

H^a , ein Dublett eines Doublets beobachtet, das im Spektrum als Triplet erscheint. Für das C_{4h} - und das D_{2h} -Isomer beobachtet man jeweils drei Signale (zwei Doublets, ein Dublett eines Doublets) für die drei aromatischen Protonen H^a , $H^{a'}$ und H^b oder $H^{b'}$. Man erkennt, daß die H^a -Protonen des D_{2h} -Isomers gegenüber denen des C_{4h} -Isomers zu tieferem Feld verschoben sind. Beim C_s -Isomer findet man nur einen Teil der Doublets verschoben. Die $H^{a'}$ -Protonen des C_{4h} -Iso-

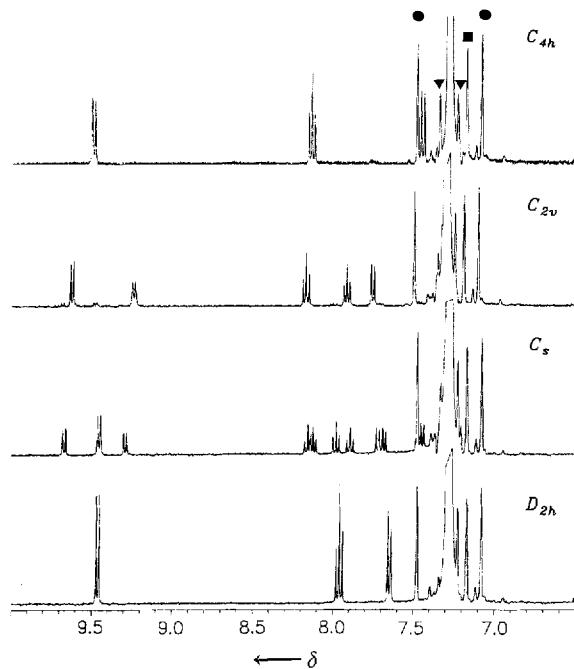


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren der vier Isomere (Resonanzbereich der aromatischen Protonen, 400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 0.7 mg mL^{-1}). $^1\text{C}_6\text{H}_5$ -Kopplung in $[\text{D}_5]\text{Benzol}$ (●), Signal von $[\text{D}_4]\text{Benzol}$ (■); Rotationsseitenbanden (▼).

mers weisen eine Tieffeldverschiebung auf. Das C_{2v} -Isomer zeigt eine nicht verschobene und eine tieffeldverschobene Signalgruppe, das C_s -Isomer eine nicht verschobene und zwei tieffeldverschobene Signalgruppen, wenn das Tripletts des D_{2h} -Isomers als Referenz dient. Eine Signalgruppe des C_s -Isomers ist gegenüber der Referenz hochfeldverschoben. Für das C_{2v} -Isomer werden im aromatischen Bereich sechs Signale (vier Doublets, zwei Doublets eines Doublets) erwartet. Das Spektrum zeigt jedoch zwei Doublets für H^b oder $H^{b'}$, zwei Doublets eines Doublets für H^a und ein Doublet für H^a . Das zweite für H^a zu erwartende Doublet wird durch das Benzolsignal überdeckt. Dies konnte durch Variation der Lösungskonzentration nachgewiesen werden. Für das C_s -Isomer werden zwölf Signale erwartet (acht Doublets, vier Doublet eines Doublets). Jedoch findet man für H^b oder $H^{b'}$ drei Doublets, deren Integration vier Protonen entspricht. Durch Variation der Lösungskonzentration konnte wiederum gezeigt werden, daß zwei Doublets zusammenfallen. Darüber hinaus zeigt das Spektrum des C_s -Isomers vier Doublets eines Doublets für H^a und drei Doublets für H^a . Das vierte Doublet für H^a befindet sich ebenfalls unter dem Benzol-signal.

Die UV-Spektren der vier Konstitutionsisomere von $[(EHO)_4PcNi]$ unterscheiden sich nicht signifikant^[5]. Die IR-Spektren des Isomerengemisches von $[(EHO)_4PcNi]$ und der isolierten Isomere sind identisch. Das C_{4h} -Isomer ist am schlechtesten löslich (z.B. in Benzol) und bildet auf der Säule die letzte Fraktion, wogegen das D_{2h} -Isomer gut löslich ist. Ein Grund für den Löslichkeitsunterschied zwischen den

Isomeren könnte die räumliche Anordnung der Substituenten benachbarter Isoindolenineinheiten sein.

Experimentelles

HPLC: Beckmann System Gold 5.1; Säule: Machry-Nagel; ET 250/8/4 Nucleosil 5 NO₂; 5 µm; Laufmittel: Toluol/*n*-Hexan (1:1); 74.5 bar; 1 mL min⁻¹.

MPLC: Pumpe: ProMinent CiG Duramat; Säule: 93 x 2.54 cm gepackt mit Merck 15–40 µm Kieselgel 60 H.; Laufmittel: Toluol/*n*-Hexan (3:2); 6 bar; 1.6 mL min⁻¹; Durchflussdetektor: Büchi UV/VIS-Filterphotometer mit präparativer Durchflusszelle (Meßwellenlänge 365 nm). Zur Trennung wurden 50 mg [(EHO)_nPcNi]_n gelöst in 10 mL Toluol/*n*-Hexan (3:2), an der MPLC-Säule chromatographiert.

[(EHO)₄PcNi]: Eine Lösung von 2 g 1,2-Dicyan-3-(2-ethyl-hexyloxy)benzol (Racemat)[6] (7.8 mmol) in *N,N*-Dimethylaminoethanol (DMAE) werden mit 260 mg NiCl₂ 24 h auf 140 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das Produkt mehrmals säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; Toluol/n-Hexan (7:3)). Dunkelblauer Feststoff. Ausbeute: 220 mg (10%). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2956 (s), 2923 (s), 2869 (s), 2856 (s), 1597 (m), 1549 (w), 1528 (m), 1493 (m), 1462 (m), 1333 (m), 1271 (s), 1238 (m), 1175 (m), 1142 (m), 1128 (m), 1086 (s), 1065 (s), 947 (w), 901 (w), 808 (w), 795 (w), 758 (w), 741 (m). ¹³C-NMR (63.5 MHz, [D₆]Benzol): δ = 11.48–12.05 (C⁸), 14.85–14.95 (C⁶), 24.22 (C⁷), 24.80 (C⁵), 29.53–30.54 (C⁴), 31.01–31.48 (C³), 39.85–40.88 (C²), 71.77–79.26 (C¹), 111.23–111.59 (C^{*}), 113.81–117.04 (C^{*/C'}), 123.62–127.20 (C^{d/C'}), 129.41–130.06 (C^a), 139.45–141.75 (C^c), 145.29–146.32 (C^e), 155.48–157.43 (C^{b/C'}).

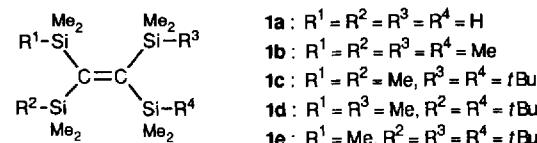
Eingegangen am 26. Mai 1993 [Z 6108]

- [1] H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Struct. Bonding (Berlin)* **1991**, *74*, 41.
 - [2] A. Beck, K.-M. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2315.
 - [3] S. Gaspard, P. Maillard, *Tetrahedron* **1991**, *56*, 3501; S. Greenberg, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1059; S. M. Marcuccio, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, K. B. Tomer, *ibid.* **1985**, *63*, 3057.
 - [4] M. Hanack, D. Meng, A. Beck, M. Sommerauer, L. R. Subramanian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 58.
 - [5] UV/VIS (λ_{max} , Q-Bande; CHCl_3): 699 nm (C_{4h}), 700 nm (C_{2v}), 700 nm (C_s), 702.5 nm (D_{2h}).
 - [6] G. Schmid, Dissertation, Universität Tübingen, in Vorbereitung.

Ein nicht verdrilltes Tetrakis(organosilyl)ethen ***

Von *Masahiro Murakami, Michinori Sugino, Kenzo Fujimoto und Yoshihiko Ito**

Die Veränderung der Lage der Elektronenübergänge von organischen Chromophoren, bedingt durch Strukturabweichungen und/oder Heteroatom-Substitution, ist Gegenstand anhaltenden Interesses. Mono- oder Bis(organosilyl)ketone gehören aufgrund der ausgeprägten bathochromen Verschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zu den am umfassendsten untersuchten Verbindungen^[1]. Die von Sakurai et al. synthetisierten Tetrakis(organosilyl)ethene **1** haben ungewöhnliche Eigenschaften^[2, 3]. Diese Verbindungen weisen schwache Absorptionen im Bereich von 341–434 nm sowie starke

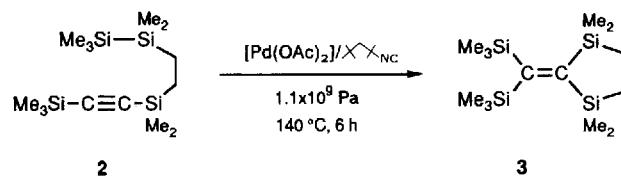


[*] Prof. Dr. Y. Ito, Dr. M. Murakami, Dr. M. Suginome, K. Fujimoto
 Department of Synthetic Chemistry
 Faculty of Engineering, Kyoto University
 Yoshida, Kyoto 606-01 (Japan)

[**] Wir danken Prof. E. Nakamura und Dr. S. Yamago (Tokyo Institute of Technology) für die Ausführung der Versuche unter hohem Druck sowie Dr. C. Katayama und Herrn H. Inoue (MAC Science) für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen bei tiefen Temperaturen.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in ihren UV-Spektren auf und sind infolge der sterischen Abstoßung zwischen den Organosilylgruppen mit Ausnahme von **1a** entlang der C=C-Bindung verdrillt (Diederwinkel 30–53°). Wir berichten nun von einer intramolekularen Bissilylierung unter hohem Druck, bei der ein neues Tetrakis(organosilyl)ethen in guter Ausbeute entsteht, das trotz seiner nicht verdrillten Struktur ein analoges Absorptionverhalten aufweist.

[Pd(OAc)₂]/*tert*-Alkylisocyanid katalysiert die Bissilylierung von C≡C-Bindungen wirksam, und mit der intramolekularen Variante können ansonsten unreaktive, nicht terminale Alkineinheiten bissilyliert werden^[4]. Mit dieser Methode sollte das 1,2-Bis(organosilyl)alkin **2**, bei dem ein Organosilylsubstituent einen Disilanylrest enthält, zur Reaktion gebracht werden (Schema 1). Während die intramole-



Schema 1. Synthese von **3** durch intramolekulare Bissilylierung unter hohem Druck.

kulare Bissilylierung von **2** bei Normaldruck schleppend verläuft, findet sie beim Erwärmen auf 135–140 °C und erhöhtem Druck (1.1×10^9 Pa) in Gegenwart von [Pd(OAc)₂]/*tert*-Alkylisocyanid innerhalb von 6 h statt. Dabei wird das Tetrakis(organosilyl)ethen **3**, bei dem ein C-Atom der C=C-Bindung Teil eines Cyclus ist, in 66% Ausbeute gebildet^[5]. Umkristallisieren von **3** aus Ethanol liefert farblose Kristalle; Lösungen von **3** sind bei Raumtemperatur jedoch schwach gelb gefärbt. Beachtenswert ist, daß Lösungen von **3** in Hexan im UV-Bereich bei 228 ($\epsilon = 16\,800$) und 361 nm ($\epsilon = 160$) absorbieren, d. h. die Werte denen von Tetrakis(trimethylsilyl)ethen **1b** [224 nm ($\epsilon = 17\,900$), 370 nm ($\epsilon = 710$)^[2]] sehr ähneln.

Einkristalle von **3** wurden röntgenographisch untersucht (Abb. 1)^[6]. Im Gegensatz zu den Tetrakis(organosilyl)ethen-Verbindungen **1b–e** ist in **3** weder eine Verdrillung um die

C=C-Bindung, noch eine Pyramidalisierung der sp^2 -C-Atome zu beobachten. Die vier Si-Atome von **3** liegen nahezu in einer Ebene. Der Winkel zwischen den Ebenen Si1-C11-Si2 und Si3-C12-Si4 beträgt 3.9°. Diese an sich nur geringfügige Verdrillung führt zu einer Vergrößerung der intramolekularen abstoßenden Wechselwirkungen. So beträgt der Abstand zwischen den Atomen C5 und C16 nur 329 pm, d. h. der Abstand ist etwa 18% kleiner als die Summe (400 pm) der van-der-Waals-Radien zweier Methylgruppen (Abb. 1c). Bemerkenswert klein ist der Si3-C12-Si4-Winkel ($102.72(7)^\circ$) für ein sp^2 -C-Atom, so daß sich die Si-Atome Si3 und Si4 aufgrund der durch den Fünfring erzwungenen Anordnung auf 299 pm nähern. Wir glauben, daß aufgrund dieses kleinen Winkels sich die peripheren Methylgruppen am nicht verdrillten C=C-Gerüst nur so weit annähern, daß der C-C-Abstand gerade noch nichtbindend ist^[7]. Die C=C-(137 pm) und die Si-C_{sp²}-Bindungen (191–192 pm) sind dagegen länger als Standardbindungslängen und gleichen denen der Tetrakis(organosilyl)ethen-Verbindungen **1**.

Die Zuordnung der schwachen Absorptionen im Bereich von 341–434 nm der Tetrakis(organosilyl)ethen-Verbindungen **1** und **3** ist von großem Interesse^[8]. Aus dem Vergleich der UV-Spektren und der Strukturen von **1** und **3** ergibt sich die wichtige Folgerung, daß die schwachen UV-Absorptionen nicht notwendigerweise aus der verdrillten Struktur, sondern aus der Substitution mit Silylresten resultiert. Zum Vergleich wurden die UV-Spektren der Tris- und Bis(trimethylsilyl)ethen-Verbindungen **4**^[9] bzw. **5** gemessen. **4** absor-



bietet bei 293 nm ($\epsilon = 690$); der schwachen Absorption von **5** ist ein kleiner Peak bei 220 nm auf der Schulter des starken $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs [215 nm ($\epsilon = 14\,000$)] zuzuordnen. Diese Ergebnisse zeigen, daß mehrere Siliciumsubstituenten an einem olefinischen Grundgerüst die Absorption zu größeren Wellenlängen hin verschieben. Obwohl eine genauere theoretische Behandlung abzuwarten bleibt, weisen die gegenwärtigen experimentellen Untersuchungen darauf hin, daß in erster Linie die vierfache Silylsubstitution die bathochromic Verschiebung der schwachen Absorption bei Tetrakis(organosilyl)ethen-Verbindungen hervorruft^[10].

Experimentelles

2: Zu (Trimethylsilyl)ethin (3.2 g, 33 mmol) in 20 mL THF wurde bei Raumtemperatur langsam MeMgBr (22 mmol) in Ether gegeben. Nachdem die Methanentwicklung beendet war, wurde 1,1,4,4,5,5-Hexamethyl-1,4,5-trisilahexylchlorid (2.7 g, 11 mmol) zugegeben, das durch die Platin-katalysierte Hydrosilylierung von Pentamethylvinylsilan mit Chlordinethylsilan hergestellt worden war. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, mit wässriger gesättigter NH_4Cl -Lösung verdünnt und mit Ether ausgeschüttet. Die Destillation des Extraks ergab **2** (3.2 g, 92%). Sdp. 142–143 °C/20 Torr; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.02$ (s, 6 H), 0.06 (s, 9 H), 0.14 (s, 6 H), 0.17 (s, 9 H), 0.47–0.61 (m, 4 H); ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = -4.9$, -2.6, -2.1, -0.3, 6.5, 9.0, 113.3, 114.4.

3: Ein Gemisch von **2** (420 mg, 1.33 mmol), [Pd(OAc)₂] (13 mg, 56 μmol) und 1,1,3,3-Tetramethylbutylisocyanid (114 mg, 0.84 mmol) in 2.9 mL Toluol wurde bei einem Druck von 1.1×10^9 Pa für 6 h auf 135–140 °C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde über eine kurze Kieselgelsäule (Hexan) filtriert. Präparative DC (Hexan) ergab **3** (278 mg, 66%). Fp. 114–115 °C; ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.23$ (s, 30 H), 0.73 (s, 4 H); ¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.5$, 4.0, 11.6, 188.3, 188.7; MS: m/z 314 (M^+).

Eingegangen am 7. Mai 1993 [Z 6067]

- [1] A. G. Brook, P. F. Jones, G. J. D. Peddle, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 2119; B. G. Ramsey, A. Brook, A. R. Bassindale, H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, C41; A. Ricci, M. Fiorenza, A. Degl'Innocenti, G. Seconi, P.

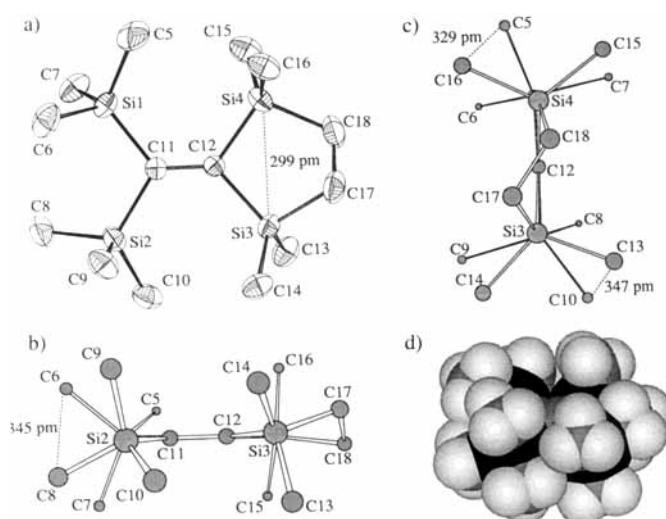
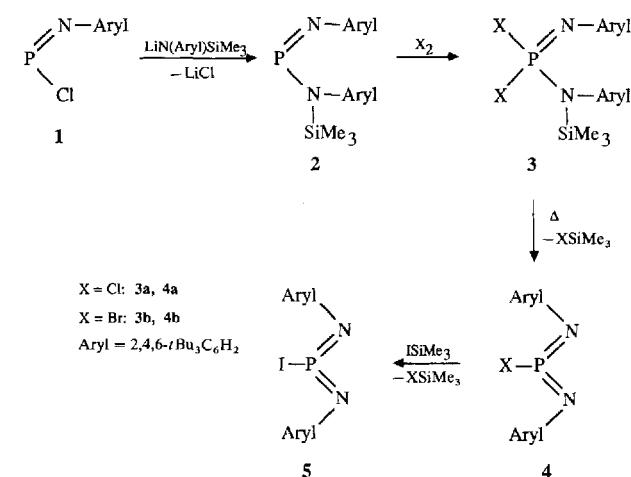


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Die Wasserstoffatome sind in a)–c) aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht wiedergegeben. a) Ansicht von oben (Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). b) Ansicht von vorn. c) Seitenansicht. d) Kalottenmodell. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Si1-Si2 316.65(7), Si1-Si4 364.92(7), Si2-Si3 362.80(7), C6-C9 365.0(4), C7-C8 350.7(4); Si1-C11-Si2 111.79(8).

- Dembech, K. Witzgall, H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1068; K. Narasaka, N. Saito, Y. Hayashi, H. Ichida, *Chem. Lett.* **1990**, 1411; J. A. Soderquist, E. I. Miranda, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10078, zit. Lit.
- [2] H. Sakurai, Y. Nakadaira, H. Tobita, T. Ito, K. Toriumi, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 300; H. Sakurai, H. Tobita, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *ibid.* **1982**, *104*, 4288; H. Sakurai, K. Ebata, C. Kabuto, Y. Nakadaira, *Chem. Lett.* **1987**, 301; H. Sakurai, K. Ebata, K. Sakamoto, Y. Nakadaira, C. Kabuto, *ibid.* **1988**, 965.
- [3] Eine andere Klasse von Tetrakis(organosilyl)ethene, bei denen C-Atome der C=C-Bindung Teil eines Cyclus sind, wurde bereits synthetisiert und Photoelektronen- sowie ESR-spektroskopisch untersucht: H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 699; G. Fritz, E. Matern, H. Bock, G. Brähler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *439*, 173.
- [4] Y. Ito, M. Sugimoto, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1948; M. Murakami, H. Oike, M. Sugawara, M. Sugimoto, Y. Ito, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3933.
- [5] Kürzlich wurde unsere Methode der intramolekularen Bissilylierung mit $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{Isocyanid}$ unter hohem Druck erfolgreich zur Synthese von 2,2'-5,5'-Tetrasila-1,1'-bicyclopentiden eingesetzt: M. Ichinohe, A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *65th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, Tokyo, März 1993.
- [6] 3: monoklin, P_{2_1}/c , $a = 17.258(6)$, $b = 9.533(4)$, $c = 12.115(6)$ Å, $\beta = 93.13(3)^\circ$, $V = 1990(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 1.54178$ Å, $T = 203$ K, MAC-Science-MXC18-Diffraktometer. Lösung mit Direkten Methoden und Fourier-Synthese (CRYSTAN-Programmpaket); $R = 0.046$, $R_w = 0.076$ für 3228 Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Bei 1b beträgt der kleinste Abstand zwischen den Methylkohlenstoffatomen der vicinalen Organosilylgruppen 325 pm [2]. Übersicht zu sterisch überfüllten Molekülen: H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Haylas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550.
- [8] Die Absorption ist möglicherweise einem $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuschreiben, der wegen der geringfügigen Abweichung der Si-C- σ -Bindung von der Planarität erlaubt ist: A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1990**, 539.
- [9] J. Hibino, S. Nakatsukasa, K. Fugami, S. Matsubara, K. Oshima, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6416.
- [10] Da eine größere bathochrome Verschiebung bei einem verdrillten Tetrakis(organosilyl)ethen 1 auftritt [2], ist die Verschiebung der Absorption bei Diederwinkeln im Bereich von 30–53° mit Sicherheit von der Verdrillung beeinflußt.

$\text{XP}=\text{N}(\text{Alkyl})=\text{N}(\text{Aryl})$ zu gelangen, haben gezeigt, daß der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest als Arylsubstituent in Verbindung mit einem sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten die Produkte nicht hinreichend gegenüber Folgereaktionen stabilisieren kann^[4]. Wie wir nun fanden, unterbindet erst die Einführung eines zweiten Arylsubstituenten eine koordinative Absättigung des reaktiven Phosphorzentrums.

Umsetzung von (Arylimino)chlorphosphoran **1** mit $\text{LiN}(\text{Aryl})\text{SiMe}_3$ zum Aryl(silyl)amino(arylimino)phosphoran **2** (Aryl = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) und anschließende Halogenaddition (X = Cl, Br) führt zu den Dihalogenphosphoranen **3a**^[6], **b**. Aus diesen erhält man thermisch (110 °C) unter Abspaltung von Halogentrimethylsilan die Bis(arylimino)halogenphosphorane **4a**, **b**. Br/I-Austausch in **4b** mit Me_3SiI liefert das Iodderivat **5**. Sämtliche Verbindungen lassen sich rein in Form farbloser bis orangefarbener Feststoffe isolieren und können anhand ihrer analytischen, NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten zweifelsfrei charakterisiert werden. Darüber hinaus wurde die Molekülstruktur^[7] von **5** im Festkörper bestimmt.



Wie in allen strukturell untersuchten Bis(ylen)phosphorananen^[2] ist das Phosphoratom trigonal-planar umgeben ($\sum < 359.9^\circ$; Abb. 1). In dieser Ebene liegen ebenfalls die mit den Iminstickstoffatomen verknüpften Kohlenstoffatome der *t*Bu₃C₆H₂-Substituenten, wobei die beiden Phenylringe orthogonal zum zentralen NPN- π -Bindungssystem angeordnet sind. Die *exo/exo*-Konformation des CNPNC-Gerüsts^[8] in **5** wurde noch nie bei Verbindungen dieses Typs beobachtet; sie ist jedoch in Einklang mit einer ab-initio-Berechnung an der Stammverbindung $\text{Cl}-\text{P}(\text{=NH})_2$ ^[9], die auch die relativ kleinen N-P-N-Winkel (121.9(2)°) in **5** erklärt. Diese Konformation führt im Festkörper über die Bildung schwacher I···N-Kontakte^[10] (343 pm) zu einer Kettenanordnung der Moleküle (Abb. 2). Der P-I-Abstand (239.4(3) pm)

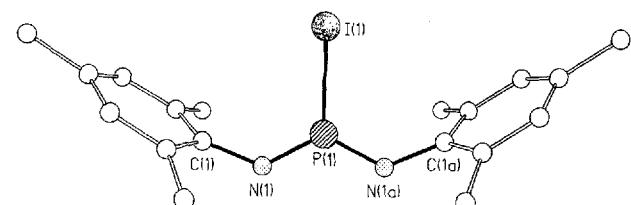


Abb. 1. Struktur des Bis(imino)phosphorans **5** im Kristall (ohne peripherie Methylgruppen). Wichtige Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: P(1)-I(1) 239.4(3), P(1)-N(1) 152.5(4), N(1)-C(1) 142.1(7); I(1)-P(1)-N(1) 119.0(2), N(1)-P(1)-N(1a) 121.9(2), P(1)-N(1)-C(1) 127.1(4); I(1)-P(1)-N(1)-C(1) –1.1(5), N(1a)-P(1)-N(1)-C(1) 178.9(5).

Synthese und Struktur von Bis(*tri-tert*-butylphenyl)-iminohalogenphosphoranen $\text{X}-\text{P}(\text{=N}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2$ **

Von Alexander Ruban, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Professor Otto Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entdeckung einer stabilen Phosphor(v)-Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Phosphoratom^[11] hat zu einer stürmischen Entwicklung in der Chemie dieser und strukturell verwandter Phosphorverbindungen geführt^[2]. Eine Sonderstellung kommt aufgrund ihres Synthesepotentials den Halogenphosphoranen zu, die in stabiler^[12] Form bislang nur vom Bis(methylen)phosphoran-System erhalten werden konnten^[12c].

Versuche, durch N_2 -Eliminierung aus Halogen-4,5-dihydro-1*H*-tetraazaphospholen $\text{X}-\text{PN}(\text{Aryl})\text{N}=\text{NN}(\text{Alkyl})$ zu kinetisch stabilisierten Halogenbis(imino)phosphoranen

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/735-327

Dr. A. Ruban
Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften
252660 Kiew (Ukraine)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. Ruban dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.