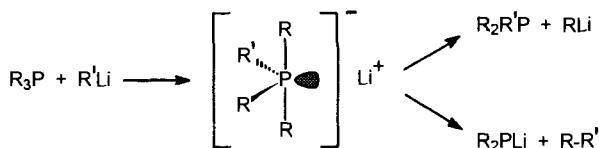


- Tripletzustand liegt [7]. Im Formiatokomplex mit dreifach koordiniertem Rhodiumzentrum liegt der Singulettzustand noch $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ unter dem Tripletzustand.
- [18] N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5454.
- [19] Selbstverständlich ist das η^2 -Isomer stabiler als das η^1 -Isomer (um $27.2 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach Tsai und Nicholas [2] kann man aber annehmen, daß das η^2 -Isomer wegen dieser hohen Stabilität nicht aktiv am Katalysecyclus teilnimmt.
- [20] Der Übergangszustand ist durch eine imaginäre Frequenz von 1511 cm^{-1} für den Eigenvektor der σ -Metathese charakterisiert. Die Frequenzanalyse lieferte eine weitere imaginäre Frequenz mit einem sehr niedrigen Wert von 43 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 η^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 endotherm, da dieser $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer als der η^1 -Komplex ist. Der η^2 -Komplex mit sechsfach koordiniertem Metallzentrum könnte durch oxidative Addition von 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 η^2 -Formiatokomplex des einen als auch des dreiwertigen Rhodiumzentrums als aktive Zwischenstufe im Katalysecyclus ausschließen.
- [24] Anschließend an den Übergangszustand der reduktiven Eliminierung bilden HCO_2H 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 $5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler 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.

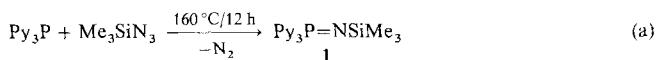
substituierten Phosphinoxiden mit metallorganischen Basen. Unter Substituentenkopplung werden hierbei bevorzugt Biaryle gebildet^[4]. Aryl- und heteroarylsubstituierte tertiäre Phosphane können unter Substituentenaustausch^[5] (Schema 1, oben) und Substituentenkopplung^[6] reagieren (Schema 1, unten).



Schema 1.

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

Es wurden sowohl $\text{Py}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ **1** (Py = 2-Pyridyl) als auch das hierzu isoelektronische Phenyllderivat $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ **2** mit Methylolithium 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 Methylolithium in Diethylether bei -78°C unter Farbumschlag der Lösung von farblos nach dunkelgrün. Aus der Reaktionslösung wachsen nach 2 d Lagerung bei 0°C goldbraune Nadeln.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[9] ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Iminophosphoran **1** geht unter Erniedrigung der Oxidationsstufe des Phosphor-Atoms von V auf m in

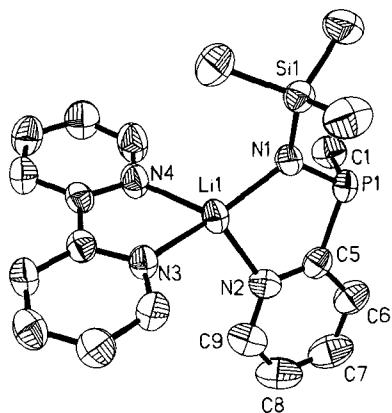


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-N1 163.4(3), N1-Si1 167.5(3), P1-C1 183.8(4), P1-C5 184.9(4), C5-N2 134.7(4), Li1-N1 195.1(6), Li1-N2 203.3(6), Li1-N3 209.5(6), Li1-N4 207.0(7); N1-P1-C5 102.8(2), P1-N1-Si1 123.1(2), N1-Li1-N2 91.7(2), N3-Li1-N4 78.6(2).

das Lithiumphosphinamid **3** über. Das Lithium-Ion wird zusätzlich durch das bei dieser Reaktion entstandene Substituentenkopplungsprodukt 2,2'-Bipyridyl abgesättigt. Schema 2 zeigt einen denkbaren Reaktionsmechanismus.

Methylolithium wird zunächst so an die $\text{P}=\text{N}$ -Bindung addiert, daß das Methanid-Ion an das Phosphoratom angelagert

Substituentengesteuerte Reaktionen von Iminophosphoranen mit Methylolithium**

Alexander Steiner und Dietmar Stalke*

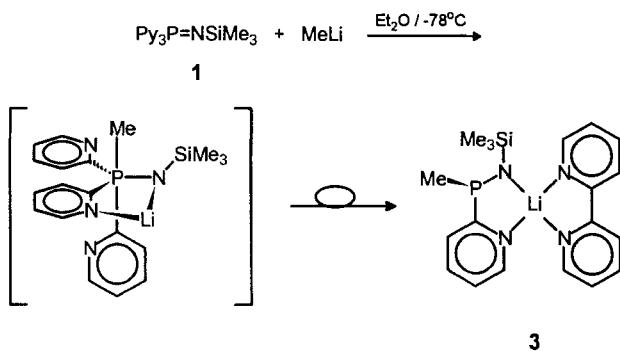
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

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^[1, 2]. 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^[3]. Ein anderes Beispiel für die eingangs erwähnten Reaktionen ist die Umsetzung von pyridyl-

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dr. A. Steiner

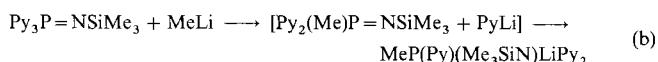
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/392582

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



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^[10] [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^[11]. Zum Vergleich: P=N-Bindungslängen in Iminophosphananen variieren zwischen 147 und 162 pm^[12]. 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^[13]. 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^[14]. 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 [Li(PhNPPh₂)-(OEt)₂]₂. Die Li-N-Kontakte zum neutralen 2,2'-Bipyridyl-Donomolekül (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 Methylolithium umgesetzt, so färbt sich die Reaktionslösung bei -78°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°C farblose Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung des farblosen Niederschlags und der aus Lösung gewachsenen Kristalle ist nach NMR-spektroskopischer Untersuchung identisch.

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] (Abb. 2) zeigt, daß im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit Methylolithium 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

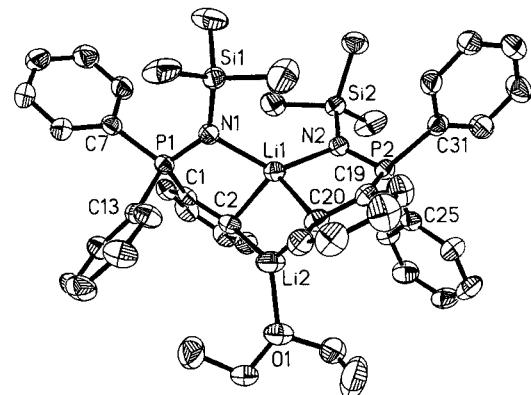
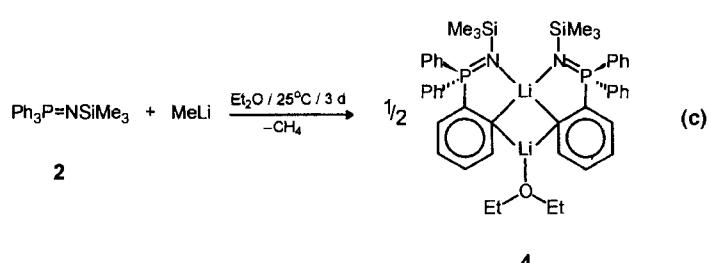
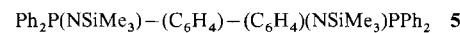


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: P1-N1 156.2(2), P1-N2 156.2(3), P1-C1 180.2(2), P1-C7 181.9(3), P1-C13 181.6(2), P1-C19 180.4(3), P1-C25 181.3(3), P1-C31 181.6(3), N1-Si1 170.1(2), N2-Si2 170.8(2), Li1-N1 203.7(5), Li1-N2 202.74(4), Li1-C2 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 C_2 -Symmetrie.

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'',N'' -Pentamethyldiethylentriamin)^[15]. In den oligomeren Verbindungen $[\text{PhLi} \cdot \text{TMEDA}]_2$ (TMEDA = N,N,N',N' -Tetramethylethylendiamin) und $[\text{PhLi} \cdot \text{OEt}_2]_4$ bewegen sich die entsprechenden Abstände im Bereich der Li1-C-Kontakte in **4**^[16]. Die Lithium-Stickstoff-Abstände (N1-Li1 203.7(5), N2-Li1 202.7(4) pm) ähneln den entsprechenden Abständen im Monomer $(\text{THF})_2\text{Li}(\text{NSiMe}_3)_2\text{PPh}_2$ ^[17]. Der Li2-O1-Abstand bewegt sich mit 189.7(5) pm im Rahmen ähnlicher Abstände in Lithium-Ether-Addukten^[18]. Das phosphazensubstituierte Arylanion in **4** ist in seinem Koordinationsverhalten mit anderen zweizähnigen monoanionischen C,N-Chelatliganden vergleichbar^[19]. Die Phosphazeneinheit fungiert dabei als N-Donor-besetzter Seitenarm. Erste Ergebnisse zeigen, daß sich beide Lithiumatome durch E^{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 zweizähnig von einer Phosphazeneinheit koordiniert^[20]. Des Weiteren läßt sich **4** in der *ortho*-C-Position oxidativ zum Iminodiphosphoran **5** kuppln^[20]. Dies scheint besonders unter dem Blickwinkel polymerer Phosphazene als Werkstoffe interessant.



Im ^7Li -NMR-Spektrum von **4** ist bei Raumtemperatur nur ein Signal bei $\delta = 3.0$ (Standard: 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 P=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 P=N-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1184 \text{ cm}^{-1}$, ist also aufgrund der N-Li-Koordination gegenüber der entsprechenden Schwingung von **2** um 120 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 ebnen den Weg für einen nucleophilen Angriff am Phosphoratom, während das Phosphoratom in **2** unter gleichen Bedingungen inert ist. Darüber hinaus können die N-Donorfunktionen der Pyridylsubstituenten das Lithium-Ion in der Peripherie des Moleküls koordinieren. Dadurch wird der Angriff des Methanid-Ions am elektrophilen P-Zentrum des Moleküls ermöglicht. Bei **2** findet unter gleichen Bedingungen auch bei 25°C kein nucleophiler Angriff auf das Phosphoratom statt. Die Phenylsubstituenten senken die Nucleophilie des zentralen Phosphoratoms und reagieren ihrerseits als CH-acide Komponente mit Methylolithium.

Die über Pyridylsubstituenten gesteuerte Reaktion von Iminophosphoranen mit lithiumorganischen 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 Na/K-Legierung gelagert und vor Gebrauch abdestilliert.

1: 7.5 g (28.0 mmol) Tri(2-pyridyl)phosphan werden mit 3.6 g (31.0 mmol/1.1 Äq.) Trimethylsilylazid versetzt. Das Gemisch wird 12 h auf 160°C erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 230°C wird das schmutzige braune Rohprodukt unter verminderter Druck (10^{-2} Torr) umkondensiert. Man erhält ein farbloses Öl, das nach Zugabe von 30 ml *n*-Pentan als Feststoff vorliegt. Dieser wird zweimal mit je 30 mL *n*-Pentan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9.2 g (93%). Schmp. 77 °C. IR (Nujol, KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1574, 1424, 1295, 1234, 989, 863, 831, 746, 731, 538$. ^1H -NMR (CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = -0.76$ (d, $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 0.4$ Hz, 9 H, SiMe₃), 7.26 (ddd, $^3J_{\text{H}-14\text{H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H}-16\text{H}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 2.5$ Hz, $^4J_{\text{H}-13\text{H}} = 1.3$ Hz, 3 H, [5]H), 7.72 (ddd, $^3J_{\text{H}-13\text{H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H}-15\text{H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{P}} = 3.9$ Hz, $^4J_{\text{H}-16\text{H}} = 1.8$ Hz, 3 H, [4]H), 8.05 (ddd, $^3J_{\text{H}-14\text{H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H}-\text{P}} = 6.0$ Hz, $^4J_{\text{H}-15\text{H}} = 1.3$ Hz, $^3J_{\text{H}-16\text{H}} = 1.0$ Hz, 3 H, [3]H), 8.68 (ddd, $^3J_{\text{H}-15\text{H}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{H}-14\text{H}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{H}-13\text{H}} = 1.0$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{P}} = 0.5$ Hz, 3 H, [6]H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 3.4$ (d, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 3.5$ Hz, SiMe₃), 124.5 (d, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 3.2$ Hz, C[5]), 128.3 (d, $^2J_{\text{C}-\text{P}} = 21.4$ Hz, C[3]), 135.6 (d, $^4J_{\text{C}-\text{P}} = 9.4$ Hz, C[4]), 149.8 (d, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 19.2$ Hz, C[6]), 158.0 (d, $^4J_{\text{C}-\text{P}} = 131.1$ Hz, C[2]); ^{29}Si -NMR (CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = -8.0$ (d, $^2J_{\text{Si}-\text{P}} = 15.8$ Hz); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4 /85%): $\delta = -6.9$. MS(EI) m/z 337 ($M^+ - \text{Me}$, 100%).

3: Zu einer Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) **1** in 20 mL Diethylether werden innerhalb von 30 min bei -78°C 1.9 mL einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Diethylether (3.0 mmol) getropft. Anschließend wird die dunkelgrüne Reaktionslösung noch 3 h bei 25°C gerührt. Nach 2 d Lagerung bei 0°C liegen goldbraune Nadeln vor. Ausbeute: 0.7 g (64%). Schmp. 134 °C. IR (Nujol, KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1584, 1458, 1415, 1229, 1060, 823, 755, 498$. ^1H -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.45$ (s, 9 H, SiMe₃), 1.88 (d, $^2J_{\text{H}-\text{P}} = 4.3$ Hz, 3 H, PMe, 6.3–8.5 (m, 12 H, Py); ^7Li -NMR (C_6D_6 , 25 °C, LiCl): $\delta = 4.2$; ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 5.06$ (s, SiMe₃), 29.1 (d, $^1J_{\text{C}-\text{P}} = 39.1$ Hz, PMe), 117–187 (m, Py); ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = -10.1$ (d, $^2J_{\text{Si}-\text{P}} = 36.3$ Hz); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 25 °C, H_3PO_4 /85%): $\delta = 52.5$. MS(EI) m/z 375 ($M^+ - \text{Me}$, 32%), 79 ([PyH]⁺, 100%).

4: Zu einer Lösung von 7.0 g (20 mmol) **2** in 100 mL Diethylether werden bei 25°C 12.5 mL einer 1.6 M-Lösung von Methylolithium in Et₂O (20 mmol) getropft. Inner-

halb von 3 d bildet sich unter ständigem Rühren ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird. Aus dem Filtrat werden nach 2 d Lagerung farblose Kristalle erhalten. Die spektroskopischen Daten der Kristalle und des Niederschlags sind identisch. Ausbeute: 4.4 g (56%). Zersetzung bei 131°C . IR (Nujol, KBr): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1435, 1184, 1107, 859, 830, 725, 714, 659, 534$. ^1H -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = -0.01$ (s, 18 H, SiMe₃), 0.38 (t, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$ Hz, 6 H, Et₂O), 2.66 (q, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$ Hz, 4 H, Et₂O), 7.1–8.3 (m, 28 H, Ph); ^7Li -NMR (C_6D_6 , 25 °C, LiCl): $\delta = 3.1$. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 4.1$ (d, $^3J_{\text{C}-\text{P}} = 3.8$ Hz, SiMe₃), 14.6 (s, Et₂O), 65.3 (s, Et₂O), 120–195 (m, Ph); ^{29}Si -NMR (C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = -5.2$ (d, $^2J_{\text{Si}-\text{P}} = 4.7$ Hz); ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 25 °C, 85proz. H_3PO_4): $\delta = 19.8$. MS(EI) m/z 334 ([Ph₃P=NSiMe₃]⁺, 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**: $C_{19}\text{H}_{22}\text{LiN}_4\text{PSi}$, $M = 374.4$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 906.3(4)$, $b = 958.1(4)$, $c = 1378.7(6)$ pm, $\alpha = 73.43(2)$, $\beta = 72.48(2)$, $\gamma = 74.81(2)$, $V = 1.0737 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{wcr}} = 1.158 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153(2)$ K, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 0.193 \text{ mm}^{-1}$; die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen [23] mit den Abmessungen $0.6 \times 0.4 \times 0.3$ 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 $R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^{0.5}$, größte Restelektronendichte: 948 e nm^{-3} . Kristallographische Daten von **4**: $C_{46}\text{H}_{50}\text{Li}_2\text{N}_2\text{OP}_2\text{Si}_2$, $M = 784.9$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1482.81(1)$, $b = 1691.9(2)$, $c = 1806.0(2)$ pm, $\beta = 94.42(1)$, $V = 4.517 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.154 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 173(2)$ K, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 0.184 \text{ mm}^{-1}$; die Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer von einem schockgekühlten Kristall im Öltröpfchen [23] mit den Abmessungen $0.8 \times 0.7 \times 0.4$ 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 $R1 = \sum \|F_o\| - \|F_c\| / \sum \|F_o\|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2))^{0.5}$; größte Restelektronendichte: 349 e nm^{-3} . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB2-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. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 215.
- [16] a) D. Thoenes, 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, SHELLXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.