

Verschiebungen aller Binaphthylprotonen des Wirts in den Diastereomerenkomplexen. So werden zum Beispiel in einer Lösung mit $[17]=[2]=1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$ (60:40) bei einem geschätzten Komplexierungsgrad von etwa 60% zwei Signale für das Binaphthyl-Proton 8-H gefunden, die gegenüber der Resonanz in der reinen Wirtlösung um 0.17 und 0.13 ppm tieffeldverschoben sind.

Diese ersten Ergebnisse der Untersuchungen zum Komplexierungsvermögen von **2** und **3** lassen darauf schließen, daß wir mit Derivaten von **1** neue, synthetisch leicht zugängliche chirale Bausteine für Cyclophane mit unpolaren Bindungsstellen dargestellt haben, die in ihrer Wirksamkeit und Vielseitigkeit den von uns erfolgreich verwendeten, achiralen Diphenylmethan-Einheiten ähneln. Die Enantiomerentrennung von **4** in präparativem Maßstab und die Darstellung der reinen Enantiomere der beiden Wirte **2** und **3** ist das nächste Ziel.

Eingegangen am 10. August,
veränderte Fassung am 26. September 1988 [Z 2921]

- [1] R. Dharanipragada, S. B. Ferguson, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1679-1690.
- [2] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1041-1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1039-1057.
- [3] a) K. Brass, R. Patzelt, *Chem. Ber.* **70** (1937) 1349-1353; b) B. Feringa, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4447-4450; c) W. H. Pirkle, J. L. Schreiner, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4988-4991; M. Tisler, *Org. Prep. Proced. Int.* **18** (1986) 17-78.
- [4] a) PCMODEL-MMX, Macintosh II-Version des MODEL-Programms von W. C. Still, Columbia University; Serena Software, P.O. Box 3076, Bloomington, IN 47402-3076, USA). b) Zur Konformationsanalyse des Binaphthyls, siehe: W. R. Busing, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4829-4836. Im Bereich von 60° bis 120° beeinflussen Änderungen des Diederwinkels θ um die Chiralitätsachse die Spannungsenergie des Binaphthyls nur wenig.
- [5] a) D. J. Cram, J. Cram, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 8-14; b) C. B. Knobler, F. C. A. Gaeta, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 330-333.
- [6] Chirale cyclophanartige Wirte mit unpolaren Bindungszentren: a) I. Takahashi, K. Odashima, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 973-976; b) A. Collet, *Tetrahedron* **43** (1987) 5725-5759; c) C. S. Wilcox, M. D. Cowart, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5563-5566; d) T. J. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1983-1985; e) R. E. Sheridan, H. W. Whitlock, Jr., *ibid.* **110** (1988) 4071-4073.
- [7] a) F. Vögtle, W. M. Müller, U. Werner, H.-W. Losensky, *Angew. Chem.* **99** (1987) 930-932; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 901-903; b) H.-J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *ibid.* **96** (1984) 907-909 bzw. **23** (1984) 908-910.
- [8] Elementaranalysen und spektroskopische Daten (IR, 500MHz-1D- und -2D-COSY- ^1H -NMR, EI-MS und FAB-MS) stützen die für neue Verbindungen vorgeschlagenen Strukturen.
- [9] F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3588-3619.
- [10] Beispiel für Komplexierungsverschiebungen $\Delta\delta$ [ppm] der Wirtsignale in $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$ (40:60) mit $[3]=[16]=1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: $\Delta\delta \approx +0.4$ bis $+0.5$ ($2',3'\text{-H}$), $+0.05$ ($\text{Ph}-\text{CH}_3$), -0.12 ($3''\text{-H}$), $+0.7$ bis $+0.8$ ($1',4'\text{-H}$), -0.17 (8-H), -0.19 (6-H), -0.16 ($5'\text{-H}$), -0.07 (3-H), -0.23 (5-H), -0.16 (4-H). $+$ = Hochfeldverschiebung; zur Bezifferung siehe Formelbild **14/15**. Für charakteristische Komplexierungsverschiebungen der Gastprotonen siehe [13].
- [11] F. Diederich, *Angew. Chem.* **100** (1988) 372-396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 362-386.
- [12] a) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 258-264; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **100** (1988) 91-116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89-112; c) I. Willner, Z. Goren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1469-1471; d) F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 5161-5168; e) A. D. Hamilton, P. Kazanjian, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5735-5738; f) E. Kimura, H. Fujioka, M. Kodama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1158-1159; g) C. J. van Staveren, D. E. Fenton, D. N. Reinholdt, J. van Eerden, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3456-3458; h) J. H. Griffin, P. B. Dervan, *ibid.* **109** (1987) 6840-6842; i) P. D. Beer, A. S. Rothin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 52-54.
- [13] Die ^1H -NMR-Titrationen wurden durch nichtlineare Kurvenanpassung ausgewertet. Die Konzentrationsbereiche wurden so gewählt, daß der Komplexierungsgrad des in konstanter Konzentration eingesetzten Bindungspartners ungefähr 20-80% betrug. Zur Bestimmung der Stabilität der Komplexe von **2** und **3** mit dem Gast **16** wurde die Wirtkonzentration geändert und die Resonanzen der vier Gastprotonen 1-H, 3-H, 5-H und OCH_3 ausgewertet. Die Bindungsdaten der Tabelle 1 sind gemittelte

Daten. Beispiel: $[16]=5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ und $[3]=3 \times 10^{-4}-5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$ (40:60): 1-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=1.86$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=2.67$; $K_a=448$. 3-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=1.13$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=1.61$; $K_a=476$. 5-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=1.01$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=1.47$; $K_a=435$. OCH_3 : $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.35$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.57$; $K_a=406$. $K_a(\text{Mittel})=441 \text{ L mol}^{-1}$. Zur Bestimmung der Stabilität der 3-K^{\oplus} -Komplexe wurde die Konzentration an K^{\oplus} -Ionen geändert und die Resonanzen der Wirtprotonen 8-H sowie der diastereotopen Protonen $\text{Naph-O}-\text{CH}_2\text{H}_8-\text{CH}_2-\text{O}$ ausgewertet. Beispiel: $[3]=5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{KCl}]=5 \times 10^{-3}-8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$ (40:60): 8-H: $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.136$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.154$; $K_a=88$. CH_A : $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.340$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.363$; $K_a=100$. CH_B : $\Delta\delta_{\text{max/beob.}}=0.263$, $\Delta\delta_{\text{alt/ber.}}=0.301$; $K_a=80$. $K_a(\text{Mittel})=89 \text{ L mol}^{-1}$.

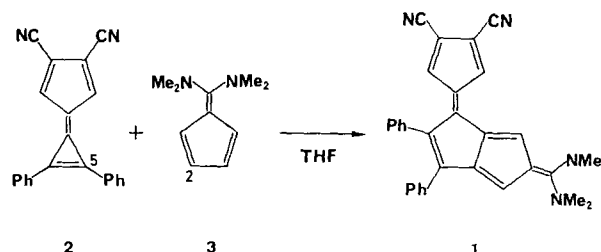
- [14] R. M. Izatt, R. E. Terry, D. P. Nelson, Y. Chan, D. J. Eatough, J. S. Bradshaw, L. D. Hansen, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7626-7630.

- [15] In $\text{D}_2\text{O}/[\text{D}_4]\text{Methanol}$ (40:60), $T=293 \text{ K}$, mit $[3]=5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{KCl}]=8.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (Komplexierungsgrad des Wirts $\approx 88\%$) sind die Binaphthyl-Signale von **3** spezifisch gegenüber den Signalen in der reinen Wirtlösung verschoben: 8-H: $\delta=6.18$ ($\Delta\delta=+0.14$; $+$ = Hochfeldverschiebung), 6-H: 6.689 (-0.06), 3-H: 7.521 (-0.12), 5-H: 7.687 (-0.12), 4-H: 7.983 (-0.14). Die spezifische Hochfeldverschiebung des Signals von 8-H kann mit einer Verringerung des Diederwinkels θ als Folge der Komplexierung der K^{\oplus} -Ionen erklärt werden; eine solche komplexierungsbedingte konformative Änderung konnte aufgrund von Röntgenstrukturanalyse-Befunden bei den Binaphthyl-Kronenethern und ihren Kationenkomplexen erwartet werden; siehe: D. J. Cram, K. N. Trueblood, *Top. Curr. Chem.* **98** (1981) 43-106.

Ein donor-acceptor-substituiertes chinoides Pentalen

Von Toyonari Sugimoto, Akihiko Sakai,
Toshiki Takahashi, Hiroshi Ando, Tatsushi Okuda,
Zen-ichi Yoshida*, Yasushi Kai, Nobuko Kanehisa und
Nobutami Kasai*

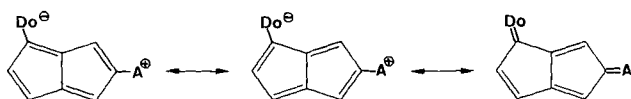
Antiaromatische Systeme werden durch die gleichzeitige Anwesenheit elektronenschiebender (Do) und elektronenziehender Substituenten (A) stabilisiert^[1], weil die antiaromatische Destabilisierung durch Beteiligung einer π -Elektronenkonjugation vom push-pull-Typ vermindert wird. Als typisches Beispiel wurde ein Do_2/A_2 -Cyclobutadien mit zwei Diethylamino- (Do) und zwei Methoxycarbonyl- (oder Ethoxycarbonyl-)Gruppen (A) realisiert^[2]. Dieser Do/A-synergistische Effekt wurde an Pentalen, dem zweitkleinsten antiaromatischen System (8 π -Elektronen), bisher nicht untersucht; lediglich über die individuellen Effekte von Do- und A-Gruppen erschienen einige Arbeiten^[3]. Wir berichten jetzt über Synthese und Struktur des Pentalens **1**, das an einem der fünfgliedrigen Ringe (formal) mit einer 3,4-Dicyclopentadienid- (Do^{\oplus}) und am anderen mit einer Tetramethylamidiniumgruppe (A^{\oplus}) substituiert ist.



Das Pentalen **1** synthetisierten wir durch eine neuartige Reaktion aus dem Calicen- **2**^[4] und dem Fulvenderivat **3**^[5]. Eine Mischung aus 0.1 mmol **2** und 0.15 mmol **3** in 10

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. T. Sugimoto, A. Sakai, T. Takahashi, H. Ando, T. Okuda
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)
Prof. Dr. N. Kasai, Prof. Dr. Y. Kai, N. Kanehisa
Department of Applied Chemistry, Osaka University
Yamadaoka, Suita 565 (Japan)

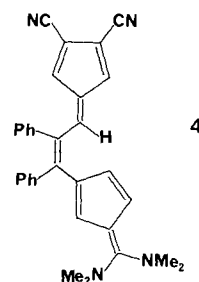
mL wasserfreiem THF wurde unter Argon 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach schichtchromatographischer Reinigung (Silicagel, CH_2Cl_2) und Umkristallisation aus Chlorbenzol erhielten wir **1** in 16% Ausbeute als blau-violette Kristalle vom $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$ (Zers.). Das Massenspektrum zeigte ein Molekulation bei m/z 466, was der um zwei verringerten Summe der Molekulargewichte von **2** und **3** entspricht^[6]. Das 400MHz- ^1H -NMR-Spektrum in CD_2Cl_2 bestand aus sechs Signalen bei $\delta = 7.38$ (m, 4H), 7.20 (m, 7H), 6.64 (d, $J = 0.85$ Hz, 1H), 5.96 (d, $J = 0.85$ Hz, 1H), 5.84 (d, $J = 2.20$ Hz, 1H) und 3.10 (s, 12H). Dagegen trat kein Signal bei etwa $\delta = 8$ auf, wo man das Proton des siebengliedrigen Ringes von 5,6-Bis(*tert*-butylthio)-9-[bis(dimethylamino)methyliden]cyclopent[*e*]azulen-1,2-dicarbonitril beobachtet^[7]. Außerdem erscheinen die gekoppelten Signale bei $\delta = 6.64$ und 5.96 an ähnlicher Stelle wie die der Ringprotonen von **3**^[8]. Auf die Anwesenheit der 3,4-Dicyanocyclopentadienylgruppe schlossen wir, weil eines von zwei gekoppelten Signalen bei etwa $\delta = 7.20$ erscheint, wo es durch die Signale der *m*- und *p*-Protonen der Phenylringe verdeckt wird. Das Partnersignal wurde dagegen bei überraschend hohem Feld beobachtet ($\delta = 5.84$)^[9]. Auch bei



100°C fanden wir keine Anzeichen für eine beginnende Koaleszenz dieser Signale, was auf eine große Rotationsbarriere der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung hinweist. Nach diesen Ergebnissen muß man **1** eine chinoide Do/A-Pentalenstruktur und keine Do[•]/A[•]-Pentalenstruktur zuordnen.

Zur Bestätigung führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch^[10] (Abb. 1). Daraus geht unzweifelhaft hervor, daß es sich bei **1** um ein chinoides Pentalensystem handelt. Die zentrale Pentaleneinheit ist planar, wobei jedes

Atom maximal 0.02 \AA von der Ebene abweicht. Der Dicyanocyclopentadienyliden-Rest bildet mit dieser Ebene einen Torsionswinkel von 14.6° entlang der $\text{C}1-\text{C}9$ -Bindung. Die beiden Phenylgruppen und die Bis(dimethylamino)methyliden-Einheit bilden mit dieser Ebene Torsionswinkel entlang der $\text{C}2-\text{C}21$ -Bindung (61.2°), der $\text{C}3-\text{C}31$ -Bindung (47.5°) und der $\text{C}5-\text{C}14$ -Bindung (35.2°). Aufgrund der Atomabstände muß man die Bindungen $\text{C}2-\text{C}3$, $\text{C}4-\text{C}8$, $\text{C}6-\text{C}7$, $\text{C}1-\text{C}9$, $\text{C}10-\text{C}11$ und $\text{C}12-\text{C}13$ als verlängerte Doppelbindungen ansprechen. Sie sind wesentlich kürzer als die anderen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in **1**^[11]. Daß das Molekül eine chinoide Do/A-Pentalenstruktur bevorzugt, obwohl zwei vergleichbar schwache Do[•]- und A[•]-Gruppen vorhanden sind, spiegelt seine Tendenz wider, die antiaromatische Destabilisierung aufgrund der acht π -Elektronen zu vermeiden. Somit verhält sich **1** anders als ein Do₂/A₂-Cyclobutadien, bei dem keine chinoide Struktur gefunden wurde^[12].



Bei Raumtemperatur reagiert **2** mit **3** zum acyclischen Produkt **4** in 23% Ausbeute. **4** bildet recht instabile, violette Kristalle ($\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$, Zers.), zusammen mit wenig **1** (2%): m/z 468; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.48$ (s, 1H), 7.4–7.0 (m, 12H), 6.66 (s, 2H), 5.21 (s, 1H), 3.11 (s, 12H). Ließ man eine Lösung von **4** in CH_2Cl_2 4 h an der Luft stehen, erhielt man **1** in 11% Ausbeute. Dies könnte ein Hinweis auf die Bildungsweise von **1** sein: Wahrscheinlich greift C-2 von **3** die 5-Position von **2** an, dann öffnet sich der Cyclopropenring zu **4**, und durch Ringschluß und dehydrierende Aromatisierung entsteht **1**.

Eingegangen am 28. Juni,
veränderte Fassung am 22. August 1988 [Z 2833]

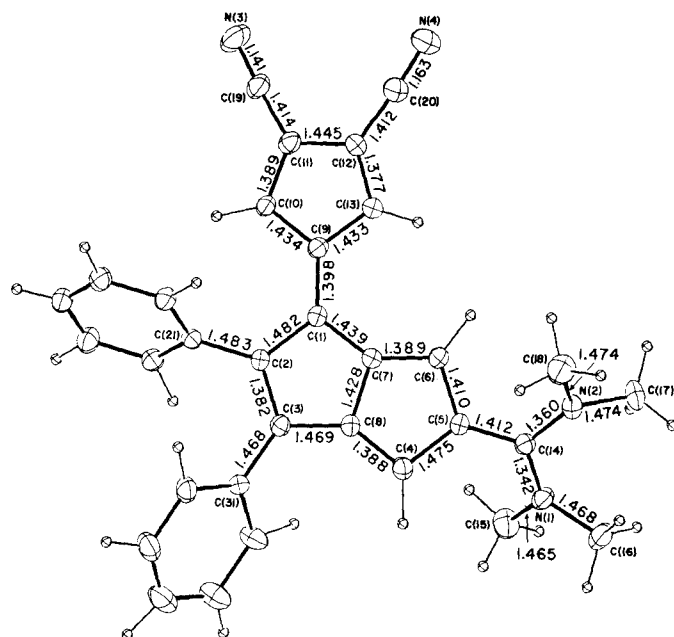


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit ausgewählten Atomabständen. Die thermischen Ellipsoide der Nichtwasserstoffatome sind für 30% Wahrscheinlichkeit gezeichnet. Die Wasserstoffatome sind als Kugeln mit dem willkürlichen Temperaturfaktor 1.0 \AA^2 wiedergegeben. Die Standardabweichungen der Bindungslängen liegen zwischen 0.007 und 0.010 \AA .

- [1] a) J. D. Roberts, *Spec. Publ. Chem. Soc.* 12 (1958) 111; b) R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 240.
- [2] a) R. Gompper, G. Seybold, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 824; b) M. Neuenschwander, A. Niederhauser, *Chimia* 22 (1968) 49.
- [3] a) K. Hafner, K. F. Bangert, V. Orfanos, *Angew. Chem.* 79 (1967) 414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 451; b) K. Hartke, R. Matusch, *ibid.* 84 (1971) 61 bzw. 11 (1972) 50; c) K. Hafner, M. Suda, *ibid.* 88 (1976) 341 bzw. 15 (1976) 314; d) K. Hafner, M. Goltz, *ibid.* 94 (1982) 711 bzw. 21 (1982) 695.
- [4] H. Prinzbach, E. Woischnik, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2472.
- [5] a) K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 678 (1964) 39; b) K. Hartke, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2737.
- [6] Die Elementaranalyse lieferte befriedigende Ergebnisse.
- [7] Z. Yoshida, M. Shibata, E. Ogino, T. Sugimoto, *Angew. Chem.* 97 (1985) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 60.
- [8] Das ^1H -NMR-Spektrum von **3** in CDCl_3 zeigte zwei Dubletts bei $\delta = 6.30$ und 6.12 .
- [9] Die röntgenographisch bestimmte Struktur von **1** im Kristall dürfte auch in Lösung vorliegen. Ein Proton des fünfgliedrigen Ringes gerät demnach soweit in die Ebene eines benachbarten Phenylrings, daß sich der Einfluß der magnetischen Anisotropie auswirkt.
- [10] Kristalldaten von **1** (Rigaku-Vierkreis-Diffraktometer mit Nickel-gefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung): $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_8$, $M_r = 466.6$, triklin, $a = 12.500(1)$, $b = 11.762(1)$, $c = 9.437(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 101.51(1)^\circ$, $\beta = 107.10(1)^\circ$, $\gamma = 89.82(1)^\circ$, $V = 1297.2(3) \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.197 \text{ g cm}^{-3}$.

$F(000) = 492$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 5.2 \text{ cm}^{-1}$. 3253 unabhängige beobachtete Reflexe bis $2\theta = 110^\circ$ wurden durch θ - 2θ -Scan erhalten. Die Intensitäten wurden für die normalen Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert, jedoch wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Struktur wurde nach Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) (G. M. Sheldrick in G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard (Hrsg.): *Crystallographic Computing 3*, Oxford University Press, Oxford 1985, S. 175–189) und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (XRAY-76) (J. M. Stewart: *XRAY-76: Report TR-446*, University of Maryland, MD (USA) 1976) mit 2197 unabhängigen Reflexen [$|F_o| > 3\sigma|F_o|$] bis zu $R = 0.076$ und $R_w = 0.097$ verfeinert. Eingeschlossen waren Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern und Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Parametern, wobei $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$, $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$, mit einer Wichtung nach $w = [\sigma^2|F_o| + 0.003|F_o|^2]^{-1}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

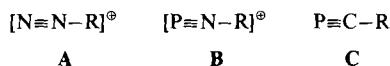
- [11] Die röntgenographisch ermittelten Längen von Doppel- und Einfachbindungen unterscheiden sich bei 4,6-Di-*tert*-butylpentalen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (B. Kitschke, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2511) noch stärker als die bei **1**, was auf eine partielle Beteiligung einer Do³/A³-Pentalenstruktur bei **1** hinweist.
- [12] Laut Röntgenstrukturanalyse ist der zentrale viergliedrige Ring nahezu planar; H. L. Lindner, B. V. Gross, *Angew. Chem.* 83 (1971) 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 490.

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse im Donor-Acceptor-Komplex $[\text{tBu}_2\text{PSe}_2] \cdot [\text{PNAr}]\text{I}^-$ – auf dem Weg zur $\text{P}\equiv\text{N}$ -Bindung**

Von Edgar Niecke*, Martin Nieger, Franz Reichert und Wolfgang W. Schoeller

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

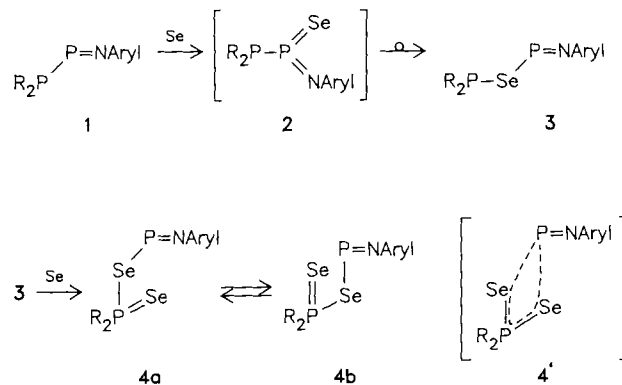
Der formale Ersatz des terminalen Stickstoffatoms im Diazonium-Ion^[1] **A** durch ein Phosphoratom führt zur Spezies **B** mit Phosphor der Koordinationszahl 1; bisher waren Phosphaalkine **C**^[2] die einzigen stabilen Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 1. Wir berichten hier über die Synthese eines donorstabilisierten Iminophosphonium („Monophosphadiazonium“)-Ions **B** durch Umsetzung des Imino(phosphino)phosphans **1** mit Selen.



Primär wird wahrscheinlich Selen an das zentrale P-Atom unter Bildung des Selenoxophosphans **2** addiert^[3]. Aus diesem entsteht unter Insertion des Selen in die P–P-Bindung das Imino(seleno)phosphan **3**^[4], welches bei äquimolarer Umsetzung der Reaktanten in Form rotbrauner Kristalle isoliert werden kann. Weitere Selenaddition führt dann zu einem roten, kristallinen 1:1-„Addukt“ aus **3** und Selen, das sich im festen Zustand als donorstabilisiertes Iminophosphonium-Ion **4** erwies (Schema 1).

Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **3** und **4** sind durch Elementaranalysen, Massenspektren^[5], NMR-Daten^[5] sowie für **4** durch eine Röntgenstruktur-

analyse bewiesen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gibt die $>\text{P}-\text{Se}-\text{P}=\text{N}$ -Gruppierung in **3** zwei sich bezüglich ihrer Lage stark unterscheidende Signalgruppen ($\delta = 325, 84.5$;



Schema 1. R = *t*Bu, Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.

$J_{\text{PP}} = 212 \text{ Hz}$), deren ^{77}Se -Satelliten ($J_{\text{PSe}} = 366$ bzw. 202 Hz) die Verknüpfung der beiden P-Atome über eine Se-Brücke belegen. Die mit der Addition eines weiteren Se-Atoms einhergehenden drastischen Veränderungen im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = 92, 79$; $J_{\text{PP}} = 35 \text{ Hz}$), insbesondere die stark unterschiedlichen $^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}$ -Wechselwirkungen ($J_{\text{PSe}} = 15$ bzw. 516 Hz) sind mit der Formulierung klassischer Strukturen mit sp^2 -hybridisierten λ^3 - und λ^5 -Phosphoratom ($>\text{P}(=\text{Se})-\text{Se}-\text{P}=\text{N}$ oder $>\text{P}-\text{Se}-\text{P}(=\text{Se})=\text{N}$) nicht vereinbar. Diese Befunde sowie das $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit nur einem Satz von Signalen im Hochfeldbereich sprechen vielmehr für einen raschen Austauschprozeß, der durch einen intramolekularen nucleophilen Angriff des Selenoxo-Selenatoms am elektrophilen Zentrum der $\text{P}=\text{N}$ -Gruppe ausgelöst wird. Temperaturniedrigung auf -80°C bewirkt keine Änderung der Multiplizitätsstruktur, sondern lediglich eine Hochfeldverschiebung des „Iminophosphan“-Phosphorsignals ($\Delta\delta = 25 \text{ ppm}$); die Energiebarriere für einen derartigen Austauschprozeß muß also sehr niedrig sein. Überraschend war dann das Ergebnis des ^{31}P -NMR-Spektrums von festem **4**, das sich vom Spektrum von **4** in Lösung kaum unterschied ($\delta = 116 \text{ (br)}$, $J_{\text{PSe}} < 20 \text{ Hz}$; 81 , $J_{\text{PSe}} = 520 \text{ Hz}$) und im Sinne eines „eingefrorenen Übergangszustandes“ **4'** interpretiert werden kann.

Untermauert wird dieser Strukturvorschlag durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[6]. Die verzerrt tetraedrische Koordination des P(1)-Atoms sowie die P(1)-Se(1)/Se(2)-Bindungslängen ($216\text{--}217 \text{ pm}$) entsprechen den für ein Diselenophosphinat typischen Strukturmerkmalen. Der P–N-Abstand ist mit 150 pm deutlich kürzer als der an Iminophosphanen beobachtete Wert (z. B. $\text{Mes}^+-\text{P}=\text{N}t\text{Bu}$: 156 pm ^[7]) und entspricht dem im PN-Molekül (149 pm ^[8]). Auch die NN-Bindungslänge in Diazonium-Verbindungen ($109\text{--}111 \text{ pm}$ ^[9]) ist mit der im N₂-Molekül (110 pm ^[10]) vergleichbar. Der Valenzwinkel von 169° am N-Atom weist dieses als sp -hybridisiert aus, wobei die Abweichung vom Idealwert 180° eine Wechselwirkung zwischen dem Donorliganden und dem PN-Bindungssystem anzeigt. In Übereinstimmung hiermit sind auch die P(2)-Se(1)/Se(2)-Bindungslängen (264 bzw. 279 pm) deutlich gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien verkürzt. Der Elektronentransfer zum P(2)-Atom ä-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, M. Nieger, Dipl.-Chem. F. Reichert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. W. W. Schoeller
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. Wir danken Herrn Dr. Förster, Bruker Physik, Karlsruhe, für die Messung des Festkörper-NMR-Spektrums. Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂.