

Zum Kenntnisstand der 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadiene[☆]

Ralph Detsch, Edgar Niecke*, Martin Nieger und Franz Reichert

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

Eingegangen am 11. September 1991

Key Words: Phosphanes, (Z)-amino(imino)- / 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadienes, transition metal complexes of, dynamic behavior of

On the Knowledge of the 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadienes[☆]

Nucleophilic substitution reactions of the chloro(arylimino)phosphane **1** yield the NH-functional amino(imino)phosphanes Mes*NPNHR (R = Mes, Ad, CPh₃) **2d–f**. Upon further reaction with **1** they are converted into the 1,3,5-triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadienes Mes*NPN(R)PNMes* (R = Mes, Ad) **4d,e** and Mes*NPN(Mes*)PNCPh₃ **5**. According to crystal structure determinations all compounds **4a,d,e**, **5** exhibit *S* conformation in the solid state. In addition to the "exo-endo" arrangement of the substituents (**4a**, **5**) in the case of **4d,e** the

"endo-endo" conformation is observed for the first time. In solution, **4d,e** and **5** are subject to dynamic rearrangements, whose mechanism is proven by NMR studies of partially ¹⁵N-enriched samples. The reaction of **4a** with NorM(CO)₄ (M = Cr, Mo) or Ni(CO)₄ yields the metallazadiphosphetidine complexes **6a–c** Mes*NPN(*t*Bu)PNMes*M(CO)_n [M(CO)_n = Cr(CO)₄, Mo(CO)₄, Ni(CO)₂]. The crystal structure of **6a** ("exo-endo-W") is described.

Seit der Entdeckung des ersten stabilen Iminophosphans in Form des vollständigen silylierten Amino(imino)derivats^[1] ist diese Verbindungsklasse mit σ²λ³-Phosphor intensiv untersucht worden^[2]. Mit der kürzlich erfolgten Synthese phosphaanaloger Pentaazadiene haben wir das bekannte Spektrum um einen weiteren Verbindungstyp mit PN-π-Bindung erweitern können und erste Untersuchungen zur Struktur und zum dynamischen Verhalten dieser Verbindungen mit zwei Iminophosphan-Einheiten in einem Molekül durchgeführt^[3].

Um die Frage zu klären, inwieweit Konformation und dynamisches Verhalten in Triazadiphosphapentadienen von den stereoelektronischen Eigenschaften der Substituenten determiniert werden, haben wir weitere Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse durchgeführt. Diese schließen auch erste Studien zum komplexchemischen Verhalten ein.

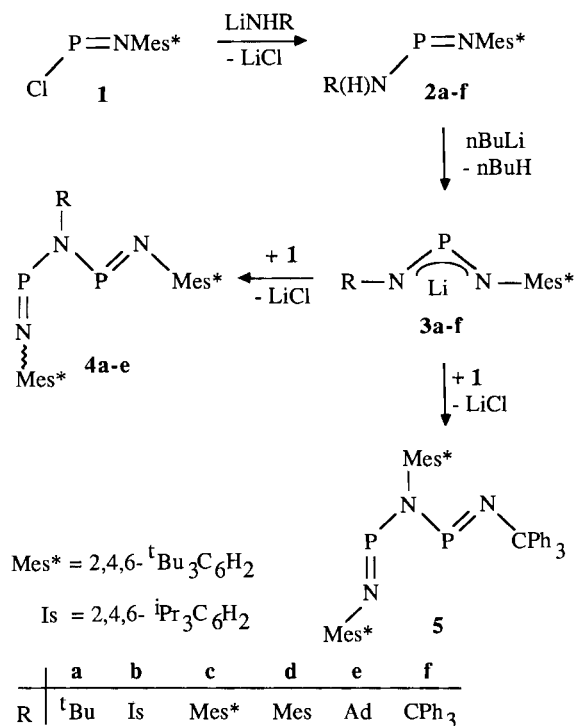
Die Darstellung der Triazadiphosphapentadiene erfolgt nach bekanntem Muster in einer Dreistufenreaktion: durch Reaktion des Chlor(arylimino)phosphans **1**^[4] mit den Lithiumsalzen primärer Amine erhält man zunächst die Amino(imino)phosphane **2a,b**^[3], **c**^[5], **d–f**. Diese lassen sich durch Lithierung in die 1,3-Diaza-2-phosphaallyl-Komplexe **3a**^[3], **b**^[3], **c**^[5], **d,e**^[6], **f**^[6] überführen, die ihrerseits durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent **1** die Triazadiphosphapentadiene **4a–c**^[3], **d–e** und **5** ergeben.

Die bislang nicht beschriebenen Amino(imino)phosphane **2a,d,e,f** sind leuchtend gelbe (**2a,e,f**) bzw. orangerote (**2d**), die Triazadiphosphapentadiene (**4d–e**, **5**) tiefrote feste Stoffe, die unter Inertgas bei 25°C praktisch unbegrenzt lagerbar sind.

Strukturanalytische und NMR-spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund von theoretischen Berechnungen liegt das Stammsystem, H₂N–P=NH, in der (*E*)-Form vor, wobei

Schema 1



der Energieunterschied zum (*Z*)-Isomer allerdings sehr gering ist ($\Delta E = 1.0$ kcal/mol^[7]). In Übereinstimmung damit ist die beobachtete Präferenz für die (*E*)-Form bei den bislang strukturell erfaßten Amino(imino)phosphanen^[2]. Lediglich für zwei Derivate konnte die (*Z*)-Form zweifelsfrei belegt werden^[8,9]. Diese Verbindungen tragen am Iminstickstoff den sperrigen Arylliganden Mes* (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) und weisen am Aminstickstoff zumindest einen wenig voluminösen Substituenten auf (H^[8], Me^[9]). Da andererseits für das Iminophosphan Mes*NH–P=NMes*^[5] ebenfalls die (*E*)-

Form strukturell belegt werden konnte, interessierte uns insbesondere die Struktur von **2f** mit einem ebenfalls sterisch sehr anspruchsvollen Liganden am Aminstickstoff. In diesem Zusammenhang wird die Struktur von **2a** mitgeteilt, die bislang nur in einer Dissertation niedergelegt war^[8].

Abb. 1 und 2 zeigt die Strukturen der beiden Amino(imino)phosphane **2a, f**. Entsprechend der Erwartung und in Übereinstimmung mit den bislang bekannten Amino(imino)phosphan-Strukturen^[2] ist der Aminligand in **2a** und **2f** coplanar zum zentralen PN-Doppelbindungssystem angeordnet, was die Ausbildung eines 4-Elektronen-3-Zentren- π -Bindungssystems anzeigt. Der Arylligand am Iminstickstoff steht hingegen orthogonal zur NPN-Ebene [91° (**2a**); 90° (**2f**)] und weicht somit einer Wechselwirkung mit dem π -System des Heteroallyl-Anions aus.

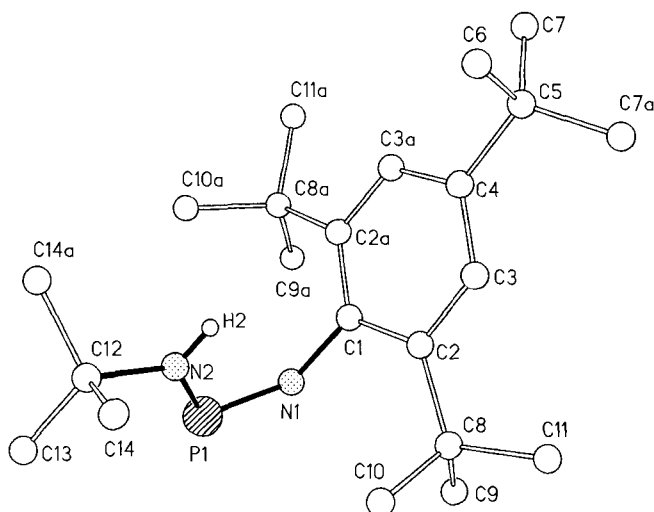


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 154.5(6), P1–N2 163.2(6), N1–C1 143.6(8), N2–C12 148.4(9); N1–P1–N2 110.4(3), P1–N1–C1 128.0(4), P1–N2–C12 130.3(5)

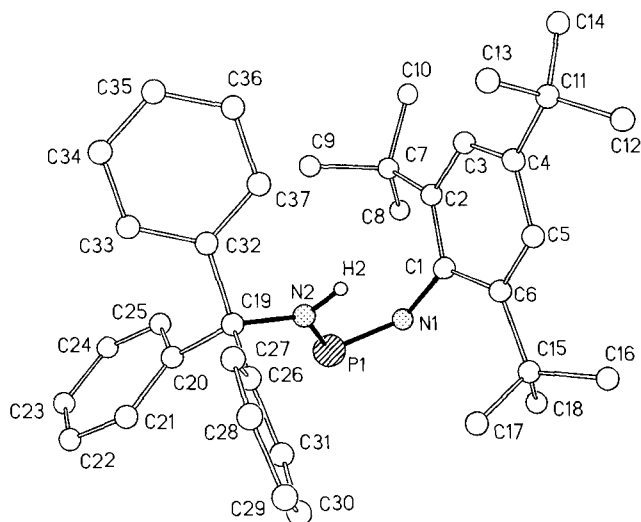


Abb. 2. Molekülstruktur von **2f** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 154.8(4), P1–N2 165.1(4), N1–C1 142.7(6), N2–C19 149.1(5); N1–P1–N2 107.4(2), P1–N1–C1 127.2(4), P1–N2–C19 132.2(3)

Die PN_{imin} -Abstände in **2a, f** sind gegenüber (*E*)-konfigurierten Derivaten dieses Typs leicht verkürzt (Tab. 1). Die

Verkürzung liegt in der Größenordnung der für das Stammsystem (*E/Z*)- $\text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{NH}$ berechneten Werte^[7]. Dies gilt auch für die PN_{amin} -Abstände, die mit 163.2 bzw. 165.1 pm am unteren Ende des Erwartungsbereiches für Verbindungen dieses Typs liegen^[2]. Die Bindungswinkel am Iminstickstoff sind erwartungsgemäß größer als die in vergleichbar substituierten Derivaten mit (*E*)-Konfiguration (Tab. 1). Wie **2a** liegt auch das entsprechend substituierte Diphosphen $t\text{BuN}(\text{H})-\text{P}=\text{P}-\text{Mes}^*$ in der (*Z*)-Form vor^[10]. Während jedoch für das Diphosphen eine transannulare Wechselwirkung zwischen dem Aminproton und dem aromatischen π -System des Arylliganden diskutiert werden kann, schließt der vergleichsweise lange Abstand in **2a** (328 pm) eine derartige Wechselwirkung aus. Der kleinere Winkel am Phosphor bzw. größere am Amin-Stickstoff in **2f** gegenüber **2a** kann zwanglos durch den größeren sterischen Anspruch der CPh_3 - gegenüber der *t*Bu-Gruppe erklärt werden.

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Verschiebungen und ausgewählte Strukturdaten von Amino(imino)phosphanen des Typs $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{NAr}$ l

R/R'	d(P=N)[pm]	C-N=P[°]	$\delta(^{31}\text{P})$	Konfiguration
H, Aryl	157.3(8)	126.1(7)	272	<i>E</i> ⁵⁾
Tms, Tms	156.6(2)	117.6(2)	327	<i>E</i> ⁹⁾
Tms, NTms ₂	155.8(4)	115.3(3)	325	<i>E</i> ¹¹⁾
<i>i</i> Pr, <i>i</i> Pr	155.5(2)	129.6(2)	268	<i>E</i> ¹²⁾
H, CPh ₃	154.8(4)	127.2(4)	226	<i>Z</i>
H, <i>t</i> Bu	154.5(6)	128.0(4)	210	<i>Z</i>
Me, Me	153.8(3)	140.7(4)	203	<i>Z</i> ¹²⁾

Die ^{31}P -Resonanz von Amino(imino)phosphanen vom Typ $\text{RR}'\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{Mes}^*$ überstreicht einen Bereich von etwa 100 ppm (Tab. 1), wobei in den (*Z*)-konfigurierten Derivaten der Phosphorkern stärker abgeschirmt ist. Ein Vergleich der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von Verbindungspaar mit vergleichbaren sterischen und elektronischen Effekten der Aminosubstituenten liefert einen geometrischen Beitrag auf die chemische Verschiebung von $\delta^{31}\text{P} = 60 \pm 5$. Eine in dieser Größenordnung vergleichbare Abschirmung der (*Z*)- gegenüber der (*E*)-Form ist ebenfalls bei Diphosphenen beobachtet worden^[10,11]. Legt man diesen „*cis*“-Effekt zur Vorhersage der Geometrie der Amino(imino)phosphane **2b, d, e** zugrunde, so sollten sämtliche Verbindungen in der (*Z*)-Form vorliegen.

Wie wir kürzlich zeigen konnten, liegt das aus Toluol kristallisierbare Triazadiphosphapentadien **4a** im Festkörper in der *exo,endo-S*-Konformation vor^[3]. Die *S*-Form wird ebenfalls für die Verbindungen **4d, e** bewiesen, wobei jedoch im Unterschied zu **4a** die beiden peripheren Liganden in der *endo,endo*-Anordnung vorliegen. Eine derartige Struktur mit einem (*E*)- und (*Z*)-konfigurierten Iminophosphan Fragment in einem Molekül erlaubt nun einen unmittelbaren strukturellen Vergleich beider Fragmente. Es sei an dieser Stelle vermerkt, daß aufgrund der leicht ablaufenden Stickstoffinversion stabile (*E*)/(*Z*)-Isomerenpaare beim Iminophosphan im Gegensatz zum Diphosphen-System^[11] nicht bekannt sind^[2].

Da die aus Monoglyme gewonnenen Kristalle von **4d,e** im Gegensatz zu den aus Toluol erhältlichen von **4a** kein Kristall-Lösungsmittel enthalten, wurden von **4a** ebenfalls lösungsmittelfreie Einkristalle aus Monoglyme gezüchtet und röntgenstrukturanalytisch untersucht. Man findet jedoch wiederum die *exo,endo-S*-Konformation mit nur wenig abweichenden Strukturdaten.

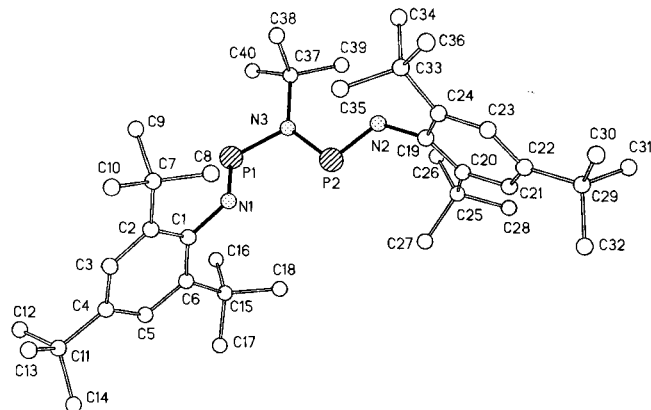


Abb. 3. Molekülstruktur von **4a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 152.6(3), P1–N3 170.6(3), P2–N2 153.1(3), P2–N3 170.5(3), N1–C1 141.1(4), N2–C19 141.7(5), N3–C37 152.8(5); N1–P1–N3 105.8(2), N2–P2–N3 109.0(2), P1–N1–C1 130.3(3), P2–N2–C19 124.4(2), P1–N3–P2 115.6(2), P1–N3–C37 114.4(2), P2–N3–C37 129.7(2)

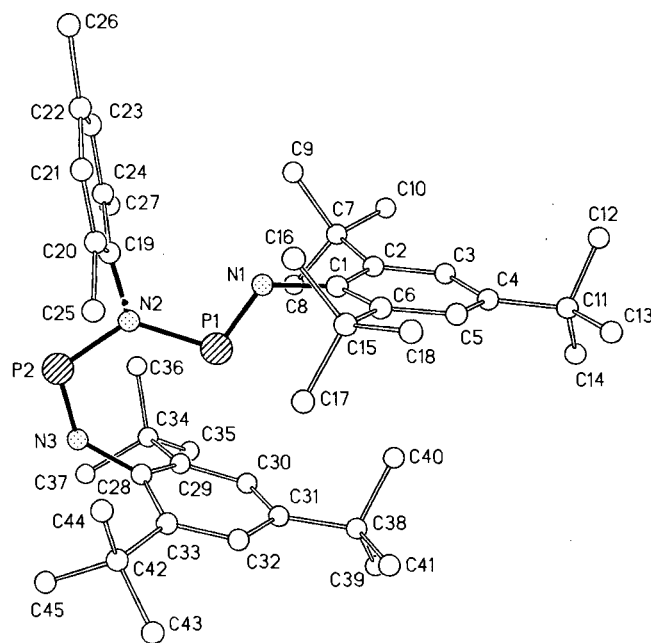


Abb. 4. Molekülstruktur von **4d** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 155.4(6), P1–N2 172.4(5), P2–N2 172.7(5), P2–N3 153.7(7), N1–C1 140.6(8), N2–C19 144.1(10), N3–C28 141.7(9); N1–P1–N2 104.8(3), N2–P2–N3 114.7(3), P1–N1–C1 122.5(5), P1–N2–P2 124.7(4), P1–N2–C19 121.4(4), P2–N2–C19 114.0(4), P2–N3–C28 132.2(5)

Die Unterschiede in der Struktur der beiden Iminophosphan-Fragmente in dem sterisch weniger belasteten Derivat **4d** ($r_{P=N}$ 155.4 vs. 153.7 pm bzw. Winkel N_{imin} 122.5 vs. 132.2°) sind dabei in guter Übereinstimmung mit errech-

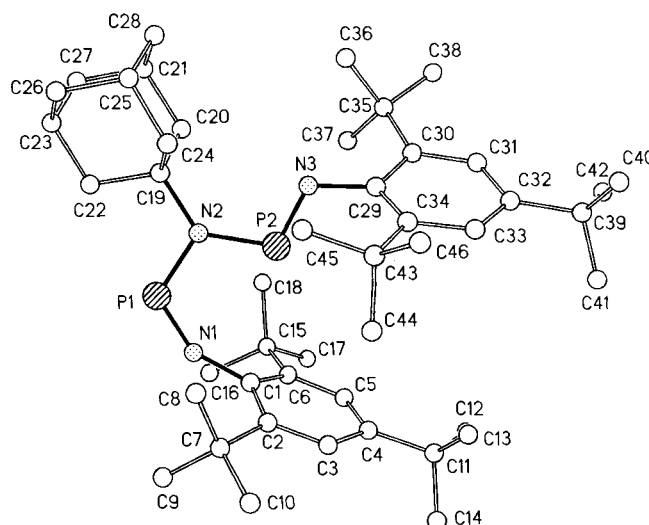
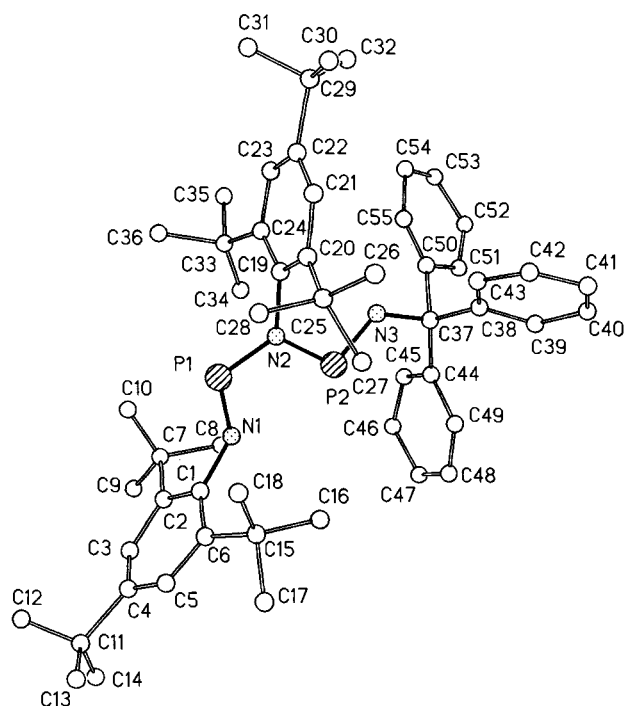


Abb. 5. Molekülstruktur von **4e** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 150.9(4), P1–N2 173.9(4), P2–N2 170.4(4), P2–N3 154.3(4), N1–C1 140.5(7), N2–C(19) 152.4(5), N3–C29 143.2(6); N1–P1–N2 116.6(2), N2–P2–N3 109.3(2), P1–N1–C1 147.5(4), P1–N2–P2 115.1(2), P1–N2–C19 115.6(3), P2–N2–C19 129.2(3), P2–N3–C29 118.3(3)

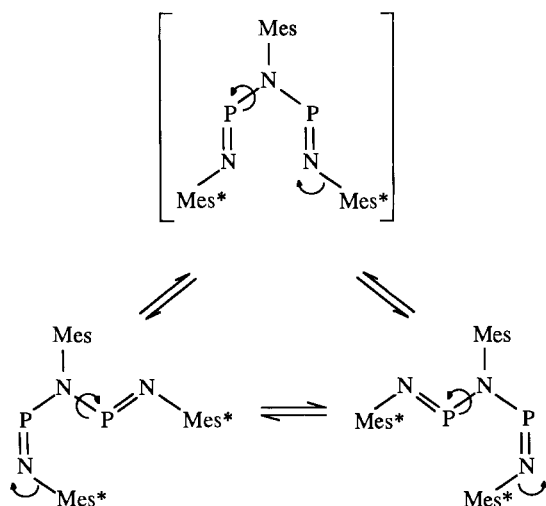
neten Werten von Modellverbindungen^[7]. Der Ersatz des Mesitylsubstituenten durch den Adamantylrest in **4e** führt zu einer erheblichen Aufweitung des Winkels am Iminstickstoff in dem (Z)-PN-Fragment (147.5°). Damit verbunden ist eine starke Verkürzung der PN_{imin} -Bindung (150.9 pm), während andererseits die PN_{amin} -Bindung (173.9 pm) gegenüber **4d** aufgeweitet ist. Die damit für **4e** vorgezeichnete und im Vergleich zu **4d** bevorzugte Rotation um die PN_{amin} -Bindung sowie Inversion am Iminstickstoff steht in Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren beider Verbindungen, wonach der Austauschprozeß in **4e** im Gegensatz zu **4d** nicht eingefroren werden kann. Die strukturellen Unterschiede in dem (E)-PN-Fragment beider Verbindungen betreffen im wesentlichen die Verkürzung der PN_{amin} -Bindung (170.4 vs. 172.4 pm in **4d**) sowie die Aufweitung des Winkels am Phosphoratom (109.3 vs. 104.8° in **4d**).

Die Röntgenstrukturanalyse belegt für das Pentadien **5** hingegen eine zu **4a** analoge *exo,endo-S*-Konformation. Im Gegensatz zu dem Triazadiphosphapentadien **4a** nehmen jedoch nicht beide Mes*-Liganden eine terminale Position ein, sondern ein Iminstickstoff trägt den Triphenylmethylrest, der damit die für einen intramolekularen Austauschprozeß günstige *exo*-Position einnimmt. Eine mögliche Erklärung für die asymmetrische Bindungsknüpfung gemäß **3f** → **5** (Schema 1) ist möglicherweise in der höheren thermodynamischen Stabilität eines Phosphantriyllammonium-Ions, $[P\equiv N-CPh_3]^+$, im Vergleich zum bekannten $[P\equiv N-Mes^*]^+$ -Kation^[4] zu sehen. Jedenfalls legt die NMR-spektroskopisch zu beobachtende leichte 1,3-Verschiebung des $PNCPh_3$ -Liganden eine derartige Interpretation nahe. Auf eine Diskussion der Bindungslängen und Bindungswinkel wird aufgrund der nur mäßigen Qualität der Daten verzichtet.

Abb. 6. Molekülstruktur von **5** im Kristall

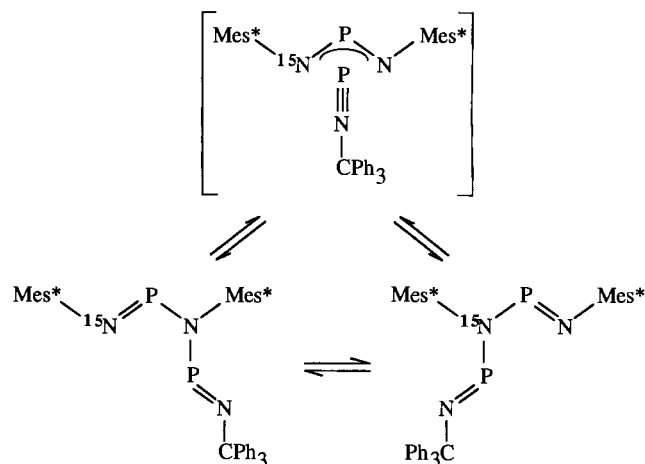
In den NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{31}P) der Triazadiphosphapentadiene **4d,e** beobachtet man bei Raumtemperatur für die Iminophosphan-Reste jeweils nur einen Satz von Signalen. Temperaturerniedrigung auf -80°C führt bei **4e** zu einer Verbreiterung der Resonanzen, während für **4d** eine Verdopplung beobachtet wird. Die Lage der beiden ^{31}P -Resonanzen ($\delta = 308$ bzw. 236 , $J_{\text{PP}} < 5$ Hz) spricht für das Vorliegen der strukturell bewiesenen (*E*)/(*Z*)-Anordnung der beiden Iminophosphan-Fragmente auch in Lösung. Auf dieser Grundlage wäre dann der Austauschprozeß im Sinne einer gekoppelten PN-Rotation und N_{imin} -Inversionen zu deuten (Schema 2).

Schema 2



Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** zeigt bei Raumtemperatur hingegen zwei breite Signale, die bei Temperaturerniedrigung scharf werden, jedoch ortsfest bleiben ($\delta = 285$, 335 ; $^2J_{\text{PP}} = 5.5$ Hz). Im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum werden bei Raumtemperatur neben den Resonanzen der Triphenylmethylgruppe nur die entsprechenden Signale für einen Satz von Arylliganden beobachtet, der bei Temperaturerniedrigung dupliziert wird. Dies kann durch einen Austauschprozeß gedeutet werden, bei dem durch einen raschen Wechsel des Ph_3CNP -Fragmentes die beiden Arylliganden im zeitlichen Mittel eine identische Umgebung annehmen, ähnlich dem für das Triazadiphosphapentadien **4c** kürzlich postulierten Austauschprozeß^[3].

Schema 3

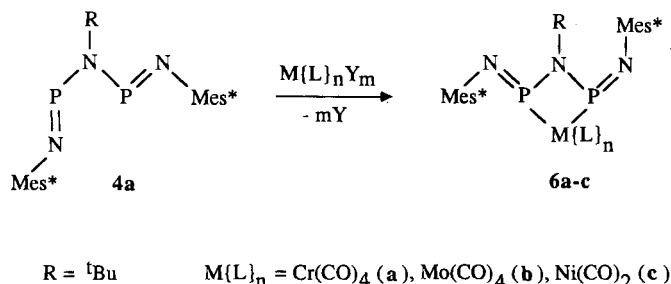


Dieser Mechanismus wird nun zusätzlich erhärtet durch das Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum einer ^{15}N -markierten Probe, die durch die Umsetzung von **3f** mit ^{15}N -angereichertem Chlor(imino)phosphan **1** gewonnen wurde^[13]. Die aus den ^{15}N -Satelliten der ^{31}P -Resonanzen zu entnehmenden Wechselwirkungen zwischen diesen Kernen ergeben für den Phosphorkern im PNCPh_3 -Rest zwei Kopplungen. Diese sind aufgrund ihres Betrages ($J_{\text{PN}} = 97.5$, 17.5 Hz) einer direkten ^{31}P - ^{15}N -Wechselwirkung sowie einer über drei Bindungen zuzuordnen. Das Signal für die $\text{Mes}^*\text{NPNMes}^*$ -Gruppierung zeigt hingegen zwei direkte Kopplungen mit den Stickstoffkernen ($^1J_{\text{PN}} = 90.0$ bzw. 71.0 Hz) (Schema 3).

Triazadiphosphapentadiene sind aufgrund der vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten interessante Komplexliganden. Koordinationsstellen sind a priori sowohl durch die beiden PN-Doppelbindungen als auch durch die insgesamt fünf Elektronenpaare der Heteroatome gegeben. Die Umsetzung des Pentadiens **4a** mit verschiedenen Carbonylkomplexen $[\text{NorCr}(\text{CO})_4]$, $[\text{NorMo}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ führt in einheitlicher Reaktion unter Eliminierung von Norbornadien bzw. zwei Molekülen CO zu den Komplexen **6a–c**. Diese gelborangen festen Verbindungen sind im Vergleich zu den freien Liganden relativ unempfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für sämtliche Komplexverbindungen jeweils nur ein Singulett, dessen Resonanzlage

Schema 4



um $\delta = 260$ einer η^1 -Koordination der beiden Phosphoratome an das Metallfragment entspricht. Diese Bindungssituation mit einem verbrückenden Metallfragment [**5a**: $\text{Cr}(\text{CO})_4$, **5b**: $\text{Mo}(\text{CO})_4$, **5c**: $\text{Ni}(\text{CO})_2$] ist in Übereinstimmung mit den IR-Spektren. Die Detektion von nur einem Resonanzsignal für die beiden Phosphorkerne in Lösung kann mit Kenntnis der Struktur im festen Zustand – mit zwei chemisch nichtäquivalenten Phosphorkernen – als Folge einer gekoppelten Inversion der beiden Iminstickstoffatome interpretiert werden.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **6a** sind in Abb. 7 dargestellt.

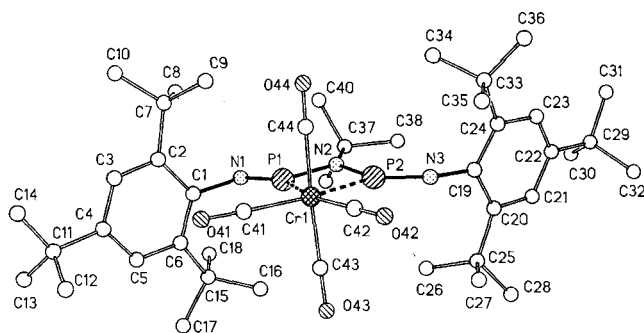


Abb. 7. Molekülstruktur von **6a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–N1 154.1(4), P1–N2 168.9(5), P1–Cr1 224.4(2), P2–N2 172.9(4), P2–N3 149.5(5), P2–Cr1 222.8(2), N1–C1 143.1(8), N3–C19 140.7(8), N2–C37 151.9(7); N1–P1–N2 112.6(2), N2–P2–N3 124.5(2), P1–N1–C1 117.0(3), P1–N2–P2 93.8(2), P1–N2–C37 130.0(3), P2–N2–C37 136.2(3), P2–N3–C19 152.0(4), N2–P1–Cr1 99.4(1), N2–P2–Cr1 98.7(2), P1–Cr1–P2 67.9(1)

Das $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragment nimmt bezüglich der beiden Phosphoratome eine verbrückende Position ein mit einem Metalla(aza)diphosphetidin als zentraler Baueinheit. Das bedeutet die Ausbildung der *W*-Form für das Triazadi-phosphapentadien, die für den freien Liganden bislang nicht nachgewiesen werden konnte. Die peripheren Arylliganden liegen in einer *exo,endo*-Anordnung vor, d.h. die beiden Amino(imino)phosphan-Einheiten besitzen eine unterschiedliche Konfiguration. Entsprechend aufgebaute Pentaazadien-Komplexe sind unseres Wissens nicht bekannt, hingegen kennt man Pentaazadienide als Liganden von Übergangsmetallen^[14].

Der Winkel am zentralen Stickstoffatom, N(2), ist durch die Koordination des Metalls um 21° gegenüber dem freien Liganden **4e** mit vergleichbaren stereoelektronischen Eigen-

schaften des Substituenten am Aminstickstoff gestauch. Dadurch nähern sich die beiden Phosphoratome bis auf 250 pm, was mit den transannularen Abstand in 1,3,2,4-Diazadiphosphetidin vergleichbar ist^[15]. Die Bindungslängen und -winkel entsprechen weitgehend jenen von **4e**. Durch die Vierring-Geometrie nehmen die Substituenten an den Stickstoffatomen N(2) und N(3) im Vergleich zu **4e** eine sterisch noch ungünstigere Position ein, was zu vergleichsweise großen Winkeln am Iminstickstoff (152.0°) und Phosphoratom (124.5°) führt und zu einer besonders kurzen PN-Bindung (149.5 pm) Anlaß gibt.

Das Chromatom besitzt eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Die Cr/P-Bindungslängen (222.8/224.4 pm) sind gegenüber den in Iminophosphan-Komplexen^[16] stark verkürzt und liegen an der unteren Grenze der bekannten Abstände für diese Elementkombination^[16].

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Schutzgas (Argon) mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: ^{31}P : Varian FT 80A (32.2 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 ; ^{13}C : Varian FT 80A (20.0 MHz), Bruker WH 90 (22.6 MHz), externer Standard TMS; ^1H : Varian FT 80A (80 MHz), Varian EM 390 (90 MHz), externer Standard TMS; ^7Li : Varian FT 80A (30.9 MHz), externer Standard LiBr (1.5 M). Positives Vorzeichen bedeutet Tiefeldverschiebung relativ zum Standard. – MS: VG Instruments 12-2550 bzw. Kratos MS 50, 70 eV, Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Isotop eines Elements. – IR: Perkin-Elmer Gitterspektrometer Typ 457. – Analysen der Elemente C und H wurden im Mikromaßstab an einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid durchgeführt. – Schmelzpunkte: abgeschmolzene Kapillaren, Gerät der Firma Büchi, unkorrigiert.

Darstellung von 2a,d–f: Eine Suspension von 9.2 mmol des entsprechenden lithiierten primären Amins in 10 ml *n*-Hexan wird bei –78°C zu einer Lösung von 3.0 g (9.2 mmol) **1**^[4] in 20 ml *n*-Hexan getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird das entstandene LiCl über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat eingengt. **2a,e,f** fallen als gelbe, **2d** als rote Kristalle aus. **2d** kann nur in schlechter Ausbeute isoliert werden, da ein Teil durch MesNHLi metalliert wird und mit **1** zu **4d** weiterreagiert. Die Trennung von **2d** und **4d** gelingt durch mehrfache fraktionierende Kristallisation.

2a: Ausb. 2.4 g (72%), Schmp. 97–99°C. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 209.9$. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.89$ (d, $J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz, 9H, *t*-Bu), 1.46 (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.80 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 5.23 (breit, 1H, NH), 7.70 (d, $J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 2H, Aryl). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.7$ (s, *o*- CCH_3), 31.8 (s, *p*- CCH_3), 31.9 (d, $J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, NCCH_3), 34.7 (d, $J_{\text{PC}} = 0.9$ Hz, *p*- CCH_3), 36.4 (d, $J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, *o*- CCH_3), 52.2 (d, $J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, NCCH_3), 122.2 (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, Aryl-C-3), 138.1 (d, $J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, Aryl-C-2), 142.0 (d, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, Aryl-C-4), 144.1 (d, $J_{\text{PC}} = 27.3$ Hz, Aryl-C-1). – MS: m/z (%) = 363 [M^+] (91), 348 [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$] (34), 305 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{10}$] (8), 290 [$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^+$] (37), 274 [290 – CH_4] (100) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{P}$ (362.5) Ber. C 72.89 H 10.84
Gef. C 72.51 H 11.14

2d: Ausb. 0.4 g (10%), Schmp. 130–135°C. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 220.9$. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.36$ (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.61 (s,

18H, *o*-tBu), 2.01 (verbreitert, 9H, Mes-*o*-/*p*-CH₃), 6.26 (breit, 1H, NH), 6.64 (s, 2H, Mes), 7.59 (s, 2H, Mes*). — MS: *m/z* (%) = 424 [M⁺] (51), 367 [M⁺ - C₄H₉] (34), 290 [C₁₈H₂₉NP⁺] (51), 164 [C₉H₁₁NP⁺] (68), 135 [C₉H₁₁NH⁺] (100) und weitere Bruchstücke.

C₂₇H₄₁N₂P (424.6) Ber. C 76.38 H 9.73 Gef. C 76.29 H 9.93

2e: Ausb. 3.2 g (82%), Schmp. 117–120 °C. — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 211.5. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.31 (m, breit, 14H, Adamantyl), 1.37 (s, 9H, *p*-tBu), 1.71 (s, 18H, *o*-tBu), 4.98 (d, *J*_{PH} = 9.0 Hz, NH), 7.61 (d, *J*_{PC} = 1.5 Hz, 2H, Aryl). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.7 (d, *J*_{PC} = 2.2 Hz, NCCC), 31.7/31.8 (s, *o*-/*p*-CCH₃), 34.7 (d, *J*_{PC} = 1.1 Hz, *p*-CCH₃), 35.8 (s, NCCCC), 36.4 (d, *J*_{PC} = 1.4 Hz, *o*-CCH₃), 45.6 (d, *J*_{PC} = 8.1 Hz, NCCH₂), 52.7 (d, *J*_{PC} = 3.0 Hz, NC), 122.3 (d, *J*_{PC} = 3.0 Hz, Mes*-C-3), 138.2 (d, *J*_{PC} = 10.3 Hz, Mes*-C-2), 142.0 (d, *J*_{PC} = 3.7 Hz, Mes*-C-4), 144.3 (d, *J*_{PC} = 27.1 Hz, Mes*-C-1). — MS: *m/z* (%) = 441 [M⁺ + H] (45), 426 [441 - CH₃] (28), 383 [M⁺ - C₄H₉] (4), 260 [C₁₈H₂₉NH⁺] (46), 135 [C₁₀H₁₅⁺] (100) und weitere Bruchstücke.

C₂₈H₄₅N₂P (440.7) Ber. C 76.32 H 10.29
Gef. C 76.05 H 10.43

2f: Ausb. 4.0 g (80%), Schmp. 120–125 °C. — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 226.0 (d, *J*_{PH} = 8.0 Hz). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.33 (s, 9H, *p*-tBu), 1.41 (s, 18H, *o*-tBu), 6.50 (d, *J*_{PH} = 8.0 Hz, breit, NH), 7.0–7.4 (aromat. H, 17H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 32.0 (d, *J*_{PC} = 0.8 Hz, *p*-CCH₃), 32.2 (d, *J*_{PC} = 2.4 Hz, *o*-CCH₃), 35.0 (d, *J*_{PC} = 1.0 Hz, *p*-CCH₃), 36.6 (d, *J*_{PC} = 1.3 Hz, *o*-CCH₃), 71.1 (d, *J*_{PC} = 1.4 Hz, CPH₃), 122.4 (d, *J*_{PC} = 2.8 Hz, Mes*-C-3), 128.0 (s, Ph-C-4), 128.6 (s, Ph-C-3), 129.5 (d, *J*_{PC} = 2.5 Hz, Ph-C-2), 137.9 (d, *J*_{PC} = 10.3 Hz, Mes*-C-2), 144.2 (d, *J*_{PC} = 16.6 Hz, Mes*-C-1), 145.8 (d, *J*_{PC} = 1.9 Hz, Ph-C-1). — MS: *m/z* (%) = 548 [M⁺] (6), 533 [M⁺ - CH₃] (1), 367 [C₁₈H₂₉NPC₆H₅⁺] (5), 246 [C₁₈H₃₀] (100), 243 [C₁₉H₁₅⁺] (93) und weitere Bruchstücke.

C₃₇H₄₅N₂P (548.7) Ber. C 80.99 H 8.27
Gef. C 80.03 H 8.32

Darstellung von 4d,e und 5: Eine Lösung von 3.1 mmol des jeweiligen Amino(imino)phosphans **2d–f** in 10 ml *n*-Pentan wird bei –78 °C mit 2 ml *n*-BuLi (3.2 mmol, 1.6 N in *n*-Hexan) versetzt. Man läßt die Lösung über Nacht aufwärmen und überprüft die vollständige Lithiierung durch Aufnahme eines ³¹P-NMR-Spektrums [**3d**: ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 346.5. — ⁷Li-NMR (C₆D₆): δ = –0.5; **3e,f**]. Die Suspension von 3.1 mmol der lithiierten Amino(imino)phosphane **3d–f** in 10 ml *n*-Pentan wird bei –78 °C zu einer Lösung von 1.0 g **1** (3.1 mmol) in 20 ml *n*-Pentan getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. erhält man intensiv dunkelrote bis dun-

kelviolette Lösungen. Man trennt das ausgefallene LiCl über eine Umkehrfritte ab und engt das Filtrat ein. Das Rohprodukt fällt bei –30 °C als feste Substanz aus. Durch Umkristallisation aus Toluol bzw. Dichlormethan erhält man reines Produkt.

4d: Ausb. 0.8 g (36%), Schmp. 165–169 °C. — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 280.1. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.28 (s, 18H, *p*-tBu), 1.45 (s, 36H, *o*-tBu), 1.99 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.43 (s, 6H, *o*-CH₃), 6.82 (s, 2H, Mes), 7.49 (s, 4H, Mes*). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.9 (s, *o*-CH₃), 21.0 (s, *p*-CH₃), 31.9 (s, *p*-CCH₃), 32.5 (d, *J*_{PC} = 3.5 Hz, *o*-CCH₃), 34.7 (s, *p*-CCH₃), 36.3 (s, *o*-CCH₃), 122.0 (s, Mes*-C-3), 130.0 (s, Mes-C-3), 135–144 (alle übrigen aromat. C-Atome). — MS: *m/z* (%) = 713 [M⁺] (13), 656 [M⁺ - C₄H₉] (55), 453 [M⁺ - C₁₈H₂₉NH] (17), 424 [M⁺ - C₁₈H₂₉NP] (3), 290 [C₁₈H₂₉NP⁺] (100) und weitere Bruchstücke.

C₄₅H₆₉N₃P₂ (714.0) Ber. C 75.70 H 9.74 Gef. C 75.38 H 9.71

4e: Ausb. 1.3 g (57%), Schmp. 141–146 °C. — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 262.0. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 30.8 (s, NCCC), 31.9/32.6 (s, *o*-/*p*-CCH₃), 34.7 (s, *p*-CCH₃), 36.1 (s, NCCCC), 36.4 (s, *o*-CCH₃), 45.7 (t, *J*_{PC} = 7.0 Hz, NCCH₂), 64.4 (s, NC), 122.0 (s, Mes*-C-3), 136.7 (d, *J*_{PC} = 10.2 Hz, Mes*-C-2), 138.1 (s, *J*_{PC} = 10.3 Hz, Mes*-C-4), 143.6 (s, *J*_{PC} = 32.6 Hz, Mes*-C-1). — MS: *m/z* (%) = 730 [M⁺ + H] (1), 673 [M⁺ - C₄H₈] (1), 597 [M⁺ - C₁₀H₁₂] (1), 441 [M⁺ - C₁₈H₂₉NP + H] (50), 290 [C₁₈H₂₉NP⁺] (100), 135 [C₁₀H₁₅⁺] (75) und weitere Bruchstücke.

5: Ausb. 2.2 g (85%), Schmp. 156–161 °C. — ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 284.5 (s, bei Raumtemp. breit), 334.6 (s, bei Raumtemp.

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² × 10^{–1}) von **2f**. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des *U_{ij}*-Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1911(1)	4090(1)	8467(1)	52(1)
N(1)	2182(4)	4534(4)	7759(2)	58(2)
N(2)	1386(4)	2759(3)	8435(2)	48(1)
C(1)	2020(5)	3922(4)	7178(2)	55(2)
C(2)	3322(6)	2698(5)	6896(2)	63(2)
C(3)	3019(6)	1961(5)	6416(2)	72(2)
C(4)	1590(7)	2380(6)	6190(2)	75(3)
C(5)	426(6)	3675(6)	6420(2)	74(2)
C(6)	591(6)	4489(5)	6902(2)	64(2)
C(7)	4992(6)	2173(6)	7076(3)	74(2)
C(8)	5425(8)	3402(8)	7194(4)	119(4)
C(9)	5309(7)	1166(7)	7671(3)	102(3)
C(10)	6165(7)	1257(8)	6522(3)	114(4)
C(11)	1290(8)	1444(8)	5708(3)	99(4)
C(12)	–50(19)	2261(14)	5354(7)	313(13)
C(13)	924(17)	333(13)	6094(5)	238(12)
C(14)	2602(14)	678(16)	5258(6)	283(12)
C(15)	–771(7)	5951(6)	7090(3)	87(3)
C(16)	–1961(9)	6481(8)	6582(3)	146(4)
C(17)	–1686(7)	5835(7)	7713(3)	102(3)
C(18)	–204(10)	7122(6)	7176(4)	133(4)
C(19)	1016(4)	1872(4)	8951(2)	44(2)
C(20)	1647(4)	2000(4)	9591(2)	44(2)
C(21)	764(5)	2261(4)	10175(2)	58(2)
C(22)	1410(7)	2243(5)	10754(2)	70(2)
C(23)	2928(7)	2003(5)	10747(2)	69(2)
C(24)	3811(5)	1750(5)	10167(2)	62(2)
C(25)	3185(5)	1731(4)	9592(2)	53(2)
C(26)	–743(4)	2418(4)	9026(2)	49(2)
C(27)	–1488(5)	1526(5)	8977(2)	56(2)
C(28)	–3072(5)	2067(6)	9061(3)	71(2)
C(29)	–3986(5)	3517(6)	9190(3)	75(2)
C(30)	–3271(5)	4418(5)	9248(3)	76(2)
C(31)	–1683(5)	3883(4)	9167(2)	63(2)
C(32)	1806(4)	274(4)	8725(2)	47(2)
C(33)	2215(4)	–827(4)	9174(2)	54(2)
C(34)	2871(5)	–2276(5)	8993(3)	69(2)
C(35)	3151(7)	–2637(6)	8358(3)	91(3)
C(36)	2750(10)	–1570(7)	7896(3)	121(4)
C(37)	2069(8)	–110(5)	8080(3)	93(3)
C(1T)	3767(17)	4776(17)	5321(7)	234(6)
C(2T)	4596(18)	4021(15)	4752(7)	225(5)
C(3T)	5837(18)	4210(18)	4445(7)	248(6)
C(4T)	6669(41)	3518(45)	3804(13)	371(23) [a]

[a] s.o.f. = 0.5.

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² × 10^{–1}) von **2a**. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des *U_{ij}*-Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2812(1)	2500	827(2)	57(1)
N(1)	2982(2)	2500	–776(6)	46(2)
N(2)	3524(3)	2500	1761(5)	58(2)
C(1)	3651(3)	2500	–1439(6)	40(3)
C(2)	3965(2)	1577(4)	–1775(4)	40(2)
C(3)	4644(2)	1612(3)	–2288(4)	45(2)
C(4)	5001(3)	2500	–2532(7)	44(3)
C(5)	5763(4)	2500	–3029(8)	63(3)
C(6)	6219(4)	2500	–1741(10)	116(5)
C(7)	5935(3)	3424(5)	–3878(7)	174(4)
C(8)	3615(3)	549(4)	–1676(5)	52(2)
C(9)	2917(3)	564(4)	–2432(7)	92(3)
C(10)	3510(3)	206(4)	–135(6)	91(3)
C(11)	4039(3)	–302(4)	–2377(7)	96(3)
C(12)	3626(4)	2500	3323(8)	69(4)
C(13)	2931(5)	2500	4058(8)	103(4)
C(14)	4024(4)	1556(5)	3714(6)	127(4)

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **4a**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4364(1)	2758(1)	3357(1)	60(1)
P(2)	3221(1)	813(1)	3758(1)	51(1)
N(1)	3124(3)	2270(3)	3144(1)	46(1)
N(2)	3087(3)	392(2)	4135(1)	41(1)
N(3)	4307(3)	2026(2)	3745(1)	40(1)
C(1)	2635(4)	2586(3)	2809(1)	39(1)
C(2)	1450(4)	3368(3)	2786(1)	45(1)
C(3)	1014(4)	3695(3)	2456(1)	51(1)
C(4)	1623(4)	3280(3)	2151(1)	46(1)
C(5)	2715(4)	2461(3)	2188(1)	45(1)
C(6)	3247(4)	2086(3)	2509(1)	37(1)
C(7)	662(5)	3871(4)	3104(1)	59(2)
C(8)	260(6)	2920(5)	3364(1)	95(2)
C(9)	1570(6)	4827(4)	3286(1)	89(2)
C(10)	-734(5)	4488(5)	3000(1)	94(2)
C(11)	1113(4)	3707(4)	1796(1)	56(2)
C(12)	2132(7)	4696(5)	1674(1)	103(3)
C(13)	-359(7)	4174(9)	1804(1)	156(4)
C(14)	1238(7)	2751(5)	1521(1)	93(2)
C(15)	4445(4)	1135(3)	2511(1)	43(1)
C(16)	5893(4)	1715(4)	2601(1)	69(2)
C(17)	4642(5)	543(4)	2161(1)	66(2)
C(18)	4121(5)	119(3)	2768(1)	67(2)
C(19)	2305(4)	-622(3)	4242(1)	38(1)
C(20)	2790(4)	-1787(3)	4177(1)	43(1)
C(21)	1925(4)	-2729(3)	4281(1)	49(1)
C(22)	650(4)	-2587(3)	4457(1)	46(1)
C(23)	247(4)	-1450(3)	4532(1)	46(1)
C(24)	1033(4)	-452(3)	4437(1)	42(1)
C(25)	4208(4)	-2124(3)	4004(1)	58(2)
C(26)	5452(4)	-1339(4)	4116(1)	69(2)
C(27)	4062(6)	-2106(6)	3605(1)	109(3)
C(28)	4675(6)	-3386(5)	4104(2)	165(4)
C(29)	-223(5)	-3666(4)	4572(1)	58(2)
C(30)	-1558(8)	-3333(6)	4780(2)	168(4)
C(31)	657(7)	-4431(5)	4812(2)	134(3)
C(32)	-659(9)	-4378(6)	4270(2)	147(4)
C(33)	510(4)	783(3)	4556(1)	47(1)
C(34)	1653(5)	1351(4)	4793(1)	67(2)
C(35)	162(5)	1612(4)	4250(1)	65(2)
C(36)	-864(5)	702(4)	4776(1)	76(2)
C(37)	5116(4)	2641(4)	4039(1)	53(1)
C(38)	4006(6)	3387(4)	4235(1)	79(2)
C(39)	5788(6)	1747(4)	4282(1)	81(2)
C(40)	6249(6)	3473(5)	3892(1)	97(2)

breit). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.42$ (s, breit, 18H, *p-t*Bu), 1.57 (s, breit, 36H, *o-t*Bu), 7.60 (s, breit, 4H, Mes*), 7.1–7.3 (aromat. CPh₃, 15H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 31.7$ (s, *p-CCH*₃), 34.1 (s, breit, *o-CCH*₃), 34.9 (s, *p-CCH*₃), 37.4 (s, breit, *o-CCH*₃), 77.0 (s, NCPh₃), 123.0 (s, sehr breit, Mes*-C-3), 126.8 (s, Ph-C-4), 128.0 (s, Ph-C-3), 129.4 (s, Ph-C-2), 148.2 (Ph-C-1), die Signale für Mes*-C-1/2/4 sind bei Raumtemp. so stark verbreitert, daß eine eindeutige Zuordnung unmöglich ist. — MS: m/z (%) = 839 [M^+] (1), 596 [$\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{15}$] (1), 551 [$\text{M}^+ - \text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NP}^+$] (11), 290 [$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^+$] (100), 243 [$\text{C}_{19}\text{H}_{15}^+$] (94) und weitere Bruchstücke.

$\text{C}_{55}\text{H}_{73}\text{N}_3\text{P}_2$ (838.2) Ber. C 78.81 H 8.78
Gef. C 77.82 H 9.00

Darstellung von 6a–c: 2.0 g (3.1 mmol) des Pentadiens **4a** werden in 10 ml Toluol (**6a,b**) bzw. 10 ml Et₂O vorgelegt. Man gibt bei Raumtemp. 0.76 g (3.1 mmol) Cr(Nor)(CO)₄ (**6a**), 0.89 g (3.1 mmol) Mo(Nor)(CO)₄ (**6b**) bzw. 0.51 g (3.1 mmol) Ni(CO)₄ zu und läßt das Reaktionsgemisch 2 d rühren. **6a–c** werden aus Toluol als gelborange-Feststoffe isoliert.

6a: Ausb. 0.38 g (15%), Zers. > 240°C. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 266.0$. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.28$ (s, 18H, *p-t*Bu), 1.50 (s, 36H, *o-t*Bu), 1.52 (s, 9H, *Nt*Bu), 7.28 („pt“, $|^5J_{\text{PH}} + ^7J_{\text{PH}}| = 2.0$ Hz, 4H, Aryl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 30.6$ (s, NCCH₃), 31.8 (s, *p-CCCH*₃), 32.2 (s, *o-CCH*₃), 35.0 (s, *p-CCH*₃), 36.8 (s, *o-CCH*₃), 68.5 (t, $J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, NCCH₃), 122.4 („pt“, $|^4J_{\text{PC}} + ^6J_{\text{PC}}| = 3.6$ Hz,

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **4d**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1324(2)	2678(2)	1959(1)	40(1)
P(2)	458(2)	5002(2)	1073(1)	43(1)
N(1)	1296(5)	1410(4)	1881(3)	34(2)
N(2)	740(5)	3510(4)	1230(3)	35(2)
N(3)	784(5)	5573(4)	1643(3)	37(2)
C(1)	1694(7)	457(6)	2380(3)	35(3)
C(2)	732(7)	6(6)	2972(4)	41(3)
C(3)	1199(8)	-878(6)	3474(4)	49(4)
C(4)	2558(9)	-1357(7)	3440(4)	57(4)
C(5)	3453(8)	-985(6)	2840(4)	51(4)
C(6)	3082(7)	-104(6)	2301(4)	41(3)
C(7)	-838(7)	402(6)	3059(4)	42(3)
C(8)	-1199(7)	1638(6)	3227(4)	67(4)
C(9)	-1347(7)	336(6)	2384(4)	73(4)
C(10)	-1657(7)	-371(6)	3656(4)	76(4)
C(11)	2988(10)	-2300(8)	4029(4)	76(5)
C(12)	2183(12)	-3323(8)	4126(6)	188(9)
C(13)	4416(9)	-2773(9)	3888(5)	187(8)
C(14)	2608(11)	-1855(8)	4711(5)	159(8)
C(15)	4157(7)	215(6)	1643(4)	46(3)
C(16)	3625(7)	205(6)	976(3)	57(4)
C(17)	4682(7)	1364(6)	1623(4)	66(4)
C(18)	5465(7)	-703(6)	1621(4)	75(4)
C(19)	453(8)	2990(6)	684(4)	40(3)
C(20)	1492(8)	2713(6)	119(4)	40(3)
C(21)	1210(8)	2136(6)	-354(4)	48(4)
C(22)	-86(9)	1828(6)	-312(4)	54(4)
C(23)	-1117(8)	2152(6)	227(4)	52(4)
C(24)	-898(8)	2749(6)	717(4)	46(4)
C(25)	2903(7)	3087(6)	33(4)	66(4)
C(26)	-315(8)	1139(6)	-836(4)	86(5)
C(27)	-2083(7)	3136(6)	1276(4)	63(4)
C(28)	1302(7)	5109(6)	2271(4)	37(3)
C(29)	443(7)	4834(6)	2918(4)	41(3)
C(30)	990(8)	4116(6)	3471(4)	48(4)
C(31)	2369(8)	3705(7)	3403(4)	48(4)
C(32)	3212(7)	4169(6)	2810(4)	46(3)
C(33)	2752(7)	4916(6)	2248(3)	37(3)
C(34)	-1100(7)	5410(7)	3059(4)	47(4)
C(35)	-1678(7)	5290(8)	3837(4)	122(6)
C(36)	-1988(7)	4877(7)	2736(4)	95(5)
C(37)	-1167(8)	6701(6)	2785(5)	116(6)
C(38)	2909(10)	2780(8)	3985(4)	60(4)
C(39)	2538(30)	3153(20)	4694(12)	82(14) [a]
C(40)	2183(28)	1673(17)	4093(13)	85(12) [a]
C(41)	4433(26)	2381(30)	3815(12)	123(17) [a]
C(39')	1861(31)	2436(38)	4567(18)	170(30) [b]
C(40')	3917(46)	3410(23)	4258(16)	127(22) [b]
C(41')	3643(52)	1771(25)	3618(18)	178(29) [b]
C(42)	3765(7)	5507(6)	1634(4)	46(3)
C(43)	5109(7)	5497(6)	1878(3)	61(4)
C(44)	4109(7)	4907(6)	995(4)	67(4)
C(45)	3217(7)	6788(6)	1409(4)	68(4)

[a] s.o.f. = 0.54(3). — [b] s.o.f. = 0.46(3).

Mes*-C-3), 138.6 (m, nicht aufgelöst, Mes*-C-2), 141.5 (m, nicht aufgelöst, Mes*-C-4), 144.6 (m, nicht aufgelöst, Mes*-C-1). — MS: m/z (%) = 815 [M^+] (6), 759 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$] (2), 703 [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$] (100), 646 [$\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$] (32), 290 [$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NP}^+$] (28) und weitere Bruchstücke. — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2030 \text{ cm}^{-1}$ s, 1995 s, 1970 sst, 1900 sch.

$\text{C}_{44}\text{H}_{67}\text{CrN}_3\text{O}_4\text{P}_2$ (816.0) Ber. C 64.77 H 8.28
Gef. C 64.73 H 8.45

6b: Ausb. 1.8 g (67%), Zers. > 150°C. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 257.0$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 18H, *p-t*Bu), 1.51 (s, 36H, *o-t*Bu), 1.71 (s, 9H, *Nt*Bu), 7.30 („pt“, $|^5J_{\text{PH}} + ^7J_{\text{PH}}| = 2.4$ Hz, 4H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 30.3$ (s, NCCH₃), 31.5 (s, *p-CCH*₃), 32.0 (s, *o-CCH*₃), 34.7 (s, *p-CCH*₃), 36.3 (s, *o-CCH*₃), 68.5 (t, $J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, NCCH₃), 121.8 („pt“, $|^4J_{\text{PC}} + ^6J_{\text{PC}}| = 4.2$ Hz, Mes*-C-3), 138.0 („pt“, $|^3J_{\text{PC}} + ^5J_{\text{PC}}| = 13.5$ Hz, Mes*-C-2), 141.6 („pt“, $|^5J_{\text{PC}} + ^7J_{\text{PC}}| = 4.8$ Hz, Mes*-C-4), 143.8 („pt“, $|^2J_{\text{PC}} + ^4J_{\text{PC}}| = 5.0$ Hz, Mes*-C-1), 208.3 (t, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, axiale CO), 211.3 (m, nicht aufgelöst, äquatoriale CO). — MS: m/z (%) = 861 [M^+] (38), 805 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$] (24), 777 [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$] (35), 749 [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$]

(75), 692 [M⁺ - 4 CO - C₄H₉] (100) und weitere Bruchstücke. - IR (CDCl₃): ν(CO) = 2030 cm⁻¹ s, 2000 s, 1975 sst breit, 1920 sch.

C₄₄H₆₇MoN₃O₄P₂ (859.9) Ber. C 61.46 H 7.85
Gef. C 61.27 H 7.87

6c: Ausb. 1.5 g (64%), Zers. > 120°C. - ³¹P-NMR (CD₂Cl₂): δ = 254.0. - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.31 (s, 18H, *p*-tBu), 1.48 (s, 36H, *o*-tBu), 1.76 (s, 9H, N-tBu), 7.34 („pt“, | ⁵J_{PH} + ⁷J_{PH} | = 2.2 Hz, 4H, Aryl). - ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 31.7 (s, *p*-CCH₃), 32.1 (t, J_{PC} = 5.0 Hz, NCCH₃), 32.4 (s, *o*-CCH₃), 34.9 (s, *p*-CCH₃), 36.6 (s, *o*-CCH₃), 67.4 (t, J_{PC} = 4.7 Hz, NCCH₃), 122.5 (s, Mes*-C-3), 138.3 („pt“, | ³J_{PC} + ⁵J_{PC} | = 12.6 Hz, Mes*-C-2), 142.3 (s, Mes*-C-4), 143.7 („pt“, | ²J_{PC} + ⁴J_{PC} | = 4.2 Hz, Mes*-C-1), 194.7 (t, J_{PC} = 4.4 Hz, CO). - MS: *m/z* (%) = 722 [M⁺ - CH₃ - CO] (1), 709 [M⁺ - 2 CO] (1), 651 [M⁺ - Ni(CO)₂] (2), 362 [C₁₈H₂₉NPN(H)C₄H₉] (20), 290 [C₁₈H₂₉NP⁺] und weitere Bruchstücke. - IR (CHCl₃): ν(CO) = 2065 st, 2020 st.

C₄₂H₆₇N₃NiO₂P₂ (766.7) Ber. C 65.80 H 8.80
Gef. C 65.30 H 9.04

Kristallstrukturanalyse von **2a**, **2f**, **4a**, **4d**, **4e** und **6a**^[17]: Alle Intensitätsmessungen erfolgten mit graphitmonochromatisierter

Tab. 6. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) von **4e**. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des *U_{ij}*-Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	3007(1)	4732(2)	259(1)	71(1)
P(2)	3505(1)	5267(1)	-406(1)	50(1)
N(1)	3220(1)	5509(5)	798(2)	65(2)
N(2)	3146(1)	4525(4)	-425(2)	45(1)
N(3)	3594(1)	5026(4)	-1047(2)	45(1)
C(1)	3502(1)	6257(5)	1014(2)	48(2)
C(2)	3491(1)	7629(5)	944(2)	52(2)
C(3)	3780(1)	8310(6)	1081(3)	60(2)
C(4)	4074(1)	7704(6)	1303(3)	65(2)
C(5)	4069(1)	6374(6)	1441(3)	67(2)
C(6)	3792(1)	5610(5)	1323(2)	56(2)
C(7)	3173(1)	8423(6)	760(3)	73(3)
C(8)	2981(2)	8162(8)	69(3)	94(3)
C(9)	2968(2)	8074(9)	1225(4)	106(4)
C(10)	3229(2)	9908(7)	805(4)	104(4)
C(11)	4382(2)	8507(9)	1407(4)	95(3)
C(12)	4671(2)	7675(14)	1632(9)	256(12)
C(13)	4403(3)	9169(18)	844(6)	317(12)
C(14)	4410(3)	9441(13)	1940(6)	212(8)
C(15)	3805(2)	4173(6)	1545(3)	79(3)
C(16)	3547(2)	3929(8)	1922(3)	111(4)
C(17)	4128(2)	3851(8)	2006(4)	114(4)
C(18)	3765(2)	3215(7)	987(3)	115(4)
C(19)	2937(1)	3664(5)	-945(2)	43(2)
C(20)	3115(1)	2380(5)	-988(3)	63(2)
C(21)	2906(2)	1507(7)	-1504(3)	79(3)
C(22)	2620(1)	3291(6)	-778(3)	67(2)
C(23)	2416(1)	2430(6)	-1301(3)	70(2)
C(24)	2857(1)	4383(6)	-1574(3)	70(2)
C(25)	2655(2)	3482(8)	-2091(3)	92(3)
C(26)	2342(2)	3142(7)	-1922(3)	91(3)
C(27)	2593(2)	1184(6)	-1340(3)	82(3)
C(28)	2843(2)	2221(9)	-2130(3)	106(4)
C(29)	3885(1)	5597(4)	-1136(2)	44(2)
C(30)	4139(1)	4734(5)	-1166(2)	52(2)
C(31)	4437(1)	5304(6)	-1146(3)	63(2)
C(32)	4492(1)	6637(6)	-1126(3)	66(2)
C(33)	4227(1)	7428(6)	-1165(3)	67(2)
C(34)	3921(1)	6967(5)	-1195(2)	48(2)
C(35)	4100(1)	3215(5)	-1228(3)	65(2)
C(36)	3826(2)	2900(5)	-1805(3)	74(3)
C(37)	4051(2)	2597(6)	-615(3)	81(3)
C(38)	4403(2)	2543(7)	-1350(4)	101(4)
C(39)	4823(2)	7227(8)	-1076(4)	90(3)
C(40)	4840(3)	7786(21)	-1648(6)	331(15)
C(41)	4914(3)	8165(16)	-561(7)	252(10)
C(42)	5080(2)	6241(14)	-885(10)	305(14)
C(43)	3655(1)	8036(5)	-1297(2)	53(2)
C(44)	3684(2)	8801(6)	-677(3)	75(3)
C(45)	3309(1)	7546(5)	-1540(3)	68(2)
C(46)	3704(2)	9018(6)	-1808(3)	80(3)

Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.073 pm) bei Raumtemperatur. Die Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit dem SHELXTL-Plus-Programmsystem^[18] durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop (Kristall-Toluol in **2f** isotrop), die H-Atome mit einem Reiter-Modell in die Verfeinerung einbezogen (full-matrix least squares). Das Gewichtungsschema ist bei allen Rechnungen w⁻¹ = σ²(*F*) + *gF*². In Verbindung **2a** wurde das Amin-H-Atom frei verfeinert. In **2f**, **4d**, **4e** und **6a** deuten die hohen *U_{ij}*-Werte der *p*-tBu-Gruppen auf eine Tendenz zur dynamischen Fehlordnung hin. In **4d** ist eine *p*-tBu-Gruppe fehlgeordnet [Besetzungsfaktor s.o.f._{C39}, C40, C41 = 0.54(3)]. Bei Verbindung **4a** wurde die absolute Struktur bestimmt [η = 1.2(2)].

Verbindung **5** zersetzte sich während der Messung. Etwa 42% der Daten sind beobachtet (| *F* | > 3σ(*F*)). Kristallsystem orthorhombisch *P*2₁2₁ (Nr. 19), *a* = 1010.9(4), *b* = 1793.7(7), *c* = 3289.3(15) pm, *V* = 5.964 nm³, *Z* = 4. Die Verfeinerung konvergierte gegen 15%. Die Nichtwasserstoffatome wurden isotrop (*P*,

Tab. 7. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) von **6a**. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des *U_{ij}*-Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2616(2)	2554(1)	4825(1)	33(1)
P(2)	4215(2)	2871(1)	3267(1)	40(1)
N(1)	1745(4)	1976(3)	5656(3)	31(2)
N(2)	3265(4)	1995(3)	3916(3)	35(2)
N(3)	5227(5)	2825(3)	2356(3)	44(2)
C(1)	1225(6)	2374(3)	6480(4)	27(3)
C(2)	-58(5)	2786(3)	6687(4)	33(3)
C(3)	-402(6)	3277(3)	7415(4)	37(3)
C(4)	411(6)	3360(4)	7960(4)	42(3)
C(5)	1577(6)	2875(3)	7794(4)	37(3)
C(6)	1992(6)	2363(3)	7083(4)	34(3)
C(7)	-1098(6)	2659(4)	6176(5)	48(3)
C(8)	-1298(6)	1683(4)	6143(4)	69(4)
C(9)	-688(6)	3137(4)	5218(4)	70(4)
C(10)	-2503(6)	3008(4)	6678(4)	76(4)
C(11)	45(8)	3949(5)	8723(5)	64(4)
C(12)	1091(12)	4606(6)	8558(7)	235(9)
C(13)	1(11)	3451(6)	9590(6)	159(7)
C(14)	-1217(11)	4393(9)	8838(8)	295(12)
C(15)	3180(6)	1728(4)	7057(4)	41(3)
C(16)	4421(6)	1898(4)	6216(4)	62(3)
C(17)	3727(6)	1771(4)	7860(4)	71(4)
C(18)	2661(6)	801(3)	7115(4)	63(3)
C(19)	5913(6)	2371(4)	1614(5)	38(3)
C(20)	7105(6)	1909(4)	1615(4)	40(3)
C(21)	7618(6)	1387(4)	919(4)	41(3)
C(22)	7040(6)	1325(4)	239(5)	43(3)
C(23)	5972(6)	1853(4)	207(4)	54(3)
C(24)	5388(6)	2403(4)	878(5)	49(3)
C(25)	7866(7)	2044(4)	2299(5)	47(3)
C(26)	7120(6)	1656(4)	3271(4)	57(3)
C(27)	8138(6)	3028(4)	2306(4)	66(4)
C(28)	9262(6)	1593(4)	2029(4)	79(4)
C(29)	7646(7)	704(4)	-484(5)	49(3)
C(30)	7641(8)	-213(4)	-46(5)	110(5)
C(31)	6884(9)	681(5)	-1158(5)	123(6)
C(32)	9087(7)	985(5)	-1009(5)	115(5)
C(33)	4268(7)	3039(5)	749(5)	66(4)
C(34)	2867(6)	2758(4)	1406(5)	86(4)
C(35)	4617(7)	3963(4)	876(5)	85(4)
C(36)	4166(7)	3080(5)	-203(5)	114(5)
C(37)	3004(6)	1061(4)	3780(4)	42(3)
C(38)	3883(6)	855(4)	2852(4)	64(4)
C(39)	3384(7)	452(3)	4497(4)	71(4)
C(40)	1525(6)	976(4)	3863(5)	77(4)
Cr(1)	3514(1)	3875(1)	4233(1)	45(1)
C(41)	2652(7)	4448(4)	5275(5)	69(4)
O(41)	2095(6)	4781(3)	5900(4)	111(3)
C(42)	4470(7)	4814(4)	3475(5)	68(4)
O(42)	5089(5)	5375(3)	2996(4)	106(3)
C(43)	5053(7)	3715(4)	4640(5)	62(4)
O(43)	5996(5)	3654(4)	4861(4)	101(3)
C(44)	2097(7)	4201(4)	3751(5)	64(4)
O(44)	1268(6)	4430(4)	3446(4)	115(3)

Tab. 8. Kristall-Meßparameter und Daten zur Strukturlösung und -verfeinerung

	2a	2f	4a	4d	4e	6a
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₉ N ₂ P	C ₃₇ H ₄₅ N ₂ P ₁ /2C ₇ H ₈	C ₄₀ H ₆₇ N ₃ P ₂	C ₄₅ H ₆₉ N ₃ P ₂	C ₄₆ H ₇₃ H ₃ P ₂	C ₄₄ H ₆₇ N ₃ O ₄ P ₂ Cr
Kristallfarbe	orange	gelb	rot	rot	rot	orange
Kristalldimensionen [mm]	0.3 x 0.6 x 0.1	0.4 x 0.5 x 0.7	0.2 x 0.4 x 0.8	0.3 x 0.4 x 1.0	0.3 x 0.5 x 0.8	0.3 x 0.5 x 0.6
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	orthorhombisch	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	Pnma (Nr. 62)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	C2/c (Nr. 15)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	1931.5(5)	960.7(1)	939.1(1)	1007.9(1)	4292.0(10)	1038.0(2)
b [pm]	1330.3(4)	1024.3(1)	1126.0(1)	1192.1(1)	1009.8(3)	1543.1(2)
c [pm]	941.9(4)	2067.5(3)	3843.9(3)	1966.5(2)	2160.1(6)	1558.8(1)
α [°]		87.75(1)		78.40(1)		84.11(1)
β [°]		84.71(1)		77.74(1)	104.36(2)	72.31(1)
γ [°]		64.39(1)		80.13(1)		88.89(1)
V [nm ³]	2.420(3)	1.8269(5)	4.065(1)	2.2411(4)	9.070(4)	2.3660(6)
Z	4	2	4	2	8	2
Formelgewicht [a.m.u.]	362.5	594.8	651.9	714.0	730.0	815.9
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.00	1.08	1.065	1.05	1.07	1.15
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.12	0.10	0.13	0.13	0.13	0.35
F(000)	800	642	1432	780	3200	876
Diffraktometer	Nicolet R3m	Nicolet R3m	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Nicolet R3m	Enraf-Nonius CAD4
Scan-Typ	ω	ω	ω	ω	ω	ω/θ
Meßbereich [°]	2 θ_{max} = 45 0 $\leq\theta\leq 20$ 0 $\leq\kappa\leq 14$ 0 $\leq\psi\leq 9$	2 θ_{max} = 50 -11 $\leq\theta\leq 11$ -12 $\leq\kappa\leq 12$ 0 $\leq\psi\leq 24$	2 θ_{max} = 45 -10 $\leq\theta\leq 10$ 0 $\leq\kappa\leq 12$ 0 $\leq\psi\leq 41$	2 θ_{max} = 50 -11 $\leq\theta\leq 11$ -13 $\leq\kappa\leq 14$ 0 $\leq\psi\leq 23$	2 θ_{max} = 45 -49 $\leq\theta\leq 49$ 0 $\leq\kappa\leq 12$ 0 $\leq\psi\leq 25$	2 θ_{max} = 50 -11 $\leq\theta\leq 11$ -18 $\leq\kappa\leq 18$ 0 $\leq\psi\leq 10$
gemessene Reflexe	2984	6661	5721	8140	8721	6638
unabhängige Reflexe	1668	6464	5295	7891	7976	6304
R _{int}	0.033	0.040	0.043	0.018	0.058	0.010
beobachtete Reflexe						
mit F > 4 σ (F)	946	4216				4850
mit F > 3 σ (F)			4318	4063	4230	
Parameter	129	377	407	479	460	487
R	0.073	0.084	0.049	0.094	0.078	0.072
R _w	0.060	0.090	0.049	0.066	0.084	0.055
g	0.0002	0.0010	0.0007	0.0	0.0050	0.0
Restelektronen- dichte _{max./min.} [e Å ⁻³]	0.29/-0.32	0.49/-0.36	0.29/-0.31	0.37/-0.41	0.46/-0.38	0.52/-0.34

N anisotrop) verfeinert sowie mit zwei Molekülen CH₂Cl₂ in der asymmetrischen Einheit. Tab. 8 enthält eine Zusammenfassung der Kristall-Meßparameter sowie der Strukturlösung und -verfeinerung. Atomkoordinaten finden sich in Tab. 2–7, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in den jeweiligen Abbildungslegenden.

CAS-Registry-Nummern

1: 117688-09-2 / 2a: 137896-36-7 / 2d: 137896-37-8 / 2e: 137896-38-9 / 2f: 137896-39-0 / 2f: 1/2 C₇H₈: 137896-40-3 / 3d: 137896-45-8 / 3e: 137896-46-9 / 3f: 137896-47-0 / 4a: 125454-50-4 / 4d: 137896-41-4 / 4e: 137896-42-5 / 5: 137896-43-6 / 6a: 137896-48-1 / 6b: 137896-49-2 / 6c: 137896-50-5 / LiNHtBu (Salz): 37828-54-9 / LiNHMe (Salz): 65768-38-9 / LiNHAd (Salz): 68295-36-3 / LiNHCPH₃ (Salz): 137896-44-7 / Ni(CO)₄: 13463-39-3 / Cr(Nor)(CO)₄: 12146-36-0 / Mo(Nor)(CO)₄: 12146-37-1

* Herrn Professor Heinrich Puff zum 70. Geburtstag gewidmet.

- [1] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 586–587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 585–586.
- [2] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237.
- [3] E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 797–799.
- [4] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.
- [5] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634; P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *ibid.* **1986**, 1634–1635.
- [6] R. Detsch, E. Niecke, M. Nieger, noch unveröffentlicht.
- [7] W. W. Schoeller, T. Busch, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1653–1654.
- [8] M. Nieger, Dissertation, Universität Bonn, **1989**; F. Reichert, Dissertation, Universität Bonn, **1990**.
- [9] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, *57*, 1433; A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 1304.
- [10] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 217–219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 215–217.
- [11] E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1158–1159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1136–1138.
- [12] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Strukt. Khim.* **1990**, *28*, 105.
- [13] Detaillierte NMR-Studien zum Mechanismus der Umlagerungen von Triazadisphosphapentadienen an ¹⁵N-markierten Substanzen sind in Arbeit.
- [14] J. Beck, J. Stähle, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 896–901.
- [15] S. Pohl, *Z. Naturforsch., Teil B.* **1979**, *34* 256–261.

- [16] S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *142*, 185–194; S. Pohl, *ibid.* **1977**, *142*, 195–203; E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 738–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 710–711; H. Zorn, Dissertation, Universität Bielefeld, **1981**.
- [17] Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wis-

- senschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55882, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus (1989), Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.

[345/91]