

# Der Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl-Rest als kinetisch stabilisierende Gruppe für 1-Aza-3-phosphaallene<sup>[2]</sup>

Thomas Wegmann, Michael Hafner und Manfred Regitz\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern

Eingegangen am 18. Juni 1993

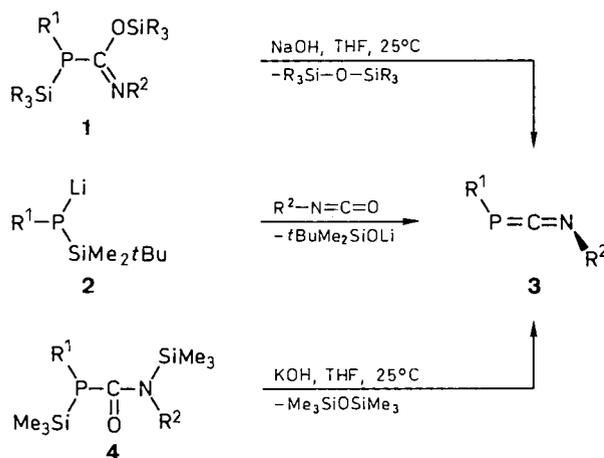
**Key Words:** Phosphanes, cyclopropenyl- / Phosphaalkenes, cyclopropenyl / Shifts, [1,3]-silyl and [1,3]-H / 1-Aza-3-phosphaallenes / Cyclopropenyl substituents

## Organophosphorus Compounds, 73<sup>[1]</sup>. – The Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl Substituent as Kinetically Stabilizing Group for 1-Aza-3-phosphaallenes<sup>[2]</sup>

The cyclopropenylphosphane **5** reacts with the isocyanates **6a–g** to form the phosphaalkenes **7a–g**. An analogous transformation occurs with the same phosphane and the bifunctional isocyanates **8a, b** ( $\rightarrow$  **9a, b**). In contrast, the reaction **5** + **6h** ends at the stage of the tautomers **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h**. Meth-

analysis of **7b** and of **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** leads to the carbamoyl-cyclopropenylphosphanes **14a** and **b**, respectively. Sodium hydroxide-catalyzed elimination of hexamethyldisiloxane from **7b, g** and the tautomer mixture **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** yields the target 1-aza-3-phosphaallenes **16a–c**.

1-Aza-3-phosphaallene **3** lassen sich nur dann isolieren, wenn an beiden Heteroatomen des Kumulensystems raumfüllende Substituenten stehen oder wenn zumindest die P=C-Doppelbindung sterisch extrem abgeschirmt ist, wie etwa durch einen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest<sup>[3]</sup>. Trifft dies nicht zu, so dimerisieren die Titelsubstanzen über die Phosphaalken-Einheit zu 2,4-Bis(imino)-1,3-diphosphetanen. Dieses Verhalten ist verständlich, da die  $\pi$ -Bindungsenergie der P=C-Doppelbindung mit 42–45 kcal mol<sup>-1</sup> wesentlich kleiner ist als die der C=C-Doppelbindung (62–65 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[4]</sup>.



So entstehen bei der Kondensation von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Arylisonitrildichloriden unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung nur die 1,3-Diphosphetan-Dimeren<sup>[5]</sup>. Dagegen läßt sich Di-*tert*-butyl-1-aza-3-phosphaallene (**3**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *t*Bu) glatt durch Natriumhydroxid-

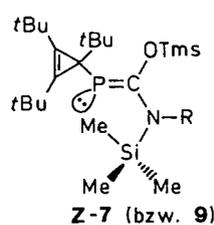
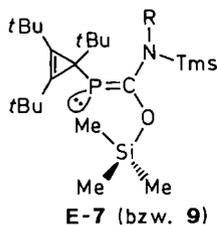
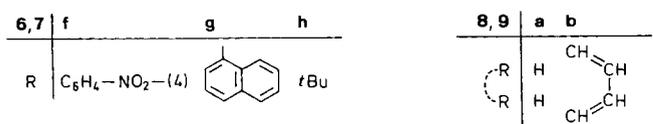
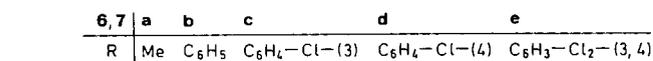
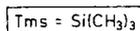
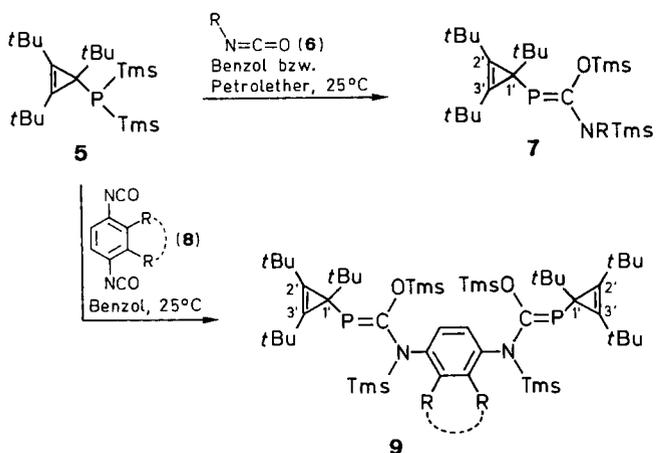
katalysierte Hexamethyldisiloxan-Eliminierung aus **1** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *t*Bu) synthetisieren<sup>[6]</sup>. Die Umsetzung von lithiiertem Aryl-silylphosphan **2** [R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(*t*Bu<sub>3</sub>-2,4,6)] mit *tert*-Butylisocyanat unter Silanolat-Abspaltung<sup>[7]</sup> sowie die basenkatalysierte Disiloxan-Abspaltung am P-analogen Harnstoffderivat **4** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *t*Bu)<sup>[8]</sup> führen zu entsprechend substituierten 1-Aza-3-phosphaallenen **3**. Schließlich gelang es auch, das Heterokumulensystem durch Aza-Wittig-Reaktion aus den Komponenten Iminophosphoran und Phosphaketen aufzubauen<sup>[9]</sup>.

In der vorliegenden Arbeit gehen wir der Frage nach, ob der Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl-Rest den Anforderungen der 1-Aza-3-phosphaallene auf Stabilisierung durch raumfüllende Substituenten gerecht wird; für 1-Phosphaallene ist dies gegeben<sup>[1]</sup>. Für den Aufbau des Heterokumulensystems haben wir den Synthesetyp **2**  $\rightarrow$  **3** gewählt, da uns mit dem Cyclopropenylphosphan **5** der entscheidende Baustein zur Verfügung steht<sup>[10]</sup>.

### Cyclopropenylphosphaalkene **7, 9**

Bringt man das Cyclopropenylphosphan **5**<sup>[10]</sup> mit den Isocyanaten **6a–g** bei Raumtemperatur zur Reaktion, so erhält man die Cyclopropenylphosphaalkene **7a–g** (57–85%); sie stellen bis auf **7f** (gelb) farblose Kristalle dar. Mit den Bis(isocyanaten) **8a, b** spielt sich die gleiche Reaktion mit **5** zweifach zu **9a, b** (70 bzw. 50%) ab. Eine Ausnahme stellt die Umsetzung **5** + **6h** insofern dar, als die Reaktion auf der Vorstufe **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** (70%) stehenbleibt (Diskussion s. später).

Für die Phosphaalkene **7a–g** und **9a, b** liegen korrekte Elementaranalysen vor; die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weisen Resonanzen für alle Wasserstoffe auf, die auch in den Edukten



vorhanden waren (s. experimenteller Teil). Hervorzuheben ist, daß das ursprünglich in **5** für die beiden NMR-spektroskopisch identischen Trimethylsilylgruppen vorhandene Signal bei  $\delta = 0.60$  ( $^3J_{\text{H,P}} = 4.4$  Hz)<sup>[10]</sup> durch zwei Signale im Bereich von  $\delta = 0.10 - 0.61$  ersetzt wurde; von diesen ist nur noch eines im Fall von **7b**, **d**, **f** und **g** durch eine Fernkopplung (vermutlich  $^5J_{\text{H,P}}$ ) von 1.3–2.0 Hz aufgespalten, was als untrügliches Indiz für die Verschiebung der Silylgruppen zu werten ist.

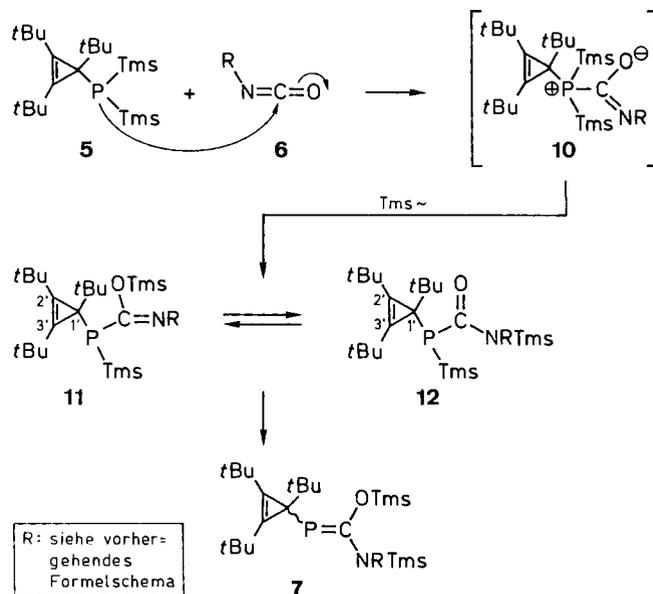
Daß die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen von **7a–g** und **9a, b** bei vergleichsweise hohem Feld ( $\delta = 132.1 - 142.8$ ) erscheinen<sup>[11]</sup> ist verständlich: Die beiden Donorsubstituenten am Phosphoralken-Kohlenstoff sind hierfür verantwortlich<sup>[12]</sup>. Strukturbeweisend für die P=C-Doppelbindung von **7a–g** ist ferner das Auftreten von Tieffeldsignalen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei  $\delta = 184.9 - 194.5$ , die durch  $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen von 63.1–64.5 Hz zu Dubletts aufgespalten sind (von **9a, b** wurden entsprechende Spektren nicht aufgenommen). Der  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff des Cyclopropenylrestes von **7a–g** tritt bei  $\delta = 41.3 - 43.6$  in Form von Dubletts in Resonanz ( $^1J_{\text{C,P}} = 49.5 - 53.2$  Hz): Die P–C-Bindung von **5** bleibt also bei den Isocyanatreaktionen intakt. Die Rotation um diese Bindung ist offenbar nicht behindert, da beide Cyclopropen- $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffe magnetisch identisch sind (**7a–f**:  $\delta = 127.4 - 133.5$ , bei **7g** kann diese Resonanz nicht von den

Aromatenkohlenstoffen separiert werden). Hiermit harmonisiert auch die Beobachtung, daß nur ein 18-Protonensignal für die *tert*-Butylgruppen an C-2' und C-3' in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **7a–g** auftritt (s. experimenteller Teil).

Die Phosphoralkene **7a–g** und **9a, b** können prinzipiell als *E/Z*-Isomere auftreten. Ihre  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren machen deutlich, daß nur ein Isomer vorliegt, d.h. *E*-**7** (bzw. -**9**) oder *Z*-**7** (bzw. -**9**). An Phosphoralkenen wie **7**, in denen der Stickstoffrest durch einen Kohlenstoffsubstituenten ausgetauscht ist, läßt sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch zwischen den geometrischen Isomeren differenzieren: Nur die *E*-Formen zeigen  $^5J_{\text{H,P}}$ -Kopplungen<sup>[13]</sup>, wie sie hier für **7b, d, f** und **g** mit 1.3–2.0 Hz aufgefunden wurden. Dieses Argument wird aber dadurch entwertet, daß man für *Z*-**7** das gleiche Phänomen postulieren muß. Nimmt man an, daß *O*-Trimethylsilyl bei etwas tieferem Feld als *N*-Trimethylsilyl aufgrund der verschiedenen Elektronegativitäten der Heteroatome in Resonanz tritt, so muß man hier die *E*-Konfiguration favorisieren. Für das Synthesziel dieser Arbeit ist die endgültige Konfigurationszuordnung von **7** ohne Relevanz.

### Reaktionsverlauf und Isolierung von **11h** $\rightleftharpoons$ **12h**

Formal stellen die Reaktionen **5** + **6**  $\rightarrow$  **7** bzw. **5** + **8**  $\rightarrow$  **9** Einschreibungen der Isocyanate in die P–Si-Bindungen des Cyclopropenylphosphans dar. Dieses Verhalten von Heterokumulenen gegenüber Silylphosphanen ist bekannt<sup>[1,14,15,16]</sup>.



R: siehe vorhergehendes Formelschema

Geht man davon aus, daß der Primärschritt der Reaktion aus einem Angriff von **5** am elektrophilen Zentrum von **6** besteht, so gehen die Silylshifts von **10** aus: Eine erste [1,3]-Trimethylsilylverschiebung kann sowohl zu **11** als auch zu **12** führen. Ausschließlich im Fall der Umsetzung **5h** + **6h** bei 75°C im Druck-Schlenkrohr läßt sich denn auch ein Produkt isolieren, das nach NMR-Untersuchungen in Lösung aus einem Gemisch aus **11h** und **12h** (im Verhältnis

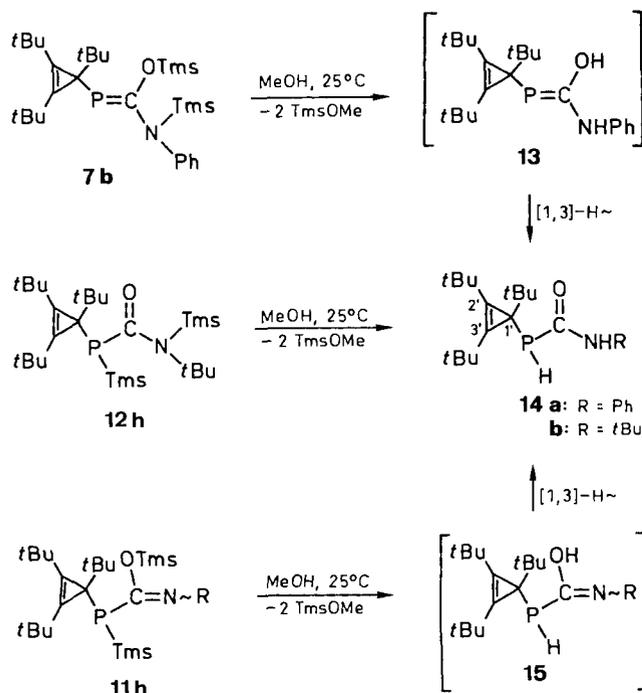
52:48,  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch) besteht<sup>[17]</sup>. Aus gutem Grund darf man annehmen, daß beide Isomere als Intermediate bei der Bildung von **7** aus den gleichen Edukten auftreten. Später wird dargelegt, daß sowohl **7b**, **g** als auch das „Gemisch“ **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** der Hexamethyldisiloxan-Eliminierung zu **16a–c** unterworfen werden können.

Daß im System **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** kein niederkoordinierter Phosphor vorhanden ist, geht schon aus der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Absorption bei  $\delta = -23.8$  und  $-43.0$  hervor. Strukturkonformate treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vier verschiedene Resonanzen auf ( $\delta = 0.46, 0.47, 0.52, 0.57$ ), von denen nur die beiden letzteren mit  $^4J_{\text{H,P}}$ -Kopplungen von 4.2 Hz aufgespalten sind; dies zeigt an, daß in beiden Isomeren nur noch eine Trimethylsilylgruppe an Phosphor gebunden ist. Acht magnetisch unterschiedliche *tert*-Butylgruppen ( $\delta = 1.23–1.58$ ) deuten darauf hin, daß – durchaus naheliegend – in beiden Isomeren die Rotation um die C1'–P-Bindung sterisch gehindert ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten kaum Unterschiede auf, was Zuordnungen unmöglich macht. Nur Carbonyl- und Iminkohlenstoff ( $\delta = 155.9$  bzw.  $160.2$ ) differieren merklich.

Ein Abbau sterischer Hinderung an C-1' von **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** durch einen weiteren [1,3]-Silylshift zu **7h** unterbleibt, vermutlich deshalb, weil dies zu einer Häufung raumbeanspruchender Substituenten am Phosphaalkenkohlenstoff führen würde.

#### Methanolyse von **7b** und **11h** $\rightleftharpoons$ **12h**

Behandelt man **7b** sowie **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** in *n*-Pentan mit einem großen Überschuß an Methanol, so werden jeweils die beiden Trimethylsilylgruppen solvolytisch abgespalten. Man erhält die Carbamoyl-cyclopropenylphosphane **14a** (74%) bzw. **14b** (71%) als farblose Feststoffe. Sowohl **7b** als auch die beiden Isomeren des Systems **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** müssen



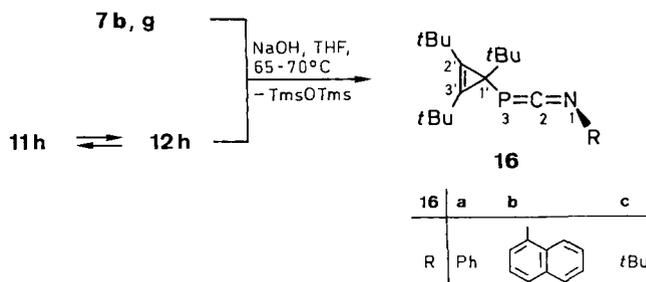
demnach eine Atomsequenz mit der Einheit Cyclopropen-Phosphor-Kohlenstoff-Stickstoff besessen haben.

Sicherlich sind das Hydroxyphosphaalken **13** sowie das Imidol **15** Zwischenstufen bei der Methanolyse von **7b** bzw. **11h**, doch gehen beide durch schnelle [1,3]-H-Verschiebung in die Acylphosphane **14a** bzw. **b** über. Daß im System Acylphosphan/Hydroxyphosphaalken das Ketotautomer deutlich dominiert (was für das Tautomerpaar Carbonamid/Imidol hinlänglich bekannt ist), ist mehrfach belegt<sup>[18]</sup>.

Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen von **14a** und **b** bei  $\delta = -31.9$  bzw.  $-32.5$  sind durch  $^1J_{\text{H,P}}$ -Kopplungen (209 bzw. 210 Hz) aufgespalten; die PH- und NH-Funktionen geben sich eindeutig in den  $^1\text{H}$ -NMR- ( $\delta = 4.33$  bzw.  $4.28$  sowie  $7.15$  bzw.  $5.50$ ) und IR-Spektren zu erkennen ( $\tilde{\nu} = 2300$  bzw.  $2305$  sowie  $3260$  bzw.  $3330\text{ cm}^{-1}$ ). Charakteristisch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **14a** und **b** sind die zu Dubletts aufgespaltenen Signale der Carbonylkohlenstoffe ( $\delta = 177.5$  bzw.  $178.0$ ,  $^1J_{\text{C,P}} = 22.2$  bzw.  $22.7\text{ Hz}$ ).

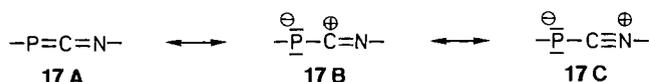
#### 1-Aza-3-phosphaallene **16a–c**

Behandelt man die Phosphaalkene **7b**, **g** sowie das Tautomerengemisch **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** in Tetrahydrofuran bei  $65–70^\circ\text{C}$  (Druck-Schlenkrohr) mit festem Natriumhydroxid, so kommt es zur Hexamethyldisiloxan-Eliminierung und zur Bildung der Titelsubstanzen in kristalliner (**16a**, 90%) bzw. öligiger Form (**16b**, **c**, 60 bzw. 80%). In allen anderen Fällen (**7a**, **c–f** und **9a**, **b**) gelang die Isolierung entsprechender Heterokumulene unter den o.g. Bedingungen nicht.



Schon das Auftreten von intensiven IR-Banden im Heterokumulenebereich ( $\tilde{\nu} = 1830–1870\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt die Bildung der 1-Aza-3-phosphaallene **16a–c** an. Die kinetische Stabilisierung durch den Tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl-Rest verhindert also erfolgreich die Cyclodimerisierung<sup>[5]</sup>; sie unterbleibt auch beim Erhitzen sowie bei der Bestrahlung.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **16a–c** tritt nur ein 18-Protonensignal für die beiden *tert*-Butylgruppen in den Positionen 2' und 3' auf, was für eine uneingeschränkte Rotation um die C1'–P-Bindung spricht. Für **16c** läßt sich dies auch aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ableiten ( $\delta = 129.6$ ,  $^2J_{\text{C,P}} = 5.1\text{ Hz}$  für C-2' und C-3'); bei **16a** und **b** sind diese Resonanzen durch die Absorptionen der Aromatenkohlenstoffe überlagert. Die Atomfolge C1'–P–C2 von **16a–c** läßt sich eindeutig an den  $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungen der betroffenen Kohlenstoffe erkennen (C-1':  $\delta = 42.0–45.2$ ,  $^1J_{\text{C,P}} = 51.0–54.3\text{ Hz}$ ; C-2:  $\delta = 198.4–206.8$ ,  $^1J_{\text{C,P}} = 61.6–78.1\text{ Hz}$ ).



Während man für eine Phosphaalken-Einheit ohne Donorsubstituenten am Kohlenstoff in jedem Fall  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen mit  $\delta \geq +100$  erwartet<sup>[19]</sup>, absorbieren **16a–c** bei  $\delta = -101.4$  bis  $-115.0$ . Der außergewöhnliche Hochfeldshift ist nur verständlich, wenn Grenzformeln wie **17B** und **C** wesentlich zur Beschreibung der Elektronenverteilung in den 1-Aza-3-phosphaallen beitragen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für großzügige finanzielle Förderung. M. H. ist der *Landesregierung von Rheinland-Pfalz* für ein Promotionsstipendium zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. – IR: Perkin-Elmer 397. –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360 (60 MHz), Varian EM 390 (90 MHz), Bruker WP 200 (200 MHz) und Bruker AM 400 (400 MHz) (Tetramethylsilan als interner Standard). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker WP 200 (50.3 MHz), Bruker AM 400 (100.6 MHz) (Tetramethylsilan als interner Standard). –  $^{31}\text{P-NMR}$ : Bruker WP 200 (80.8 MHz) und Bruker AM 400 (161.6 MHz) (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). – Alle Umsetzungen wurden unter Argon der Reinheit  $\geq 99.99\%$  ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. – Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert und aufbewahrt. – Kugelrohrdestillationen wurden in der Apparatur Büchi GKR 50 ausgeführt; die angegebenen Temperaturen sind Ofentemperaturen.

*Ausgangsverbindungen*: Das Cyclopropenylphosphan **5** ist aus Tri-*tert*-butylcyclopropenylphosphonium-bromid<sup>[20]</sup> und lithiiertem Bis(trimethylsilyl)phosphan<sup>[21]</sup> gut zugänglich<sup>[19]</sup>. Die Isocyanate **6a–h** und **8a, b** sind käuflich.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-Amino-1-cyclopropenyl-2-(silyloxy)phosphaalkene 7a–g und 9a, b*: Zu der Lösung von 750 mg (2.0 mmol) Cyclopropenylphosphan **5** in 5 ml *n*-Pentan fügt man 2.0 mmol Isocyanat **6** in 5 ml *n*-Pentan und rührt 8 h bei 25°C. Eindampfen bei 30°C/10<sup>-2</sup> mbar liefert einen öligen Rückstand, der bei -78°C aus *n*-Pentan (Anreiben) kristallisiert und gegebenenfalls aus dem gleichen Solvens weiter gereinigt wird.

*{[Methyl(trimethylsilyl)amino](trimethylsilyloxy)methylen}(tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (7a)*: Ausb. 670 mg (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 62°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2860$  cm<sup>-1</sup>, 2850, 1485, 1350, 1220, 890, 830, 750. –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.43$ , 0.48 [jeweils s, jeweils 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.33 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.47 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.61 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.0$ , 1.8 [jeweils s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.0, 31.1 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 37.8 [d,  $^2J_{\text{C,P}} = 8.5$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.2 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 11.9$  Hz, NCH<sub>3</sub>), 42.4 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 52.6$  Hz, C-1'), 127.5 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 5.1$ , C-2'/C-3'), 194.5 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 64.3$  Hz, C=P). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 137.0$ . – C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>NOPSi<sub>2</sub> (441.8): ber. C 62.53, H 10.95, N 3.17; gef. C 62.5, H 10.9, N 3.1.

*{[Phenyl(trimethylsilyl)amino](trimethylsilyloxy)methylen}(tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (7b)*: Ausb. 860 mg (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 83°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940$  cm<sup>-1</sup>, 2885, 2840, 1590, 1470, 1355, 1245, 1150. –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):

$\delta = 0.17$  [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.60 [d,  $^5J_{\text{H,P}} = 1.9$  Hz, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.33 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.43 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.8–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.7$  [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.9 [d,  $^4J_{\text{C,P}} = 6.5$  Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.1, 31.2 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.0 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.1 [d,  $^2J_{\text{C,P}} = 8.9$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 52.5$  Hz, C-1'), 122.1, 127.9, 128.8 (jeweils s, Aromaten-C), 127.6 (s, C-2'/C-3'), 147.8 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 8.4$  Hz, Aromaten-C-1), 187.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 63.4$  Hz, C=P). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 132.1$ . – C<sub>28</sub>H<sub>50</sub>NOPSi<sub>2</sub> (503.9): ber. C 66.75, H 10.00, N 2.78; gef. C 67.1, H 9.6, N 2.8.

*{[(3-Chlorphenyl)(trimethylsilyl)amino](trimethylsilyloxy)methylen}(tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (7c)*: Ausb. 670 mg (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 64°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920$  cm<sup>-1</sup>, 1580, 1475, 1350, 1250, 1225, 1125, 1080, 950, 890, 825, 760. –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.10$ , 0.45 [jeweils s, jeweils 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.25 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.40 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.8–7.6 (m, 4H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.0$ , 1.0 [jeweils s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.3, 29.6 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.3 [d,  $^2J_{\text{C,P}} = 10.0$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 41.3 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 52.0$  Hz, C-1'), 117.0, 119.4, 119.7, 126.8 (jeweils s, Aromaten-C), 133.5 (s, C-2'/C-3'), 148.4 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.1$  Hz, Aromaten-C-1), 184.9 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 64.5$  Hz, C=P). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 137.0$ . – C<sub>28</sub>H<sub>49</sub>ClNOPSi<sub>2</sub> (538.3): ber. C 62.48, H 9.17, N 2.60; gef. C 62.5, H 9.2, N 2.5.

*{[(4-Chlorphenyl)(trimethylsilyl)amino](trimethylsilyloxy)methylen}(tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (7d)*: Ausb. 740 mg (80%) farblose Kristalle vom Schmp. 65°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940$  cm<sup>-1</sup>, 2885, 2850, 1690, 1585, 1640, 1350, 1250. –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.22$  [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.60 [d,  $^5J_{\text{H,P}} = 1.8$  Hz, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.33 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.43 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.30, 7.46 (jeweils d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$  Hz, 4H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.7$  [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.6 [d,  $^4J_{\text{C,P}} = 6.3$  Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.0, 31.2 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.0 [d,  $^2J_{\text{C,P}} = 9.3$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.8 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 52.5$  Hz, C-1'), 122.7, 127.1, 128.9 (jeweils s, Aromaten-C), 127.5 (s, C-2'/C-3'), 146.8 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 8.5$  Hz, Aromaten-C-1), 187.2 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 63.5$  Hz, C=P). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 134.8$ . – C<sub>28</sub>H<sub>49</sub>ClNOPSi<sub>2</sub> (538.3): ber. C 62.48, H 9.17, N 2.60; gef. C 62.2, H 9.0, N 2.7.

*{[(3,4-Dichlorphenyl)(trimethylsilyl)amino](trimethylsilyloxy)methylen}(tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (7e)*: Ausb. 800 mg (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 161°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2820$  cm<sup>-1</sup>, 1560, 1530, 1410, 1310, 1240, 1200, 1180, 1060, 990, 790, 760. –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.30$ , 0.60 [jeweils s, jeweils 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.40 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.55 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.1–7.9 (m, 3H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.0$ , 0.9 [jeweils s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.3, 29.6 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.3 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 36.3 [d,  $^2J_{\text{C,P}} = 10.0$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 52.0$  Hz, C-1'), 117.8–128.6 (m, Aromaten-C), 131.5 (s, C-2'/C-3'), 146.5 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 8.0$  Hz, Aromaten-C-1), 185.1 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 64.5$  Hz, C=P). –  $^{31}\text{P-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 136.3$ . – C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>NOPSi<sub>2</sub> (572.7): ber. C 58.73, H 8.45, N 2.45; gef. C 58.6, H 8.4, N 2.4.

*{[(4-Nitrophenyl)(trimethylsilyl)amino](trimethylsilyloxy)methylen}(tri-*tert*-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (7f)*: Ausb. 740 mg (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 96°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940$  cm<sup>-1</sup>, 2885, 1580, 1485, 1330, 1270, 1240, 1105. –  $^1\text{H-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.17$  [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.53 [d,  $^5J_{\text{H,P}} = 1.3$  Hz, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.28 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.38 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.12, 8.06 (jeweils d,  $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$  Hz, 4H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.6$  [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.1 [d,  $^4J_{\text{C,P}} = 4.8$  Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.9, 31.1 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.8 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.1 [d,  $^2J_{\text{C,P}} = 9.0$  Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.9 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 53.2$  Hz, C-1'), 117.3, 125.0 (jeweils s, Aromaten-C-2'/C-3), 127.4 (s, C-2'/C-3'), 140.9 (s, Aromaten-C-4), 155.5 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 9.2$  Hz, Aromaten-C-1), 185.4 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 63.1$  Hz, C=P). –  $^{31}\text{P-NMR}$

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 142.8$ . — C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>NOPSi<sub>2</sub> (548.8): ber. C 61.28, H 9.00, N 5.10; gef. C 61.1, H 8.9, N 5.2.

{[1-Naphthyl(trimethylsilyl)amino](trimethylsilyloxy)methylen}(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (**7g**): Ausb. 720 mg (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 92°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2950$  cm<sup>-1</sup>, 2880, 2860, 1595, 1480, 1340, 1260, 1140, 960, 840. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.19$  [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.61 [d, <sup>5</sup>J<sub>H,P</sub> = 2.0 Hz, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.34 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.42 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.9–7.9 (m, 7H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.4$  [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.6 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.0 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.3, 32.9 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.2 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 41.5 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 10.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 43.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 49.5 Hz, C-1'), 122.3–130.5 (m, Aromaten-C, C-2'/C-3'), 147.8 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 8.0 Hz, Aromaten-C-1), 187.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 62.4 Hz, C=P). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 134.2$ . — C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>NOPSi<sub>2</sub> (553.9): ber. C 69.39, H 9.46, N 2.53; gef. C 69.3, H 9.4, N 2.5.

Isomerengemisch aus [(tert-Butylimino)(trimethylsilyloxy)methyl](tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)(trimethylsilyl)phosphan (**11h**) und [tert-Butyl(trimethylsilyl)carbamoyl](tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)(trimethylsilyl)phosphan (**12h**): Zu der Lösung von 920 mg (2.4 mmol) **5** in 5 ml *n*-Pentan gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 240 mg (2.4 mmol) tert-Butylisocyanat (**6h**) und hält das Reaktionsgemisch in einem Druck-Schlenkrohr 12 h bei 75°C. Nach Eindampfen bei 30°C/10<sup>-2</sup> mbar wird der Rückstand aus *n*-Pentan bei -78°C (ggf. Anreiben) zur Kristallisation gebracht. Ausb. 820 mg (70%) farbloses Gemisch aus **11h/12h** vom Schmp. 70°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940$  cm<sup>-1</sup>, 1590, 1470, 1450, 1350, 1240, 1100. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.46$  [d, <sup>5</sup>J<sub>H,P</sub> = 1.1 Hz, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.47 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.52 [d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.2 Hz, 9H, PSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.57 [d, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.2 Hz, 9H, PSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.23, 1.25, 1.38, 1.39, 1.40, 1.43, 1.50, 1.58 [jeweils s, jeweils 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.8$  [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.5 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.0 Hz, PSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.9 [d, <sup>4</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.2 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.3 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.1 Hz, PSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.5–32.2 [m, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.5 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 17.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.8 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 23.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 43.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 49.1 Hz, C-1'), 44.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 42.0 Hz, C-1'), 54.4 [d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.0 Hz, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 55.7 [NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 128.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 6.8 Hz, C-2'/C-3'), 129.5 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.5 Hz, C-2'/C-3'), 155.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 18.2 Hz, P=C=), 160.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 66.4 Hz, P=C=). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -23.8$ , -43.0 (Verhältnis 52:48). — C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>NOPSi<sub>2</sub> (483.9): ber. C 64.54, H 11.25, N 2.90; gef. C 64.4, H 11.5, N 3.0.

1,1'-(1,4-Phenylen)bis[3-(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2-bis(trimethylsilyl)-3-phosphaisoharnstoff] (**9a**): Aus 250 mg (0.65 mmol) **5** und 50 mg (0.32 mmol) **8a** in 10 ml Benzol erhält man analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift für **7a–g** 210 mg (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 185°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920$  cm<sup>-1</sup>, 2900, 2860, 2820, 1475, 1455, 1440, 1370, 1340, 1260, 1180, 1130, 1090, 740, 710, 680, 660, 620, 600. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.30$ , 0.50 [jeweils s, jeweils 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.30 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.50 [s, 36H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.7–7.5 (m, 4H, Aromaten-H). — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 132.5$ . — C<sub>50</sub>H<sub>94</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (929.6): ber. C 64.60, H 10.19, N 3.01; gef. C 64.5, H 10.2, N 2.9.

1,1'-(1,4-Naphthylen)bis[3-(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1,2-bis(trimethylsilyl)-3-phosphaisoharnstoff] (**9b**): Aus 150 mg (0.40 mmol) **5** und 40 mg (0.20 mmol) **8b** in 10 ml Benzol erhält man analog zur allgemeinen Vorschrift für **7a–g** 90 mg (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 132°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2940$  cm<sup>-1</sup>, 2850, 1550, 1450, 1380, 1350, 1200, 1150, 1120, 850, 780, 690, 640. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.41$ , 0.52 [jeweils s, jeweils 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.20 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.40 [s, 36H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.5 (breit, 4H, Aromaten-H). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 132.4$ . — C<sub>54</sub>H<sub>96</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (979.6): ber. C 66.15, H 9.87, N 2.85; gef. C 66.0, H 9.7, N 2.7.

(Phenylcarbamoyl)(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (**14a**): Zu der Lösung von 280 mg (0.55 mmol) **7b** in 5 ml *n*-Pentan gibt man 0.41 ml (20facher Überschuß) Methanol, beläßt 2 h bei 25°C und dampft bei 30°C/10<sup>-2</sup> mbar ein. Behandeln des Rückstandes mit wenig *n*-Pentan liefert 145 mg (74%) farblosen Feststoff vom Schmp. 93°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3260$  cm<sup>-1</sup> (NH), 2960, 2940, 2920, 2300 (PH), 1600, 1580, 1485, 1420, 1350, 1290, 1230, 740. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.32$  [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.47 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.33 (d, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 210 Hz, 1H, PH), 6.9–7.7 (m, 5H, Aromaten-H), 7.15 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 30.4$ , 30.6 (jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.2 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 21.4 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 40.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 18.4 Hz, C-1'), 120.0, 124.0, 129.0 (jeweils s, Aromaten-C-2/C-3/C-4), 129.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.6 Hz, C-2'/C-3'), 139.0 (s, Aromaten-C-1), 177.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 22.2 Hz, CO). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -32.5$  (d, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 210 Hz). — C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>NOP (359.5): ber. C 73.51, H 9.53, N 3.90; gef. C 73.4, H 9.4, N 3.8.

(tert-Butylcarbamoyl)(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)phosphan (**14b**): Zu der Lösung von 300 mg (0.62 mmol) **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** in 5 ml *n*-Pentan gibt man 0.46 ml (20facher Überschuß) Methanol, beläßt 2 h bei 25°C und dampft bei 30°C/10<sup>-2</sup> mbar ein. Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei 150°C/10<sup>-3</sup> mbar liefert 150 mg (71%) farblosen Feststoff vom Schmp. 65°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3330$  cm<sup>-1</sup> (NH), 2960, 2305 (PH), 1640, 1580, 1450, 1390, 1365, 1210, 1045, 850. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.30$ , 1.36 [jeweils s, jeweils 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.44 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.28 (d, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 209 Hz, 1H, PH), 5.50 (s, 1H, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 28.9$ , 30.5 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.7 [<sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 2.5 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.2 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 19.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.1 Hz, C-1'), 52.2 [s, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 128.0 (s, C-2'/C-3'), 178.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 22.7 Hz, CO). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -31.9$  (d, <sup>1</sup>J<sub>H,P</sub> = 209 Hz). — C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>NOP (339.5): ber. C 70.76, H 11.28, N 4.13; gef. C 70.8, H 11.3, N 4.0.

1-Phenyl-3-(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1-aza-3-phosphaallen (**16a**): In einem Druck-Schlenkrohr schmilzt man zwei Natriumhydroxid-Plättchen bei 10<sup>-3</sup> mbar (Oberflächenvergrößerung), gibt dazu die Lösung von 480 mg (0.95 mmol) **7b** in 5 ml Tetrahydrofuran und rührt 24 h bei 65°C (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle). Eindampfen bei 30°C/10<sup>-2</sup> mbar und Kristallisation des Rückstandes aus ca. 5 ml *n*-Pentan bei -78°C liefert 300 mg (90%) intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 172°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2965$  cm<sup>-1</sup>, 2905, 2870, 1830 (P=C=N), 1555, 1480, 1360, 760, 690. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.27$  [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.32 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.0–7.6 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 30.3$  [d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 4.2 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.7 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.0 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.3 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 20.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 43.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 51.0 Hz, C-1'), 124.2–129.7 (m, Aromaten-C, C-2'/C-3'), 140.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 12.6 Hz, Aromaten-C-1), 206.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 61.6 Hz, P=C). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -104.5$ . — C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>NP (341.5): ber. C 77.38, H 9.45, N 4.10; gef. C 77.2, H 9.4, N 4.0.

1-(1-Naphthyl)-3-(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1-aza-1-phosphaallen (**16b**): Aus 400 mg (0.70 mmol) **7g** in 5 ml Tetrahydrofuran erhält man nach 7 d bei 70°C, wie für **16a** (vorstehend) beschrieben, nach Kugelrohrdestillation bei 140°C/10<sup>-2</sup> mbar 200 mg (60%) gelbes Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2980$  cm<sup>-1</sup>, 2900, 1840 (P=C=N), 1560, 1480, 1370, 750, 640. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.31$  [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.36 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.9–7.9 (m, 7H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 29.8$ , 30.4 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.7 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 37.5 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 22.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 45.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 51.5 Hz, C-1'), 123.0–132.5 (m, Aromaten-C, C-2'/C-3'), 141.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 14.3 Hz, Aromaten-C-1), 205.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 63.5 Hz, P=C). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = -101.4$ . — C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>NP (391.5): ber. C 79.76, H 8.75, N 3.58; gef. C 79.8, H 8.7, N 3.4.

1-tert-Butyl-3-(tri-tert-butyl-2-cyclopropen-1-yl)-1-aza-3-phosphaallen (**16c**): Aus 370 mg (0.76 mmol) **11h**  $\rightleftharpoons$  **12h** in 5 ml Tetra-

hydrofuran erhält man nach 24 h bei 65 °C, wie für **16a** (vorstehend) beschrieben, nach Kugelrohrdestillation bei 110 °C/10<sup>-3</sup> mbar 195 mg (80%) gelbes Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2965 cm<sup>-1</sup>, 2905, 2870, 1870 (P=C=N), 1645, 1480, 1460, 1390, 1365. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.29, 1.32 [jeweils s, jeweils 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.38 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 30.0 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.5 [d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 3.0 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.9 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.0 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 39.0 [d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 15.6 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 54.3 Hz, C-1'), 60.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 11.8 Hz, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 129.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5.1 Hz, C-2'/C-3'), 198.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 78.1 Hz, P=C). — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -115.0. — C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>NP (321.5): ber. C 74.72, H 11.29, N 4.36; gef. C 74.5, H 11.3, N 4.3.

[<sup>11</sup>] 72. Mitteilung: M. Hafner, T. Wegmann, M. Regitz, *Synthesis* **1993**, im Druck.

[<sup>12</sup>] Herrn Professor Otto J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

[<sup>13</sup>] Zusammenfassung: R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Hrsg.), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 186 ff.

[<sup>14</sup>] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5217–5227; P. v. R. Schleyer, D. Kost, *ibid.* **1988**, *110*, 2105–2109.

[<sup>15</sup>] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2497–2500.

[<sup>16</sup>] O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4933–4936; O. I. Kolodiazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 2361–2362; *J. Gen. Chem. USSR* **1982**, *52*, 2101–2102.

[<sup>17</sup>] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibagama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1809–1812.

[<sup>18</sup>] O. I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *18*, 39–42.

[<sup>19</sup>] M. Poppe, Dissertation, Universität Bonn, **1988**.

[<sup>100</sup>] F. Zurmühlen, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, C1–C5.

[<sup>111</sup>] Zusammenfassung: K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (M. Regitz, O. J. Scherer, Hrsg.), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 463 ff.

[<sup>112</sup>] Phenyl{[N(trimethylsilyl)anilino](trimethylsiloxy)methylen}-phosphan, ein Phosphaalken vergleichbarer Struktur, zeigt eine <sup>31</sup>P-NMR-Absorption bei  $\delta$  = 57.0: G. Becker, W. Becker, G. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 21–35.

[<sup>113</sup>] W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 39–53; dort weitere Literatur.

[<sup>114</sup>] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 731.

[<sup>115</sup>] E. Fuchs, B. Breit, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, H. Heydt, M. Regitz, *Synthesis* **1991**, 1099–1107.

[<sup>116</sup>] T. Wegmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1991**.

[<sup>117</sup>] Wir schließen hiermit nicht aus, daß nur eines der beiden Konstitutionsisomeren isoliert wird, das sich dann in Lösung mit dem jeweiligen Partner sehr schnell ins Gleichgewicht setzt.

[<sup>118</sup>] R. Appel, J. Hünnerbein, N. Siabalis, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 810–811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 779. — G. Becker, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *439*, 121–133; O. J. Kolodiazhnyi, V. P. Kukhar, *Z. Obshch. Khim.* **1981**, *51*, 2189–2194; *J. Gen. Chem. USSR* **1981**, *51*, 1883–1887.

[<sup>119</sup>] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **1986**, *29*, 73–109; K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *ibid.* **1984**, *36*, 217–259.

[<sup>120</sup>] A. Heydt, H. Heydt, B. Weber, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2965–2980.

[<sup>121</sup>] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 104–114.

[186/93]