

Iminophosphane 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 arylimine-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 (phosphanylaminio)iminophosphanes $Et(R)P-N(aryl)-P=Naryl$ **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 einzige bekannte vollständig alkylierte Iminophosphan, $'Bu-P=N-'Bu$ ^[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 Ausbeuten 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-

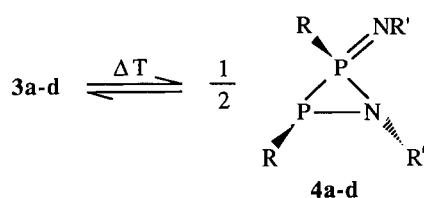
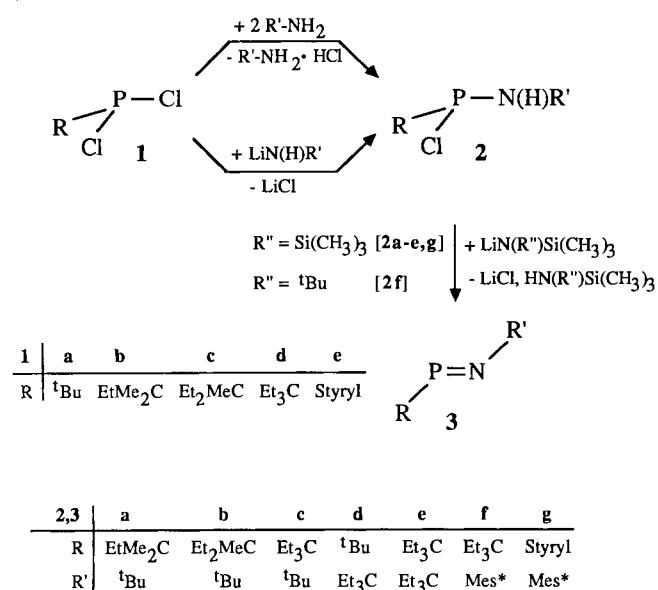
these des *N*-aryl-substituierten Iminophosphans **3f** aus der entsprechenden Vorstufe **2f** gelingt nur mittels der Hilfsbase $LiN('Bu)Si(CH_3)_3$, wobei für einen quantitativen Umsatz ebenfalls eine erheblich längere Reaktionszeit erforderlich ist.

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 $R-P=N-'Bu$ ($R = Me_3-nEt_nC; n = 0–3$) 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 $'Bu-P=N-'Bu$ 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 $'Bu-P=N-CEt_3$ (**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 $Et_2C-P=N-CEt_3$ (**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



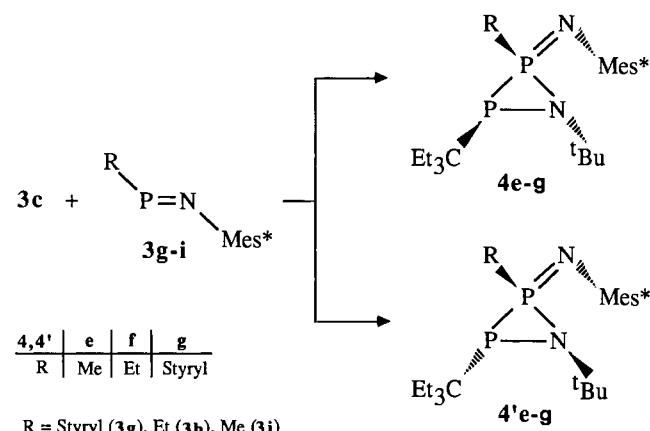
Cycloadditionsreaktionen zwischen unterschiedlich substituierten Iminophosphanen

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

D. Barion, C. Gärtner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke

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.

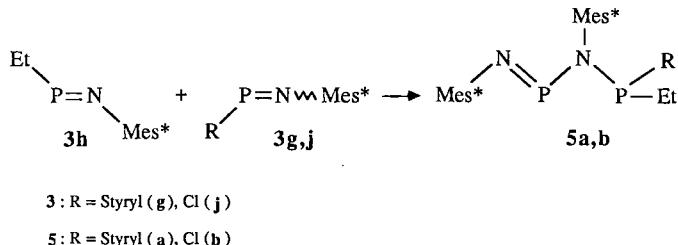
Schema 2



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 (Phosphanylaminoo)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

einer linearen Korrelation zwischen $\delta^{31}\text{P}$ und der niedrigsten Elektronenanregungsenergie für Verbindungen dieses Typs dokumentiert^[8]. Hierbei überstreichen die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Iminophosphane mit dem Strukturelement C—P=N—C einen Bereich zwischen $\delta = 520$ (**3f**) und 195 ($\text{Me}_5\text{C}_5\text{—P=N—Mes}^*$ ^[5a]). Die $\delta^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebungen der Bis(alkyl)iminophosphane **3a—e** liegen am Tieffeldende in einem engen Bereich ($\delta = 471$ —495) und zeigen beim Ersatz von γ -Wasserstoffatomen durch Methylgruppen (Zunahme des induktiven Effekts) einen systematischen Tieffeldshift. Dieser Effekt ist erwartungsgemäß beim Phosphorsubstuenten stärker ausgeprägt (Tab. 1). Unter den bekannten Verbindungen mit dem Strukturelement C—P=N—C markiert das (1,1-Diethylpropyl)(arylimino)phosphan **3f** das obere Ende der Werteskala ($\delta = 520$). Im Vergleich dazu ist der Phosphorkern im Styryl(arylimino)phosphan **3g** ($\delta = 389.5$) relativ hochfeldverschoben, was möglicherweise als Folge einer konjugativen Wechselwirkung des PN- mit dem benachbarten olefinischen Doppelbindungssystem zu werten ist. Allerdings würde auch die σ -Akzeptorfähigkeit des Alkenylsustituenten im Sinne einer Population der Grenzstruktur $[\text{PhCH=CH}]^-[\text{PNAr}]\text{+}$ die Abschirmung erklären^[9].

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Daten von Bis(alkyl)iminophosphanen

R	R'	$\delta^{31}\text{P}$
t-Bu	t-Bu	472.2 ^[2a]
EtMe ₂ C	t-Bu	477.5
Et ₂ MeC	t-Bu	482.4
Et ₂ C	t-Bu	488.1
t-Bu	Et ₃ C	477.3
Et ₃ C	Et ₃ C	495.8

Strukturuntersuchungen an Iminophosphanen des Strukturtyps C—P=N—C sind rar und beschränken sich auf die Verbindungen $\text{Me}_5\text{C}_5\text{—P=N}^*\text{Mes}^*$ ^[5a] und $\text{Mes}^*\text{P=N}^*\text{tBu}$ ^[10]. Mit dem Iminophosphan **3f** gelang uns der Zugang zu einer weiteren Struktur. Das Molekül (Abb. 1) liegt in der erwarteten (*E*)-Konfiguration vor, wobei der Winkel am Imin-Stickstoff mit 124.8(2) $^\circ$ wie in den beiden bekannten Verbindungen dieses Typs^[5a,10] eine nahezu ideale sp^2 -Hybridisierung aufweist. Der Arylsubstituent (Mes*) ist annähernd orthogonal (95.0 $^\circ$) zur C(1)—N(1)—P(1)-Ebene angeordnet und weicht damit einer konjugativen Wechselwirkung mit dem zentralen PN-Doppelbindungssystem aus. Der PN-Abstand [156.6(2) pm] wie auch der Valenzwinkel am Phosphoratom [104.7(1) $^\circ$] sind vergleichbar mit denen in $\text{Me}_5\text{C}_5\text{—P=N—Mes}^*$ ^[5a] und in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Werten für das Stammsystem (*E*—H—P=N—H)^[11]. Die Abstände P(1)—C(19) [187.0(3) pm] und N(1)—C(1) [142.5(3) pm] entsprechen typischen Einfachbindungen für diese Elementkombination.

Die Konstitution der Cycloaddukte als Azadiphosphiridin-imine **4** wird durch die NMR-Daten belegt (Tab. 2) und konnte im Fall von **4e,f** durch Röntgenstrukturanalyse untermauert werden. Strukturparameter für diesen Verbin-

dungstyp waren bislang nur aufgrund theoretischer Arbeiten bekannt^[11]. Abb. 2 zeigt Molekülstruktur von **4f**.

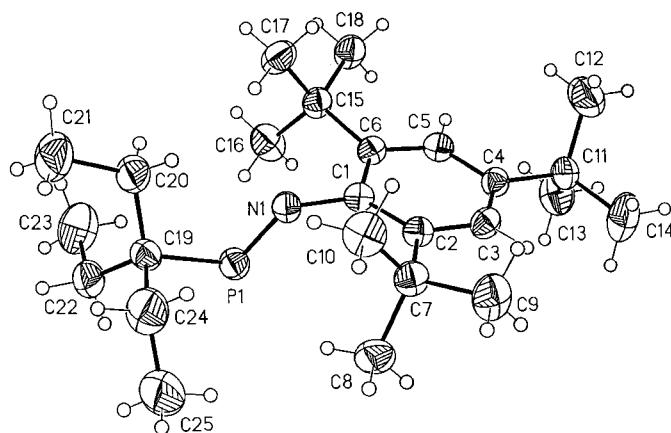


Abb. 1. Kristallstruktur von **3f**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P(1)—N(1) 156.6(2), P(1)—C(19) 187.0(3), N(1)—C(1) 142.5(3); N(1)—P(1)—C(19) 104.7(1), P(1)—N(1)—C(1) 124.8(2)

Tab. 2. Ausgewählte NMR-Daten der dargestellten Azadiphosphiridin-imine

	$\lambda^5\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^{1}\text{J}_{\text{PP}}$		$\delta^{13}\text{C} [\text{J}_{\text{CP}}]$	
			$\lambda^3\text{P}$	$\lambda^5\text{PC}$	$\lambda^3\text{PC}$	
4a	-44.2	16.8	227.6	46.9 [115.8/ 6.3]	37.6 [76.8/5.0]	
4b	-46.4	19.5	228.0	46.9 [112.6/ 6.1]	41.9 [79.8/5.0]	
4c	-48.0	16.1	228.3	50.8 [119.5/ 6.1]	45.7 [83.3/5.0]	
4d	-48.0	16.1	223	38.1 [117.0/ 7.0]	35.0 [72.0/4.0]	
4e	-75.5	58.5	150.0	20.2 [122.8/18.9]	44.6 [57.4/2.1]	
4f	-65.0	48.9	151.0	27.4 [133.7/15.2]	44.4 [56.9/2.3]	
4g	-73.3	62.3	143.0	123.3 [162.8/18.2]	45.2 [56.2/2.3]	
4'e	-41.8	-2.4	152.2	16.2 [61.6/11.4]	43.1 [71.7/8.0]	
4'f	-42.6	2.7	171.0	27.0 [75.0/12.0]	43.5 [72.6/8.0]	
4'g	-49.4	9.4	143.6	120.6 [95.8/12.0]	43.5 [72.2/8.1]	

In beiden Verbindungen sind die *P*-ständigen Alkylsubstituenten zueinander *cis*-angeordnet. Der endocyclische Stickstoff N(1) besitzt eine verzerrte pyramidale Geometrie [337.8 (**4e**), 337.2 $^\circ$ (**4f**)]. Erwartungsgemäß stark pyramidalisiert ist das endocyclische Phosphoratom P(1) [271.6 (**4e**), 271.5 $^\circ$ (**4f**)]. Das Ringsystem nimmt bezüglich des Arylsubstituenten (Mes*) eine (*E*)-Konfiguration ein, die sich aus dem hohen Raumbedarf des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Restes erklärt, wobei der unterschiedliche sterische Anspruch der *P*-Alkylsubstituenten in **4e** und **4f** zu signifikant verschiedenen Valenzwinkeln am Imin-N-Atom führt [132.0(2) $^\circ$ (**4e**); 136.9(3) $^\circ$ (**4f**)]. Bemerkenswert ist die *trans*-Stellung des Et₃C-Substituenten zur *tert*-Butyl-Gruppe, die den Erhalt der Konfiguration im Iminophosphan Fragment **3c** anzeigen und auf einen stereoselektiven Reaktionsablauf schließen lässt. Der Dreieckswinkel am vierfachkoordiniertem Phosphoratom P(2) [54.0(1) (**4e**), 54.0(1) $^\circ$ (**4f**)] ist erwartungsgemäß größer als der am dreifachkoordiniertem Phosphoratom P(1) [47.8(1) (**4e**), 48.2(1) $^\circ$ (**4f**)]. Der im Vergleich zu

Aza- λ^3,λ^3 diphosphiridinen höhere s-Anteil in den Bindungen zum P(2)-Atom führt zu relativ kurzen Bindungen im Ring P(1)–P(2) [217.3(1) (**4e**), 217.7(1) pm (**4f**)] und P(2)–N(1) [164.5(2) (**4e**), 166.0(3) pm (**4f**)] (Tab. 3). Diese Verkürzung wird durch eine drastische Dehnung der P(1)–N(1)-Bindung kompensiert [179.6(2) (**4e**), 180.2(3) pm (**4f**)]. Die experimentellen Befunde sind dabei in guter Übereinstimmung mit einer Ab-initio-Studie an der Stammverbindung HN=PH–NH–PH^[11], die das Selbstadditionsprodukt als ein Komplex zwischen zwei Iminophosphanen ausweist.

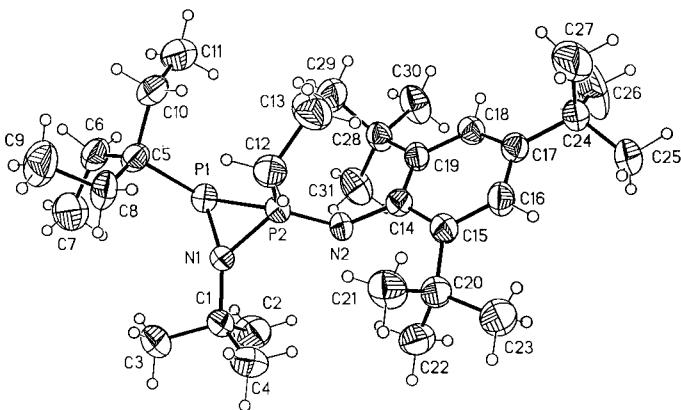


Abb. 2. Kristallstruktur von **4f**

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **4e**, **f**

	4e	4f		4e	4f
P(1)–P(2)	217.3(1)	217.7(1)	P(2)–N(2)	154.3(2)	154.6(3)
P(1)–N(1)	179.6(2)	180.2(3)	P(1)–C(5)	191.4(2)	190.7(4)
P(2)–N(1)	164.5(2)	166.0(3)	P(2)–C(12)	181.5(2)	182.4(4)
P(2)–P(1)–N(1)	47.8(1)	48.2(1)	P(1)–P(2)–N(1)	54.0(1)	54.0(1)
P(2)–P(1)–C(5)	115.1(1)	115.5(1)	P(1)–P(2)–N(2)	124.6(1)	124.0(1)
N(1)–P(1)–C(5)	108.7(1)	107.8(2)	N(1)–P(2)–N(2)	119.0(1)	119.1(2)
P(1)–N(1)–P(2)	78.2(1)	77.8(1)	P(1)–P(2)–C(12)	116.7(1)	115.7(1)
P(1)–N(1)–C(1)	124.8(1)	125.6(2)	N(1)–P(2)–C(12)	114.1(1)	110.3(2)
P(2)–N(1)–C(1)	134.8(2)	133.8(3)	N(2)–P(2)–C(12)	114.4(1)	117.1(2)
P(2)–N(2)–C(13) {C(14)}	132.0(2)	136.9(3)			

Im ^{31}P -NMR-Spektrum äußert sich der Dreiringstruktur der Verbindungen **4a**–**g** in zwei Sätzen von Dubletts, deren Aufspaltung (143–228 Hz) die direkte Nachbarstellung von zwei Phosphoratomen anzeigen. Ihre Signale unterscheiden sich signifikant in ihrer Lage, wobei das zu hohem Feld verschobene Resonanzsignal (Tab. 2) in [2 + 1]-Cyclodimeren dieses Typs bislang dem dreifach koordinierten Phosphoratom zugeordnet wurde^[2a,b]. Diese Zuordnung ist zumindest aufgrund der nunmehr vorliegenden Ergebnisse an den gemischt substituierten [2 + 1]-Cycloaddukten **4e**–**g** nicht mehr haltbar. So ergibt die Analyse der protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektren, daß in den Verbindungen **4e**–**g** (bzw. **4'e**–**g**) das Et₃C-substituierte dreifach koordinierte Phosphoratom durch das tieffeldverschobene Signal

repräsentiert wird. Demzufolge sollte auch in den bislang beschriebenen [2 + 1]-Cyclodimeren von Iminophosphanen^[2] der dreifach koordinierte Phosphor die größere Entschirmung aufweisen. Die chemischen Verschiebungen für den Phosphor in der Gruppierung $\geq\text{P}=\text{}$ fallen in einen engen Bereich ($\delta = -75$ bis -41). Ein Vergleich der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte in den Isomeren **4** und **4'** zeigt, daß die *cis*-Anordnung der Alkylsubstituenten (**4**) hierbei zu einer Abschirmung dieses Phosphorkerns führt [$\Delta\delta = 33(2)$]. Dieser geometrische Effekt wird kompensiert durch eine deutliche Entschirmung des Phosphoratoms in diesem Isomer ($\Delta\delta = 46$ – 60), der in den Verbindungen **4e**–**g** zu einer für Dreiringe ungewöhnlichen Tieffeldlage des ^{31}P -Resonanzsignals Anlaß gibt ($\delta = 49$ – 62)^[12,13]. Bemerkenswert ist die signifikante Abnahme des Betrages der PP-Kopplungskonstanten beim Übergang von den Alkylimin- **4a**–**d** Arylimin-substituierten Derivaten **4e**–**g** (bzw. **4'e**–**g**) um 70–80 Hz, die möglicherweise eine Folge der π -Akzeptorwirkung des Imin-Substituenten ist. Jedenfalls legen die ebenfalls kleinen $^1\text{J}_{\text{PP}}$ -Werte für Silylimin-substituierte Azadiphosphiridin-imine (140–150 Hz^[2b]) eine derartige Interpretation nahe.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für die mit dem Phosphor verknüpften Kohlenstoffatom-Kerne eine Aufspaltung in Doppeldoublets. Die gegenüber **4'** deutlich erhöhten Beträge für $^1\text{J}_{\text{P}(=)=\text{C}}$ in den Isomeren **4** [61.6 (**4'e**), 75.0 (**4'f**), 94.8 (**4'g**) vs. 122.8 (**4e**) 133.7 (**4f**), 162.8 (**4g**) Hz] sind offenbar auf die besonderen sterischen Verhältnisse in diesem Isomer zurückzuführen. Diese äußern sich u.a. im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum in einer Dublizierung der entsprechenden Resonanzabsorptionen des bei **4** rotationsgehinderten Arylsubstituenten. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von **5a**. Die Atome der zentralen Einheit N(1)–P(1)–N(2)–P(2) spannen innerhalb der experimentellen Genauigkeit eine Ebene auf. In dieser Ebene liegen ebenfalls die *ipso*-Kohlenstoffatome C(1) und C(19) der beiden Arylsubstituenten (Mes*), die zueinander die sterisch günstigste *exo,exo*-Anordnung einnehmen. Dies ergibt eine (*E*)-Konfiguration für das PN-Doppelbindungssystem, die in der Regel für Aminoiminophospane beobachtet wird. Die Um-

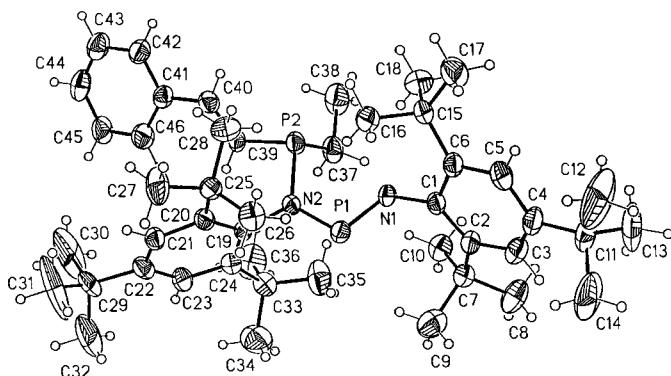


Abb. 3. Kristallstruktur von **5a**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P(1)–N(1) 156.3(7), P(1)–N(2) 166.7(6), P(2)–N(2) 179.4(6); N(1)–P(1)–N(2) 106.5(3), N(2)–P(2)–C(37) 106.3(4), N(2)–P(2)–C(39) 99.3(3), C(37)–P(2)–C(39) 97.4(4), P(1)–N(1)–C(1) 122.6(5), P(1)–N(2)–P(2) 121.6(4), P(1)–N(2)–C(19) 118.6(5), P(2)–N(2)–C(19) 119.1(5)

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 Iminostickstoff N(1) [$122.6(5)^\circ$] entspricht einer sp^2 -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]^[1,14]. 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 ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man für die (Phosphanylamino)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 [$^2J_{\text{PP}} = 12.8$ (**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. — ^{31}P -NMR: Varian FT 80 A (32.2 MHz) Bruker AMX 300 (121.5 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 . — ^{13}C -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 ^{31}P - und ^{13}C -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 Massenzahlen 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 PCl_3 bei -60°C dargestellt^[17], **1e**^[18] und die Iminophosphane **3h,i**^[3] 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 röhren. Das *tert*-Butylamin-hydrochlorid wird abfiltriert, der Ether i. Vak. entfernt und der farblose Rückstand im Feinvakuum destilliert.

(*tert*-Butylamino)chlor(1,1-dimethylpropyl)phosphane (**2a**): Ausb. 9.4 g (90%), Sdp. 43 °C/0.01 Torr. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 139.2$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.3$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, PCCC), 21.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, PCCH₃), 30.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz, PCCH₂), 31.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, NCC), 37.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.4$ Hz,

PC), 52.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, NC). — MS (200 °C/50 eV), m/z (%): 209 (2) [M^+], 194 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 138 (35) [$\text{M}^+ - \text{EtMe}_2\text{Cl}$], 57 (100) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClNP}$ (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)phosphane (**2b**): Ausb. 10.1 g (90%), Sdp. 49 °C/0.01 Torr. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 142.9$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.0$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz) und 8.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.9$ Hz) PCCC, 18.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, PCCH₃), 26.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz) und 27.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.9$ Hz) PCCH₂, 31.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, NCC), 40.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 26.3$ Hz, PC), 52.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, NC). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H) und 0.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H) CH_2CH_3 , 1.03 (d, $^3J_{\text{HP}} = 10.1$ Hz, 3H, PCCH₃), 1.26 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1.1$ Hz, 9H, NCCH₃), 1.39 (m, 2H) und 1.68 (m, 2H) (CH_2CH_3), 2.96 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz, 1H, NH). — MS (200 °C/50 eV), m/z (%): 223 (2) [M^+], 208 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 138 (29) [$\text{M}^+ - \text{EtMe}_2\text{Cl}$], 57 (100) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ClNP}$ (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)phosphane (**2c**): Ausb. 10.9 g (92%), Sdp. 55 °C/0.01 Torr. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 139.2$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.8$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, PCCC), 26.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, PCC), 31.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, NCC), 43.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29.6$ Hz, PC), 52.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.8$ Hz, NC). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 9H, CH_2CH_3), 1.25 (s, 9H, CCH₃), 1.65 (m, 6H, CH_2CH_3), 3.05 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.0$ Hz, 1H, NH). — MS (250 °C/50 eV), m/z (%): 237 (3) [M^+], 222 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 138 (43) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C}$], 57 (100) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ClNP}$ (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]phosphane (**2d**): Ausb. 3.6 g (30%), Sdp. 59 °C/0.01 Torr. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 136.5$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.8$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, NCCC), 25.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz, PCC), 30.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz, NCC), 35.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 23.5$ Hz, PC), 52.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, NC). — MS (250 °C/50 eV), m/z (%): 237 (1) [M^+], 208 (9) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 180 (27) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}^+$], 57 (100) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ClNP}$ (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]phosphane (**2e**):* Ausb. 8.6 g (64%), Sdp. 98 °C/0.02 Torr. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 142.1$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.8$ (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, NCCC), 9.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, PCCC), 26.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz, PCC), 30.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, NCC), 44.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 30.8$ Hz, PC), 59.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, NC). — MS (250 °C/50 eV), m/z (%): 279 (4) [M^+], 250 (26) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 99 (100) [Et_3C^+] und weitere Fragmente. — $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{ClNP}$ (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]phosphane (**2f**):* Ausb. 4.31 g (51%), Schmp. 125–127 °C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

¹³NMR (C₆D₆): δ = 152.2 (s). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 8.7 (d, ³J_{CP} = 9.7 Hz, PCCC), 25.9 (d, ²J_{CP} = 14.2 Hz, PCC), 31.4 (d, ²J_{CP} = 0.8 Hz, p-CC₃), 33.4 (d, ³J_{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⁺ — Et₃C], 270 (43) [M⁺ — Et₃C — C₄H₈], 57 (100) [¹Bu⁺] und weitere Fragmente. — C₂₅H₄₅ClNP (426.1): ber. 425.2978; gef. 425.2981 (MS).

Chlor[(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino]styrylphosphoran (2g): Roh-Ausb. 5.35 g (83%) gelbes Öl. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 121.0 (s). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 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 Azadiphosphoridine 4a—d: Zur Suspension von 3.3 g (20 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 20 ml Diethylether wird bei —60 °C eine Lösung von 20 mmol **2** [4.19 g (**a**), 4.47 g (**b**), 4.75 g (**c, d**), 5.60 g (**e**)] in 30 ml Diethylether getropft. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und röhrt 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 °C innerhalb weniger Stunden (**3a, b**) bzw. Tage (**3d**) zu den Azadiphosphoridinen **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 °C führt auch hier zur Bildung von **4c** (ca. 30%).

(*tert*-Butylimino)(*1,1-dimethylpropyl*)phosphoran (**3a**): Ausb. 2.6 g (75%), Sdp. 23 °C/0.01 Torr. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 477.5 (s). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 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⁺ — CH₃], 102 (35) [M⁺ — Et₂MeC], 57 (100) [¹Bu⁺] und weitere Fragmente. — C₉H₂₀NP (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*)phosphoran (**3b**): Ausb. 3.0 g (80%), Sdp. 25 °C/0.01 Torr. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 482.4 (s). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 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⁺ — CH₃], 102 (45) [M⁺ — Et₂MeC], 57 (100) [¹Bu⁺] und weitere Fragmente. — C₁₀H₂₂NP (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*)phosphoran (**3c**): Ausb. 3.7 g (92%), Sdp. 27 °C/0.01 Torr. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 488.1 (s). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 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 (C₆D₆): δ = 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⁺ — CH₃], 102 (56) [M⁺ — Et₃C], 57 (100) [¹Bu⁺] und weitere Fragmente. — C₁₁H₂₄NP (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]phosphoran (**3d**): Ausb. 1.5 g (37%), Sdp. 28 °C/0.01 Torr. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 477.3

D. Barion, C. Gärtner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke

(s). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 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⁺ — Et₁], 144 (29) [M⁺ — ¹Bu], 57 (100) [¹Bu⁺] und weitere Fragmente. — C₁₁H₂₄NP (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]phosphoran (**3e**): Ausb. 1.9 g (39%), Sdp. 43 °C/0.01 Torr. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 495.8 (s). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 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⁺ — Et₃C], 99 (100) [Et₃C⁺] und weitere Fragmente. — C₁₄H₃₀NP (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-azadiphosphoridin (4a): ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = —43.0 (d, ¹J_{PP} = 226.8 Hz, P^V), 17.4 (d, ¹J_{PP} = 226.8 Hz, P^{III}). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.4 (d, ¹J_{CP} = 10.9 Hz) und 9.9 (d, ¹J_{CP} = 10.8 Hz) PCCC, 25.9 (dd, ¹J_{CP} = 9.8 und 4.4 Hz) und 27.6 (dd, ¹J_{CP} = 4.1 und 1.5 Hz) PCCH₃, 34.7 (d, ¹J_{CP} = 1.8 Hz) und 35.7 (dd, ¹J_{CP} = 25.8 und 4.5 Hz) PCCH₂, 31.7 (dd, ¹J_{CP} = 4.4 und 3.7 Hz) und 34.8 (dd, ¹J_{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, ¹J_{CP} = 12.2 und 1.4 Hz) und 54.5 (dd, ¹J_{CP} = 11.0 und 8.0 Hz) NC.

1-tert-Butyl-3-(tert-butylimino)-2,3-bis(1-ethyl-1-methylpropyl)-1,2,3λ⁵-azadiphosphoridin (4b): ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = —43.0 (d, ¹J_{PP} = 228.4 Hz, P^V), 19.6 (d, ¹J_{PP} = 228.4 Hz, P^{III}). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.3—10.0 (m) PCCC, 22.9 (dd, ¹J_{CP} = 7.0 und 2.6 Hz) und 24.3 (s, br) PCCH₃, 31.3—32.0 (m, PCCH₂), 31.8 (t, ¹J_{CP} = 4.1 Hz) und 34.8 (dd, ¹J_{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, ¹J_{CP} = 12.9 und 1.4 Hz) und 54.9 (dd, ¹J_{CP} = 11.0 und 8.0 Hz) NC.

1-tert-Butyl-3-(tert-butylimino)-2,3-bis(1-ethyl-1-methylpropyl)-1,2,3λ⁵-azadiphosphoridin (4c): ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = —49.0 (d, ¹J_{PP} = 228.3 Hz, P^V), 22.8 (d, ¹J_{PP} = 228.3 Hz, P^{III}). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.5 (d, ¹J_{CP} = 7.8 Hz) und 9.9 (d, ¹J_{CP} = 8.7 Hz) PCCC, 29.1 (br, s) und 29.1 (dd, ¹J_{CP} = 15.7 und 3.5 Hz) PCC, 31.7 (t, ¹J_{CP} = 4.0) und 34.6 (dd, ¹J_{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, ¹J_{CP} = 14.1 und 1.4 Hz) und 55.3 (dd, ¹J_{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-azadiphosphoridin (4d): ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = —48.0 (d, ¹J_{PP} = 223 Hz, P^V), 16.1 (d, ¹J_{PP} = 223 Hz, P^{III}). — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 9.2 (s) und 9.7 (s) NCCC, 29.2 (t, ¹J_{CP} = 3.8 Hz) und 33.8 (dd, ¹J_{CP} = 12.0 und 6.0 Hz) NCC, 29.7 (dd, ¹J_{CP} = 16.2 und 4.1 Hz) und 30.7 (d, ¹J_{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, ¹J_{CP} = 14.0 Hz) und 59.2 (dd, ¹J_{CP} = 10.0 und 7.0 Hz) NC.

(*1,1-Diethylpropyl*)/(*2,4,6-tri-tert-butylphenyl*)imino]phosphoran (**3f**): 0.85 g (5 mmol) Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid werden in 10 ml Diethylether vorgelegt. Bei 0 °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 eingeeengt. Bei —30 °C krisallisiert das Produkt in tiefvioletten Kristallen aus. Ausb. 1.1 g (57%), Schmp. 79—80 °C. — ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆):

$\delta = 520.0$ (s). — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.0$ (d, $J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, PCCC), 25.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10.2$ 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, $J_{\text{CP}} = 52.5$ Hz, PC), 119.6 (s, m-C), 133.7 (d, $J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, o-C), 143.1 (d, $J_{\text{CP}} = 1.5$ Hz, p-C), 150.9 (d, $J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, i-C). — MS (180°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) [$^3\text{Bu}^+$] 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]phosphoran (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 ausgesetzte 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. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 389.5$ (s). — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -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-C-Mes*), 128.9–128.3 (m, $o\text{,}m\text{,}p\text{-C-Ph}$), 133.7 (s, $o\text{-C-Mes*}$), 135.2 (s, $i\text{-C-Ph}$), 140.0 (d, $J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, $p\text{-C-Mes*}$), 143.5 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, $i\text{-C-Mes*}$), 143.9 (d, $J_{\text{CP}} = 65.0$ Hz, PC=C), 153.7 (d, $J_{\text{CP}} = 35.0$ Hz, PC=C). — MS (180°C/40 eV), m/z (%): 392 (10) [M^+], 290 (100) [Mes^*NP^+], 246 (65) [Mes^*H^+], 103 (20) [PhCHCH_2^+], 57 (84) [$^3\text{Bu}^+$] 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 1,2,3λ⁵-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 eingeengt. 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-f-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]-1,2,3λ⁵-azadiphosphiridin (4e bzw. 4'e)

4e: Ausb. 0.65 g (32%) gelbe Kristalle, Schmp. 73–76°C. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -75.5$ (d, $J_{\text{PP}} = 150.0$ Hz, P^V), 58.5 (d, $J_{\text{PP}} = 150.0$ Hz, P^III). — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.9$ (d, $J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\text{P}^\text{III} \text{CCC}$), 20.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 122.8$, $J_{\text{CP}} = 18.9$ 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, PNCC₃), 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, $J_{\text{CP}} = 57.4$, $J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, $\text{P}^\text{III}\text{C}$), 55.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 13.7$ und 9.6 Hz, PNCC₃), 121.5 (d, $J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz) und 121.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz) m-C, 140.3 (d, $J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, p-C), 142.8 (d, $J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, i-C), 143.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz) und 144.5 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, o-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, NC(CH₃)₃), 1.50 (s, 9H, $p\text{-C(CH}_3)_3$), 1.72 (s, 9H) und 1.85 (s, 9H, $o\text{-C(CH}_3)_3$), 1.97 (dd, $J_{\text{HP}} = 13.0$ und 4.5 Hz, 3H, PCH₃), 7.45 (m, 2H, Mes*-H). — MS (180°C/70 eV), m/z (%): 506 (34) [M^+], 351 (72) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{Bu}$], 305 (100) [$\text{Mes}^*\text{NPMe}^+$], 295 (45) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{Bu-C}_4\text{H}_8$], 290 (95) [Mes^*NP^+], 246 (24) [Mes^*H^+], 57 (52) [$^3\text{Bu}^+$], 41 (20) [C_3H_5^+] 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. 95–97°C. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -41.8$ (d, $J_{\text{PP}} = 152.2$ Hz, P^V), –2.4 (d, $J_{\text{PP}} = 152.2$ Hz, P^III). — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.5$ (d, $J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, $\text{P}^\text{III} \text{CCC}$), 16.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 61.6$, $J_{\text{CP}} = 11.4$ 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, PNCC₃), 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, $J_{\text{CP}} = 71.7$, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{P}^\text{V}\text{C}$), 55.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 12.7$ und 7.9 Hz, PCCCC₃), 122.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, m-C), 140.3 (d, $J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, p-C), 142.1 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.1$, $J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, o-C), 142.6 (t, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, i-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, NC(CH₃)₃], 1.51 [s, 9H, $p\text{-C(CH}_3)_3$], 1.80 [s, 18H, $o\text{-C(CH}_3)_3$], 1.90 (dd, $J_{\text{HP}} = 14.0$ und 5.0 Hz, 3H, PCH₃), 7.59 (d, $J_{\text{HP}} = 1.9$ Hz, 2H, Mes*-H). — MS (180°C/70 eV), m/z (%): 506 (34) [M^+], 351 (58) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{Bu}$], 305 (100) [$\text{Mes}^*\text{NPMe}^+$], 295 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$], 290 (98) [Mes^*NP^+], 259 (38) [Mes^*N^+], 234 (18) [$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NP}^+$], 102 (27) [PN^*Bu^+], 57 (77) [$^3\text{Bu}^+$] 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-f-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]-1,2,3λ⁵-azadiphosphiridin (4f bzw. 4'f)

4f: Ausb. 0.75 g (36%) gelbe Kristalle, Schmp. 104–105°C. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -65.0$ (d, $J_{\text{PP}} = 151.0$ Hz, P^V), 48.9 (d, $J_{\text{PP}} = 151.0$ Hz, P^III). — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -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, $J_{\text{CP}} = 133.7$, $J_{\text{CP}} = 15.2$ 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, PNCC₃), 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, $J_{\text{CP}} = 56.9$, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\text{P}^\text{III}\text{C}$), 55.3 (dd, $J_{\text{CP}} = 14.1$ und 9.7 Hz, PNCC₃), 121.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz) und 121.7 (d, $J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz) m-C, 140.2 (d, $J_{\text{CP}} = 6.6$ Hz, p-C), 143.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, i-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-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, NC(CH₃)₃], 1.35–1.50 [m, 9H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ und PCH₂CH₃], 1.51 [s, 9H, $p\text{-C(CH}_3)_3$], 1.75 (s, 9H) und 1.86 (s, 9H, $o\text{-C(CH}_3)_3$), 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) PCH₂CH₃, 7.49 (m, 2H, Mes*-H). — MS (180°C/70 eV), m/z (%): 520 (5) [M^+], 365 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{Bu}$], 319 (76) [$\text{Mes}^*\text{NPET}^+$], 309 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{Bu} - \text{C}_4\text{H}_8$], 290 (100) [Mes^*NP^+], 261 (12) [$\text{M}^+ - \text{Mes}^*\text{N}$], 246 (44) [Mes^*H^+], 57 (73) [$^3\text{Bu}^+$] 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. 115–117°C. — $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -42.6$ (d, $J_{\text{PP}} = 171.0$ Hz, P^V), 2.7 (d, $J_{\text{PP}} = 171.0$ Hz, P^III). — $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -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, $J_{\text{CP}} = 75.0$, $J_{\text{CP}} = 12.0$ 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, PNCC₃), 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, $J_{\text{CP}} = 72.6$, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{P}^\text{III}\text{C}$), 54.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 11.7$ und 7.7 Hz, PNCC₃), 121.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, m-C), 139.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, p-C), 141.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.0$, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, o-C), 142.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 3.9$ und 2.5 Hz, i-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, PCH₂CH₃), 1.43 [s, 9H, NC(CH₃)₃], 1.45 [m, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.50 [s, 9H, $p\text{-C(CH}_3)_3$], 1.82 [s, 18H, $o\text{-C(CH}_3)_3$], 2.60 (m, 2H, PCH₂CH₃), 7.53 (d, $J_{\text{HP}} = 1.7$ Hz, 2H, Mes*-H). — MS (180°C/70 eV), m/z (%): 520 (8) [M^+], 365 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{Bu}$], 351 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{N}(\text{Bu})$], 319 (50) [$\text{EtPNMe}^* +$], 290 (96) [Mes^*NP^+], 278 (52) [$\text{M}^+ - \text{CEt}_3 - 2\text{Bu} - \text{Et}$], 264 (27) [$\text{M}^+ - \text{CEt}_3 - \text{N}^*\text{Bu} - \text{Bu} - \text{Et}$], 261 (23) [$\text{M}^+ - \text{Mes}^*\text{N}$], 246 (95) [Mes^*H^+], 106 (11) [$\text{M}^+ - \text{Mes}^* - \text{C}_7\text{H}_{14} - \text{N}^*\text{Bu}$], 57 (100) [$^3\text{Bu}^+$] 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)

D. Barion, C. Gärtner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke

[Mes*H⁺], 206 (17) [M⁺ − Mes*NH − N'Bu − '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 − C₄H₉], 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]	CuK _α , λ = 1.5418	CuK _α , λ = 1.5418	CuK _α , λ = 1.5418	MoK _α , 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]phosphoran (**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 eingeengt. 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-CC₃Amin), 32.0 (s, p-CC₃imin), 33.6 (s, o-CC₃imin), 33.5 (t, J_{CP} = 3.0 Hz) und 36.1 (t, J_{CP} = 5.0 Hz) o-CC₃Amin, 122.4 (s, m-C-Mes*_{amin}), 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*_{imin}), 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).*

*[(Chlorethylphosphanyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)amino]-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)imino]phosphoran (**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-CC₃Amin), 32.0 (s, p-CC₃imin), 33.2 (s, o-CC₃imin), 34.0 (d, J_{CP} = 5.1 Hz) und 36.0 (t, J_{CP} = 6.4 Hz), (o-CC₃Amin), 34.8 (s, p-CC₃imin), 35.1 (s, p-CC₃Amin), 36.7 (s, o-CC₃imin), 38.5 (s) und 38.9 (s, o-CC₃Amin), 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*_{imin}. – 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*NPET⁺], 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 [$\eta = 0.77(6)$] 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. Lysyk, 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. Grondyke, 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 Iminophosphananen nicht beobachtet^[2a,b].
- [8] E. Niecke, „*Iminophosphanes*“ in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scheerer), 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-Lüke, 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 (Phosphanylaminio)iminophosphoran (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.