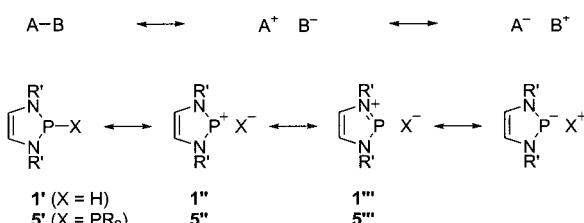


Polarisierte P-P-Bindung**Diphosphane mit polarisierten und hoch reaktiven P-P-Bindungen**

Sebastian Burck, Dietrich Gudat* und Martin Nieger

Einfachbindungen werden im Valence-Bond(VB)-Modell durch Resonanz zwischen kovalenten und ionischen Grenzstrukturen beschrieben (Schema 1).^[1] Während in homoatomaren Bindungen (A–B) die kovalente Grenzstruktur dominiert, überwiegt in heteroatomaren Bindungen mit hoher Elektronegativitätsdifferenz ($\chi_A \ll \chi_B$) die entsprechend polarisierte ionische Resonanzstruktur. Als Fazit resultiert eine niedrigere kovalente Bindungsordnung und eine nennenswerte Polarität der Bindung ($A^{\delta+}-B^{\delta-}$).

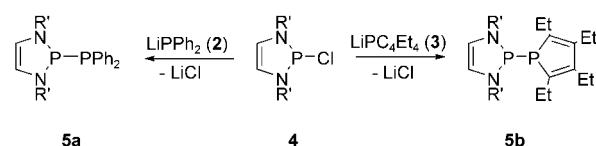


Schema 1. R' = Mes, tBu.

Wir haben im Jahr 2000 über die Hydrid-Reaktivität von 2-Hydridodiazaphospholenen **1** berichtet und diese als Folge einer entsprechenden Polarisierung $P^{\delta+}-H^{\delta-}$ der P-H-Bindung interpretiert, die durch Hyperkonjugation der sechs π -Elektronen in der C_2N_2 -Einheit mit dem $\sigma^*(P-H)$ -Orbital erklärt werden kann.^[2] In der Sprache des VB-Modells bedeutet dies, dass ungeachtet des geringen Elektronegativitätsunterschieds ($\chi^{AR}(H) 2.2$, $\chi^{AR}(P) 2.06$) ionische Grenzstrukturen signifikant zur Bindung beitragen. Ursächlich hierfür ist die hohe Stabilität des Diazaphospholenium-Kations, die Resonanzstrukturen wie **1''** und **1'''** energetisch begünstigt und zur erhöhten Dissoziationsneigung von *P*-Halogen-1,3,2-diazaphospholenen beiträgt.^[3] Folgt man diesem Prinzip, dann sollte sich durch Kombination eines Diazaphospholenium- mit stabilen anionischen Phosphanid-Fragmenten auf gleiche Weise auch die homoatomare P-P-Bindung eines Diphosphans polarisieren lassen. Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung solcher Deri-

vate beschrieben und die aus der Polarisierung resultierende ungewöhnliche Reaktivität der P-P-Bindung demonstriert.

Erste Versuche zur Herstellung von *P*-Phosphanidiazaphospholenen wurden ausgehend von Lithiumdiphenylphosphanid **2** und Lithiumtetraethylphospholid **3**^[4] unternommen, deren Anionen wegen ihrer hohen Stabilität besonders günstig für die Synthese von Produkten mit einer polarisierten P-P-Bindung sein sollten. Die Umsetzungen von **2** oder **3** mit einem Äquivalent der *P*-Chlordiazaphosphole **4** in THF lieferten glatt die Zielverbindungen **5a,b**, die als gelbe, hydrolyseempfindliche, kristalline Festkörper isoliert und durch spektroskopische und analytische Untersuchungen charakterisiert wurden (Schema 2).



Schema 2. R' = Mes.

Während die spektroskopischen Daten wenig auffällig sind,^[5] geben Röntgenstrukturanalysen^[6] deutliche Hinweise für die erwartete Schwächung der P-P-Bindungen als Folge eines erhöhten Gewichts ionischer Grenzstrukturen wie **5''**. Die P1-P2-Bindung in **5a** (2.334(1) Å, Abbildung 1) ist deutlich länger als typische P-P-Bindungen in Diphosphanen (2.217±0.08 Å^[8]) und übertrifft noch die Abstände im ste-

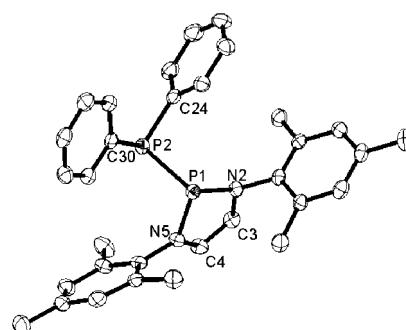


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5a** im Kristall (ohne H-Atome; Thermallipsoide entsprechen 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.334(1), P1-N2 1.710(2), P1-N5 1.734(2), N5-C4 1.402(2), C3-N2 1.419(2), C3-C4 1.325(3); N2-P1-N5 90.3(1), N5-P1-P2 99.5(1), P2-P1-N2 104.0(1), P1-P2-C30 93.6(1), C24-P2-P1 99.6(1), C24-P2-C30 102.5(1).

risch überladenen $\{[(Me_3Si)_2CH]_2P\}_2$ (2.310 Å),^[9] das leicht unter homolytischer Spaltung der P-P-Bindung in zwei Radikale dissoziert, und im 1,1-Diaminodiphosphan ($iPr_2N)_2P-PPh_2$ (2.250 Å),^[10] für das aufgrund der signifikant geringeren Stabilität des $(iPr_2N)_2P^+$ -Ions gegenüber einem Diazaphospholeniumkation^[3] eine weniger ausgeprägte Polarisierung der P-P-Bindung zu erwarten ist.

In **5b** (Abbildung 2a) fällt neben einer weiteren Elongation der P-P-Bindung auf 2.484(1) Å vor allem die Kontrakt-

[*] Dipl.-Chem. S. Burck, Prof. Dr. D. Gudat

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Pfaffenwaldring 55
70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-4241
E-mail: gudat@iac.uni-stuttgart.de

Dr. M. Nieger
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1
53121 Bonn (Deutschland)

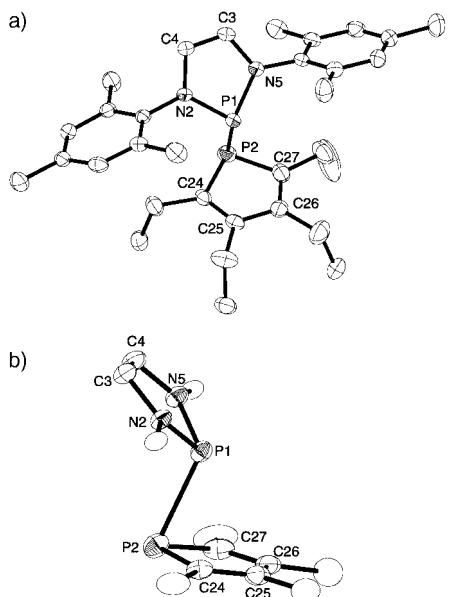


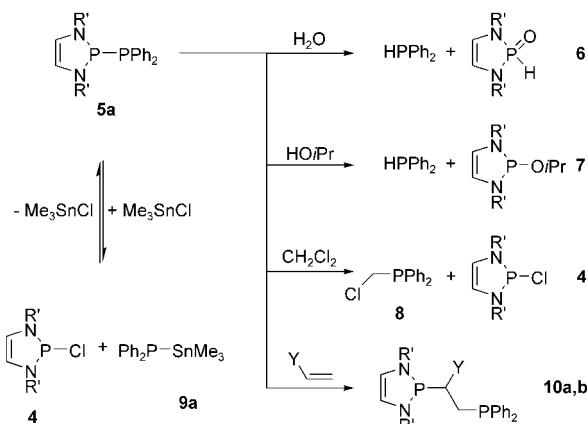
Abbildung 2. Molekülstruktur von **5b** im Kristall (ohne H-Atome; Thermalellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). a) Gesamtansicht; b) reduzierte Darstellung (alle nicht direkt einem der Fünfringe benachbarten Atome der Substituenten sind weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-P2 2.484(1), P1-N5 1.716(2), P1-N2 1.722(2), N2-C3 1.404(2), C3-C4 1.327(3), C4-N5 1.397(3), P2-C27 1.788(2), P2-C24 1.789(2), C24-C25 1.371(3), C25-C26 1.446(3), C26-C27 1.371(3); N5-P1-N2 87.1(1), N5-P1-P2 110.9(1), N2-P1-P2 109.7(1), C27-P2-C24 90.5(1), C27-P2-P1 81.9(1), C24-P2-P1 81.1(1).

tion der P1-P2-C24(C27) Bindungswinkel auf 81–82° auf. Als Folge davon liegt das P1-Atom über der Fläche des planaren Phospholringes (Abbildung 2b) und die Summe aller Bindungswinkel am Phosphanyl-P-Atom verringert sich von 295.6° (**5a**) auf 253.5° (**5b**). Die P-C- und C-C-Bindungslängen im Phospholring entsprechen den für Phosphole und η^1 -Phospholylkomplexe bekannten Werten (P–C 1.79 ± 0.07 Å, C=C 1.36 ± 0.07 Å, C–C 1.46 ± 0.06 Å^[11]). Die Abstände in den Diazaphospholenringen von **5a,b** ähneln den Werten für das P-H-Derivat **1b** (Schema 1, R'=Mes).^[2]

Sowohl die Verlängerung der P-P-Bindungen als auch die ungewöhnliche Winkeldeformation in **5b** werden durch DFT-Rechnungen^[12] an der Modellverbindung **5c** (Schema 1; R'=H; X=C₄H₄P) bestätigt (**5c**: P–P 2.522 Å; C–P–P 83.7°; ähnliche Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen wurden auch für **4** beobachtet^[3]). Die Annahme signifikanter ionischer Bindungsbeiträge und einer niedrigen kovalenten Bindungsordnung für **5c** wird durch NBO/NRT-Analysen^[13] untermauert, die einen Beitrag ionischer Grenzstrukturen wie **5''** oder **5'''**^[14] von 28%, eine erhebliche Ladungsübertragung von –0.33 Elektronen vom Diazaphopholen- zum Phospholylring sowie einen sehr kleinen Wert von 0.56 für den Wiberg-Bond-Index der P-P-Bindung ausweisen. Eine eingehende Betrachtung der nicht lokalisierbaren Anteile der Elektronendichte im Phospholylfragment von **5c** legt den Schluss nahe, dass die Bindungssituation als Hybrid aus einem Diphosphan mit lokalisierter P-P-Bindung und einem $\pi(\eta^3)$ -Phospholylkom-

plex eines Diazaphopholeniumions beschreibbar ist,^[15] was gut mit der ungewöhnlichen Molekülgeometrie in Einklang ist.

Die Aufweitung der P-P-Bindung und die theoretischen Befunde legen wie im Fall der Hydridodiazaphopholene **1**^[2] eine ionische Polarisation nahe, die durch eine erhöhte chemische Aktivierung für Metathesen und Insertionen in die P-P-Bindung belegt wird (Schema 3).



Schema 3. R' = Mes. Y = CN (**10a**), CO₂Me (**10b**).

Im Unterschied zu weißem Phosphor, der trotz seiner hohen Reaktivität in Wasser chemisch inert ist, reagiert **5a** mit H₂O bei 20°C in wenigen Minuten quantitativ unter P-P-Bindungsspaltung zu Diphenylphosphan und dem 2-Oxodiazaphopholen **6**.^[16] Mit iPrOH erfolgt eine langsamere Umsetzung zu HPPh₂ und dem Alkoxydiazaphopholen **7**.^[16] Die Spaltung von **5a** mit CH₂Cl₂ bei 40–60°C zu **4** und (Chlormethyl)diphenylphosphan (**8**)^[17] folgt dem für Reaktionen von Diphosphanen mit Perfluoralkyliodiden oder CCl₄ bekannten Muster,^[18] ist aber aufgrund der milden Reaktionsbedingungen hervorzuheben. Bemerkenswert ist auch die Umsetzung von **5a** mit Me₃SnCl zu einer auf der NMR-Zeitskala dynamischen Gleichgewichtsmischung, die neben den Reaktanten (ca. 10%) als Hauptprodukte das Chlordiazaphopholen **4** und Diphenyl(trimethylstannyl)phosphan (**9a**)^[17] enthält.^[19] Der Reaktionsverlauf stellt eine Umkehrung der als schonende Syntheseroute für Oligophosphane bekannten Dechlorostannylierung dar^[20] und kann als experimenteller Hinweis auf eine vergleichsweise geringe P-P-Bindungsgenergie in **5a** verstanden werden. Analoge Reaktionen wie für **5a** wurden auch für **5b** beobachtet.

Neben den Metathesen mit polaren E-H- oder E-Cl-Einfachbindungen zeigen die Verbindungen **5** eine interessante Reaktivität gegenüber Olefinen, die einen überraschend einfachen Zugang zu 1-Phosphanyl-2-diazaphopholylethan-Derivaten mit elektronisch differenzierten Donorzentren eröffnet. Als erste Beispiele wurden Umsetzungen von **5a** mit Acrylnitril und Acrylsäuremethylester untersucht, die unter milden Bedingungen (50°C) unter chemo- und regioselektiver Addition an die C-C-Doppelbindung zu **10a** bzw. **10b** führen. Beide Produkte wurden als racemische Gemische in Ausbeuten von 31% (**5a**) bzw. 63% (**5b**) isoliert.

und spektroskopisch identifiziert.^[16] Unsymmetrische und potenziell chirale Phosphanliganden dieser Art, die interessant für Anwendungen in der Katalyse sind,^[21] konnten bisher ausgehend von Diphosphanen nicht hergestellt werden.^[22] Diese Reaktion zeigt enge Analogien zu der kürzlich beschriebenen „nichtoxidativen“ Insertion eines Metallzentrum in die P-C-Bindung eines Phosphonium-Carben-Addukts.^[23]

Bemerkenswert ist, dass **5a,b** im Unterschied zu den leicht in zwei Phosphanylradikale zerfallenden Tetraaminodiphosphanen^[24] selbst in siedendem Toluol nicht an eine P-P-Bindung von P_4 addieren; möglicherweise kommt hierin die Komplementarität von Reaktionen unter radikalischer ($R_2P \cdot PR_2$) und ionischer ($R_2P^+ PR_2$) Aktivierung der P-P-Bindung von Diphosphanen zum Ausdruck.

Zusammenfassend wurde die Synthese und Charakterisierung von Diphosphanen mit einer polarisierten P-P-Bindung beschrieben. Die Moleküle weisen nicht nur eine interessante Bindungssituation auf, sondern ermöglichen auch eine Reihe synthetisch interessanter Transformationen, die zurzeit im Zusammenhang mit komplexchemischen Studien weiter untersucht werden.

Experimentelles

5a,b: Eine Lösung von 10 mmol LiPPH₂ in 20 mL THF (für **5a**) oder von 10 mmol LiPC₄Et₄^[4] in 50 mL THF (für **5b**) wird tropfenweise zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 10 mmol **4** in 100 mL THF zugegeben. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in 100 mL Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wird die Lösung auf 30 mL eingengegnet und das Produkt bei -20°C kristallisiert.

5a: Schmp. 193°C, Ausb. 77%. ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 7.22$ (m, 4H, o-H_{Ph}), 6.80–6.77 (m, 6H, m/p-H_{Ph}), 6.61 (br, 4H, m-H_{Mes}), 5.78 (d, 2H, $^3J_{PH} = 1.5$ Hz, N-CH), 2.40 (br, 12H, o-CH₃), 2.07 ppm (s, 6H, p-CH₃); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 136.7$ (dd, $^1J_{PC} = 25.7$ Hz, $^2J_{PC} = 12.7$ Hz, i-C_{Ph}), 135.8 (dd, $^2J_{PC} = 10.4$ Hz, $^3J_{PC} = 1.3$ Hz, i-C_{Mes}), 133.3 (br, o-C_{Mes}), 133.3 (d, $^5J_{PC} = 2.0$ Hz, p-C_{Mes}), 132.7 (dd, $^3J_{PC} = 15.5$ Hz, $^4J_{PC} = 4.8$ Hz, m-C_{Ph}), 128.2 (br, m-C_{Mes}), 126.4 (d, $^4J_{PC} = 6.1$ Hz, o-C_{Ph}), 125.6 (s, p-C_{Ph}), 118.4 (dd, $^2J_{PC} = 7.6$ Hz, $^3J_{PC} = 1.0$ Hz, N-CH), 19.0 (d, $^6J_{PC} = 1.0$ Hz, p-CH₃), 18.4 ppm (br s, o-CH₃); ³¹P{¹H}-NMR (C_6D_6 , 303 K): $\delta = 131.0$ (d, $^2J_{PP} = 259$ Hz, PN₂), -28.8 ppm (d, $^2J_{PP} = 259$ Hz, PP₂); MS (EI, 70 eV, 410 K): m/z (%): 508 (0.1) [M]⁺, 323 (100) [PN₂C₂₀H₂₄]⁺, 185 (17) [PPH₂]⁺. Korrekte Elementaranalyse.

5b: Schmp. 97°C, Ausb. 65%. ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 6.77$ (s, 4H, m-CH), 5.85 (d, 2H, $^3J_{PH} = 0.5$ Hz, N-CH), 2.45 (s, 12H, o-CH₃), 2.34 (q, 4H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, CH₂), 2.12 (s, 6H, p-CH₃), 1.73 (br dq, 4H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, J_{PH} = 9.3 Hz, CH₂), 1.07 (t, 6H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, CH₃), 1.06 ppm (t, 6H, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, CH₃); ¹³C{¹H}-NMR (C_6D_6): $\delta = 152.2$ (dd, $^2J_{PC} = 8.9$ Hz, $^3J_{PC} = 2.6$ Hz, PCC), 143.4 (dd, $^1J_{PC} = 22.4$ Hz, $^2J_{PC} = 14.6$ Hz, PC), 136.9 (dd, $^2J_{PC} = 7.4$ Hz, $^3J_{PC} = 1.7$ Hz, i-C), 136.1 (d, $^5J_{PC} = 2.0$ Hz, p-C), 135.5 (dd, $^3J_{PC} = 3.3$ Hz, $^4J_{PC} = 1.6$ Hz, o-C), 129.5 (d, $^4J_{PC} = 1.1$ Hz, m-C), 120.9 (dd, $^2J_{PC} = 8.8$ Hz, $^3J_{PC} = 1.2$ Hz, N-CH), 21.0 (dd, $J_{PC} = 22.5$, 0.9 Hz, CH₂), 20.9 (d, $J_{PC} = 1.6$ Hz, CH₂), 20.5 (d, $^6J_{PC} = 0.8$ Hz, p-CH₃), 19.7 (dd, $^4J_{PC} = 6.2$ Hz, $^5J_{PC} = 3.2$ Hz, o-CH₃), 18.3 (dd, $^3J_{PC} = 5.7$ Hz, $^4J_{PC} = 2.4$ Hz, CH₃), 16.6 ppm (d, $^4J_{PC} = 1.1$ Hz, CH₃); ³¹P{¹H}-NMR (C_6D_6 , 303 K): $\delta = 147.1$ (d, $^1J_{PP} = 188$ Hz, PN₂), 23.1 ppm (d, $^1J_{PP} = 188$ Hz, P_{phosphol}); MS (EI, 70 eV, 380 K): m/z (%): 518 (0.1) [M]⁺, 323 (100) [PN₂C₂₀H₂₄]⁺, 196 (14) [PC₁₂H₂₀]⁺. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 15. März 2004 [Z460003]

Stichwörter: Additionen · Bindungspolarisation · Diphosphane · Insertionen · Phosphorheterocyclen

- [1] G. A. Gallup, *Valence Bond Methods – Theory and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge **2002**.
- [2] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3084.
- [3] D. Gudat, A. Haghverdi, H. Hupfer, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3414.
- [4] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 182.
- [5] Eine VT-NMR-Studie belegt für die Werte von $^1J_{PP}$ in **5a,b** eine deutliche Temperaturabhängigkeit (**5a**: $^1J_{PP} = 255$ Hz (203 K) bis 264 Hz (363 K); **5b**: $^1J_{PP} = 177$ Hz (203 K) bis 204 Hz (363 K)). Die genaue Ursache dieses Effekts, der auch für andere Diphosphane bekannt ist und durch temperaturabhängige Konformerengleichgewichte erklärt wird (vgl. J. G. Verkade, L. D. Quin, *Phosphorus-31 NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Deerfield Beach, **1987**, S. 450), wird derzeit eingehend untersucht.
- [6] Kristallstrukturanalysen: Nonius-KappaCCD-Diffraktometer, $T = 123(2)$ K, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), SHELX97-Programmpaket^[7] für die Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung (volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate verfeinert gegen F^2). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden mit einem Reitermodell verfeinert. **5a:** gelbe Kristalle, $C_{32}H_{34}N_2P_2$, $M_r = 508.6$, Kristallgröße $0.45 \times 0.30 \times 0.20$ mm, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.1758(2)$, $b = 10.6220(3)$, $c = 17.1208(7)$ Å, $\alpha = 96.601(2)$, $\beta = 100.350(2)$, $\gamma = 106.349(2)$ °, $V = 1381.75(8)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.181$ mm⁻¹, $T = 123(2)$ K, $F(000) = 540$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 10884 Reflexe, davon 4866 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.043$), $R_1 = 0.039$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.089$ (alle Daten). **5b:** gelbe Kristalle, $C_{32}H_{44}N_2P_2$, $M_r = 518.6$, Kristallgröße $0.50 \times 0.40 \times 0.30$ mm, triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.1305(2)$, $b = 8.9507(2)$, $c = 20.5590(5)$ Å, $\alpha = 96.269(1)$, $\beta = 90.165(1)$, $\gamma = 94.510(1)$ °, $V = 1482.50(6)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.169$ mm⁻¹, $F(000) = 560$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 13028 Reflexe, davon 5220 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.034$), $R_1 = 0.044$ (für $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.125$ (alle Daten). CCDC-232847 (**5a**) und CCDC-232848 (**5b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [8] Mittelwert ± 3 Standardabweichungen als Resultat einer CCSD-Datenbank-Recherche nach P-P-Abständen in Diphosphanen R_2P-PR_2 (R = Nichtmetallsubstituent).
- [9] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. Voigt, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gunderson, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9045.
- [10] H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, H. Westermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1194.
- [11] Mittelwert ± 3 Standardabweichungen als Resultat einer CCSD-Recherche nach P-C- und C-C-Abständen in Phospholen.
- [12] Alle Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31g(d)-Niveau mit dem Gaussian-Programmpaket durchgeführt: Gaussian 98 (Rev. A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J.

- Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [13] NBO 5.0: E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **2001**; <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [14] Außer **5'** und **5''** wurden weitere ionische Grenzstrukturen gefunden, in denen die negative Ladung im Phospholylfragment delokalisiert ist.
- [15] Tendenziell ähnliche Bindungsverhältnisse wurden für cyclopentadienylsubstituierte Phosphonium- oder Arseniumionen gefunden: D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 693; P. Jutzi, T. Wippermann, C. Krüger, H.-J. Kraus, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 250.
- [16] Charakteristische spektroskopische Daten: **6**: ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.4$ ppm (dt, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 650$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 16.4$ Hz); ^1H -NMR (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.72$ (dt, 1H, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 650$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, P(O)H), 6.94 (m, 2H, m-CH), 6.91 (m, 2H, m-CH), 5.89 (dd, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 16.4$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, N-CH), 2.47 (s, 6H, p-CH₃), 2.28 (s, 6H, o-CH₃), 2.26 ppm (s, 6H, o-CH₃). **7**: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 113.3$ ppm (s); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.87$ (m, 2H, m-CH), 6.83 (m, 2H, m-CH), 5.80 (d, 2H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, N-CH), 3.96 (dsept, 1H, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7.6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, POCH), 2.51 (s, 6H, o-CH₃), 2.44 (s, 6H, o-CH₃), 2.15 (s, 6H, p-CH₃), 0.82 ppm (d, 6H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, CH(CH₃)₂). **10a**: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 99.5$ (d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 17.9$ Hz, PN₂), -15.5 ppm (d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 17.9$ Hz, PPh₂); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.20$ –7.13 (m, 4H, H_{Ph}), 6.95–6.85 (m, 6H, H_{Ph}), 6.71 (s, 2H, m-CH), 6.63 (s, 2H, m-CH), 5.61 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, N-CH), 5.56 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, N-CH), 2.50 (s, br, 6H, o-CH₃), 2.35 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11.1$ und 4.9 Hz, $^{2/3}\text{J}_{\text{PH}} = 7.8$ und 7.8 Hz, CN-CH), 2.28 (s, 6H, o-CH₃), 2.04 (6H, p-CH₃), 1.98 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, $^{2/3}\text{J}_{\text{PH}} = 2.0$ und 6.6 Hz, CH₂), 1.86 ppm (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.7$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 4.9$ Hz, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 7.0$ Hz, CH₂). **10b**: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 102.6$ (d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 11.8$ Hz, PN₂), -13.4 ppm (d, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 11.8$ Hz, PPh₂); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.35$ (m, 2H, H_{Ph}), 7.18 (m, 2H, H_{Ph}), 7.05–6.90 (m, 6H, H_{Ph}), 6.73 (s, 4H, m-CH), 5.73 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, N-CH), 5.57 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2.1$ Hz, N-CH), 3.57 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 12.3$ und 8.5 Hz, $^{2/3}\text{J}_{\text{PH}} = 2.6$ und 0.8 Hz, C(O)-CH), 3.26 (s, 3H, o-CH₃), 2.49 (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^{2/3}\text{J}_{\text{PH}} = 5.2$ und 1.9 Hz, CH₂), 2.49 (s, 6H, o-CH₃), 2.36 (s, 6H, o-CH₃), 2.13 (s, 3H, p-CH₃), 2.08 (s, 3H, p-CH₃), 1.91 ppm (dd, 1H, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 2.5$ und 0.3 Hz, CH₂). Die Regiochemie in **10a,b** wurde eindeutig aus 2D-NOESY-Spektren abgeleitet.
- [17] Identifiziert durch Vergleich von ^{31}P - und ^1H -NMR- spektroskopischen Daten mit denjenigen authentischer Proben.
- [18] G. Elsner, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. Vol. 13/ E1, **1980**, S. 129.
- [19] In der analogen Reaktion von **5a** mit Me₃SiCl konnte aus $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ - und ^1H , ^{31}P -HMQC-NMR-Spektren in Spuren ($\ll 1\%$) auch die Bildung des Silylphosphans **9b** nachgewiesen werden.
- [20] M. Baudler, B. Makowka, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 987; M. Baudler, L. De Riese-Meyer, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 399.
- [21] G. Fries, J. Wolf, M. Pfeiffer, D. Stalke, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 564.
- [22] Additionen symmetrischer Diphosphane an Olefine sind unter drastischen Bedingungen möglich, haben jedoch kaum Bedeutung erlangt (vgl. Lit. [18]).
- [23] N. J. Hardman, M. B. Abrams, M. A. Pribisko, T. M. Gilbert, R. L. Martin, G. J. Kubas, R. T. Baker, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1955.
- [24] J. P. Bezombes, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, J. E. Nyicz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 499.