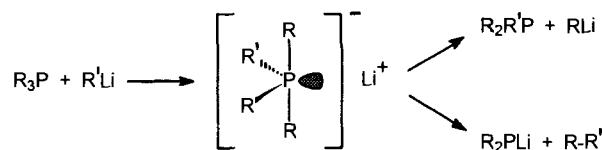


Tripletzustand liegt [7]. Im Formiatokomplex mit dreifach koordiniertem Rhodiumzentrum liegt der Singulettzustand noch  $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  unter dem Tripletzustand.

- [18] N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5454.  
 [19] Selbstverständlich ist das  $\eta^2$ -Isomer stabiler als das  $\eta^1$ -Isomer (um  $27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Nach Tsai und Nicholas [2] kann man aber annehmen, daß das  $\eta^2$ -Isomer wegen dieser hohen Stabilität nicht aktiv am Katalysezyklus teilnimmt.  
 [20] Der Übergangszustand ist durch eine imaginäre Frequenz von  $1511 \text{ i cm}^{-1}$  für den Eigenvektor der  $\sigma$ -Metathese charakterisiert. Die Frequenzanalyse lieferte eine weitere imaginäre Frequenz mit einem sehr niedrigen Wert von  $43 \text{ i cm}^{-1}$ . Dieser sehr niedrige Wert ist gleichbedeutend mit einer nur geringen Abweichung von der  $C_s$ -Symmetrie und verschwindet bereits bei geringer Auslenkung von der  $C_s$ -Symmetrie. Ähnliches findet man bei der Bestimmung des Vierzentren-Übergangszustandes für die Addition einer C-H-Bindung des Methanmoleküls an die Metall-Stickstoff-Doppelbindung in  $[\text{H}_2\text{Zr}=\text{NH}]$  [21].  
 [21] T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557.  
 [22] a) M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 308; b) T. H. Upton, A. K. Rappé, *ibid.* **1985**, *107*, 1206; c) C. A. Jolly, D. S. Marynick, *ibid.* **1989**, *111*, 7968.  
 [23] Ausgehend vom  $\eta^2$ -Formiatokomplex  $[\text{H}_2\text{Rh}^{\text{III}}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})]$  ist dieser Schritt selbstverständlich weitaus endothermer, da dieser  $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  energiereicher als der  $\eta^1$ -Komplex ist. Der  $\eta^2$ -Komplex mit sechsfach koordiniertem Metallzentrum könnte durch oxidative Addition von  $\text{H}_2$  an das  $[\text{Rh}(\text{PH}_3)_2(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})]$  mit vierfach koordiniertem Metallzentrum entstehen, siehe auch Lit. [19]. Damit kann man vermutlich sowohl den  $\eta^2$ -Formiatokomplex des ein- als auch des dreiwertigen Rhodiumzentrums als aktive Zwischenstufe im Katalysezyklus ausschließen.  
 [24] Anschließend an den Übergangszustand der reduktiven Eliminierung bilden  $\text{HCO}_2\text{H}$  und  $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2]$  einen Assoziationskomplex, in dem das Wasserstoffatom an das Rhodiumatom gebunden ist und die Formiatebene senkrecht zur Ebene des  $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2]$ -Fragments steht. Diese Zwischenstufe liegt  $4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  tiefer als der Übergangszustand und lagert sich in die nochmals  $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabilere quadratisch planare Zwischenstufe  $[\text{HRh}(\text{PH}_3)_2(\text{HCO}_2\text{H})]$  aus Reaktionsweg B um [7a].  
 [25] Für die Bildung des *cis*-Isomers der Ameisensäure kommen wir zu ähnlichen Ergebnissen [7a].  
 [26] a) T. Hosokawa, S. I. Murahashi, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 49; b) A. M. Joshi, B. R. James, *Organometallics* **1990**, *9*, 199; c) L. Versluis, T. Ziegler, *ibid.* **1990**, *9*, 2985; d) R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1471.  
 [27] J. F. Hartwig, S. Bhandari, P. R. Rablen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1839.  
 [28] D. G. Musaev, A. M. Mebel, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10693.  
 [29] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 352–356.

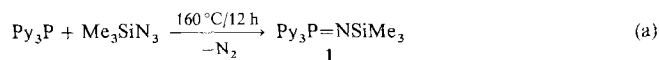
substituierten Phosphinoxiden mit metallorganischen Basen. Unter Substituentenkopplung werden hierbei bevorzugt Biaryle gebildet<sup>[4]</sup>. Aryl- und heteroarylsubstituierte tertiäre Phosphane können unter Substituentenaustausch<sup>[5]</sup> (Schema 1, oben) und Substituentenkopplung<sup>[6]</sup> reagieren (Schema 1, unten).



Schema 1.

Im Hinblick auf den Einfluß von Pyridylsubstituenten am Phosphoratom<sup>[7]</sup> interessierte uns das Reaktionsverhalten von Organolithiumverbindungen mit Iminophosphoranen  $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}'$ , die als ungesättigte  $\text{P}^{\text{V}}$ -N-Verbindungen N-Analoga der Phosphor-Ylide und Phosphinoxide sind<sup>[8]</sup>.

Es wurden sowohl  $\text{Py}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  **1** ( $\text{Py} = 2$ -Pyridyl) als auch das hierzu isoelektronische Phenylderivat  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$  **2** mit Methyllithium umgesetzt und die Strukturen der resultierenden Lithiumverbindungen aufgeklärt. **1** läßt sich durch Staudinger-Reaktion aus Tri(2-pyridyl)phosphan und Trimethylsilylazid darstellen [Gl. (a)].



**1** reagiert spontan mit Methyllithium in Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Farbumschlag der Lösung von farblos nach dunkelgrün. Aus der Reaktionslösung wachsen nach 2 d Lagerung bei  $0^\circ\text{C}$  goldbraune Nadeln.

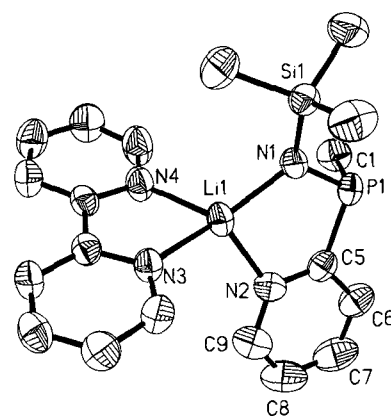
Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Iminophosphoran **1** geht unter Erniedrigung der Oxidationsstufe des Phosphor-Atoms von v auf iii in

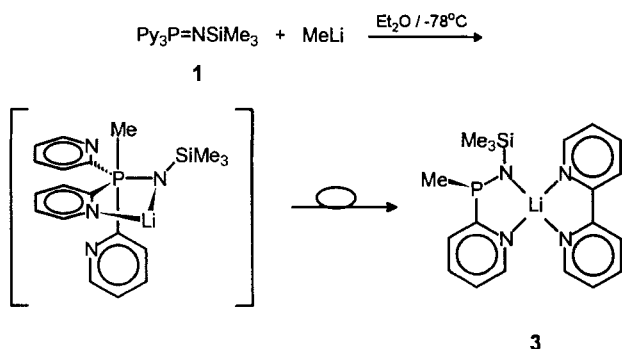
## Substituentengesteuerte Reaktionen von Iminophosphoranen mit Methyllithium\*\*

Alexander Steiner und Dietmar Stalke\*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

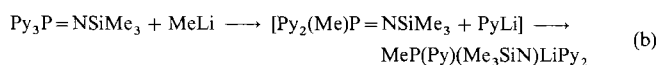
Phosphor-Ylide  $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}_2$  und Phosphinoxide  $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$  sind in der Lage, mit Nucleophilen Reaktionen einzugehen, die über hypervalente Zwischenstufen verlaufen. Diese können elektronisch den valenzexpandierten Anionen  $[\text{PX}_4]^-$  an die Seite gestellt werden<sup>[1, 2]</sup>. Gut untersucht ist die Wittig-Reaktion, in der aus einem Phosphor-Ylid und einer Carbonylverbindung intermediär gebildetes Oxaphosphetan in Phosphinoxid und das entsprechende Olefin zerfällt<sup>[3]</sup>. Ein anderes Beispiel für die eingangs erwähnten Reaktionen ist die Umsetzung von pyridyl-





Schema 2.

wird und das Lithium-Ion von den peripheren Stickstoffatomen koordiniert wird. Die hypervalente Spezies lagert sich anschließend via Substituentenkopplung zweier Pyridylreste in das 2,2'-Bipyridyl-Addukt **3** um. Ebenso denkbar wäre ein Reaktionsmechanismus analog zu dem, wie er von Wittig et al. bei der Phosphoransynthese vorgeschlagen wurde<sup>[10]</sup> [Gl. (b)].



Der P-N-Abstand in **3** ist mit 163.4(3) pm ungewöhnlich kurz für eine P-N-Einfachbindung, für die ein Standardwert von 170 pm angegeben wird<sup>[11]</sup>. Zum Vergleich: P=N-Bindungslängen in Iminophosphanen variieren zwischen 147 und 162 pm<sup>[12]</sup>. Als relativ kurz wird mit 167.2 pm auch die P-N-Bindung im Lithiumphosphinamid  $[\text{Li}(\text{PhNPPH}_2)(\text{OEt})_2]$  hervorgehoben, in dem neben dem Li-N- noch ein Li-P-Kontakt vorliegt<sup>[13]</sup>. Eine denkbare Delokalisierung der negativen Ladung über die P-N-Einheit zwischen Phosphinamid- und Iminophosphoranid-Resonanzstrukturen, die einen kurzen P-N-Abstand erklären würde, konnte jedoch anhand der Ergebnisse von Rechnungen am Anion  $[\text{H}_2\text{PNH}]^-$  nicht bestätigt werden<sup>[14]</sup>. Danach ist die negative Ladung zum größten Teil am Stickstoffatom lokalisiert.

Li1 ist von seinen Nachbaratomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Der Li-N-Abstand zum negativ geladenen N1-Atom ist mit 195.1(6) pm um 5 pm kürzer als im Dimer  $[\text{Li}(\text{PhNPPH}_2)(\text{OEt})_2]_2$ . Die Li-N-Kontakte zum neutralen 2,2'-Bipyridyl-Donormolekül (Li1-N3 209.5(6), Li1-N4 207.0(7) pm) sind geringfügig länger als zum Pyridylsubstituenten des Anions (Li1-N2 203.3(6) pm).

Wird das phenylsubstituierte Iminophosphoran **2** analog **1** in Diethylether mit Methyllithium umgesetzt, so färbt sich die Reaktionslösung bei  $-78^\circ\text{C}$  nur leicht gelb. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird keine spontane Reaktion beobachtet. Erst über einen Zeitraum von 3 d bildet sich unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur ein farbloser Niederschlag. Aus dem Filtrat werden nach 2 d bei  $3^\circ\text{C}$  farblose Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung des farblosen Niederschlags und der aus Lösung gewachsenen Kristalle ist nach NMR-spektroskopischer Untersuchung identisch.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> (Abb. 2) zeigt, daß im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit Methyllithium die Reaktion nicht über einen nucleophilen Angriff am Phosphoratom verlaufen ist, sondern unter Deprotonierung eines Phenylsubstituenten in *ortho*-Stellung der dimere Organolithium-Komplex **4** entstanden ist [Gl. (c)].

Im Festkörper **4** besteht aus zwei an jeweils einem Phenylring in *ortho*-Stellung deprotonierten  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ -Einheiten, die über diese Kohlenstoffatome und ihre N-Donorstellen ein im

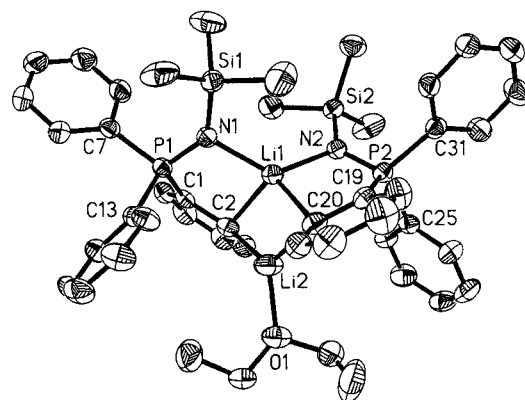
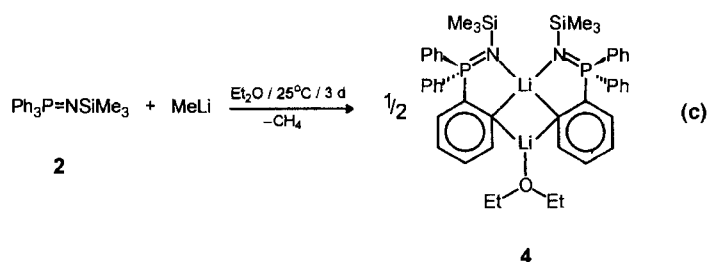
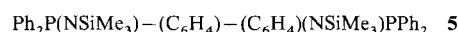


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : P1-N1 156.2(2), P1-N2 156.2(3), P1-C1 180.2(2), P1-C7 181.9(3), P1-C13 181.6(2), P1-C19 180.4(3), P1-C25 181.3(3), P1-C31 181.6(3), N1-Si1 170.1(2), N2-Si2 170.8(2), Li1-N1 203.7(5), Li1-N2 202.7(4), Li1-C2 213.8(6), Li1-C20 226.3(5), Li2-C2 213.8(6), Li2-C20 212.0(6), Li2-O1 189.7(5); P1-N1-Si1 135.2(1), P2-N2-Si2 133.5(1), C1-C2-C3 113.0(2), C19-C20-C21 113.0(2), N1-Li1-N2 132.2(2), C2-Li1-C20 107.7(2), C2-Li2-C20 121.2(2)



Molekülzentrum lokalisiertes Lithium-Ion (Li1; Abb. 2) chelatisieren, während ein zweites Lithium-Ion (Li2; Abb. 2) ebenfalls von den beiden Ringkohlenstoffatomen und einem Diethylether-Molekül koordiniert wird. Das Dimer hat annähernd  $\text{C}_2$ -Symmetrie.

Li1 ist verzerrt tetraedrisch und Li2 nahezu trigonal-planar umgeben. Die Li1-C-Abstände (C2-Li1 226.3, C20-Li1 233.1 pm) sind um 20 pm länger als die Li2-C-Kontakte (C2-Li2 213.8, C20-Li2 212.0 pm). Letztere ähneln dem Li-C-Kontakt im monomeren Phenyllithium-Komplex  $[\text{PhLi} \cdot \text{PMDETA}]$  (PMDETA = *N,N,N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin)<sup>[15]</sup>. In den oligomeren Verbindungen  $[\text{PhLi} \cdot \text{TMEDA}]_2$  (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) und  $[\text{PhLi} \cdot \text{OEt}]_4$  bewegen sich die entsprechenden Abstände im Bereich der Li1-C-Kontakte in **4**<sup>[16]</sup>. Die Lithium-Stickstoff-Abstände (N1-Li1 203.7(5), N2-Li1 202.7(4) pm) ähneln den entsprechenden Abständen im Monomer  $(\text{THF})_2\text{Li}(\text{NSiMe}_3)_2\text{PPh}_2$ <sup>[17]</sup>. Der Li2-O1-Abstand bewegt sich mit 189.7(5) pm im Rahmen ähnlicher Abstände in Lithium-Ether-Addukten<sup>[18]</sup>. Das phosphazensubstituierte Arylanion in **4** ist in seinem Koordinationsverhalten mit anderen zweizähligen monoanionischen C,N-Chelatliganden vergleichbar<sup>[19]</sup>. Die Phosphazeneinheit fungiert dabei als N-Donor-besetzter Seitenarm. Erste Ergebnisse zeigen, daß sich beide Lithiumatome durch  $\text{E}^{\text{II}}$  (E = Sn, Pb) ersetzen lassen. Die schweren p-Block-Metall-Kationen sind in den Strukturen dieser Verbindungen sowohl durch zwei *ortho*-C-Atome als auch durch die zwei Stickstoffatome jeweils zweizählig von einer Phosphazeneinheit koordiniert<sup>[20]</sup>. Desweiteren läßt sich **4** in der *ortho*-C-Position oxidativ zum Iminodiphosphoran **5** kuppeln<sup>[20]</sup>. Dies scheint besonders unter dem Blickwinkel polymerer Phosphazene als Werkstoffe interessant.



Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von **4** ist bei Raumtemperatur nur ein Signal bei  $\delta = 3.0$  (Standard:  $\text{LiCl}$ , extern) detektierbar. Mit fallender Temperatur beginnt sich das Signal jedoch zu verbreitern, und nach Überschreiten des Koaleszenzpunktes lassen sich zwei Signale bei  $\delta = 3.4$  und  $2.2$  auflösen.

Die  $\text{P}=\text{N}$ -Bindungslänge in **4** ist mit  $156.2(2)$  pm nur um  $2$  pm länger als im Edukt  $2^{[21]}$ . Im IR-Spektrum von **4** erscheint die  $\text{P}=\text{N}$ -Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 1184\text{ cm}^{-1}$ , ist also aufgrund der  $\text{N-Li}$ -Koordination gegenüber der entsprechenden Schwingung von **2** um  $120\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben $^{[22]}$ . Die Bindungslängen vom Phosphoratom zu den einzelnen Phenylsubstituenten unterscheiden sich nicht signifikant ( $180.2(2)$ – $181.9(3)$  pm).

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von **1** und **2** läßt sich auf die induktiven Effekte der Substituenten am Phosphoratom zurückführen. Die Pyridylsubstituenten in **1** wirken stark elektronenziehend und ebnet den Weg für einen nucleophilen Angriff am Phosphoratom, während das Phosphoratom in **2** unter gleichen Bedingungen inert ist. Darüber hinaus können die  $\text{N-Donor}$ -Funktionen der Pyridylsubstituenten das Lithium-Ion in der Peripherie des Moleküls koordinieren. Dadurch wird der Angriff des Methanid-Ions am elektrophilen  $\text{P-Zentrum}$  des Moleküls ermöglicht. Bei **2** findet unter gleichen Bedingungen auch bei  $25^\circ\text{C}$  kein nucleophiler Angriff auf das Phosphoratom statt. Die Phenylsubstituenten senken die Nucleophilie des zentralen Phosphoratoms und reagieren ihrerseits als  $\text{CH-acide}$  Komponente mit Methyllithium.

Die über Pyridylsubstituenten gesteuerte Reaktion von Iminophosphoranen mit lithiiumorganischen Basen zeigt neue Synthesewege in der Phosphor-Stickstoff-Chemie auf und läßt weitere interessante Umsetzungen erwarten. Da das Phosphoratom in **3** ein chirales Zentrum ist, sind diastereomere Produkte bei Einsatz von chiralen Organometallverbindungen denkbar. Zur Zeit untersuchen wir entsprechende Umsetzungen mit Phosphor-Yliden.

### Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden unter nachgereinigter Stickstoffatmosphäre in herkömmlichen Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Diethylether wurde über  $\text{Na/K}$ -Legierung gelagert und vor Gebrauch abdestilliert.

**1:**  $7.5\text{ g}$  ( $28.0\text{ mmol}$ )  $\text{Tri}(2\text{-pyridyl})\text{phosphan}$  werden mit  $3.6\text{ g}$  ( $31.0\text{ mmol}/1.1\text{ Äq.}$ ) Trimethylsilylazid versetzt. Das Gemisch wird  $12\text{ h}$  auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von  $230^\circ\text{C}$  wird das schmutzig braune Rohprodukt unter vermindertem Druck ( $10^{-2}$  Torr) unkondensiert. Man erhält ein farbloses Öl, das nach Zugabe von  $30\text{ ml}$   $n$ -Pentan als Feststoff vorliegt. Dieser wird zweimal mit je  $30\text{ mL}$   $n$ -Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute:  $9.2\text{ g}$  ( $93\%$ ). Schmp.  $77^\circ\text{C}$ . IR (Nujol, KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1574, 1424, 1295, 1234, 989, 863, 831, 746, 731, 538$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = -0.76$  (d,  $^4J_{\text{H-P}} = 0.4\text{ Hz}$ ,  $9\text{H}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ),  $7.26$  (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 4.8\text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{H-P}} = 2.5\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.3\text{ Hz}$ ,  $3\text{H}$ ,  $[\text{SiH}]$ ),  $7.72$  (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 3.9\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.8\text{ Hz}$ ,  $3\text{H}$ ,  $[\text{H}]$ ),  $8.05$  (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H-P}} = 6.0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.3\text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{H-P}} = 1.0\text{ Hz}$ ,  $3\text{H}$ ,  $[\text{H}]$ ),  $8.68$  (dddd,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.8\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 1.8\text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{H-P}} = 1.0\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-P}} = 0.5\text{ Hz}$ ,  $3\text{H}$ ,  $[\text{H}]$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 3.4$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 3.5\text{ Hz}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ),  $124.5$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 3.2\text{ Hz}$ ,  $\text{C}[\text{Si}]$ ),  $128.3$  (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 21.4\text{ Hz}$ ,  $\text{C}[\text{H}]$ ),  $135.6$  (d,  $^4J_{\text{C-P}} = 9.4\text{ Hz}$ ,  $\text{C}[\text{H}]$ ),  $149.8$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 19.2\text{ Hz}$ ,  $\text{C}[\text{H}]$ ),  $158.0$  (d,  $^2J_{\text{C-P}} = 131.1\text{ Hz}$ ,  $\text{C}[\text{H}]$ ).  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = -8.0$  (d,  $^2J_{\text{Si-P}} = 15.8\text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/85\%$ ):  $\delta = -6.9$ . MS(EI)  $m/z$  337 ( $M^+ - \text{Me}$ ,  $100\%$ ).

**3:** Zu einer Lösung von  $1.0\text{ g}$  ( $3.0\text{ mmol}$ ) **1** in  $20\text{ mL}$  Diethylether werden innerhalb von  $30\text{ min}$  bei  $-78^\circ\text{C}$   $1.9\text{ mL}$  einer  $1.6\text{ M}$  Lösung von Methyllithium in Diethylether ( $3.0\text{ mmol}$ ) getropft. Anschließend wird die dunkelgrüne Reaktionslösung noch  $3\text{ h}$  bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Nach  $2\text{ d}$  Lagerung bei  $0^\circ\text{C}$  liegen goldbraune Nadeln vor. Ausbeute:  $0.7\text{ g}$  ( $64\%$ ). Schmp.  $134^\circ\text{C}$ . IR (Nujol, KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1584, 1458, 1415, 1229, 1060, 823, 755, 498$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 0.45$  (s,  $9\text{H}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ),  $1.88$  (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 4.3\text{ Hz}$ ,  $3\text{H}$ ,  $\text{PMe}$ ),  $6.3$ – $8.5$  (m,  $12\text{H}$ ,  $\text{Py}$ );  $^7\text{Li-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiCl}$ ):  $\delta = 4.2$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 5.06$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $29.1$  (d,  $^1J_{\text{C-P}} = 39.1\text{ Hz}$ ,  $\text{PMe}$ ),  $117$ – $187$  (m,  $\text{Py}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = -10.1$  (d,  $^2J_{\text{Si-P}} = 36.3\text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4/85\%$ ):  $\delta = 52.5$ . MS(EI)  $m/z$  375 ( $M^+$ ,  $32\%$ ),  $79$  ( $[\text{PyH}]^+$ ,  $100\%$ ).

**4:** Zu einer Lösung von  $7.0\text{ g}$  ( $20\text{ mmol}$ ) **2** in  $100\text{ mL}$  Diethylether werden bei  $25^\circ\text{C}$   $12.5\text{ mL}$  einer  $1.6\text{ M}$ -Lösung von Methyllithium in  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $20\text{ mmol}$ ) getropft. Inner-

halb von  $3\text{ d}$  bildet sich unter ständigem Rühren ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat werden nach  $2\text{ d}$  Lagerung farblose Kristalle erhalten. Die spektroskopischen Daten der Kristalle und des Niederschlags sind identisch. Ausbeute:  $4.4\text{ g}$  ( $56\%$ ). Zersetzung bei  $131^\circ\text{C}$ . IR (Nujol, KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1435, 1184, 1107, 859, 830, 725, 714, 659, 534$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = -0.01$  (s,  $18\text{H}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ),  $0.38$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $6\text{H}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $2.66$  (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0\text{ Hz}$ ,  $4\text{H}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $7.1$ – $8.3$  (m,  $28\text{H}$ ,  $\text{Ph}$ );  $^7\text{Li-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{LiCl}$ ):  $\delta = 3.1$ .  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 4.1$  (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 3.8\text{ Hz}$ ,  $\text{SiMe}_3$ ),  $14.6$  (s,  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $65.3$  (s,  $\text{Et}_2\text{O}$ ),  $120$ – $195$  (m,  $\text{Ph}$ );  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = -5.2$  (d,  $^2J_{\text{Si-P}} = 4.7\text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $85\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 19.8$ . MS(EI)  $m/z$  334 ( $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_2]^+$ ,  $100\%$ ).

Eingegangen am 27. Februar.  
veränderte Fassung am 3. Mai 1995 [Z 7736]

**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Iminophosphorane · Lithiumverbindungen · NMR-Spektroskopie · Phosphane

- [1] S. Oae, Y. Uchida, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 202.
- [2] K. B. Dillon, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1441.
- [3] G. Wittig, *Pure Appl. Chem.*, **1964**, *9*, 245.
- [4] Y. Uchida, K. Onoue, N. Tada, F. Nagao, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 567.
- [5] a) G. Wittig, A. Maercker, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 491; b) E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4805.
- [6] a) Y. Uchida, M. Kawai, H. Masauji, S. Oae, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 421; b) Y. Uchida, Y. Takaya, S. Oae, *Heterocycles* **1990**, *30*, 347.
- [7] a) A. Steiner, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 444; b) A. Steiner, D. Stalke, *Organometallics* **1995**, *14*, 2422.
- [8] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- [9] Kristallographische Daten von **3**:  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{LiN}_4\text{PSi}$ ,  $M = 374.4$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 906.3(4)$ ,  $b = 958.1(4)$ ,  $c = 1378.7(6)$  pm,  $\alpha = 73.43(2)$ ,  $\beta = 72.48(2)$ ,  $\gamma = 74.81(2)^\circ$ ,  $V = 1.0737\text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.158\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda = 71.073\text{ pm}$ ,  $T = 153(2)\text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.193\text{ mm}^{-1}$ ; die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgeköhlten Kristall im Öltropfen [23] mit den Abmessungen  $0.6 \times 0.4 \times 0.3\text{ mm}$  im Bereich von  $8^\circ \geq 2\theta \geq 50^\circ$  gesammelt. Von 4461 gesammelten Reflexen sind 3371 Reflexe unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst [24] und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren mit allen Reflexen gegen  $F^2$  verfeinert [25].  $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.061$  und  $wR2 = 0.180$  (alle Daten) mit  $R1 = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$  und  $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$ , größte Restelektronendichte:  $948\text{ enm}^{-3}$ . Kristallographische Daten von **4**:  $\text{C}_{46}\text{H}_{56}\text{Li}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{Si}_2$ ,  $M = 784.9$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1482.81(1)$ ,  $b = 1691.9(2)$ ,  $c = 1806.0(2)\text{ pm}$ ,  $\beta = 94.42(1)^\circ$ ,  $V = 4.517\text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.154\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\lambda = 71.073\text{ pm}$ ,  $T = 173(2)\text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.184\text{ mm}^{-1}$ ; die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgeköhlten Kristall im Öltropfen [23] mit den Abmessungen  $0.8 \times 0.7 \times 0.4\text{ mm}$  im Bereich von  $8^\circ \geq 2\theta \geq 45^\circ$  gesammelt. Von 6980 gesammelten Reflexen sind 5899 Reflexe unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst [24] und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren mit 5898 Reflexen gegen  $F^2$  verfeinert [25].  $R1 = (I > 2\sigma(I)) = 0.042$  und  $wR2 = 0.110$  (alle Daten) mit  $R1 = \Sigma |F_o| - |F_c| / \Sigma |F_o|$  und  $wR2 = (\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2)^{0.5}$ ; größte Restelektronendichte:  $349\text{ enm}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] a) G. Wittig, E. Kochendörfer *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 506; b) G. Wittig, D. Hellwinkel *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 76.
- [11] P. Rademacher *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1987**, S. 56.
- [12] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217.
- [13] M. T. Ashby, Z. Li, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1321.
- [14] G. Trinquier, M. T. Ashby, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1306.
- [15] U. Schumann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215.
- [16] a) D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157; b) H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320.
- [17] A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977.
- [18] W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353.
- [19] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681.
- [20] S. Wingerter, D. Stalke, unveröffentlicht.
- [21] R. Fleischer, A. Steiner, D. Stalke, unveröffentlicht.
- [22] H. Schmidbaur, W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1000.
- [23] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [24] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.