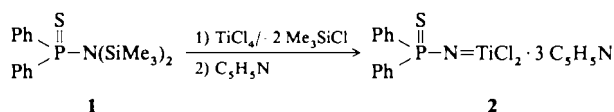


satz dazu konnten von Titan und seinen Homologen bisher nur Imidozirconocene isoliert werden^[2]. Wolczanski et al. beschreiben $(t\text{Bu}_3\text{SiNH})_2\text{Zr}=\text{NSi}t\text{Bu}_3$ als reaktive Zwischenstufe^[3]. Über entsprechende Verbindungen des Titans ist bisher nicht berichtet worden, obwohl gerade diese für katalytische C-H-Aktivierungen oder Polymerisationen von großem Interesse wären^[4].

Bei Untersuchungen über Metall-Stickstoff-Bindungen^[5,6] haben wir *N,N*-Bis(trimethylsilyl)diphenylthiophosphinsäureamid **1**, hergestellt aus *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodiphenylphosphan^[7] und elementarem Schwefel, mit Titanatetrachlorid umgesetzt. Unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan entsteht ein gelber, amorpher Feststoff, der im ³¹P-NMR-Spektrum drei Singulets ($\delta = 47.3, 49.0, 51.5$) zeigt. Erst durch die Behandlung der Zwischenstufe mit Pyridin entsteht die Titelverbindung **2**. Die Reaktion des Sauerstoffanalogons von **1** mit TiCl_4 führt dagegen zu einem achtgliedrigen Ring^[8]. Möglicherweise werden bei der Bildung von **2** ähnliche Zwischenstufen durchlaufen.



2 ist ein orangeroter, kristalliner Feststoff, der im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett ($\delta = 42.0$) aufweist. Aus Pyridin/*n*-Hexan (2/1) erhält man Einkristalle von **2**, die für eine Röntgenstrukturanalyse^[9] geeignet sind (Abb. 1). Das Ti-

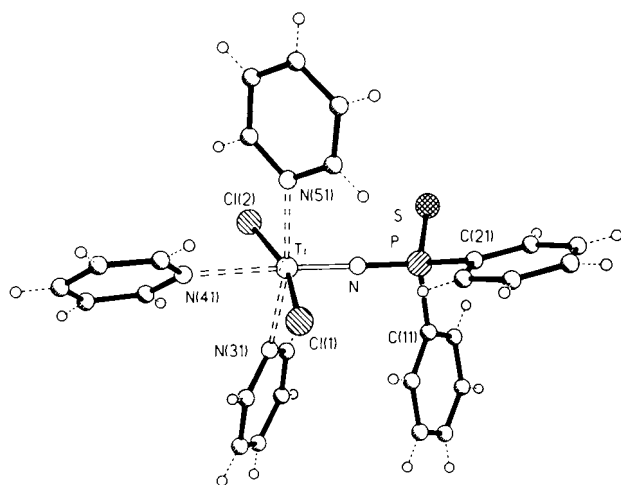


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ti-Cl1 238.4(1), Ti-Cl2 234.9(1), Ti-N 172.0(2), Ti-N31 222.9(2), Ti-N41 243.9(2), Ti-N51 222.4(3), N-P 164.7(2), P-S 195.4(1); Cl1-Ti-Cl2 163.5(1), Cl1-Ti-N 97.4(1), Cl2-Ti-N 99.1(1), Cl1-Ti-N31 90.8(1), Cl2-Ti-N31 87.8(1), N-Ti-N31 94.0(1), Cl1-Ti-N41 81.1(1), Cl2-Ti-N41 82.4(1), N-Ti-N41 177.9(1), N31-Ti-N41 84.4(1), Cl1-Ti-N51 89.7(1), Cl2-Ti-N51 88.9(1), N-Ti-N(51) 95.9(1), N31-Ti-N51 169.9(1).

tanatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Eckpunkte des Oktaeders von drei Pyridinmolekülen (N31, N41, N51), zwei Chloratomen (Cl1, Cl2) und dem Stickstoffatom des Imidoliganden gebildet werden. Die Ti-N-Bindungslänge (172.0(2) pm) ähnelt der in der Ti-N-Einheit im achtgliedrigen P-O-N-Ti-Heterocyclus $[\text{Ph}_2\text{PONTiCl}_2 \cdot 2 \text{MeCN}]_2$ (173.9 pm)^[8]. Der Imidoligand ist nahezu linear (Ti-N-P 172.5(2)°) an das Titanatom koordiniert, so daß dieser als Vier-Elektronen-Donor fungiert. Das Pyridinmolekül *trans* zum Imidoliganden ist sehr viel lockerer (Ti-N41 243.9(2) pm) gebunden als die beiden übrigen Pyridinmoleküle (Mittelwert Ti-N 222.7 pm).

Man kann also die lange gesuchten Imidotitan-Verbindungen durch Koordination mit Elektronenpaar-Donoren am Titan stabilisieren. Erste Resultate zur Chemie dieser Verbindungsklasse werden in der folgenden Zuschrift beschrieben^[4].

Experimentelles

1: 10 g (29.0 mmol) *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminodiphenylphosphan werden in 150 mL Benzol gelöst, mit 0.93 g (3.625 mmol, auf S_8 bezogen) Schwefel versetzt, und 3 h auf 50–60 °C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der farblose Rückstand aus MeCN umkristallisiert. Ausbeute 9.7 g (89%); $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$. – ³¹P-NMR (101.26 MHz, 85% H_3PO_4 , C_6H_6 , CDCl_3): $\delta = 61.0(\text{s})$; ²⁹Si-NMR (49.69 MHz, TMS, C_6H_6 , CDCl_3): $\delta = 10.7(\text{d}, {}^2J({}^{29}\text{Si}, {}^{31}\text{P}) = 1.2 \text{ Hz})$; MS(EI): m/z 377 (M^+ , 16%), 362 ($M^+ - \text{Me}$, 100).

2: Zu einer Lösung von 1.5 g (4.0 mmol) **1** in 50 mL CH_2Cl_2 werden bei –15 °C langsam 0.76 g (4.0 mmol) TiCl_4 in 25 mL CH_2Cl_2 getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 20 h rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der gelbe Rückstand aus Pyridin/*n*-Hexan (2/1) umkristallisiert. Man erhält ein Gemisch eines gelben, pulverförmigen Feststoffs und orangeroter Kristalle **2**. Der pulverförmige Feststoff wird dekantiert, und die Kristalle werden aussortiert. Auf diese Weise wird ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall erhalten. Ausb. 0.63 g (27%) **2**. $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$ (Zers.). – IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 1605(\text{st}), 1377(\text{st}), 1110(\text{sst}), 1070(\text{st}), 1012(\text{st}), 698(\text{st}), 520(\text{st}) \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 10. Januar 1990 [Z 3731]

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988.
- [2] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8729.
- [3] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8731.
- [4] Ein weiterer Imidotitan-Komplex wird in der direkt folgenden Zuschrift von Rothwell et al. beschrieben: J. E. Hill, R. D. Profilet, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Angew. Chem.* **102** (1990) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 6.
- [5] M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2173.
- [6] H. W. Roesky, Y. Bai, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 754.
- [7] H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **349** (1967) 225.
- [8] M. Witt, H. W. Roesky, D. Stalke, T. Henkel, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [9] $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{PSTi}$, $M_r = 587.3$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 969.2(1)$, $b = 1392.2(2)$, $c = 2103.3(5)$ pm, $\beta = 91.74(1)^\circ$, $V = 2.8368(8) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.375 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.636 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße: $0.6 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$, Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer, 7950 Reflexe mit 2θ von 7.0° bis 45° , davon 3690 symmetrieunabhängig und 3099 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ in der Verfeinerung (SHELXTL Plus) verwendet: $R = 0.0335$, $R_w = 0.0345$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0001(F_o^2)$, GOF 1.58. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54478, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese, Struktur und Reaktivität von Aryloxo(imido)titan-Komplexen**

Von John E. Hill, Robert D. Profilet, Phillip E. Fanwick und Ian P. Rothwell*

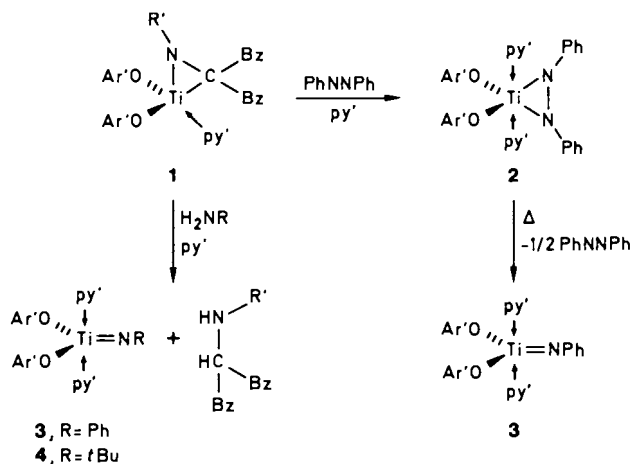
Die Chemie von Übergangsmetallkomplexen mit endständigen Oxo-($\text{M}=\text{O}$)^[1–3] oder Alkylimido-Liganden ($\text{M}=\text{NR}$)^[1, 4–7] ist in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. So berichteten kürzlich Bergman et al.^[6] und Wol-

[*] Prof. I. P. Rothwell, J. E. Hill, R. D. Profilet, Dr. P. E. Fanwick
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

czanski et al.^[7], daß Alkylimidozirconium-Verbindungen interessante Reaktionen zeigen können, einschließlich der Aktivierung aliphatischer C-H-Bindungen. Bei Untersuchungen zur Chemie von Aryloxotitan-Komplexen haben wir Derivate mit endständigen Aryl- und Alkylimido-Liganden isoliert. Wir beschreiben hier Synthese, Struktur und Reaktivität dieser neuen Verbindungen^[8].

Schon früher haben wir gezeigt, daß der η^2 -Imino-Komplex **1** ($\text{py}' = \text{Pyridin}$ oder 4-substituiertes Pyridin) leicht in Titanverbindungen umgewandelt werden kann, in denen das Metall sowohl in höheren als auch in niedrigeren Oxidationsstufen vorliegt^[9, 10]. Der η^2 -Imino-Komplex **1** reagiert mit Azobenzol in Gegenwart von 4-Pyrrolidinopyridin (py') in hoher Ausbeute zum intensiv farbigen η^2 -Azobenzol-Komplex **2** (Schema 1)^[11]. Das Pyridin-Analogon von **2**



Schema 1. Synthesewege zu **3** und **4**. Bz = CH_2Ph ; $\text{py}' = 4\text{-Pyrrolidinopyridin}$; $\text{Ar}'\text{O} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$; R' = *t*Bu.

konnten wir vor kurzem auch strukturell charakterisieren^[9b]. **2** ist in Kohlenwasserstoffen löslich, aber thermisch instabil. Bei 100 °C bildet sich im Verlauf einiger Tage unter Abspaltung von Azobenzol der neue Phenylimido-Komplex **3**^[12], wie eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[13].

Die Koordination des Metallzentrums in **3** läßt sich am besten als verzerrt trigonal-bipyramidal mit *trans*-stän-

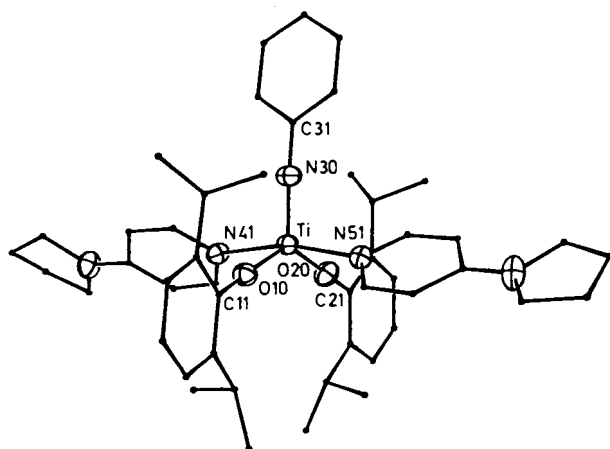
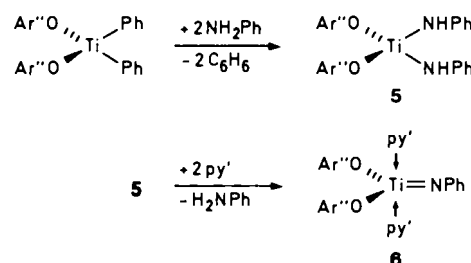


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti-N30 171.9(3), Ti-N41 220.6(3), Ti-N51 222.3(3), Ti-O10 188.0(3), Ti-O20 186.7(3); Ti-N30-C31 173.1(3), N41-Ti-N51 165.8(1), O10-Ti-O20 133.2(1), Ti-O10-C11 172.0(2), Ti-O20-C23 173.8(3).

digen, axialen Pyridin-Liganden beschreiben [$\text{py}'\text{-Ti-py}' = 165.8(1)^\circ$]. Die beiden Aryloxo-Liganden und die endständige Phenylimido-Gruppe besetzen die drei äquatorialen Plätze. **3** ist der erste strukturell charakterisierte Arylimidotitan-Komplex^[1, 8, 13]. Der Ti-N-Abstand von 171.9(3) pm ist beträchtlich kürzer als die Ti-N-Abstände in Amidotitan-Komplexen des Typs **5** (188.1(3) und 189.8(3) pm, siehe unten). Interessant ist auch ein Strukturvergleich von **3** mit der verwandten Oxo-Verbindung $[(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2\text{Ti}(=\text{O})(\text{py}')_2]$ ^[10], in der im wesentlichen die gleiche Koordination und ein Ti-O-Abstand von 165.7(6) pm vorliegen^[10].

Alternativ zur Azobenzolspaltung kann **3** auch durch direkte Reaktion des η^2 -Imino-Komplexes **1** mit Anilin in Gegenwart von py' hergestellt werden (Schema 1); der *tert*-Butylimido-Komplex **4** läßt sich analog synthetisieren^[11].

In diesem Zusammenhang haben wir auch die Umsetzung von $[(2,6\text{-}\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O})_2\text{Ti R}_2]$ (R = CH_2SiMe_3 , C_6H_5)^[16] mit Anilin untersucht. Während die Reaktion mit dem Trimethylsilylmethyl-Derivat langsam ist, ergibt die Diphenyl-Verbindung bei Behandlung mit zwei Äquivalenten Anilin in Benzol bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute den tiefroten Bis(phenylamido)-Komplex **5** (Schema 2), für den eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde^[17]. Die Umsetzung von **5** mit py' führt rasch zur Eliminierung von einem Äquivalent Anilin und Bildung des Phenylimido-Komplexes **6**^[18].



Schema 2. Synthese von **5** und **6**. $\text{Ar}'\text{O} = 2,6\text{-}\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}$.

Die neuen Aryl- und Alkylimidotitan-Komplexe **3**, **4** und **6** sind überraschend unreaktiv: Selbst bei 110 °C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ sind sie mehrere Tage stabil, und sie reagieren unter diesen Bedingungen auch nicht mit 3-Hexin. Im Gegensatz zu Imidozirconium-Komplexen, die unter C-H-Aktivierung reagieren^[6b, 7], unterbleibt bei **6** die Cyclometallierung der 2,6-Diphenylphenoxo-Liganden^[19]. Obwohl der Phenylimido-Komplex **6** mit 3-Hexin nicht reagiert, katalysiert der Bis(phenylamido)-Komplex **5** die Addition von Anilin an 3-Hexin, bei der das *N*-Phenylimin des 3-Hexanons gebildet wird^[6b]. Ob diese Reaktion über ein nicht solvatisiertes und daher reaktiveres Phenylimidotitan-Intermediat verläuft, bleibt zu klären.

Eingegangen am 30. Januar 1990 [Z 3766]

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York 1988.
- [2] a) W. A. Hermann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1297; b) W. A. Hermann, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 109; c) S. Cai, D. M. Hoffman, D. A. Wierda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1489; d) G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 559; e) G. Parkin, J. E. Bercaw, *Polyhedron* 7 (1988) 2053; f) J. W. Faller, M. Jinong, *Organometallics* 7 (1988) 559; g) P. Legzdins, E. C. Phillips, S. J. Rettig, L. Sanchez, J. Trotter, V. C. Yee, *ibid.* 7 (1988) 1877.
- [3] a) R. H. Holm, *Chem. Rev.* 87 (1987) 1401; b) F. Bottomley, N. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* 28 (1988) 339.

- [4] a) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in G. Wilkinson, R. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1987, Kapitel 13.4; b) W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* 31 (1980) 123.
- [5] E. W. Harlan, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 186, zit. Lit.
- [6] a) M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8751; b) P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *ibid.* 110 (1988) 8729.
- [7] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8731.
- [8] Nach Einreichung dieser Zuschrift erfuhren wir von der Charakterisierung eines weiteren Imidotitan-Komplexes durch Roesky et al.; siehe vorhergehende Zuschrift: H. W. Roesky, H. Voelker, M. Witt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 6.
- [9] a) L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4710; b) L. D. Durfee, J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* 9 (1990) 75; c) L. D. Durfee, J. E. Hill, J. L. Kerschner, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3095.
- [10] J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3602.
- [11] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse.
- [12] Korrekte C,H,N-Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 30°C): $\delta = 4.57$ (sept., CHMe_2), 1.49 (d, CHMe_2), 8.79 (d, *ortho*-H des py), 5.67 (d, *meta*-H des py), 2.13, 1.13 (m, Pyrrolidin-H), 6.6–7.4 (m, Phenyl-H). Ausgewählte $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 161.7$ (Ti–N–C), 26.4 (CHMe_2), 24.1 (CHMe_2), 24.5, 46.2 (Pyrrolidin-C).
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3** (-100°C): Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.234(4)$, $b = 13.818(3)$, $c = 23.087(6)$ Å, $\beta = 95.99(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.162 \text{ g cm}^{-3}$; 6196 unabhängige Daten mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.054$, $R_w = 0.065$.
- [14] Im kürzlich strukturell charakterisierten einkernigen Alkylimidozirconium-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{N}i\text{Bu})(\text{thf})]$ beträgt der Zr–N-Abstand 182.6(4) pm [6b].
- [15] Ausgewählte spektroskopische Daten von **4**: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 1.39$ (s, NCMe_3), 4.60 (sept., CHMe_2), 1.48 (d, CHMe_2), 8.77 (d, *ortho*-H des py), 5.73 (d, *meta*-H des py), 1.34, 2.33 (m, Pyrrolidin-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 68.0$ (NCMe_3), 32.3 (NCMe_3), 25.7 (CHMe_2), 24.4 (CHMe_2).
- [16] R. W. Chesnut, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* 6 (1987) 2019.
- [17] Kristallstrukturanalyse von **5** (20°C): Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.427(3)$, $b = 18.722(3)$, $c = 18.811(5)$ Å, $\beta = 105.25(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.236 \text{ g cm}^{-3}$; 2919 unabhängige Daten mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.041$, $R_w = 0.048$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54481, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] Ausgewählte spektroskopische Daten von **6**: IR (Nujol): $\hat{\nu}$ (NH) = 3301 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 8.22$ (s, Ti–NHPh), 6.4–7.4 (m, Phenyl-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 30°C): $\delta = 161.4$ (Ti–N–C), 161.3 (Ti–O–C), 151.9 (*para*-C des py), 118.7–142.5 (Phenyl-C), 46.8, 25.3 (Pyrrolidin-C).
- [19] Auch bei Imidoniob-, -tantal-, und -wolfram-Komplexen wird keine Cyclometallierung des 2,6-Diphenylphenoxo-Liganden beobachtet. Siehe z. B. a) R. W. Chesnut, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 752; b) J. L. Kerschner, Y. S. Yu, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *Organometallics* 8 (1989) 1414.

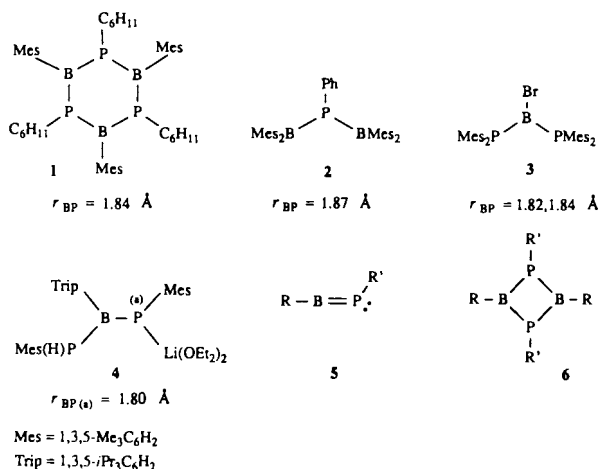
Ein Allen-analoges Boranylidenphosphan mit B–P-Doppelbindung: 1,1-Diethylpropyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranylidenphosphan-P-pentacarbonylchrom

Von Gerald Linti, Heinrich Nöth*, Kurt Polborn und Robert T. Paine

Verbindungen mit Boratomen der Koordinationszahl zwei werden durch Doppelbindungen elektronisch stabilisiert. Um ihre Oligomerisierung zu unterdrücken, sind jedoch in

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. G. Linti, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2
Prof. Dr. R. T. Paine
Department of Chemistry, University of Albuquerque
New Mexico (USA)

den meisten Fällen zusätzlich sterisch anspruchsvolle Substituenten erforderlich. Beispiele hierfür sind Boroxane $\text{R-B}\equiv\text{O}$ mit B–O-Dreifachbindung^[1], Imino- und Aminoiminoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}'$ ^[2] bzw. $\text{R}_2\text{N-B}\equiv\text{NR}'$ ^[3] mit B–N-Dreifachbindung sowie Alkylidenborane mit B–C-Doppelbindung^[4]. Daß auch Elemente der 3. Reihe wie Phosphor Mehrfachbindungen zum Boratom bilden können, zeigen die Beispiele **1**–**4**^[5–8].



So ist ein ebener Triphosphatborin-Ring **1** mit planar koordinierten Phosphoratomen und relativ kurzen B–P-Bindungen (Mittel: 1.84 Å) ein überzeugender Beleg. Phosphoratom mit planarer Umgebung liegen auch im Diborylphosphan **2** und im borylierten Lithiumphosphid **4** vor, während in **3** die Phosphoratom noch leicht pyramidal koordiniert sind. Gemeinsames Merkmal dieser vier Verbindungen sind die dreifach koordinierten Boratome.

Trotz Einführung sehr sperriger Substituenten R und R' gelang es bisher nicht, Boranylidenphosphane **5** präparativ zugänglich zu machen. Bei Syntheseversuchen erhält man die dimeren 1,3,2,4-Diphosphadiboretane **6**^[5]; auch mit Abfangreagentien ließ sich die Existenz von Verbindungen des Typs **5** nicht nachweisen. Einen Hinweis auf **5** als Zwischenstufe erhält man bei der Reaktion von *tert*-Butyllithium mit $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{PH}(\text{Aryl})$, die zum Boranylphosphanid $[\text{tmp}t\text{BuB-P}(\text{Aryl})]\text{Li}$ ($\text{tmp} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidino}$; $\text{Aryl} = 2,4,6\text{-}i\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) führt^[9].

Offenbar reichen die bisher gewählten Substituenten zur kinetischen Stabilisierung von Boranylidenphosphanen **5** noch nicht aus. Wir versuchten daher, das Phosphoratom in **5** durch Einführung eines zusätzlichen Liganden sterisch noch stärker zu belasten. Dazu setzten wir Verbindungen vom Typ **6** mit $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{thf})]$ bei Raumtemperatur um^[10]. Im Falle von **7**^[11] entsteht unter Ringsprengung in hoher Ausbeute das gelbe, am Phosphor komplexierte 1,1-Diethylpropyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boranylidenphosphan **8** [Gl. (a)].

Das sterisch weniger beanspruchte Diphosphadiboretan **9**^[12] reagiert dagegen unter Belichtung mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nur zum Komplex **10** [Gl. (b)]. Dieser Unterschied im Reaktionsverlauf spiegelt sich auch in den Massenspektren von **7** und **9** wider. Bei **7** ist das Radikalkation $(\text{tmpB}=\text{PCEt}_3)^+\cdot$ Basispeak, d. h. das Diphosphadiboretan zerfällt in ein Boranylidenphosphan, während bei **9** kein Monomer $(\text{Me}_2\text{NB}=\text{PCMe}_3)^+\cdot$ beobachtet wird^[12].

Die Abschirmung des Boratoms in **8** unterscheidet sich nur wenig von der in **7**: $\Delta\delta^{11}\text{B}$ beträgt nur 3. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal ist um $\Delta\delta = 25$ nach höherem Feld verschoben. $^1\text{H-}$