

Die hohe thermische und photochemische Labilität von **2** sowie die Notwendigkeit der gepulsten (14 ns) Megawattleistungen erklären das Scheitern früherer Bemühungen zur Synthese von Triaziridinen (siehe <sup>[1-4]</sup>). Unsere Befunde sprechen für die Bildung von **2** durch Mehr-, vermutlich Zweiphotonen-Anregung<sup>[11]</sup> von **1**. Würde bei den nicht-selektiven Einphotonen-Anregungen von **1** das photolabile **2** entstehen, so müßte der kurzwellige Lichtanteil sehr effizient zu den Nebenprodukten der Photolyse von **2** führen. Die völlige Stabilität von **1** bei der polychromatischen Anregung zeigt aber auch, daß keine Triplett-Zustände von **1** mit Lebensdauern im ms-Bereich (oder darüber) als Intermediate auftreten, denn diese würden von weiteren Photonen getroffen werden. Die Reaktion **1** → **2** verläuft schon bei niedrigen Pulsfrequenzen (5–50 Hz), so daß sichergestellt ist, daß die Zweiphotonen-Absorption innerhalb der Pulsdauer von 14 ns stattfindet. Damit kommt als sehr kurzlebige Zwischenprodukt nur ein elektronisch angeregter Singulett-Zustand von **1** in Frage, der wegen des Naphthalinrings bei 351 nm ein zweites Photon absorbieren kann. Bei  $\lambda = 548$  nm scheint das Zwischenprodukt nicht mehr zu absorbieren, denn lange Belichtung mit einem gepulsten Farbstofflaser führt bei dieser Wellenlänge auch nicht spurenweise zur Reaktion von **1**.

Wir schließen, daß durch Zweiphotonen-Anregung von **1** innerhalb 14 ns dieses in einen angeregten Zustand versetzt wird, in dem es echten 1,3-Dipolcharakter hat und aus dem heraus es zu **2** cyclisiert, so wie dies polare Azimine nach Einphotonen-Anregung tun<sup>[11,2]</sup>. Die Ergebnisse legen nahe, auch die Umwandlung von Nitroverbindungen und Ozon in die immer noch unbekannten<sup>[12]</sup> Dioxaziridine bzw. Trioxiran (*cyclo-O<sub>3</sub>*) durch Laserphotolyse zu versuchen.

#### Arbeitsvorschrift

**2:** Eine Lösung von **1** in einer 0,2-mm-Quarzküvette (Extinktion bei 355,5 nm ca. 2) wird auf 85 K, 77 K oder 10 K gekühlt (Dichtung der Zelle mit Viton-O-Ringen; Verklammerung im Aluminium-Kältekopf eines Kryostaten (LH RG 210) auf einer Indiumfolie mit Fenster; Isoliervakuum einer Turbomolekularpumpe; elektronisch geregelte elektrische Gegenheizung) und durch die Quarzfenster des Kryostaten mit dem Excimerlaser EMG102 (vgl. [13]) bei 351 nm (Xe/F<sub>2</sub>, 1,2–0,5 W/cm<sup>2</sup> mittlere Leistung, Pulsfrequenz 5–50 Hz) belichtet. Mit 24 000–36 000 Pulsen werden Umsätze von 84% (10 K) bzw. 90% (85 K) erreicht. Verdopplung der Pulszahl führt zu keiner höheren Ausbeute. UV- und fluoreszenzspektroskopische Messungen (von der Oberfläche unter 30°) in den großen Probenräumen der Spektrometer Perkin Elmer 551S sowie Perkin Elmer 650-40 mit Quantenkorrektur-Rechnung bei diesen Temperaturen und nach elektrischer Aufheizung. – Zur Belichtung mit dem Farbstofflaser (FL2000, vgl. [13]) bei 10 K mit  $\lambda = 548$  nm (Coumarin 6, 30 Hz, ca. 0,13 W/cm<sup>2</sup> mittlere Leistung) wird eine Lösung von  $E_{348} = 0,8$  eingesetzt. Nach 108 000 Pulsen wird ein deckungsgleiches VIS-Spektrum registriert.

Photolyse von **2:** Nach seiner Erzeugung in MTHF bei 10 K oder 77 K wird **2** bei diesen Temperaturen 10 min mit dem TNN15- oder HPK125/Pyrex-Brenner in 5 cm Abstand bestrahlt. Längere Belichtung (45 min) führt zu keiner weiteren Veränderung. Die Proben zeigen helle Fluoreszenz.

Eingegangen am 14. April,  
veränderte Fassung am 4. Juni 1986 [Z 1731]

CAS-Registry-Nummern:

1: 40237-01-2 / 2: 103794-86-1 / 3: 209-15-4 / 4: 479-27-6.

- [1] L. Hoesch, C. Leuenberger, H. Hilpert, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2682; H. Hilpert, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *ibid.* 68 (1985) 1691.
- [2] G. Kaupp, O. Dengler, K. Burger, S. Rottegger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 341.
- [3] M. Klessinger, G. Kaupp, K. Burger, unveröffentlicht.
- [4] Über ein hexacyclisches all-*cis*-Triaziridin wurde kürzlich berichtet: G. Fischer, H. Fritz, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1269. Ob tatsächlich ein Triaziridin oder ein schnell äquilibrierendes Azimin vorliegt, bleibt unklar, da lediglich <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten mitgeteilt wurden, die für beide Strukturen passen. Auf jeden Fall ist das Triaziridin laut Molekülmodellen gespannter als das Azimin.

- [5] R. H. Whitfield, D. I. Davies, M. J. Perkins, *Chem. Ind. (London)* 1980, 418; R. H. Whitfield, D. I. Davies, *Polym. Photochem. I* (1981) 261 (*Chem. Abstr.* 95 (1981) 221067r); H. Beecken, P. Tavs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 172.
- [6] M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. 1964*, 3005; P. Tavs, H. Sieper, H. Beecken, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 150.
- [7] UV/VIS in MTHF: **1** (298 K):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 231 (4.59), 235 (sh, 4.56), 251 (sh, 3.59), 286 (sh, 3.65), 300 (sh, 3.68), 315 (sh, 3.74), 329 (sh, 3.85), 344 (sh, 4.06), 351 (sh, 4.15), 355.5 (4.20), 363 (sh, 3.95), 367 (sh, 3.83), 375.5 (3.55), 383.5 (3.48), 450 (sh, 2.38), 485 (sh, 2.69), 524 (sh, 2.88), 555 (2.97), 598.5 (2.98), 653.5 (2.82), 720 nm (2.37); die Progression der VIS-Absorption spricht für eine Kopplung des Übergangs an die im IR-Spektrum dominierende Schwingung mit  $\nu = 1370$  cm<sup>-1</sup> (in Analogie zu Nitroverbindungen dürfte es sich um die symmetrische N-N-Valenzschwingung handeln). **1** (10 K):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 253 (0.35), 280 (0.33), 310 (0.33), 327 (0.40), 335 (sh, 0.48), 340.5 (0.66), 343.5 (sh, 0.68), 345 (0.69), 350.5 (0.82), 357 (1.00), 363 (sh, 0.67), 367 (sh, 0.48), 375.5 (0.27), 383 (0.36, Halbwertsbreite 3.5 nm), 450 (sh), 483 (sh), 514, 548, 593, 647, 715 nm. **2** (10–85 K):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 289 (sh, 0.69), 295 (sh, 0.80), 301 (0.94), 309 (0.99), 313 (1.00), 321 (sh, 0.63), 325 (0.76), 328.5 nm (0.76). **3** (80proz. CH<sub>3</sub>OH, Auflösung 4 nm):  $\lambda_{\text{max}}$  = 248, 280 (sh), 317 (sh), 330, 337 (sh), 345 (sh), 353 nm (sh). **4** (85 K):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 331 (sh, 0.85), 341.5 (0.97), 345 (sh, 0.92), 355.5 nm (1.00). Fluoreszenz: **4** (Cyclohexan, 298 K):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$  ( $Q_{\text{rel}}$ ) = 354 (sh, 0.24), 360 (sh, 0.31), 383 (sh, 0.92), 392 (1.00), 428 (sh, 0.51), 452 nm (sh, 0.23); (MTHF, 13 K):  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$  ( $Q_{\text{rel}}$ ) = 375 (sh, 0.35), 381 (sh, 0.51), 396 (0.95), 413 (1.00), 424 (sh, 0.86), 450 nm (sh, 0.49); Phosphoreszenzausbeute: 1.5% der Fluoreszenzausbeute;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor}}$  = 520, 534, 550 (sh), 561, 567, 577 (sh), 592 nm (sh) (0/0-Übergang; vgl. auch G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 2100).
- [8] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, M. J. Perkins, P. Flowerday, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 975, zit. Lit.
- [9] Lampenleistungen: TQ700/Pyrexfilter (Bogenlänge 12 cm): im gesamten total absorbierten Spektralbereich ca. 0,7, bei 313 nm 0,078, bei 365 nm 0,13 Einstein/h. – HPK 125W/Pyrexfilter (Bogenlänge 2,5 cm): bei 313 nm 0,029, bei 334 nm 0,004, bei 365 nm 0,056 Einstein/h; bei 313–365 nm 8,5 W; in 5 cm Abstand 0,11 W/cm<sup>2</sup>. – TNN15 (Bogenlänge 2 × 16,5 cm): bei 253,7 nm 50 mEinstein/h oder 6 W; in 5 cm Abstand 12 mW/cm<sup>2</sup>. – Excimerlaser (351 nm): mittlere Leistung 13–5 mEinstein/h oder 1,2–0,5 W/cm<sup>2</sup>; Pulsspitzenleistung 1,4–0,6 MW/cm<sup>2</sup>;  $7 \cdot 10^{-8}$ – $3 \cdot 10^{-8}$  Einstein/Puls.
- [10] H. Nakanishi, A. Yabe, K. Honda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 86.
- [11] Übersicht zu den bei Multiphotonen-Anregungen auftretenden nichtlinearen Effekten: U. S. Letokhov: *Nonlinear Laser Chemistry Multiple-Photon Excitation* (Springer Series in Chemical Physics 22) Springer, Berlin 1983.
- [12] Rechnungen zu *cyclo-NO<sub>2</sub>*, *-NO<sub>2</sub><sup>+</sup>*, *-HNO<sub>2</sub>*: M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 784; C. F. Melius, J. S. Binkley, *ACS Symp. Ser.* 249 (1984) 103 (*Chem. Abstr.* 100 (1984) 21 638 h).
- [13] G. Kaupp, E. Jostkleigrewe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 436; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1089.

#### [(C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>)Ni(μ-Br)<sub>3</sub>Ni(C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>)](C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>) – eine Art Tripeldecker-Komplex mit Triphenylcyclopropenyl als Ligand

Von Franco Ceconi, Carlo A. Ghilardi, Stefano Midollini\*, S. Moneti und Annabella Orlandini

Für die Organometallchemie wurde in den vergangenen Jahren das Cyclopropenyl-System immer interessanter, da es sehr verschiedenartige Koordinationsformen und Reaktionen an Übergangsmetallzentren ermöglicht<sup>[1]</sup>. Die wenigen bisher bekannten Komplexe mit Cyclopropenyl-Liganden sind durch starke Donoren wie CO, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, PR<sub>3</sub>, Pyridin etc. stabilisiert<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese und Strukturaufklärung einer Organometallverbindung, die Triphenylcyclopropenyl als einzigen organischen Liganden enthält.

\* Dr. S. Midollini, Dipl.-Chem. F. Ceconi, Dr. C. A. Ghilardi, Dr. S. Moneti, Dr. A. Orlandini  
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica dei Composti di Coordinazione, CNR  
Via F. D. Guerrazzi, 27, I-50132 Firenze (Italien)

Bei Versuchen, den in einem Patent<sup>[3]</sup> beschriebenen Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{C}_3\text{Ph}_3)_2\text{Br}_2]$  aus  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  (COD = 1,5-Cyclooctadien) und  $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Br}$  in Tetrahydrofuran (THF) herzustellen, isolierten wir tiefrote Kristalle einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Ni}_2(\text{C}_3\text{Ph}_3)_3\text{Br}_3$ <sup>[4]</sup>. Sie entsteht nur, wenn das Molverhältnis der Reaktanten  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]/\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Br} \geq 2/3$  ist<sup>[5]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> ergab, daß es sich bei der Verbindung um das Salz **1** handelt (Abb. 1).

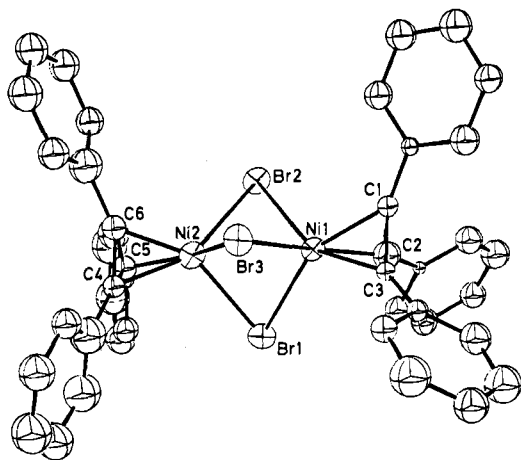
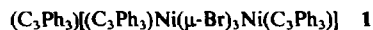
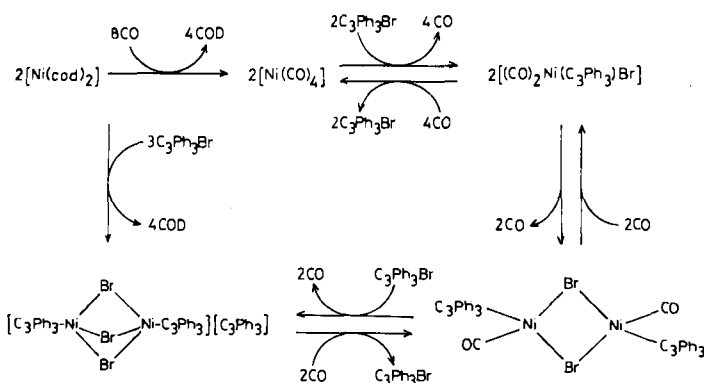


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall.

Im Anion von **1** werden zwei ekliptisch angeordnete  $\text{NiC}_3\text{Ph}_3$ -Fragmente über drei Br-Atome verknüpft, die ihrerseits bezüglich der sechs C-Atome der beiden  $\eta^3$ -gebundenen Cyclopropenyl-Liganden auf Lücke stehen und eine Ebene definieren, die parallel zu der der Cyclopropenylringe ist. Damit ist jedes Ni-Atom sandwichartig von einem Cyclopropenylring und den drei Br-Atomen umgeben. Betrachtet man die vier Liganden als punktförmig, so



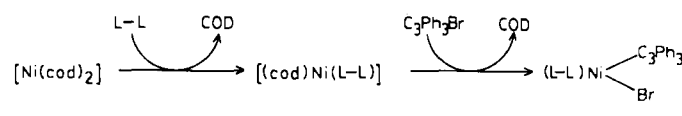
Schema 1.

bilden sie ein verzerrtes Tetraeder mit Winkeln am Ni-Atom von 91.8(2) bis 125.4(10)°. Die beiden Ni-Polyeder zeigen nur kleine Abweichungen in einander entsprechenden Bindungslängen und -winkeln. Die sechs Ni-Br-Bindungen sind zwischen 2.486(7) und 2.514(7) Å lang, kön-

nen also als im wesentlichen gleich betrachtet werden. Die Bindungslängen und -winkel im Triphenylcyclopropenylum-Ion sind verglichen mit denen in  $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{ClO}_4$ <sup>[7]</sup> nicht ungewöhnlich. **1** ist an Luft nicht stabil und praktisch unlöslich in THF, Aceton und anderen polaren organischen Lösungsmitteln. Es löst sich – unter Zersetzung – etwas in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einer grünen Lösung.

Auch durch Umsetzung von  $[(\text{C}_3\text{Ph}_3)\text{Ni}(\text{CO})\text{Br}]_2$  mit  $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Br}$  unter  $\text{N}_2$  läßt sich **1** herstellen. Bei Einleiten von CO in die Reaktionslösung findet die Rückreaktion statt, die mit einem Überschuß an CO zu  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  als Endprodukt führt. Schema 1 zeigt die Umwandlungen im Ni-Cyclopropenyl-CO-System, die sich aus den hier beschriebenen und früheren<sup>[2a, e, 8, 9]</sup> Ergebnissen ableiten lassen.

Einen allgemeinen Zugang zu Cyclopropenylnickel-Komplexen eröffnet die Reaktion von  $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Br}$  mit  $[(\text{cod})\text{Ni}(\text{L-L})]$ -Komplexen, die aus  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und zwei-zähligen Liganden leicht gebildet werden. Bisher konnten auf diesem Weg zwei Komplexe synthetisiert werden (Schema 2)<sup>[10, 11]</sup>.



Schema 2. L-L =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  (DPPE),  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  (DPPP).

Eingegangen am 22. April,  
veränderte Fassung am 9. Juni 1986 [Z 1740]

- [1] E. D. Jemmis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2570, zit. Lit.
- [2] a) E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 604; b) M. D. Rausch, R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4981; c) R. M. Tuggle, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1504; d) M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 345; e) R. B. King, S. Ikai, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 949; f) T. Chiang, R. C. Kerber, S. D. Kimball, J. W. Lauher, *ibid.* **18** (1979) 1687; g) C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 273; h) C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, L. Sacconi, J. Silvestre, T. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 95; i) M. R. Churchill, J. C. Fetters, L. G. McCullough, R. R. Schrock, *ibid.* **106** (1984) 3356; j) R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 209; k) R. P. Hughes, W. Klani, J. W. Reisch, A. Muller, *Organometallics* **4** (1985) 1761, zit. Lit.
- [3] G. Wilke (Studiengesellschaft Kohle m.b.H.), US-Pat. 3468921 (1969).
- [4] *Arbeitsvorschrift*: Nach Zugabe von 520 mg (1.5 mmol)  $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Br}$  in 10 mL MeOH bei 0°C zu einer Lösung von 275 mg (1 mmol)  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  in 20 mL THF bilden sich rasch rotbraune Kristalle von **1**. Ausbeute: 340 mg (60%); korrekte Elementaranalyse.
- [5] Bei einem Molverhältnis der Reaktanten von 1:1 konnten wir keine charakterisierbaren Verbindungen erhalten.
- [6] Monoklin, Raumgruppe Cc:  $a = 26.616(15)$ ,  $b = 15.330(9)$ ,  $c = 16.205(10)$  Å;  $\beta = 123.15(8)^\circ$ ;  $V = 5535.9$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 28.6$  cm<sup>-1</sup>; Philips-PW1100-Diffraktometer;  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$  Å;  $5^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ; 2001 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ; Patterson- und Fourier-Methoden, least-squares-Verfeinerung der vollen Matrix,  $R_w = 0.094$ ,  $R = 0.103$ . Die großen  $R$ -Werte sind auf die schlechte Kristallqualität zurückzuführen, wegen der auch Reflexe bei kleinen Winkeln und mit niedriger Intensität gemessen wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51987, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. Sundaralingam, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 198.
- [8] W. K. Olander, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2139.
- [9] C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **295** (1985) 377.
- [10] *Arbeitsvorschrift*: Nach Zugabe einer Lösung von  $[(\text{L-L})\text{Ni}(\text{cod})]$  (L-L = dppe, dppp), die aus 1 mmol L-L und einer Lösung von 275 mg (1

mmol) [Ni(cod)<sub>2</sub>] in 20 mL THF bereit wird, bei 0 °C zu einer Lösung von 346 mg (1 mmol) C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>Br in 20 mL EtOH bilden sich sofort rote Kristalle von [(L-L)Ni(C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>)Br].

[11] Erste Röntgen-Strukturuntersuchungen von [(dppp)Ni(C<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>)Br] zeigen, daß der Cyclopropenylring η<sup>3</sup>-koordiniert ist: C. Mealli, S. Midollini, unveröffentlicht.

## Säurekatalysierte Isomerisierung des [2+1]-Cyclodimers eines Iminophosphans zum Diazadiphosphetidin\*\*

Von Edgar Niecke\*, Dietrich Gudat und Erhard Symalla

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff oder Halogensilan aus Aminohalogenphosphanen führt zu Diazadiphosphetidinen, deren vielseitige Chemie starke Beachtung gefunden hat<sup>[1]</sup>. Für diese Reaktion konnte sowohl eine zweistufige Kondensation über *N*-Phosphanylbis(amino)phosphane als auch eine Dimerisierung durch [2+2]-Cycloaddition von primär gebildetem Iminophosphan nachgewiesen werden. Wir fanden nun in der säurekatalysierten Isomerisierung der [2+1]-Cycloaddukte von Iminophosphanen<sup>[2]</sup> einen neuen Zugang zum Diazadiphosphetidinsystem.

Beim Versuch, das Iminophosphoran 1, das durch Oxidation von 2<sup>[2]</sup> mit Brom einfach zugänglich ist<sup>[3]</sup>, in Um-

wartet zu 3 dimerisiert, dieses aber in Gegenwart der Lewis-Säure MgBr<sub>2</sub> (oder ZnBr<sub>2</sub>) nicht stabil ist, sondern zu 4 weiterreagiert.

Ein weiterer Anhaltspunkt dafür, daß Lewis-Säuren die Isomerisierung 3 → 4 katalysieren, ist das Ergebnis der Vakuumthermolyse (120–140 °C, 0.1 Torr) des stabilen Addukts 5: Unter Abspaltung von BF<sub>3</sub> wurde ebenfalls der Vierring 4 erhalten. Darüber hinaus gelang die direkte Umwandlung von 3 in 4 mit einer katalytischen Menge ZnBr<sub>2</sub> (THF, 4 h bei 45 °C, 3: ZnBr<sub>2</sub> = 1:0.05).

Einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Isomerisierung ermöglicht die Umsetzung von 3 mit Trifluormethansulfonsäure. Dabei entsteht in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –40 °C unter Protonierung des Iminostickstoffatoms das Phosphoniumsalz 6, das ausgefällt werden kann. In Lösung lagert sich 6 bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage unter 1,2-H-Verschiebung in das stabile Diazadiphosphetidinum-Ion 7 um, das mit Basen zu 4 deprotoniert werden kann. Da die Deprotonierung von 7 auch mit 3 als Base möglich ist – dabei wird das Phosphoniumsalz 6 zurückgebildet –, genügt auch hier für die vollständige Überführung von 3 in 4 eine katalytische Menge der Säure. Bei allen beschriebenen Reaktionen entsteht nur ein Isomer von 4.

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen 1 und 4–7 sind elementaranalytisch bzw. NMR-spektroskopisch gesichert<sup>[6]</sup>. Für die Koordination der Lewis-Säure am exocyclischen Stickstoffatom des Azadiphosphetidins 5 sprechen spektroskopische Befunde (δ(<sup>31</sup>P) = 0.1 (P<sup>III</sup>), 11.1 (P<sup>V</sup>), J<sub>PP</sub> = 189 Hz; IR: Fehlen der für eine P=N-Bindung charakteristischen intensiven Bande<sup>[6]</sup>). Die P-Protonierung in 7 wird durch die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> von 520 Hz bewiesen. Die Isomerisierung 6 → 7 ist mit einer drastischen Abnahme von J<sub>PP</sub> verbunden, was zusammen mit der Verschiebung beider Resonanzsignale zu hohen Frequenzen die Bildung eines 1,3,2,4-Diazadiphosphetidins anzeigt (6: δ(<sup>31</sup>P) = –20.9 (P<sup>III</sup>), 40.8 (P<sup>V</sup>); <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 197 Hz; 7: δ(<sup>31</sup>P) = 210.2 (P<sup>III</sup>), 79.2 (P<sup>V</sup>); <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 18 Hz). Für 4 wird aufgrund der Lage des <sup>31</sup>P-NMR-Signals (δ = 191.2) eine *cis*-Konfiguration angenommen<sup>[7]</sup>.

## Arbeitsvorschriften

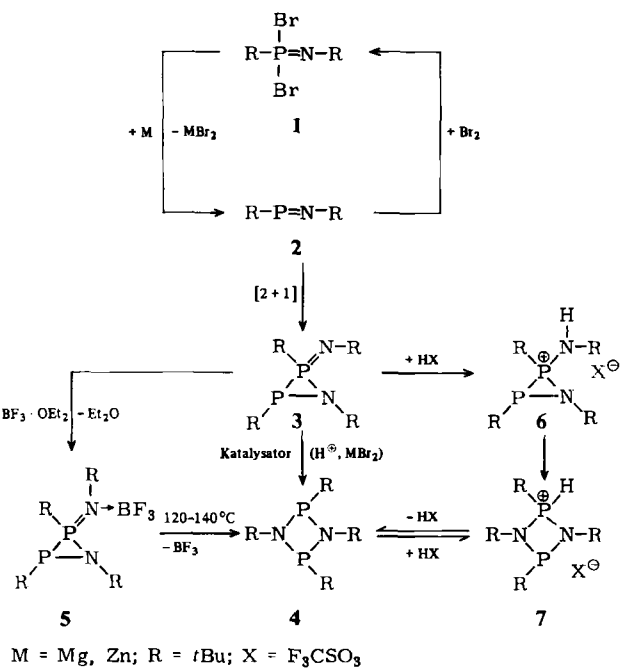
1: Zu einer Lösung von 4.00 g (13 mmol) 3 (Lagerform von 2 [2]) in 30 mL Heptan werden unter Rühren bei 60 °C 4.00 g (25 mmol) Brom, gelöst in 40 mL Heptan, innerhalb von 1 h zugegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Destillation des Rückstands ergibt 4.90 g (61%) 1 als farblose Flüssigkeit (K<sub>p</sub> = 55–60 °C, 0.1 Torr).

4: Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 3 in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird unter Eiskühlung mit einer katalytischen Menge F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>H (75 mg, 0.5 mmol) versetzt und 72 h bei 30 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 30 mL Hexan versetzt, die Lösung filtriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Ether/Acetonitril (1:5) umkristallisiert. Man erhält 0.95 g (60%) 4 in Form farbloser Nadeln (F<sub>p</sub> = 66 °C).

5: Eine Lösung von 0.95 g (3 mmol) 3 in 20 mL Et<sub>2</sub>O wird unter Rühren und Eiskühlung mit 0.425 g (3 mmol) BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, gelöst in 2 mL Et<sub>2</sub>O, versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wird 5 als analysenreiner, farbloser Feststoff erhalten (F<sub>p</sub> = 64–68 °C (Zers.)).

6 und 7: Eine Lösung von 1.59 g (5 mmol) 3 in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird bei –40 °C mit 0.75 g (5 mmol) F<sub>3</sub>CSO<sub>3</sub>H versetzt. Durch sofortige Zugabe von 30 mL Hexan wird 6 ausgefällt, von dem nach Filtration, mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum 1.28 g (55%) als farbloser Feststoff erhalten werden (F<sub>p</sub> = 101–103 °C). Zur Darstellung von 7 wird die Reaktionslösung nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur 4 d gerührt. 7 wird durch Zugabe von 30 mL Hexan und Einengen auf 40 mL ausgefällt. Umkristallisation aus wenig Toluol/Acetonitril (1:1) ergibt 1.05 g (45%) 7 (F<sub>p</sub> = 98–100 °C).

Eingegangen am 22. April, veränderte Fassung am 26. Juni 1986 [Z 1741]



kehrung seiner Bildung reduktiv zu enthalogenieren<sup>[4]</sup>, erhielten wir überraschenderweise statt des [2+1]-Cyclodimers 3 das isomere Tetra-*tert*-butyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin 4. Verfolgt man die Umsetzung von 1 mit Zink- oder Magnesiumpulver (Überschuß) in Tetrahydrofuran (THF) bei 40 °C <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch, so zeigt sich, daß das primär gebildete Iminophosphan 2 zwar wie er-

\* Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. D. Gudat, Dipl.-Chem. E. Symalla  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.