

Synthese, Struktur und Isomerisierung von Diazaphosphiridinoxiden[☆]

Edgar Niecke*, Manfred Link und Martin Nieger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 19. August 1991

Key Words: Diazaphosphiridine oxides

Synthesis, Structure, and Isomerization of Diazaphosphiridine Oxides[☆]

The 1,2-Bis(alkyl)iminophosphane, $\text{Et}_3\text{C}-\text{P}=\text{N}-t\text{Bu}$ (**1**), reacts with nitroso compounds, RNO ($\text{R} = t\text{Bu}, \text{Ph}$), to form the diazaphosphiridine oxides, $\text{Et}_3\text{C}-\text{P}(=\text{O})-\text{N}t\text{Bu}-\text{NR}$, **4a,b**. While **4a** ($\text{R} = t\text{Bu}$) is thermally stable, **4b** ($\text{R} = \text{Ph}$) isomerizes with formation of the benzodiazaphosphole oxide

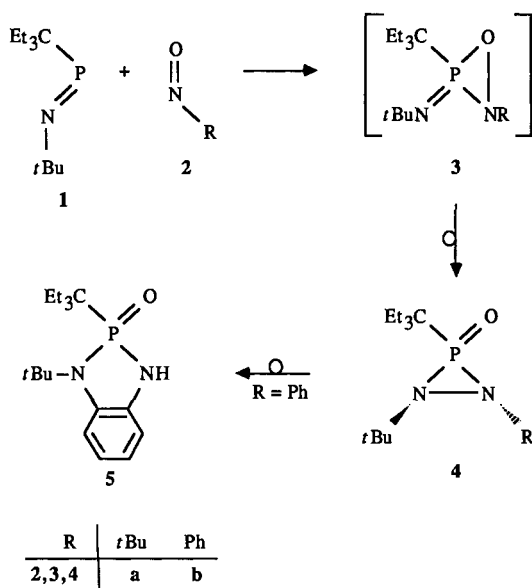
$\text{Et}_3\text{C}-\text{P}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}t\text{Bu}$ (**5**). The corresponding phospholimine $\text{Et}_3\text{C}-\text{P}(=\text{N}t\text{Bu})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}t\text{Bu}$ (**7**) has been obtained from **1** and azobenzene. The three-membered phosphorus heterocycle **4a** has been characterized by X-ray structure analysis, which reveals some remarkable features.

Bis(alkyl)iminophosphane^[1] besitzen aufgrund spektroskopischer^[2] und theoretischer^[3] Untersuchungen die Grenzoritalabfolge, n_σ/π^* . Dies impliziert ein Carben-artiges Reaktionsverhalten, das experimentell durch $[n + 1]$ -Cycloadditions- als auch 1,1-Additionsreaktionen bestätigt werden konnte^[4]. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Reaktion bisalkylierter Iminophosphane mit Nitroso- und Azo-Verbindungen. Ein gegenüber einer $[2 + 1]$ -Cyclodimerisation hinreichend stabilisiertes Alkyliminophosphan ist das *tert*-Butyl-1,1-(diethylpropyl)-substituierte Derivat **1**^[1b].

siebziger Jahren von Quast et al. durch Halogenwasserstoff-Eliminierung aus dem entsprechenden *N*-Chlorphosphonsäurediamid dargestellt werden^[5].

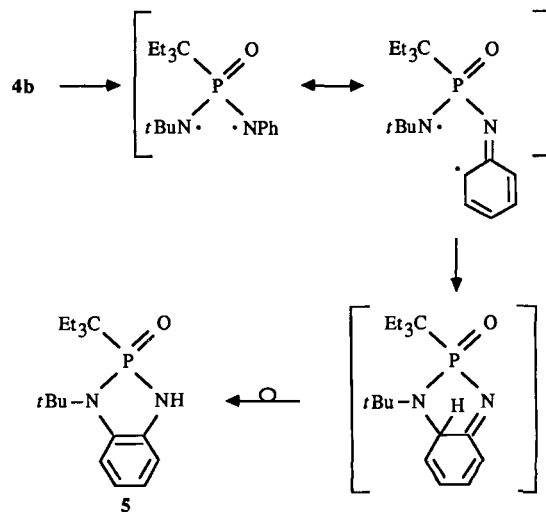
Die Bildung von **4a,b** läßt sich über eine reaktive Zwischenstufe **3a,b** das $[2 + 1]$ -Cycloaddukt aus **1** und **2a,b**, erklären. Dieser Reaktionsverlauf entspricht formal der Diaziridinon-Synthese von Greene aus Alkylisocyanid und Nitrosoalkan^[6].

Im Gegensatz zu **4a** konnte der aus dem Iminophosphan **1** und Nitrosobenzol **2b** gebildete Dreiringheterocyclus **4b** nur als Zwischenprodukt der Reaktion NMR-spektroskopisch (³¹P, ¹³C) identifiziert werden. Thermodynamisch stabiles Endprodukt ist hier das 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2λ⁵-Benzodiazaphosphol-2-oxid **5**, ein Isomer von **4b**. Als Triebkraft für die Umlagerung **4b** → **5** kann die hohe Labilität der N–N-Bindung im Dreiring verbunden mit einer Radikalstabilisierung durch den Aryl-Rest ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) angesehen werden. Das aus einer homolytischen Spaltung der N–N-Bindung hervorgehende Diradikal führt über eine C–N-Verknüpfung in *ortho*-Position am Phenyl-Ring unter Ringschluß zum Imin-System, das sich seinerseits unter 1,3-H-Verschiebung und Bildung des Enamins **5** stabilisiert.

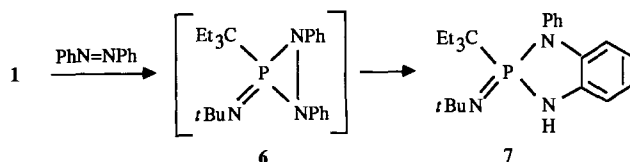


Die Umsetzung von **1** mit 2-Methyl-2-nitrosopropan (**2a**) führt in glatter Reaktion zu einem Produkt der erwarteten Zusammensetzung (MS-Hochauflösung), das sich aufgrund spektroskopischer Befunde (¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR) als das λ⁵-Diazaphosphiridinoxid **4a** erwies.

Das einzig bekannte Derivat dieses Typs, das 1,2,3-Tri-*tert*-butyldiazaphosphiridin-3-oxid, konnte bereits in den



Ebenso ist die Bildung von **7** bei der Umsetzung von **1** mit Azobenzol zu verstehen. Da die Reaktion erst nach mehrstündigem Bestrahlen erfolgt, ist das *cis*-Konformere des Azobenzols als Reaktionspartner bei der im ersten Reaktionsschritt stattfindenden [2 + 1]-Cycloaddition zum Diazaphosphiridinimin^[7] **6** anzunehmen. In der Tat läßt sich durch Verwendung von *cis*-Azobenzol eine kürzere Reaktionszeit erzielen.



Spektren und Kristallstruktur

Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der beiden Diazaphosphiridinooxide fallen mit 1.5 (**4a**) und 2.3 (**4b**) erwartungsgemäß in einen sehr engen Bereich. Ähnlich wie 1,2,3-Tri-*tert*-butyldiazaphosphiridin-3-oxid^[5] zeigt auch **4a** für die beiden *tert*-Butyl-Gruppen bei Raumtemperatur im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nur einen Satz von Resonanzsignalen. Da für die Struktur im festen Zustand die *trans*-Anordnung der *tert*-Butyl-Gruppen bewiesen werden konnte, impliziert dies eine Diastereotopomerisierung durch pyramidale N-Inversion. Diese konnte durch eine Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messung mit einer Aufspaltung der Protonen-Signale der beiden *tert*-Butyl-Gruppen ($\Delta\delta = 0.24$) nachgewiesen werden. Die Ermittlung der Koaleszenztemperatur beider Signale scheiterte an der Signalüberlagerung mit denen der Et_3C -Gruppe.

Die Konstitution von **5** als ein 2,3-Dihydro-1*H*-1,3,2 λ^5 -benzodiazaphosphol-2-oxid ergibt sich im ^{13}C -NMR-Spektrum aus der chemischen Nichtäquivalenz von sechs C-Resonanzen im Aromatenbereich, die paarweise drei Sätze mit ähnlichen Verschiebungswerten bilden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum äußert sich der Übergang vom Drei- zum Fünfring in einer deutlichen Entschirmung des Phosphor-Kerns ($\Delta\delta = 48$), sowie in einem Anstieg der direkten P,C-Kopplungskonstanten [114 Hz (**5**), 85.5 Hz (**4b**)]. Das ^1H -NMR-Spektrum belegt die Enamin-Form mit einem stark entschirmten Wasserstoff ($\delta = 8.18$). Die starke Tieffeldverschiebung gegenüber dem NH-Proton von **7** ($\delta = 4.0$) weist auf eine intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindung hin. Sowohl **5** als auch **7** zeigen die erwartete Dublettaufspaltung des Signals als Folge einer Kopplung mit dem Phosphor-Atom über zwei Bindungen [$^2J_{\text{H,P}} = 18.7$ Hz (**5**) und 17.6 Hz (**7**)]. Im IR-Spektrum der Verbindung zeigt sich die N–H-Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 3350\text{ cm}^{-1}$, wobei die breite Kontur dieser Absorption auf die Wasserstoff-Brückenbindung hinweist. Gestützt wird diese Vermutung durch die in den niederfrequenten Bereich verschobene P–O-Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 1180\text{ cm}^{-1}$).

Die sehr gute Übereinstimmung in den NMR-Daten von **5** und **7** legt auch für das Imin-Derivat die Konstitution eines Benzodiazaphosphol-Systems nahe.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4a** ist in Abb. 1 dargestellt. Das Phosphor-Atom besitzt eine verzerrt tetraedrische, die beiden Stickstoff-Atome eine verzerrt py-

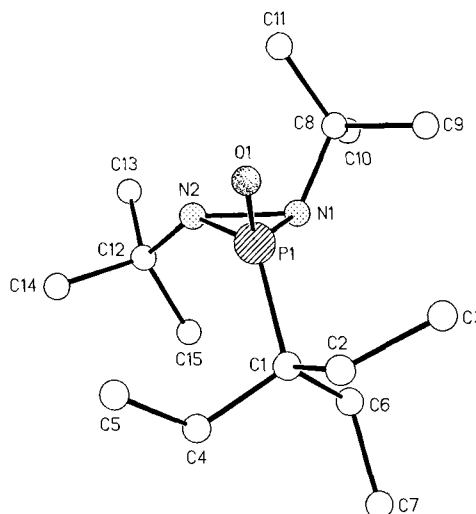


Abb. 1. Kristallstruktur von **4a**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: N(1)–N(2) 158.7(4), P(1)–N(1) 167.0(4), P(1)–N(2) 165.8(4), P(1)–O(1) 146.7(3); N(1)–P(1)–N(2) 57.0(2), P(1)–N(1)–N(2) 61.1(2), P(1)–N(2)–N(1) 61.9(2), P(1)–N(1)–C(8) 124.2(3), P(1)–N(2)–C(12) 140.4(3)

ramidale Umgebung mit *trans*-ständigen *tert*-Butyl-Substituenten auf. Die im Vergleich zu N1 größere Einebnung der Umgebung des N2-Atoms ist als Folge der abstoßenden Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff-Substituenten, *t*Bu, und dem Alkyl-Rest am Phosphor-Atom Et_3C , zu erklären. Der damit verbundene höhere s-Anteil in den Bindungen zum N2-Atom äußert sich in einer geringen Verkürzung der entsprechenden Bindungslängen. Die Ringatome bilden in erster Näherung ein gleichschenkeliges Dreieck. Der Dreieckswinkel am Phosphor-Atom [57.0(2) $^\circ$] ist gegenüber dem im λ^3 -Diazaphosphiridin $i\text{Pr}_2\text{NP}–\text{N}t\text{Bu}–\text{N}t\text{Bu}$ (52.1 $^\circ$)^[8] stark aufgeweitet. Als Folge davon ist die N–N-Bindung stark gedehnt [158.7(4) pm] und erreicht einen Wert der auch für Diaziridinone charakteristisch ist^[9]. Nach Hoffmann korreliert die N–N-Bindungslänge in Dreiringheterocyclen mit der Gruppenelektronegativität des Ringfragments, wobei elektronegative Fragmente im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells eine Schwächung der N–N-Bindung bewirken^[10]. Die exocyclischen Bindungswinkel am Phosphor-Atom wie auch die Bindungslängen P–O, P–C, und C–N entsprechen typischen Strukturmerkmalen vergleichbar substituierter Phosphoryl-Verbindungen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt: verwendete Geräte, Chemikalien und Lösemittel waren entsprechend vorbereitet. – ^{31}P -NMR: Varian FT 80 A (32.203 MHz), externer Standard: 85proz. H_3PO_4 . – ^{13}C -NMR: Varian FT 80 A (20 MHz), externer Standard: Tetramethylsilan. – ^1H -NMR: Varian EM 390 (90 MHz), externer Standard: Tetramethylsilan. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. – Massenspektren: Kratos MS 50 oder VG Instruments VG 12-250

(EI, Direkteinlaß). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements. — Schmelzpunkte: Bestimmung in zugeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. — IR: Perkin-Elmer 325; Messung als KBr-Preßling. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-O-Rapid.

Iminophosphan **1**^[1b] wurde entsprechend der Literaturvorschrift dargestellt.

1,2-Di-tert-butyl-3-(1,1-diethylpropyl)diazaphosphiridin-3-oxid (4a): 0.50 g (2.50 mmol) **1** werden in 5 ml Diethylether bei -30°C vorgelegt. Dazu tropft man 0.22 g (1.25 mmol) 2-Methyl-2-nitrosopropan-Dimer, gelöst in 10 ml Diethylether. Die grüne Reaktionslösung entfärbt sich innerhalb weniger Minuten. Nach dem Auftauen entfernt man im Vakuum das Lösungsmittel und erhält das Produkt in Form eines farblosen Öls. Durch Umkristallisation aus Pentan bei -78°C gelangt man zu farblosen und extrem feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen^[11]. Man erhält 0.57 g (80%), Schmp. $52-54^{\circ}\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.56$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.35$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7$ Hz, PCCC), 26.9 (s, PCC), 29.7 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5.4$ Hz, PNCC₃), 48.7 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 86.8$ Hz, PC), 56.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 10.6$ Hz, PNC). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.93$ [t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 9H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 1.25 [d, $^4J_{\text{H,P}} = 0.35$ Hz, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.65 [dq, $^3J_{\text{H,P}} = 19$ Hz und $^3J_{\text{H,H}} = 7.05$ Hz, 6H, $\text{PC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 288 (6) [M^+], 273 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 232 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$], 217 (5) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 147 (25), 134 (31), 78 (46), 57 (100), 41 (46).

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}$ (288.4) Ber. 288.2349 Gef. 288.2329 (MS)

1-tert-Butyl-3-(1,1-diethylpropyl)-2-phenyldiazaphosphiridin-3-oxid (4b) und **1-tert-Butyl-2-(1,1-diethylpropyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,2λ⁵-benzodiazaphosphol-2-oxid (5)**: In einem NMR-Röhrchen werden 0.100 g (0.5 mmol) **1** in 1 ml [D_6]Benzol gelöst; 0.054 g (0.5 mmol) Nitrosobenzol, gelöst in 2 ml [D_6]Benzol, werden unter Eiskühlung hinzugegeben. Die braune Reaktionslösung wird sofort NMR-spektroskopisch untersucht. Das als Zwischenprodukt entstandene **4b**, reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von 6 h vollständig zu **5**. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum sind durch Umkristallisation aus wenig Toluol 0.110 g (73%) **5**, als schwach brauner Feststoff isolierbar, Schmp. $192-195^{\circ}\text{C}$.

4b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.3$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.1$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.3$ Hz, PCCC), 26.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.7$ Hz, PCC), 29.33 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 5.4$ Hz, PNCC₃), 51.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 85.5$ Hz, PC), 60.37 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.9$ Hz, PNC), 117.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 4.8$ Hz, C-*o*), 122.9 (d, $^5J_{\text{C,P}} = 1.9$ Hz, C-*p*), 128.76 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.4$ Hz, C-*m*), 147.77 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 13.3$ Hz, C-*i*).

5: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 50.2$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.8$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.3$ Hz, PCCC), 25.8 (s, PCC), 47.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 114.1$ Hz, PC), 30.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.5$ Hz, PNCC₃), 55.7 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3.5$ Hz, PNC), 114.0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8.3$ Hz) und 111.0 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 9.8$ Hz) (C-4 und C-7), 118.3 (s) und 120.1 (s) (C-5 und C-6), 135.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.3$ Hz) und 135.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.6$ Hz) (C-3a und C-7a). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.82$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 9H, CH_2CH_3), 1.58 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.64 [dq, $^3J_{\text{H,P}} = 18.1$ Hz und $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 6H, $\text{PC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 6.7–6.9 (m, 4H, aromatische H), 8.18 (br., d, $^2J_{\text{H,P}} = 18.7$ Hz, 1H, NH). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3350$ cm^{-1} (br.) (NH), 3100 (s), 3060 (s), 2960 (s), 2920 (s) (CH), 1380 (s) (tBu), 1180 (s) (P=O), 735 (m) (γ -CH). — MS (250 $^{\circ}\text{C}/50$ eV): m/z (%) = 308 (6) [M^+], 251 (28) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 209 (15) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C}$], 154 (64) [$\text{M}^+ - \text{Et}_3\text{C} - \text{C}_4\text{H}_8$], 57 (100) [tBu⁺].

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{OP}$ (308.41) Ber. C 66.2 H 9.5 N 9.1
Gef. C 66.8 H 10.0 N 9.9

2-(tert-Butylimino)-2-(1,1-diethylpropyl)-1-phenyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2λ⁵-benzodiazaphosphol (7): 1.70 g (8.5 mmol) **1** und 1.50 g (8.3 mmol) *trans*-Azobenzol werden in 10 ml *n*-Hexan gelöst. Mit

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] von **4a**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	758(1)	1612(1)	2330(1)	38(1)
O(1)	569(3)	1677(2)	1010(2)	53(1)
N(1)	-195(3)	1031(2)	2997(3)	42(1)
N(2)	-569(3)	1948(2)	2844(3)	42(1)
C(1)	2676(4)	1638(3)	3203(3)	43(1)
C(2)	3554(4)	1384(3)	2327(4)	54(2)
C(3)	3392(5)	533(3)	1880(4)	72(2)
C(4)	3098(5)	2498(3)	3628(4)	59(2)
C(5)	2790(6)	3130(3)	2653(5)	78(2)
C(6)	2962(4)	1085(3)	4318(4)	48(2)
C(7)	4516(5)	1072(3)	5109(4)	79(2)
C(8)	-1348(4)	476(3)	2317(4)	52(2)
C(9)	-521(5)	-198(3)	1903(5)	83(3)
C(10)	-2065(6)	146(3)	3236(5)	81(2)
C(11)	-2435(5)	827(3)	1241(4)	77(2)
C(12)	-809(4)	2399(3)	3891(4)	51(2)
C(13)	-2387(5)	2320(3)	3813(5)	79(2)
C(14)	-487(6)	3257(3)	3673(5)	76(2)
C(15)	88(5)	2119(3)	5137(4)	65(2)

einer starken Quecksilber-Lampe wird die Reaktionslösung 48 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Lösung wird eingengt und der Rückstand bei 0°C zweimal aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 0.45 g (11%) der gelben Verbindung, Schmp. $138-140^{\circ}\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.2$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 9.1$ (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.1$ Hz, PCCC), 26.2 (s, PCC), 29.3 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, PNCC₃), 46.8 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 128.3$ Hz, PC), 55.4 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.8$ Hz, PNCC₃), 110.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.3$ Hz) und 114.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 6.1$ Hz) (C-4 und C-7), 119.0 (s, C-*p*), 119.4 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 8.1$ Hz, C-*o*), 124.4 (s) und 125.6 (s) (C-5 und C-6), 129.1 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.2$ Hz, C-*m*), 134.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.8$ Hz) und 135.8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.9$ Hz) (C-3a und C-7a), 150.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 12.1$ Hz, C-*i*). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.83$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 9H, CH_2CH_3), 1.42 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.7 [dq, $^3J_{\text{H,P}} = 15$ Hz und $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 6H, $\text{PC}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 4.0 (br. d, $^2J_{\text{H,P}} = 17.6$ Hz, 1H, NH), 6.4–7.2 (m, 9H, aromatische H). — MS (300 $^{\circ}\text{C}/50$ eV): m/z (%) = 383 (54) [M^+], 284 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 228 (60) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_4\text{H}_8$], 192 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{PhNH}$], 137 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{PhNH} - \text{C}_4\text{H}_7$], 122 (25) [PhN^+], 93 (52) [PhNH_2^+], 77 (11) [Ph^+], 57 (31) [tBu⁺].

$\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{P}$ (383.52) Ber. C 72.03 H 8.94 N 10.94
Gef. C 72.04 H 8.96 N 10.90

Kristallstrukturanalyse von 4a^[12]: Ein farbloser Kristall, gewonnen aus Pentan, wurde mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) vermessen (ω -Scans). Von 3168 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 1928 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (173 Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop, die Wasserstoff-Atome mit einem „Riding“-Modell verfeinert. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-PLUS-Programmsystem^[13] durchgeführt. Kristallgröße $0.4 \times 0.5 \times 0.6$ mm; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}$; Molmasse 288.4; $a = 9.713(5)$, $b = 16.866(9)$, $c = 11.391(6)$ Å; $\beta = 106.33(4)^{\circ}$; $V = 1.791(2)$ nm³; $Z = 4$; $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 0.146$ mm⁻¹; $F(000) = 640$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.070$ g cm⁻³; $2\theta_{\text{max}} = 50^{\circ}$; Restelektronendichte 0.34 e/Å³; $R = 0.059$; $R_w = 0.059$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2$]. Atomkoordinaten finden sich in Tab. 1.

CAS-Registry-Nummern

1: 122768-55-2 / **(2a)**₂: 31107-20-7 / **2b**: 586-96-9 / **4a**: 136863-18-8 / **4b**: 136863-20-2 / **5**: 136863-19-9 / **7**: 136863-21-3 / *trans*-Azobenzol: 17082-12-1

- ☆ Herrn Professor *Joseph Grobe* zum 60. Geburtstag gewidmet.
- [1] [1a] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1110–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1034–1036. — [1b] D. Barion, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1988**.
- [2] G. David, T. Busch, P. Rademacher, W. W. Schoeller, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569–570; W. W. Schoeller, T. Busch, J. Niemann, T. Dabisch, W. D. Stohrer, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2, 213–219.
- [4] D. Gudat, Dissertation, Universität Bielefeld, **1987**; E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 459–460; E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 217–237.
- [5] H. Quast, M. Heuschmann, M. O. Abdel-Rahman, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 487–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 486–487; H. Quast, M. Heuschmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 967–976.
- [6] F. D. Greene, J. F. Pazos, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2269–2274.
- [7] Ein stabiles Diazaphosphiridinimid ist bekannt: E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 185–200.
- [8] E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.-G. Schäfer, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 1033–1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 963–964.
- [9] F. D. Greene, P. F. McGann, J. T. Groves, L. M. Trefonas, G. M. Stack, R. J. Majeste, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 922–925.
- [10] R. Hoffmann, H. Fujimoto, J. R. Swenson, C. C. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7644–7650.
- [11] **4a** ist nur unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit lagerbar. Spuren von Feuchtigkeit bewirken eine spontane Zersetzung des Diazaphosphiridinoxids unter Bildung der entsprechenden diastereomeren Hydrazinophosphonsäuren; $\delta^{31}\text{P}$ = 29.7 (65%), 22.1 (35%); vgl. hierzu auch Lit.^[5].
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55688, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[321/91]