lithiierten Phosphanen^[2a], die unter den gewählten Reaktionsbedingungen (–20 °C) unter Salzeleminierung die Iminophosphane **3a–e, g** freisetzen. Die Syn-

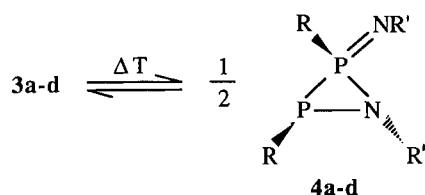
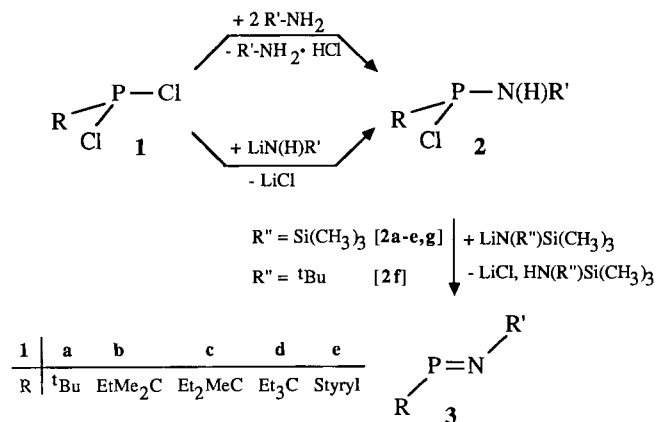
these des *N*-aryl-substituierten Iminophosphans **3f** aus der entsprechenden Vorstufe **2f** gelingt nur mittels der Hilfsbase $LiN(tBu)Si(CH_3)_3$, wobei für einen quantitativen Umsatz ebenfalls eine erheblich längere Reaktionszeit erforderlich ist.

Von entscheidendem Einfluß für die Geschwindigkeit der $[2 + 1]$ -Cyclodimerisierung zum Azadiphosphiridin ist bei gegebener Temperatur das Ausmaß der kinetischen Stabilisierung. Die in der Reihe $R-P=N-tBu$ ($R = Me_{3-n}Et_n$; $n = 0–3$) mit sukzessiven Ersatz von Methyl durch Ethyl einhergehende Erhöhung des relativen Raumbedarfs des Phosphorsubstituenten äußert sich hierbei in einer signifikanten Abnahme der Dimerisierungsgeschwindigkeit. So liefert das bekannte Iminophosphan $tBu-P=N-tBu$ bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten nahezu quantitativ das entsprechende $[2 + 1]$ -Cyclodimere^[2a]. Im Fall von $R = EtMe_2C$ (**3a**) werden innerhalb von 2–3 Stunden 95% des Iminophosphans in das entsprechende $[2 + 1]$ -Cyclodimere umgewandelt. Bereits 2–3 Tage erfordert unter gleichen Bedingungen die Einstellung des Gleichgewichtes für $R = MeEt_2C$ (**3b**) mit einem Produktanteil von ca. 75%. Für das Iminophosphan **3c** ($R = Et_3C$) ist schließlich eine Cyclodimerisierung bei Raumtemperatur praktisch nicht nachweisbar. Erst mehrstündiges Erwärmen auf 40 °C führt hier zu einem NMR-spektroskopischen Nachweis des Cyclodimeren. Deutlich geringer ist der stabilisierende Einfluß der Alkylgruppe am Iminstickstoff. So unterliegt das zu **3c** isomere, invers substituierte Iminophosphan $tBu-P=N-CEt_3$ (**3d**) nach 4–5 Tagen einer 50% Umwandlung in das entsprechende Azadiphosphiridin. Die höchste kinetische Stabilität innerhalb dieser Verbindungsklasse wird erwartungsgemäß für das Bis(1,1-diethylpropyl)-substituierte Iminophosphan $Et_3C-P=N-CEt_3$ (**3e**) beobachtet, für das sich auch bei mehrtägigem Erwärmen auf 40 °C NMR-spek-

troskopisch keine Cyclodimerisierung mehr nachweisen läßt. Auch für die Iminophosphane **3f, g** mit dem sterisch überladenen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest (Mes*) am Iminstickstoff werden keine Folgereaktionen mehr beobachtet.

Die Iminophosphane **3a–e** sind gelborangefarbene, stark hydrolyse- und oxidationsempfindliche Öle, **3f, g** ist ein violetter bzw. blauer Feststoff.

Schema 1

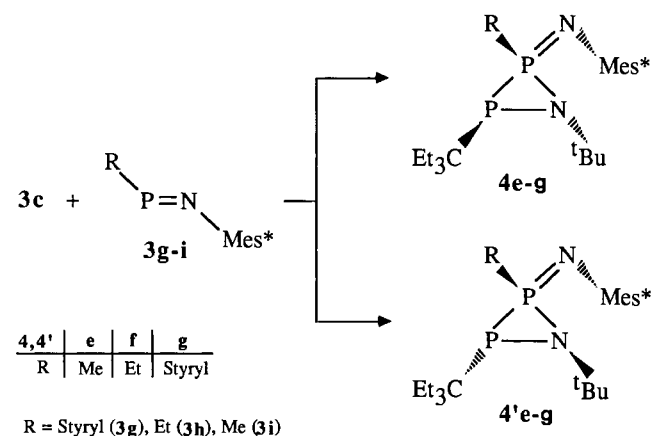


Cycloadditionsreaktionen zwischen unterschiedlich substituierten Iminophosphanen

Für das Iminophosphan **3c** ist aufgrund des hohen sterischen Anspruchs des Phosphor-Substituenten die Cyclodimerisierung weitgehend gebremst, in dem Alkenyl-substituierten Derivat **3g** unterbindet dagegen der raumerfüllende *N*-ständige Arylrest eine Selbstadditionsreaktion dieser Verbindung. Beide Verbindungen reagieren indes miteinander unter [2 + 1]-Cycloaddition zum Kreuzungsprodukt **4g**. Die Bildung entsprechender Cycloaddukte wird ebenfalls bei der Umsetzung der Alkyl(aryl)iminophosphane **3h** bzw. **3i** mit **3c** zu **4e, f** beobachtet. Mit einer sterischen Entlastung des Phosphoratoms im Iminophosphan (**3g** > **3h** > **3i**) verbunden ist eine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. In allen Fällen reagiert das Iminophosphan mit dem weniger voluminösen Phosphorsubstituenten (**3g–i**) als Nucleophil gegenüber **3c**. Bemerkenswert ist das Auftreten von Diastereomeren **4'e–g**^[6,7], wobei mit dem sterischen Bedarf des *P*-Substituenten im Iminophosphan

R–P=N–Aryl **3g–i** in der Reihe R = Styryl > Et > Me die Bildung von **4** in zunehmendem Maße zugunsten von **4'** zurückgedrängt wird.

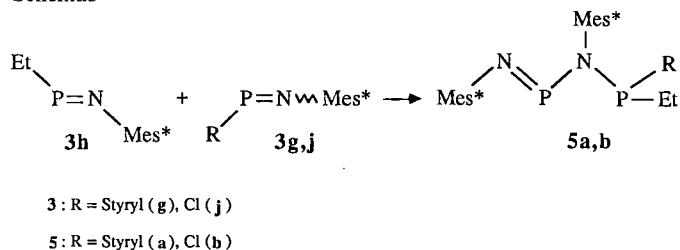
Schema 2



Im Gegensatz zu den [2 + 1]-Cycloadditionsprodukten **4a–d** unterliegen **4e–g** und **4'e–g** keiner Retroreaktion und sind durch fraktionierende Kristallisation aus Et₂O als unzersetzt schmelzende Feststoffe zugänglich. Eine vergleichbare Stabilität war bislang nur von Silylimin-substituierten Azadiphosphiridin-iminen bekannt^[2b].

Versuche, durch Reaktion des Ethyl(aryl)iminophosphans **3h** mit den Iminophosphanen R–P=N–Mes* [R = PhCH=CH (**3g**), Cl (**3j**)] zu entsprechend aufgebauten Verbindungen zu gelangen, blieben ohne Erfolg. Stattdessen entstehen die (Phosphanylamino)iminophosphane **5a, b**, die formal als 1,2-Additionsprodukte von **3g, j** an die P/N-Doppelbindung von **3h** angesehen werden können. Diese Reaktion impliziert eine dissoziative Spaltung der Phosphor-Element-Bindung in **3g, j**. Die höhere Nucleofugizität des Chloratoms im Vergleich zur Alkenylgruppe ist dabei in Übereinstimmung mit dem spontanen Ablauf der Reaktion zwischen **3j** und **3h**, während demgegenüber **3g** für einen vollständigen Umsatz mit **3h** erheblich längere Reaktionszeiten (ca. 10 Tage) benötigt. Beide Verbindungen **5a, b** sind als orangefarbene Kristalle isolierbar.

Schema 3



NMR-Spektroskopische und Kristallstrukturanalytische Untersuchungen

Die ³¹P-chemischen Verschiebungen von Iminophosphanen werden im wesentlichen durch den paramagnetischen Term des Abschirmtensors bestimmt, was sich qualitativ in

gebung um den Phosphanphosphor P(2) ist pyramidal (303.0°). Die beiden Lone Pairs an den Atomen P(1) und P(2) nehmen eine *endo/exo*-Anordnung ein und bilden untereinander einen Winkel von 109.3°. Der Valenzwinkel am Iminstickstoff N(1) [122.6(5)°] entspricht einer sp²-Hybridisierung für dieses Atom. In den typischen Wertebereich für Verbindungen mit dem Strukturelement >N–P=N– fällt der PN_{Amin}- [166.7(6) pm] und PN_{Imin}-Abstand [156.3(7) pm]^[11,14]. Hingegen ist der P(2)–N(2)-Abstand [179.4(6)] gegenüber dem Erwartungswert für eine Phosphor-Stickstoff-Einfachbindung signifikant gedehnt, was als eine Polarisierung der Molekülstruktur in Hinblick auf die Ausbildung eines Komplexes zwischen einem 2-Phosphaallyl-Anion und einem Phosphenium-Kation interpretiert werden kann^[15].

Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man für die (Phosphanylamin)iminophosphane **5a, b** für das Aminophosphan- bzw. Aminoiminophosphan-Fragment typische Resonanzlagen [$\delta = 78.8, 297.3$ (**5a**), 150.5, 297.1 (**5b**)]. Die dem Betrag nach kleinen PP-Kopplungskonstanten [$J_{PP} = 12.8$ (**5a**), <1 Hz (**5b**)] erklären sich aus einer *trans*-Orientierung der beiden Lone Pairs an den Phosphoratomen^[16].

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 334) und dem *Fonds der chemischen Industrie* gefördert. 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 FT 80 A (32.2 MHz) Bruker AMX 300 (121.5 MHz), externer Standard 85proz. H₃PO₄. – ¹³C-NMR: Varian FT 80 A (20 MHz) und Bruker AMX 300 (75.5 MHz), externer Standard Tetramethylsilan. – ¹H-NMR: Varian EM 390 (90 MHz) und Bruker AMX 300 (300 MHz), externer Standard Tetramethylsilan. Die ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. – MS: Kratos MS 50 oder VG Instruments VG 12-250 (EI, Direkteinlaß). Die angegebenen Massen zahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements. – Schmelzpunkte: Bestimmung in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. Werte sind unkorrigiert. – Elementaranalysen: Im Mikromaßstab Heraeus CHNO-Rapid. – Die Alkyldichlorphosphane **1a–d** wurden aus RMgCl und PCl₃ bei –60°C dargestellt^[17], **1e**^[18] und die Iminophosphane **3h, i**^[1] und **3j**^[19] entsprechend der angegebenen Literatur.

Allgemeine Darstellung der Aminochlorphosphane 2a–c: Zu einer Lösung von 50 mmol des entsprechenden Alkyldichlorphosphans **1** [8.65 g (**b**), 9.35 g (**c**), 10.05 g (**d**)] in 40 ml Diethylether wird bei –60°C eine Lösung von 7.3 g (0.1 mmol) *tert*-Butylamin in 15 ml Diethylether getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. läßt man noch 4 h rühren. Das *tert*-Butylamin-hydrochlorid wird abfiltriert, der Ether i. Vak. entfernt und der farblose Rückstand im Feinvakuum destilliert.

(tert-Butylamino)chlor(1,1-dimethylpropyl)phosphan (2a): Ausb. 9.4 g (90%), Sdp. 43°C/0.01 Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 139.2$ (s). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 8.3$ (d, ³J_{CP} = 13.5 Hz, PCCC), 21.5 (d, ²J_{CP} = 12.1 Hz, PCCH₃), 30.7 (d, ²J_{CP} = 12.1 Hz, PCCH₃), 31.9 (d, ³J_{CP} = 9.7 Hz, NCC), 37.8 (d, ¹J_{CP} = 24.4 Hz,

PC), 52.2 (d, ²J_{CP} = 10.3 Hz, NC). – MS (200°C/50 eV), *m/z* (%): 209 (2) [M⁺], 194 (7) [M⁺ – CH₃], 138 (35) [M⁺ – EtMe₂Cl], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente. – C₈H₂₁ClNP (209.7): ber. C 51.55, H 10.09, N 6.68; gef. C 51.63, H 10.15, N 6.59.

(tert-Butylamino)chlor(1-ethyl-1-methylpropyl)phosphan (2b): Ausb. 10.1 g (90%), Sdp. 49°C/0.01 Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 142.9$ (s). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.0$ (d, ³J_{CP} = 7.8 Hz) und 8.2 (d, ³J_{CP} = 7.9 Hz) PCCC, 18.7 (d, ²J_{CP} = 9.7 Hz, PCCH₃), 26.6 (d, ²J_{CP} = 18.7 Hz) und 27.3 (d, ²J_{CP} = 17.9 Hz) PCCH₂, 31.9 (d, ³J_{CP} = 9.5 Hz, NCC), 40.8 (d, ¹J_{CP} = 26.3 Hz, PC), 52.5 (d, ²J_{CP} = 10.6 Hz, NC). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.90$ (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H) und 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H) CH₂CH₃, 1.03 (d, ³J_{HP} = 10.1 Hz, 3H, PCCH₃), 1.26 (d, ⁴J_{HP} = 1.1 Hz, 9H, NCCCH₃), 1.39 (m, 2H) und 1.68 (m, 2H) (CH₂CH₃), 2.96 (d, ²J_{HP} = 12.5 Hz, 1H, NH). – MS (200°C/50 eV), *m/z* (%): 223 (2) [M⁺], 208 (7) [M⁺ – CH₃], 138 (29) [M⁺ – EtMe₂C], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente. – C₁₀H₂₅ClNP (223.7): ber. C 53.69, H 10.36, N 6.26; gef. C 53.81, H 10.44, N 6.31.

(tert-Butylamino)chlor(1,1-diethylpropyl)phosphan (2c): Ausb. 10.9 g (92%), Sdp. 55°C/0.01 Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 139.2$ (s). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.8$ (d, ³J_{CP} = 10.8 Hz, PCCC), 26.2 (d, ²J_{CP} = 15.6 Hz, PCC), 31.8 (d, ³J_{CP} = 9.8 Hz, NCC), 43.3 (d, ¹J_{CP} = 29.6 Hz, PC), 52.6 (d, ²J_{CP} = 10.8 Hz, NC). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.90$ (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 9H, CH₂CH₃), 1.25 (s, 9H, CCH₃), 1.65 (m, 6H, CH₂CH₃), 3.05 (d, ²J_{HP} = 12.0 Hz, 1H, NH). – MS (250°C/50 eV), *m/z* (%): 237 (3) [M⁺], 222 (10) [M⁺ – CH₃], 138 (43) [M⁺ – Et₃C], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente. – C₁₁H₂₅ClNP (237.7): ber. C 55.57, H 10.60, N 5.89; gef. C 55.50, H 10.72, N 5.69.

Allgemeine Darstellung der Aminochlorphosphane 2d–g: Zu 20 mmol Alkyldichlorphosphan **1** [3.16 g (**a**), 4.01 g (**d**), 4.10 g (**e**)] in 50 ml Diethylether wird bei –78°C eine Suspension von 2.42 g (20 mmol) Lithium-(1,1-diethylpropyl)amid (**2d, e**) bzw. 5.34 g (20 mmol) Lithium-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amid (**2f, g**) in 40 ml Diethylether getropft. Es wird 30 min bei –78°C gerührt, dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in ca. 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und das LiCl über eine Umkehrfritte abgetrennt. Destillation (**2d, e**) bzw. Umkristallisation bei –30°C (**2f**) liefert die reinen Produkte. **2g** zersetzt sich zum Teil beim Entfernen des Lösemittels und wurde daher sofort zu **3g** weiter umgesetzt.

tert-Butylchlor[(1,1-diethylpropyl)amino]phosphan (2d): Ausb. 3.6 g (30%), Sdp. 59°C/0.01 Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 136.5$ (s). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.8$ (d, ⁴J_{CP} = 2.8 Hz, NCCC), 25.3 (d, ²J_{CP} = 17.6 Hz, PCC), 30.2 (d, ³J_{CP} = 7.8 Hz, NCC), 35.3 (d, ¹J_{CP} = 23.5 Hz, PC), 52.6 (d, ²J_{CP} = 5.8 Hz, NC). – MS (250°C/50 eV), *m/z* (%): 237 (1) [M⁺], 208 (9) [M⁺ – Et], 180 (27) [M⁺ – tBu⁺], 57 (100) [tBu⁺] und weitere Fragmente. – C₁₁H₂₅ClNP (237.7): ber. C 55.57, H 10.60, N 5.89; gef. C 56.02, H 10.93, N 5.81.

Chlor(1,1-diethylpropyl)[(1,1-diethylpropyl)amino]phosphan (2e): Ausb. 8.6 g (64%), Sdp. 98°C/0.02 Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 142.1$ (s). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 7.8$ (d, ⁴J_{CP} = 2.2 Hz, NCCC), 9.0 (d, ³J_{CP} = 10.9 Hz, PCCC), 26.3 (d, ²J_{CP} = 15.4 Hz, PCC), 30.2 (d, ³J_{CP} = 9.8 Hz, NCC), 44.0 (d, ¹J_{CP} = 30.8 Hz, PC), 59.9 (d, ²J_{CP} = 6.6 Hz, NC). – MS (250°C/50 eV), *m/z* (%): 279 (4) [M⁺], 250 (26) [M⁺ – Et], 99 (100) [Et₃C⁺] und weitere Fragmente. – C₁₄H₃₁ClNP (279.8): ber. C 60.09, H 11.17, N 5.01; gef. C 60.40, H 11.32, N 4.95.

*Chlor(1,1-diethylpropyl)[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]phosphan (2f)*: Ausb. 4.31 g (51%), Schmp. 125–127°C. – ³¹P{¹H}-

NMR (C_6D_6): $\delta = 152.2$ (s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.7$ (d, $^3J_{CP} = 9.7$ Hz, PCCC), 25.9 (d, $^2J_{CP} = 14.2$ Hz, PCC), 31.4 (d, $^7J_{CP} = 0.8$ Hz, *p*-CC₃), 33.4 (d, $^5J_{CP} = 1.4$ Hz, *o*-CC₃), 34.4 (d, $^6J_{CP} = 0.9$ Hz, *p*-CC₃), 36.4 (d, $^4J_{CP} = 1.4$ Hz, *o*-CC₃), 45.4 (d, $^1J_{CP} = 40.1$ Hz, PC), 123.8 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, *m*-C), 137.2 (d, $^2J_{CP} = 6.4$ Hz, *i*-C), 142.1 (d, $^3J_{CP} = 5.3$ Hz, *o*-C), 143.8 (d, $^5J_{CP} = 3.0$ Hz, *p*-C). — MS (180°C/40 eV), *m/z* (%): 425 (10) [M^+], 326 (15) [$M^+ - Et_3C$], 270 (43) [$M^+ - Et_3C - C_4H_9$], 57 (100) [$^{t}Bu^+$] und weitere Fragmente. — $C_{25}H_{45}ClNP$ (426.1): ber. 425.2978; gef. 425.2981 (MS).

Chlor[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]styrylphosphan (**2g**): Roh-Ausb. 5.35 g (83%) gelbes Öl. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 121.0$ (s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 29.1$ –32.7 (m, *p*- und *o*-CC₃), 33.5 (s, *p*-CC₃), 35.8 (s, *o*-CC₃), 121.3 (s, *m*-C-Mes*), 124.2–135.3 (m, CPh), 135.8 (s, *o*-C-Mes*), 136.1 (s, *p*-C-Mes*), 140.0 (s, PC=C), 144.5 (d, $^1J_{CP} = 57.0$ Hz, PC=C), 145.5 (d, $^2J_{CP} = 7.0$ Hz, *i*-C-Mes*).

Allgemeine Darstellung der Iminophosphane **3a–e** und der Azadiphosphiridine **4a–d**: Zur Suspension von 3.3 g (20 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 20 ml Diethylether wird bei $-60^\circ C$ eine Lösung von 20 mmol **2** [4.19 g (**a**), 4.47 g (**b**), 4.75 g (**c**), 5.60 g (**e**)] in 30 ml Diethylether getropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt 2 h. Der Niederschlag wird abfiltriert und das gelborangefarbene Filtrat nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Feinvak. in eine gekühlte Vorlage destilliert. In Lösung dimerisieren die Iminophosphane **3** bei $25^\circ C$ innerhalb weniger Stunden (**3a, b**) bzw. Tage (**3d**) zu den Azadiphosphiridinen **4a, b, d**. Das Verhältnis von **3** und **4** beträgt in einer 70%-Lösung von **3** nach Einstellung des Gleichgewichtes etwa 5:95 (**a**), 25:75 (**b**) bzw. 50:50 (**d**). **3c** ist unter diesen Bedingungen mehrere Tage stabil. Mehrtägiges Erwärmen auf $40^\circ C$ führt auch hier zur Bildung von **4c** (ca. 30%).

(*tert*-Butylimino)(1,1-dimethylpropyl)phosphan (**3a**): Ausb. 2.6 g (75%), Sdp. $23^\circ C/0.01$ Torr. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 477.5$ (s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.5$ (d, $^3J_{CP} = 5.1$ Hz, PCCC), 23.3 (d, $^2J_{CP} = 11.0$ Hz, PCCH₃), 32.0 (d, $^2J_{CP} = 13.1$ Hz, PCCH₂), 33.5 (d, $^3J_{CP} = 13.2$ Hz, NCC), 45.1 (d, $^1J_{CP} = 41.3$ Hz, PC), 62.8 (d, $^2J_{CP} = 4.9$ Hz, NC). — MS (200°C/50 eV), *m/z* (%): 173 (2) [M^+], 158 (7) [$M^+ - CH_3$], 102 (35) [$M^+ - EtMe_2C$], 57 (100) [$^{t}Bu^+$] und weitere Fragmente. — $C_9H_{20}NP$ (173.2): ber. C 62.40, H 11.64, N 8.09; gef. C 62.47, H 11.80, N 8.20.

(*tert*-Butylimino)(1-ethyl-1-methylpropyl)phosphan (**3b**): Ausb. 3.0 g (80%), Sdp. $25^\circ C/0.01$ Torr. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 482.4$ (s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.0$ (d, $^3J_{CP} = 6.7$ Hz, PCCC), 20.0 (d, $^2J_{CP} = 10.2$ Hz, PCCH₃), 29.1 (d, $^2J_{CP} = 11.8$ Hz, PCCH₂), 33.5 (d, $^3J_{CP} = 13.3$ Hz, NCC), 48.7 (d, $^1J_{CP} = 41.9$ Hz, PC), 62.9 (d, $^2J_{CP} = 5.0$ Hz, NC). — MS (200°C/50 eV), *m/z* (%): 187 (9) [M^+], 172 (12) [$M^+ - CH_3$], 102 (45) [$M^+ - Et_2MeC$], 57 (100) [$^{t}Bu^+$] und weitere Fragmente. — $C_{10}H_{22}NP$ (187.3): ber. C 64.14, H 11.84, N 7.48; gef. C 64.20, H 11.82, N 7.57.

(*tert*-Butylimino)(1,1-diethylpropyl)phosphan (**3c**): Ausb. 3.7 g (92%), Sdp. $27^\circ C/0.01$ Torr. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 488.1$ (s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ (d, $^3J_{CP} = 6.2$ Hz, PCCC), 25.5 (d, $^2J_{CP} = 10.9$ Hz, PCC), 33.5 (d, $^3J_{CP} = 13.0$ Hz, NCC), 52.2 (d, $^1J_{CP} = 42.7$ Hz, PC), 63.1 (d, $^2J_{CP} = 5.0$ Hz, NC). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.9$ (d, $^3J_{HH} = 7.9$ Hz, 9H, CH₂CH₃), 1.53 (s, 9H, CCH₃), 1.81 (m, 6H, CH₂CH₃). — MS (200°C/50 eV), *m/z* (%): 201 (6) [M^+], 186 (12) [$M^+ - CH_3$], 102 (56) [$M^+ - Et_3C$], 57 (100) [$^{t}Bu^+$] und weitere Fragmente. — $C_{11}H_{24}NP$ (201.3): ber. C 65.64, H 12.02, N 6.96; gef. C 65.60, H 12.22, N 6.89.

tert-Butyl[(1,1-diethylpropyl)imino]phosphan (**3d**): Ausb. 1.5 g (37%), Sdp. $28^\circ C/0.01$ Torr. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 477.3$

(s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.2$ (d, $^4J_{CP} = 2.2$ Hz, NCCC), 26.0 (d, $^2J_{CP} = 12.3$ Hz, PCC), 31.8 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz, NCC), 42.1 (d, $^1J_{CP} = 41.6$ Hz, PC), 69.6 (s, NC). — MS (250°C/50 eV), *m/z* (%): 201 (6) [M^+], 172 (9) [$M^+ - Et$], 144 (29) [$M^+ - ^tBu$], 57 (100) [$^{t}Bu^+$] und weitere Fragmente. — $C_{11}H_{24}NP$ (201.3): ber. C 65.64, H 12.02, N 6.96; gef. C 66.07, H 12.41, N 7.05.

(1,1-Diethylpropyl)[(1,1-diethylpropyl)imino]phosphan (**3e**): Ausb. 1.9 g (39%), Sdp. $43^\circ C/0.01$ Torr. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 495.8$ (s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.4$ (d, $^3J_{CP} = 9.5$ Hz, PCCC), 8.4 (s, NCCC), 25.2 (d, $^2J_{CP} = 10.9$ Hz, PCC), 31.8 (d, $^3J_{CP} = 12.5$ Hz, NCC), 53.4 (d, $^1J_{CP} = 40.9$ Hz, PC), 70.5 (s, NC). — MS (250 eV), *m/z* (%): 243 (4) [M^+], 214 (23) [$M^+ - Et$], 144 (36) [$M^+ - Et_3C$], 99 (100) [Et_3C^+] und weitere Fragmente. — $C_{14}H_{30}NP$ (243.4): ber. C 69.09, H 12.42, N 5.76; gef. C 70.01, H 14.04, N 6.06.

1-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylimino)-2,3-bis(1,1-dimethylpropyl)-1,2,3λ⁵-azadiphosphiridin (**4a**): $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -43.0$ (d, $^1J_{PP} = 226.8$ Hz, P^V), 17.4 (d, $^1J_{PP} = 226.8$ Hz, P^{III}). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.4$ (d, $J_{CP} = 10.9$ Hz) und 9.9 (d, $J_{CP} = 10.8$ Hz) PCCC, 25.9 (dd, $J_{CP} = 9.8$ und 4.4 Hz) und 27.6 (dd, $J_{CP} = 4.1$ und 1.5 Hz) PCCH₃, 34.7 (d, $J_{CP} = 1.8$ Hz) und 35.7 (dd, $J_{CP} = 25.8$ und 4.5 Hz) PCCH₂, 31.7 (dd, $J_{CP} = 4.4$ und 3.7 Hz) und 34.8 (dd, $J_{CP} = 12.5$ und 6.0 Hz) NCC, 37.6 (dd, $^1J_{CP} = 76.8$, $^2J_{CP} = 5.0$ Hz, P^{III}C), 46.9 (dd, $^1J_{CP} = 115.8$, $^2J_{CP} = 6.3$ Hz, P^VC), 51.8 (dd, $J_{CP} = 12.2$ und 1.4 Hz) und 54.5 (dd, $J_{CP} = 11.0$ und 8.0 Hz) NC.

1-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylimino)-2,3-bis(1-ethyl-1-methylpropyl)-1,2,3λ⁵-azadiphosphiridin (**4b**): $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -43.7$ (d, $^1J_{PP} = 228.4$ Hz, P^V), 19.6 (d, $^1J_{PP} = 228.4$ Hz, P^{III}). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.3$ –10.0 (m) PCCC, 22.9 (dd, $J_{CP} = 7.0$ und 2.6 Hz) und 24.3 (s, br) PCCH₃, 31.3–32.0 (m, PCCH₂), 31.8 (t, $J_{CP} = 4.1$ Hz) und 34.8 (dd, $J_{CP} = 12.5$ Hz und 6.3 Hz) NCC, 41.9 (dd, $^1J_{CP} = 79.8$, $^2J_{CP} = 5.0$ Hz, P^{III}C), 46.9 (dd, $^1J_{CP} = 112.6$, $^2J_{CP} = 6.1$ Hz, P^VC), 52.1 (dd, $J_{CP} = 12.9$ und 1.4 Hz) und 54.9 (dd, $J_{CP} = 11.0$ und 8.0 Hz) NC.

1-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylimino)-2,3-bis(1,1-diethylpropyl)-1,2,3λ⁵-azadiphosphiridin (**4c**): $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -49.0$ (d, $^1J_{PP} = 228.3$ Hz, P^V), 22.8 (d, $^1J_{PP} = 228.3$ Hz, P^{III}). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.5$ (d, $J_{CP} = 7.8$ Hz) und 9.9 (d, $J_{CP} = 8.7$ Hz) PCCC, 29.1 (br, s) und 29.1 (dd, $J_{CP} = 15.7$ und 3.5 Hz), PCC, 31.7 (t, $J_{CP} = 4.0$) und 34.6 (dd, $J_{CP} = 12.5$ und 6.3 Hz) NCC, 45.7 (dd, $^1J_{CP} = 83.3$, $^2J_{CP} = 5.0$ Hz, P^{III}C), 50.8 (dd, $^1J_{CP} = 119.5$, $^2J_{CP} = 6.1$ Hz, P^VC), 52.3 (dd, $J_{CP} = 14.1$ und 1.4 Hz) und 55.3 (dd, $J_{CP} = 11.3$ und 8.0 Hz) NC.

2,3-Di-*tert*-butyl-1-(1,1-diethylpropyl)-3-[(1,1-diethylpropyl)imino]-1,2,3λ⁵-azadiphosphiridin (**4d**): $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -48.0$ (d, $J_{PP} = 223$ Hz, P^V), 16.1 (d, $J_{PP} = 223$ Hz, P^{III}). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.2$ (s) und 9.7 (s) NCCC, 29.2 (t, $J_{CP} = 3.8$ Hz) und 33.8 (dd, $J_{CP} = 12.0$ und 6.0 Hz) NCC, 29.7 (dd, $J_{CP} = 16.2$ und 4.1 Hz) und 30.7 (d, $J_{CP} = 2.0$ Hz) PCC, 35.0 (dd, $^1J_{CP} = 72.0$, $^2J_{CP} = 4.0$ Hz, P^{III}C), 38.1 (dd, $^1J_{CP} = 117.0$, $^2J_{CP} = 7.0$ Hz, P^VC), 57.0 (d, $J_{CP} = 14.0$ Hz) und 59.2 (dd, $J_{CP} = 10.0$ und 7.0 Hz) NC.

(1,1-Diethylpropyl)[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)imino]phosphan (**3f**): 0.85 g (5 mmol) Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid werden in 10 ml Diethylether vorgelegt. Bei $0^\circ C$ tropft man eine Lösung von 2.1 g (5 mmol) **2f** in 10 ml Diethylether zu. Es wird auf Raumtemp. erwärmt und 24 h bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Das LiCl wird abfiltriert und das Filtrat eingengt. Bei $-30^\circ C$ kristallisiert das Produkt in tiefvioletten Kristallen aus. Ausb. 1.1 g (57%), Schmp. 79 – $80^\circ C$. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6):

$\delta = 520.0$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.0$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, PCCC), 25.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, PCC), 31.4 (s, $p\text{-CC}_3$), 32.7 (s, $o\text{-CC}_3$), 33.6 (s, $p\text{-CC}_3$), 36.9 (s, $o\text{-CC}_3$), 56.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52.5$ Hz, PC), 119.6 (s, $m\text{-C}$), 133.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, $o\text{-C}$), 143.1 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, $p\text{-C}$), 150.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, $i\text{-C}$). — MS ($180^\circ\text{C}/50$ eV), m/z (%): 389 (3) [M^+], 290 (100) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C}$], 234 (20) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C} - \text{C}_4\text{H}_8$], 57 (62) [$^1\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{NP}$ (389.6): ber. 389.3211; gef. 389.3219 (MS).

Styryl[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]phosphan (3g): Eine Lösung von 1.5 g (3.8 mmol) **2g** in 20 ml Petrolether wird bei 0°C mit 0.63 g (3.9 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt. Es wird 1 h gerührt, dann erwärmt man auf Raumtemp., filtriert das ausgefallene LiCl ab und engt die Lösung i. Vak. ein. Bei 0°C fällt **3g** als blauer Feststoff aus, Ausb. 1.17 g (78%), Schmp. 83°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 389.5$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 32.0$ (s, $p\text{-CC}_3$), 32.6 (s, $o\text{-CC}_3$), 34.8 (s, $p\text{-CC}_3$), 36.5 (s, $o\text{-CC}_3$), 121.8 (s, $m\text{-C-Mes}^*$), 128.9–128.3 (m, $o,m,p\text{-C-Ph}$), 133.7 (s, $o\text{-C-Mes}^*$), 135.2 (s, $i\text{-C-Ph}$), 140.0 (d, $^5J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, $p\text{-C-Mes}^*$), 143.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, $i\text{-C-Mes}^*$), 143.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 65.0$ Hz, $\text{PC}=\text{C}$), 153.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 35.0$ Hz, $\text{PC}=\text{C}$). — MS ($180^\circ\text{C}/40$ eV), m/z (%): 392 (10) [M^+], 290 (100) [Mes^*NP^+], 246 (65) [Mes^*H^+], 103 (20) [PhCHCH_2^+], 57 (84) [$^1\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NP}$ (393.2): ber. C 79.35, H 9.22, N 3.56; gef. C 79.28, H 9.23, N 3.48.

Allgemeine Darstellung der 1,2,3 λ^2 -Azadiphosphiridine 4e–g und 4'e–g: Eine Lösung von jeweils 4 mmol des entsprechenden Iminophosphans **3** [1.57 g (g), 1.28 g (h), 1.22 (i)] in 5 ml Diethylether wird mit 0.81 g (4 mmol) **3c** versetzt. Es wird 16 h (**3i**), 2–3 d (**3h**) bzw. 7 d (**3g**) (NMR-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt. Die beiden Diastereomere **4** und **4'** entstehen in einem Verhältnis von etwa 40:60 (e), 60:40 (f) und 80:20 (g). Die gelben Lösungen werden stark eingeeengt. Bei 4°C kristallisiert aus Ether bevorzugt **4'**. Die Mutterlauge reichert sich mit **4** an, welches bei -20°C zur Kristallisation gebracht werden kann. Die Isolation gelingt so durch mehrfache fraktionierte Kristallisation.

1-tert-Butyl-2-(1,1-diethylpropyl)-3-methyl-3-[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]-1,2,3 λ^2 -azadiphosphiridin (4e bzw. 4'e)

4e: Ausb. 0.65 g (32%) gelbe Kristalle, Schmp. $73\text{--}76^\circ\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -75.5$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 150.0$ Hz, P^{V}), 58.5 (d, $^1J_{\text{PP}} = 150.0$ Hz, P^{III}). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.9$ (d, $J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CCC}$), 20.2 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 122.8$, $^2J_{\text{CP}} = 18.9$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$), 28.5 (dd, $J_{\text{CP}} = 13.8$ und 4.2 Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CC}$), 30.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 4.3$ und 3.4 Hz, PNCC_3), 32.2 (s, $p\text{-CC}_3$), 32.3 (d, $J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz) und 32.4 (d, $J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz) $o\text{-CC}_3$, 34.8 (s, $p\text{-CC}_3$), 36.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz) und 36.8 (d, $J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz), $o\text{-CC}_3$, 44.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 57.4$, $^2J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$), 55.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 13.7$ und 9.6 Hz, PNCC_3), 121.5 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz) und 121.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz) $m\text{-C}$, 140.3 (d, $J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, $p\text{-C}$), 142.8 (d, $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, $i\text{-C}$), 143.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz) und 144.5 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, $o\text{-C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.82$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 9H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.20 (m, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 1.34 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.50 [s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$], 1.72 (s, 9H) und 1.85 [s, 9H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$], 1.97 (dd, $J_{\text{HP}} = 13.0$ und 4.5 Hz, 3H, PCH_3), 7.45 (m, 2H, $\text{Mes}^*\text{-H}$). — MS ($180^\circ\text{C}/70$ eV), m/z (%): 506 (34) [M^+], 351 (72) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - ^1\text{Bu}$], 305 (100) [$\text{Mes}^*\text{NPMe}^+$], 295 (45) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - ^1\text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$], 290 (95) [Mes^*NP^+], 246 (24) [Mes^*H^+], 57 (52) [$^1\text{Bu}^+$], 41 (20) [C_3H_3^+] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2$ (506.7): ber. 506.3918; gef. 506.3920 (MS).

4'e: Ausb. 0.82 g (40%) farblose Kristalle, Schmp. $95\text{--}97^\circ\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -41.8$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 152.2$ Hz, P^{V}), -2.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 152.2$ Hz, P^{III}). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.5$ (d, $J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CCC}$), 16.2 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 61.6$, $^2J_{\text{CP}} = 11.4$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$), 28.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 14.5$ und 4.7 Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CC}$), 31.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 7.0$

und 2.8 Hz, PNCC_3), 32.3 (d, $J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, $o\text{-CC}_3$), 32.3 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, $p\text{-CC}_3$), 34.8 (d, $J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, $p\text{-CC}_3$), 36.9 (d, $J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, $o\text{-CC}_3$), 43.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 71.7$, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$), 55.2 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 12.7$ und 7.9 Hz, PCC_3), 122.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, $m\text{-C}$), 140.3 (d, $J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, $p\text{-C}$), 142.1 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.1$, $J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, $o\text{-C}$), 142.6 (t, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $i\text{-C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.98$ [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 9H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.45 [m, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.50 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.51 [s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$], 1.80 [s, 18H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$], 1.90 (dd, $J_{\text{HP}} = 14.0$ und 5.0 Hz, 3H, PCH_3), 7.59 (d, $J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, 2H, $\text{Mes}^*\text{-H}$). — MS ($180^\circ\text{C}/70$ eV), m/z (%): 506 (34) [M^+], 351 (58) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - ^1\text{Bu}$], 305 (100) [$\text{Mes}^*\text{NPMe}^+$], 295 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - ^1\text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$], 290 (98) [Mes^*NP^+], 259 (38) [Mes^*N^+], 234 (18) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NP}^+$], 102 (27) [PN^1Bu^+], 57 (77) [$^1\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2$ (506.7): ber. 506.3918; gef. 506.3925 (MS).

1-tert-Butyl-2-(1,1-diethylpropyl)-3-ethyl-3-[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]-1,2,3 λ^2 -azadiphosphiridin (4f bzw. 4'f)

4f: Ausb. 0.75 g (36%) gelbe Kristalle, Schmp. $104\text{--}105^\circ\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -65.0$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 151.0$ Hz, P^{V}), 48.9 (d, $^1J_{\text{PP}} = 151.0$ Hz, P^{III}). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.1$ (t, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{CC}$), 9.9 (d, $J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CCC}$), 27.4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 133.7$, $^2J_{\text{CP}} = 15.2$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$), 28.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 13.9$ und 4.1 Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CC}$), 30.4 (dd, $J_{\text{CP}} = 4.0$ und 3.7 Hz, PNCC_3), 32.2 (d, $J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, $p\text{-CC}_3$), 32.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz) und 32.7 (d, $J_{\text{CP}} = 6.3$ Hz) $o\text{-CC}_3$, 34.8 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, $p\text{-CC}_3$), 36.8 (s) und 36.9 (s) $o\text{-CC}_3$, 44.4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 56.9$, $^2J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$), 55.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 14.1$ und 9.7 Hz, PNCC_3), 121.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz) und 121.7 (d, $J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz) $m\text{-C}$, 140.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, $p\text{-C}$), 143.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, $i\text{-C}$), 143.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 11.4$ und 1.4 Hz) und 144.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 11.1$ und 1.3 Hz) $o\text{-C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.86$ [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 9H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.35 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.35–1.50 [m, 9H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ und PCH_2CH_3], 1.51 [s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$], 1.75 (s, 9H) und 1.86 (s, 9H), $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$, 1.91 (dq, $J_{\text{HH}} = 22.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H) und 2.70 (dq, $J_{\text{HP}} = 22.8$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H) PCH_2CH_3 , 7.49 (m, 2H, $\text{Mes}^*\text{-H}$). — MS ($180^\circ\text{C}/70$ eV), m/z (%): 520 (5) [M^+], 365 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - ^1\text{Bu}$], 319 (76) [$\text{Mes}^*\text{NPET}^+$], 309 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - ^1\text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$], 290 (100) [Mes^*NP^+], 261 (12) [$\text{M}^+ - \text{Mes}^*\text{N}$], 246 (44) [Mes^*H^+], 57 (73) [$^1\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_2$ (520.8): ber. 520.4075; gef. 520.4076 (MS).

4'f: Ausb. 0.62 g (30%) farblose Kristalle, Schmp. $115\text{--}117^\circ\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -42.6$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 171.0$ Hz, P^{V}), 2.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 171.0$ Hz, P^{III}). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.8$ (dd, $J_{\text{CP}} = 4.9$ und 1.6 Hz) $\text{P}^{\text{V}}\text{CC}$, 9.3 (d, $J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CCC}$), 27.0 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 75.0$, $^2J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$), 28.0 (dd, $J_{\text{CP}} = 14.7$ und 4.4 Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CC}$), 30.9 (dd, $J_{\text{CP}} = 6.6$ und 3.1 Hz, PNCC_3), 32.2 (d, $J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, $o\text{-CC}_3$), 32.4 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, $p\text{-CC}_3$), 34.5 (d, $J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, $p\text{-CC}_3$), 36.7 (d, $J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, $o\text{-CC}_3$), 43.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 72.6$, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$), 54.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 11.7$ und 7.7 Hz, PNCC_3), 121.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $m\text{-C}$), 139.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, $p\text{-C}$), 141.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.0$, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $o\text{-C}$), 142.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 3.9$ und 2.5 Hz, $i\text{-C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.01$ [t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 9H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.10 (m, 3H, PCH_2CH_3), 1.43 [s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$], 1.45 [m, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.50 [s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$], 1.82 [s, 18H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$], 2.60 (m, 2H, PCH_2CH_3), 7.53 (d, $J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, 2H, $\text{Mes}^*\text{-H}$). — MS ($180^\circ\text{C}/70$ eV), m/z (%): 520 (8) [M^+], 365 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - ^1\text{Bu}$], 351 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{NtBu}$], 319 (50) [EtPNMes^*], 290 (96) [Mes^*NP^+], 278 (52) [$\text{M}^+ - \text{CEt}_3 - ^2\text{Bu} - \text{Et}$], 264 (27) [$\text{M}^+ - \text{CEt}_3 - \text{N}^1\text{Bu} - ^1\text{Bu} - \text{Et}$], 261 (23) [$\text{M}^+ - \text{Mes}^*\text{N}$], 246 (95) [Mes^*H^+], 106 (11) [$\text{M}^+ - \text{Mes}^* - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{N}^1\text{Bu}$], 57 (100) [$^1\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{31}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{P}_2$ (520.8): ber. C 71.50, H 11.23, N 5.38; gef. C 70.52, H 11.13, N 5.72.

1-tert-Butyl-2-(1,1-diethylpropyl)-3-styryl-3-[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]-1,2,3λ⁵-azadiphosphiridin (4g bzw. 4'g)

4g: Ausb. 0.74 g (31%) gelbe Kristalle, Schmp. 130–133 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –73.3 (d, ¹J_{PP} = 143.0 Hz, P^V), 62.3 (d, ¹J_{PP} = 143.0 Hz, P^{III}). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.9 (d, J_{CP} = 8.3 und 1.6 Hz, P^{III}CCC), 28.6 (dd, J_{CP} = 13.6 und 4.5 Hz, P^{III}CC), 30.2 (dd, J_{CP} = 4.4 und 3.2 Hz, PNCC₃), 32.2 (d, J_{CP} = 1.8 Hz, p-CC₃), 32.5 (d, J_{CP} = 4.4 Hz) und 32.6 (d, J_{CP} = 5.2 Hz) o-CC₃, 34.6 (d, J_{CP} = 2.0 Hz, p-CC₃), 36.8 (d, J_{CP} = 2.5 Hz) und 37.0 (d, J_{CP} = 2.4 Hz) o-CC₃, 45.2 (dd, ¹J_{CP} = 56.2, ²J_{CP} = 2.3 Hz, P^{III}C), 55.1 (dd, J_{CP} = 14.0 und 9.7 Hz, PNCC₃), 121.6 (d, J_{CCP} = 5.8 Hz) und 121.7 (d, J_{CP} = 5.4 Hz) m-C-Mes*, 123.3 (dd, ¹J_{CP} = 162.8, ²J_{CP} = 18.2 Hz, P^VC=C), 127.5 (s, o-C-Ph), 129.1 (s, m-C-Ph), 129.5 (s, p-C-Ph), 136.4 (d, J_{CP} = 22.6 Hz, i-C-Ph), 140.5 (d, J_{CP} = 6.6 Hz, p-C-Mes*), 144.3 (d, J_{CP} = 9.6 Hz, i-C-Mes*), 143.5 (d, J_{CP} = 8.0 Hz) und 145.0 (d, J_{CP} = 10.5 Hz) o-C-Mes*, 146.3 (dd, J_{CP} = 8.4 und 2.7 Hz, P^VC=C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.90 [t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 9H, (CH₂CH₃)₃], 1.38 [m, 6H, (CH₂CH₃)₃], 1.41 [s, 9H, NC(CH₃)₃], 1.52 [s, 9H, p-C(CH₃)₃], 1.77 (s, 9H) und (s, 9H) o-C(CH₃)₃, 6.47 (dd, J_{HP} = 29.6, ³J_{HH} = 16.9 Hz, 1H, PCHCH), 7.0–7.6 (m, 7H, aromatische H), 7.82 (dd, J_{HP} = 24.5, ³J_{HH} = 16.9 Hz, 1H, PCHCH). – MS (180 °C/70 eV), m/z (%): 594 (100) [M⁺], 537 (7) [M⁺ – 'Bu], 495 (57) [M⁺ – CEt₃], 439 (38) [M⁺ – C₇H₁₄ – 'Bu], 393 (44) [Mes*NPC₈H₇⁺], 290 (12) [Mes*NP⁺], 246 (33)

[Mes*H⁺], 206 (17) [M⁺ – Mes*NH – N^tBu – 'Bu], 57 (37) ['Bu⁺] und weitere Fragmente. – C₃₇H₆₀N₂P₂ (594.8): ber. 594.4232; gef. 594.4228 (MS).

4'g: Ausb. 0.18 g (8%) gelborangefarbene Kristalle, Schmp. 135–137 °C. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –49.4 (d, ¹J_{PP} = 143.6 Hz, P^V), 9.4 (d, ¹J_{PP} = 143.6 Hz, P^{III}). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.3 (d, J_{CP} = 7.7 und 1.6 Hz, P^{III}CCC), 28.0 (dd, J_{CP} = 14.6 und 4.8 Hz, P^{III}CC), 31.1 (dd, J_{CP} = 7.2 und 2.5 Hz, PNCC₃), 32.1 (s, p-CC₃), 32.2 (d, J_{CP} = 0.6 Hz, o-CC₃), 34.7 (d, J_{CP} = 1.0 Hz, p-CC₃), 36.8 (d, J_{CP} = 1.4 Hz, o-CC₃), 43.5 (dd, ¹J_{CP} = 72.2, ²J_{CP} = 8.1 Hz, P^{III}C), 55.3 (dd, J_{CP} = 12.4 und 7.4 Hz, PNCC₃), 120.6 (dd, ¹J_{CP} = 95.8, ²J_{CP} = 12.0 Hz, P^VC=C), 121.8 (dd, J_{CP} = 4.0 und 3.0 Hz, m-C-Mes*), 127.2 (s, p-C-Ph), 127.5 (s, o-C-Ph), 129.0 (s, m-C-Ph), 136.2 (d, J_{CP} = 23.4 Hz, i-C-Ph), 140.0 (d, J_{CP} = 3.9 Hz, p-C-Mes*), 141.9 (dd, J_{CP} = 8.1 und 3.3 Hz, o-C-Mes*), 142.9 (s, i-C-Mes*), 149.1 (d, J_{CP} = 8.0 Hz, P^VC=C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.01 (td, ³J_{HH} = 7.4, J_{HP} = 2.2 Hz, 9H, (CH₂CH₃)₃), 1.55 [s, 9H, NC(CH₃)₃], 1.63 [s, 9H, p-C(CH₃)₃], 1.74 [m, 6H, (CH₂CH₃)₃], 1.83 [s, 18H, o-C(CH₃)₃], 6.61 (dd, J_{HP} = 19.9, ³J_{HH} = 17.5 Hz, 1H, PCHCH), 6.84 (dd, J_{HP} = 24.7, ³J_{HH} = 17.5 Hz, 1H, PCHCH), 7.0–7.6 (m, 7H, aromatische H). – MS (180 °C/70 eV), m/z (%): 594 (18) [M⁺], 537 (7) [M⁺ – 'Bu], 495 (100) [M⁺ – CEt₃], 439 (66) [M⁺ – C₇H₁₄ – 'Bu], 383 (28) [M⁺ – C₇H₁₄ – 'Bu – C₄H₈], 393 (8) [Mes*NPC₈H₇⁺], 304 (12) [M⁺ – Mes*NP], 290 (10)

Tab. 4. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung

	3f	4e	4f	5a
Empirische Formel	C ₂₅ H ₄₄ NP	C ₃₀ H ₅₆ N ₂ P ₂	C ₃₁ H ₅₈ N ₂ P ₂	C ₄₆ H ₇₀ N ₂ P ₂
Kristallfarbe	violett	farblos	gelb	gelb
Kristalldimensionen [mm]	0.30 x 0.55 x 0.65	0.10 x 0.15 x 0.35	0.25 x 0.40 x 0.40	0.40 x 0.60 x 0.70
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	tetragonal
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)	Pbca (Nr. 61)	Pca2 ₁ (Nr. 29)	I4 ₁ /a (Nr. 88)
a [Å]	10.216(2)	9.701(1)	29.535(4)	37.961(6)
b [Å]	21.007(4)	22.128(2)	11.127(1)	
c [Å]	11.665(2)	28.961(6)	9.899(1)	13.842(4)
β [°]	97.88(2)			
V [nm ³]	2.480(1)	6.217(2)	3.253(1)	19.947(8)
Z	4	8	4	16
Formelgewicht [a.m.u.]	389.6	506.7	520.7	713.0
ρ ber. [g cm ⁻³]	1.04	1.08	1.06	0.95
Strahlung, λ [Å]	CuKα, λ = 1.5418	CuKα, λ = 1.5418	CuKα, λ = 1.5418	MoKα, λ = 0.7107
μ [mm ⁻¹]	1.01	1.39	1.34	0.12
F(000)	864	2240	1152	6240
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Nicolet R3m
Scan-Typ	ω	2θ/ω	ω	ω
Meßbereich	2θ _{max.} = 120° 0 ≤ h ≤ 11 0 ≤ k ≤ 23 -13 ≤ l ≤ 12	2θ _{max.} = 120° 0 ≤ h ≤ 10 0 ≤ k ≤ 24 0 ≤ l ≤ 32	2θ _{max.} = 120° 0 ≤ h ≤ 32 -12 ≤ k ≤ 0 -11 ≤ l ≤ 11	2θ _{max.} = 45° 0 ≤ h ≤ 40 0 ≤ k ≤ 40 0 ≤ l ≤ 14
Temperatur [K]	193	193	293	293
gemessene Reflexe	4022	4618	4766	7102
unabhängige Reflexe	3663	4618	4766	6533
R _{int}	0.025	0.0	0.0	0.092
beobachtete Reflexe mit F > 3σ(F)		3938		3126
mit F > 4σ(F)	3047		4197	
Parameter	244	308	316	451
R	0.058	0.044	0.054	0.082
R _w	0.063	0.049	0.056	0.077
g	0.0006	0.0001	0.0012	0.0010
Restelektronendichte _{max./min.} [e Å ⁻³]	0.40/0.33	0.37/0.37	1.11/0.45	0.53/0.23

[Mes*NP⁺], 246 (20) [Mes*H⁺], 206 (30) [M⁺ - Mes*NH - N⁺Bu - ⁺Bu], 57 (40) [⁺Bu⁺] und weitere Fragmente. - C₃₇H₆₀N₂P₂ (594.8): ber. 594.4232; gef. 594.4237 (MS).

[(Ethylstyrylphosphanyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino]-[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]phosphan (**5a**): Eine Lösung von 0.94 g (2.9 mmol) **3h** und 1.15 g (2.9 mmol) **3g** in 10 ml Pentan wird 10 d bei Raumtemp. gerührt. Die grüne Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat eingengt. Bei -20 °C erhält man 0.80 g (38%) gelbe Kristalle, Schmp. 136–140 °C. - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 78.8 (d, ²J_{PP} = 12.8 Hz, >P-), 297.3 (d, ²J_{PP} = 12.8 Hz, -P=). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 8.6 (d, J_{CP} = 29.5 Hz, PCC), 21.9 (d, J_{CP} = 23.9 Hz, PC), 31.4 (s, p-CC_{3Amin}), 32.0 (s, p-CC_{3Imin}), 33.6 (s, o-CC_{3Imin}), 33.5 (t, J_{CP} = 3.0 Hz) und 36.1 (t, J_{CP} = 5.0 Hz) o-CC_{3Amin}, 122.4 (s, m-C-Mes*_{Imin}), 125.3 (s) und 126.2 (s) m-C-Mes*_{Amin}, 127.3 (s, o-C-Ph), 128.8 (d, J_{CP} = 45.6 Hz, PC=C), 128.8 (s, p-C-Ph), 128.8 (d, J_{CP} = 3.3 Hz, m-C-Ph), 137.3 (d, J_{CP} = 15.5 Hz, i-C-Ph), 137.5 (d, J_{CP} = 7.4 Hz, o-C-Mes*_{Imin}), 142.0 (s, p-C-Mes*_{Amin}), 143.5 (d, J_{CP} = 17.8 Hz, i-C-Mes*_{Imin}), 145.6 (d, J_{CP} = 45.4 Hz, PC=C), 146.2 (d, J_{CP} = 4.7 Hz, i-C-Mes*_{Amin}), 148.4 (s, p-C-Mes*_{Amin}), 150.2 (d, J_{CP} = 3.7 Hz) und 150.4 (d, J_{CP} = 3.7 Hz), (o-C-Mes*_{Amin}). - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.96 (td, J_{HP} = 20.0, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.37 [s, 9H, p-C(CH₃)_{3Amin}], 1.55 [s, 9H, p-C(CH₃)_{3Imin}], 1.81 (s, 9H) und 1.83 (s, 9H), o-C(CH₃)_{3Amin}, 1.92 [s, 18H, o-C(CH₃)_{3Imin}], 2.52 (m, 2H, CH₂CH₃), 6.67 (d, ³J_{HH} = 17.2 Hz, 1H, PCHCH), 7.1–7.8 (m, 9H, aromatische H), 7.72 (d, ³J_{HH} = 17.2 Hz, 1H, PCHCH). - MS (180 °C/50 eV), m/z (%): 712 (17) [M⁺], 683 (5) [M⁺ - Et], 655 (42) [M⁺ - ⁺Bu], 627 (21) [M⁺ - ⁺Bu-C₂H₄], 549 (87) [M⁺ - EtPC₈H₇], 493 (65) [M⁺ - Ph - 2⁺Bu - C₂H₄], 422 (34) [M⁺ - Mes*NP], 366 (28) [M⁺ - Mes*NP - C₂H₄], 290 (100) [Mes*NP⁺], 57 (25) [⁺Bu⁺] und weitere Fragmente. - C₄₆H₇₀N₂P₂ (713.0): ber. 712.5014; gef. 712.5041 (MS).

[(Chloethylphosphanyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino]-[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]phosphan (**5b**): 0.80 g (2.5 mmol) **3h** werden in 5 ml Diethylether gelöst. Bei -50 °C wird eine Lösung von 0.81 g (2.5 mmol) **3j** in 5 ml Diethylether zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird aus Pentan/Ether (1:1) bei -20 °C umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (81%) gelbrote Kristalle, Schmp. 131–135 °C. - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 150.5 (s, >P-), 297.1 (s, -P=). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 8.0 (d, J_{CP} = 14.3 Hz, PCC), 25.8 (d, J_{CP} = 37.3 Hz, PC), 31.6 (s, p-CC_{3Amin}), 32.0 (s, p-CC_{3Imin}), 33.2 (s, o-CC_{3Imin}), 34.0 (d, J_{CP} = 5.1 Hz) und 36.0 (t, J_{CP} = 6.4 Hz), (o-CC_{3Amin}), 34.8 (s, p-CC_{3Imin}), 35.1 (s, p-CC_{3Amin}), 36.7 (s, o-CC_{3Imin}), 38.5 (s) und 38.9 (s, o-CC_{3Amin}), 122.5 (s, m-C-Mes*_{Imin}), 125.2 (s) und 126.7 (s, m-C-Mes*_{Amin}), 136.3 (d, J_{CP} = 7.4 Hz, o-C-Mes*_{Imin}), 142.4 (s, p-C-Mes*_{Imin}), 142.5 (d, J_{CP} = 15.7 Hz, i-C-Mes*_{Imin}), 146.1 (d, J_{CP} = 3.6 Hz, i-C-Mes*_{Amin}), 149.2 (s, p-C-Mes*_{Amin}), 148.8 (s, br) und 151.2 (d, J_{CP} = 2.7 Hz) o-C-Mes*_{Amin}. - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.19 (m, 3H, CH₂CH₃), 1.48 [m, 18H, p-C(CH₃)₃], 1.50–1.85 [m, 36H, o-C(CH₃)₃], 2.32 (m, 2H, CH₂CH₃), 7.4–7.7 (m, 4H, Mes*H). - MS (180 °C/50 eV), m/z (%): 325 (12) [MesNPCI⁺], 319 (15) [Mes*NP⁺], 290 (100) [Mes*NP⁺], 259 (27) [Mes*N⁺], 57 (84) [⁺Bu⁺] und weitere Fragmente. - C₃₈H₆₃ClN₂P₂ (645.3): ber. C 70.73, H 9.84, N 4.34; gef. C 71.21, H 9.88, N 4.60.

Kristallstrukturanalyse von **3f**, **4e**, **4f** und **5a**^[20]: Die Strukturbestimmung wurde mit dem Programm SHELXTL-Plus^[21a] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Das Gewichtsschema ist bei allen Rechnungen w⁻¹ = σ²(F) + gF². Bei Verbindung **3f**

und **4f** wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS^[21b] durchgeführt, bei Verbindung **4e** eine Extinktionskorrektur. Die absolute Struktur wurde bei Verbindung **4f** durch η-Verfeinerung [η = 0.77(6)] bestimmt. Die hohen U_{ij}-Werte der p⁻Bu-Gruppen in Verbindung **5a** deuten auf eine Tendenz zur dynamischen Fehlordnung hin. Tab. 4 gibt eine Zusammenfassung der Kristall- und Meßparameter sowie der Strukturlösung und -verfeinerung.

* Herrn Professor Wolfgang Sundermeyer zum 65. Geburtstag gewidmet.

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

[2] [2a] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034–1036. - [2b] E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202–205. - [2c] E. Niecke, D. Gudat, M. Leuer, M. Lysek, E. Symalla, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 467–470.

[3] E. Niecke, M. Link, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2639–2640.

[4] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 187–188.

[5] [5a] D. Gudat, H. M. Schiffner, M. Nieger, D. Stalke, A. J. Blake, H. Grondey, E. Niecke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8857–8862. - [5b] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Organomet.* **1986**, *5*, 2376–2377.

[6] Die Konstitution von **4** und **4'** wurde mit Hilfe der ¹⁵N-NMR-Spektroskopie bestätigt; D. Gudat, unveröffentlichte Ergebnisse.

[7] Diastereomere wurden bei bislang beschriebenen [2+1]-Cyclodimerisationen von Iminophosphanen nicht beobachtet^[2a,b].

[8] E. Niecke, „Iminophosphines“ in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, S. 293–320.

[9] D. Gudat, E. Niecke in *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* (Hrsg.: L. Quinn, J. Verkade), VCH Publishers, Deerfield Beach, im Druck.

[10] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Strukt. Khim.* **1987**, *28*, 105.

[11] W. W. Schoeller, T. Busch, J. Niemann, T. Dabisch, W. D. Stohrer, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 213–219.

[12] E. Niecke, A. Nickloweit-Lücke, R. Rüger, *Z. Naturforsch., Teil B* **1981**, *36*, 1566–1574.

[13] Reviews: F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025; M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 492–510.

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

[15] Eine vergleichbare Bindungssituation zeigt auch das (Phosphanylamino)iminophosphan (Ph₂C=N)₂P-N(Aryl)-P=N-Aryl (Aryl = Mes*): J. Hein, C. Gärtner-Winkhaus, M. Nieger, E. Niecke, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 409–415.

[16] R. J. Cross, T. H. Green, R. Keat, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1424–1428; I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *ibid.* **1977**, 1674–1679.

[17] M. Field, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 4–9.

[18] K. Sasse, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. 12 E1, S. 305.

[19] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.

[20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57293, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[21] [21a] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus (1989)*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA. - [21b] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[132/93]