

# 1,2-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphet – Synthese, Struktur und Isomerisierung zum „inneren Salz“ von 1,3,2,4λ<sup>5</sup>-Diazadiphosphetan-2-ium-hydroxid<sup>☆</sup>

Jürgen Böske<sup>a</sup>, Edgar Niecke<sup>a\*</sup>, Bernt Krebs<sup>b</sup>, Mechthild Läge<sup>b</sup> und Gerald Henkel<sup>c</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn<sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, W-5300 Bonn 1

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>b</sup>,  
Corrensstr. 36, W-4400 Münster

Anorganische Chemie der Universität/GHS Duisburg<sup>c</sup>,  
Lotharstr. 1, W-4100 Duisburg

Eingegangen am 14. April 1992

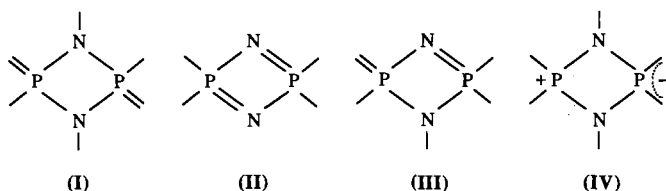
**Key Words:** 1,2-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphate / Isomerization

## 1,2-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphate – Synthesis, Structure and Isomerization to the „Inner Salt“ of 1,3,2,4λ<sup>5</sup>-Diazadiphosphetan-2-ium Hydroxide

The photochemical reaction of the azidophosphane  $(iPr_2N)_2PN_3$  (**1**) with the tetraazaphospholene  $P(iPr_2N)N(tBu)N=NN(tBu)$  (**3**) and the bis(imino)phosphorane  $(Me_3Si)_2NP(=NSiMe_3)_2$  (**6**) proceeds by elimination of  $N_2$  to yield  $P(iPr_2N)_2=NP(=NtBu)-$

$(NiPr_2)N(tBu)$  (**5**) and by 1,3-silyl group shift to furnish  $P(iPr_2N)_2N(tBu)P(NtBu)_2N(tBu)$  (**8**) the structures of which were determined by means of NMR data and, in the case of **5**, additionally by X-ray structure analysis.

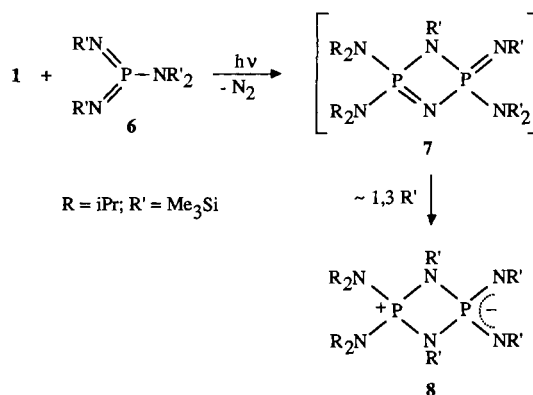
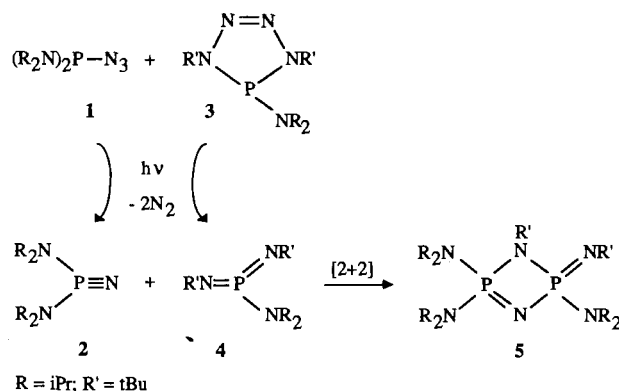
Viergliedrige P/N-Heterocyclen mit σ<sup>4</sup>λ<sup>5</sup>-Phosphor-Atomen sind im Form der Diazadiphosphetane **I** eine intensiv untersuchte Verbindungsklasse<sup>[1]</sup>. Die Kenntnis ihrer Isomere **II**–**IV** erstreckt sich hingegen einzig auf ein „Cyclodiphosphazen“-Derivat **II**, das durch [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion eines Nitrilphosphorans (σ<sup>3</sup>λ<sup>5</sup>-Phosphonitril) erhalten werden konnte<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über Abfangreaktionen des Nitrilphosphorans mit Bis(imino)phosphoranen, die zu dem Dihydrodiazadiphosphet-System **III** bzw. zum „inneren Salz“ **IV** führen.



Als Ausgangsverbindung für das Nitrilphosphoran wählten wir das Azido[bis(diisopropylamino)]phosphan **1**<sup>[3]</sup>, das sich für die Erzeugung einer thermodynamisch relativ stabilen Spezies<sup>[4]</sup> wie **2** bereits bestens bewährt hat<sup>[5]</sup>. Der photochemisch induzierte Zerfall der Phosphans **1** in Gegenwart des Aminodihydro-tetraazaphosphols **3**<sup>[6]</sup> als Quelle für das alkylierte Aminobis(imino)phosphoran **4**, führt nebenproduktfrei zu dem [2 + 2]-Cycloaddukt **5**, das in Form hellgelber Kristalle isoliert werden kann.

Bei der entsprechenden Umsetzung des vollständig silylierten Aminobis(imino)phosphorans **6**<sup>[7]</sup> und **1** erhält man in glatter Reaktion (94%) ebenfalls ein Produkt der erwarteten Zusammensetzung (MS), das sich jedoch aufgrund spektroskopischer Befunde als das isomere „innere Salz“ **8**

von 1,3,2,4λ<sup>5</sup>-Diazadiphosphetan-2-ium-hydroxid erwies. Offenbar ist das im Primärschritt der Reaktion gebildete [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt **7** gegenüber einer 1,3-Silyl-Gruppenverschiebung nicht mehr hinreichend stabilisiert.



Zusammensetzung und Konstitution von **5** und **8** sind durch korrekte Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren sowie im Fall für **5** zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

### Kristallstruktur und NMR-Spektren

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **5** sind in Abb. 1 dargestellt.

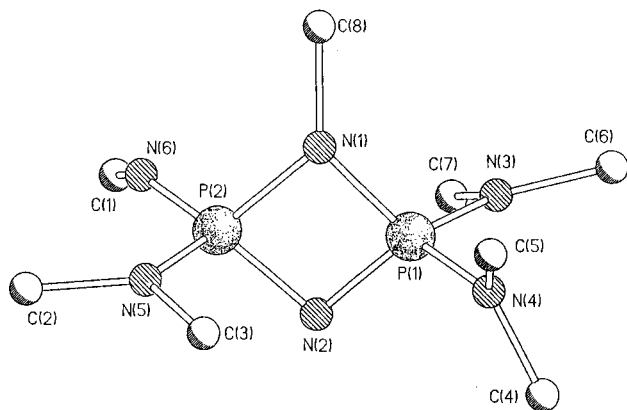
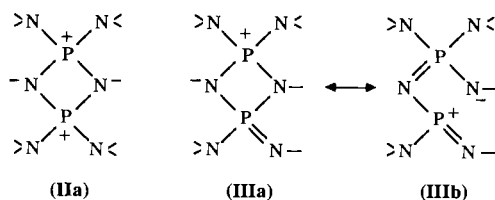


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** in Kristallen von **5** · 0.5 PhMe; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: P(1)–N(1) 166.3(1), P(1)–N(2) 160.0(1), P(1)–N(3) 165.8(1), P(1)–N(4) 165.8(2), P(1)–N(1) 178.6(2), P(2)–N(2) 165.1(1), P(2)–N(5) 165.6(1), P(2)–N(6) 151.9(2); N(1)–P(1)–N(2) 92.2(1), P(1)–N(1)–P(2) 87.2(1), P(1)–N(1)–C(8) 135.2(1), P(2)–N(1)–C(8) 128.5(1), P(1)–N(2)–P(2) 94.1(1), N(1)–P(2)–N(2) 86.2(1), P(2)–N(6)–C(1) 139.5(1)

Im Molekül liegt ein planarer Vierring (Winkelsumme 359.7°) mit verzerrt tetraedrischer Geometrie der Phosphor-Atome vor. Der P(1)–N(2)-Abstand ist aufgrund des kleinen endocyclischen Valenzwinkels an N<sub>imin</sub> (94°) auf 160 pm aufgeweitet. Er ist damit jedoch signifikant kürzer als im „Cyclodiphosphazen“ [(iPr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub> (165 pm<sup>[2]</sup>), dem aufgrund von theoretischen Berechnungen eine hohe Überschußladung an N<sub>imin</sub> zugeschrieben wird, was einer Bindungsbeschreibung des Moleküls in Form der polaren Grenzstruktur **IIa** entspricht<sup>[8]</sup>. Die P–N<sub>amin</sub>-Abstände [P(1)–N(1), P(2)–N(2): 165–166 pm], wie auch die Valenzwinkel an den beiden Phosphor-Atomen (Abb. 1) liegen im Erwartungsbereich für Verbindungen dieses Typs<sup>[1]</sup>. Ungewöhnlich lang ist hingegen mit 179 pm der P(2)–N(1)-Abstand, der, wie auch die leichte Pyramidalisierung an N(1) (Winkelsumme 350.9°) mit einer „cis-Beziehung“ zwischen C(8) und N(6), eine Beschreibung des Moleküls durch die beiden Grenzstrukturen **IIIa**, **b** nahelegt. Offenbar wird hier die Überschußelektronendichte im Ring auf N<sub>imin</sub> und N<sub>amin</sub> verteilt.



Die exocyclischen P–N-Abstände (P–N<sub>amin</sub> = 166 pm; P–N<sub>imin</sub> = 152 pm), die planare Geometrie der Stickstoff-Atome sowie die Aufweitung des Valenzwinkels an N<sub>imin</sub> auf 139.5° entsprechend den für Aminoiminophosphoranen typischen Strukturmerkmalen.

Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (25°C) zeigt sich der Phosphorkern der >P(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Gruppierung als ein Dublett bei δ = 33.2 (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.0 Hz), dessen Lage mit der im „Cyclodiphosphazen“ (δ = 36)<sup>[2]</sup> vergleichbar ist. Das korrespondierende Signal erscheint stark verbreitert<sup>[9]</sup> im Hochfeldbereich bei δ = –10.3.

Die C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Vierringsystems **8** wird durch das Auftreten von zwei Sätzen von Signalen für die vier Trimethylsilyl-Gruppen sowie die chemische Äquivalenz der Signale für die Isopropyl-Liganden bewiesen. Die vergleichbare Lage des Tieffeldsignals im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **5** und **8** (δ = 33.2 bzw. 26.6) belegt auch für **8** die Existenz eines Phosphonium-Zentrums, während das des zweiten Phosphor-Kerns signifikant zu höherem Feld (δ = –39.3) verschoben erscheint. Dies, sowie die starke Abschirmung der Imin-gebundenen Silicium-Kerne (δ = –21.2) mit einem für Silyliminophosphorane typisch<sup>[10]</sup> großen Betrag für <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> (36.2 Hz) zeigt ein anionisches Phosphor-Zentrum an, wobei die Überschußladung vornehmlich an den beiden Stickstoff-Atomen lokalisiert sein sollte.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft 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. – MS: Varian-MAT CH5 (EI, 70 eV, Direkteinlaß); die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements. – NMR: <sup>31</sup>P: Varian FT 80 (32.203 MHz); <sup>13</sup>C: Bruker AM 300 (75.432 MHz); <sup>1</sup>H: Bruker AM 300 (300 MHz); <sup>29</sup>Si: Varian FT 80 (15.89 MHz); als Standard dienen: 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (extern) (<sup>31</sup>P); TMS (intern) (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) TMS (extern) (<sup>29</sup>Si). – Photolyse: Quecksilberniederdrucklampe TNN 15. – Schmelzpunkte: Bestimmung in geschlossenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240. – Verbindungen **1**<sup>[3]</sup>, **3**<sup>[6]</sup> und **6**<sup>[7]</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt.

2,2,4-Tris(diisopropylamino)-1-tert-butyl-4-tertbutylimino-1,2-dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-Diazadiphosphet (**5**): 3.99 g (14.6 mmol) **1** und 4.42 g (14.7 mmol) **3** in 45 ml *n*-Hexan werden unter Kühlung auf 12°C mit UV-Licht (λ = 254 nm) bestrahlt. Die Reaktion ist nach 15 h beendet (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand aus 10 ml Toluol bei –30°C umkristallisiert, wobei **5** in Form schwach gelber Kristalle anfällt; Ausb. 3.60 g (48%), Schmp. 132–135°C. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 33.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 13.0 Hz), –10.3 (br.). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 23.2 (br. s, 2 C, CH<sub>3</sub>), 23.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, 2 C, CH<sub>3</sub>), 23.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.7 Hz, 2 C, CH<sub>3</sub>), 24.7 (br. d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.7 Hz, 2 C, CH<sub>3</sub>), 25.3 (s, 2 C, CH<sub>3</sub>), 25.4 (s, 2 C, CH<sub>3</sub>), 31.4 (d/d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6.0 Hz <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.2 Hz, >NCC<sub>3</sub>), 35.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 9.4 Hz, =NCC<sub>3</sub>), 46.3 (d <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.0 Hz, 2 C, NCH<), 47.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz, 2 C, NCH<) 48.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, 2 C, NCH<), 52.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.6 Hz, =NC<) 53.6 (d/d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.2 Hz, >NC<). – <sup>1</sup>H-NMR

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.12 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.45 (br. m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.51 [s, 9H, >NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.68 [d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.1 Hz, 9H, =NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.88 (d/sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.95 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 10.3 Hz, 3H, NCH<), 4.44 (d/sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.5 Hz, 3H, NCH<). — MS: m/z (%) = 518 (0.6) [M<sup>+</sup>], 503 (12) [M<sup>+</sup> – Me], 475 (19) [M<sup>+</sup> – iPr], 419 (30) [M<sup>+</sup> – iPrN=CMC<sub>2</sub>], 376 (50) [M<sup>+</sup> – iPrN=CMC<sub>2</sub> – iPr], 320 (65) [376<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 220 (100) [320<sup>+</sup> – NiPr<sub>2</sub>] und weitere Bruchstücke.

C<sub>26</sub>H<sub>60</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub> (518.8) Ber. C 60.20 H 11.66 N 16.20  
Gef. C 59.64 H 11.93 N 16.44

„Inneres Salz“ **8** von 4,4-Bis(diisopropylamino)-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(trimethylsilylimino)-1,3,2,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetan-2-ium-hydroxid: 1.39 g (5.10 mmol) **1** und 1.85 g (5.10 mmol) **6** in 50 ml *n*-Hexan werden in einem Quarz-Röhrchen unter Kühlung auf 12 °C 8 h bestrahlt (λ = 254 nm). Nach 1–2 h beginnt sich **8** in Form farbloser Nadeln abzuschneiden. Die Kristalle werden zweimal mit je 2 ml *n*-Hexan gewaschen; Ausb. 2.60 g (84%), Schmp. > 300 °C. — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15.0 Hz), –39.3 (d). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, –40 °C): δ = 1.0 (s, t<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, 6 C, >NSiC<sub>3</sub>), 4.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.6 Hz, 6 C, =NSiC<sub>3</sub>), 24.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 4.5 Hz, 8 C, CH<sub>3</sub>), 48.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.1 Hz, 4 C, NCH<). — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.41 [s, 18 H, >NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. =NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.54 [s, 18 H, =NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. >NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>), 3.89 (d/sept, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 4 H, NCH). — <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): δ = 0.35 (s, >NSi), –21.2 (t, <sup>2</sup>J<sub>SiP</sub> = 36.2 Hz, =NSi). — MS: m/z (%) = 610 (2) [M<sup>+</sup>], 595 (9) [M<sup>+</sup> – Me], 568 (47) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 567 (100) [M<sup>+</sup> – iPr], 525 (9) [M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – iPr], 468 (10) [M<sup>+</sup> – iPr – iPrN=CMC<sub>2</sub>], 412 (50) [M<sup>+</sup> – 2 iPrN=CMC<sub>2</sub>], 411 (67) [M<sup>+</sup> – iPrN=CMC<sub>2</sub> – NiPr<sub>2</sub>], 73 (40) [SiMe<sub>3</sub><sup>+</sup>] und weitere Bruchstücke.

C<sub>24</sub>H<sub>64</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (611.1) Ber. C 47.17 H 10.56 N 13.75  
Gef. C 46.98 H 10.49 N 13.80

Kristallstrukturanalyse von **5** · 0.5 PhMe<sup>[11]</sup>: **5** kristallisiert aus Toluol triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$  mit einem Molekül PhMe in der Formeleinheit; die Gitterkonstanten sind bei –130 °C: *a* = 947.5(4), *b* = 1121.3(5), *c* = 1694.2(7) pm; α = 84.18(3), β = 88.87(3), γ = 70.69(3)°; *V* = 1689.8 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 2; *d<sub>r</sub>* = 1.110 g cm<sup>–3</sup>. Für die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse wurden an einem Einkristall mit den Dimensionen 0.12 × 0.22 × 0.34 mm mit einem Syntex-P2<sub>1</sub>-Diffraktometer bei –130 °C (modifizierte Syntex-LT1-Kühlanlage) mit Mo-*K*<sub>α</sub>-Strahlung (λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator, 2θ–θ-Methode, Szintillationszähler) die Intensitäten von 5334 Reflexen im Θ-Bereich 2–27° registriert, von denen 4054 mit *I* > 1.96σ(*I*) für die Verfeinerung verwendet wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet (μ = 1.60 cm<sup>–1</sup>). Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem von G. M. Sheldrick mit Direkten Methoden (TREF) gelöst und nach der Kleinst-Quadrat-Methoden (volle Matrix) verfeinert (P, N, C mit anisotropen Temperaturfaktoren). Minimiert wurde der Ausdruck Σw(|*F*<sub>o</sub>| – |*F*<sub>c</sub>|)<sup>2</sup>. Gewichtsschema: w<sup>–1</sup> = [σ(*F*<sub>o</sub>)]<sup>2</sup> + (0.01*F*<sub>o</sub>)<sup>2</sup>. Die Koordinaten aller H-Atome wurden mit isotropen Temperaturparametern ebenfalls verfeinert. Neben einem Molekül **5** enthält die asymmetrische Einheit der Struktur ein halbes Toluol-Molekül, das über ein Inversionszentrum fehlgeordnet ist. Die Verfeinerung dieses Strukturmodells mit 603 freien Parametern ergab als endgültige *R*-Faktoren: *R* = Σ(|*F*<sub>o</sub>| – |*F*<sub>c</sub>||)/Σ|*F*<sub>o</sub>| = 0.0342; *R*<sub>w</sub> = [Σw(|*F*<sub>o</sub>| – |*F*<sub>c</sub>||)<sup>2</sup>/Σ*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>]<sup>1/2</sup> = 0.0352. Reste elektronendichten wurden zwischen –0.3 · 10<sup>–6</sup> e<sup>–</sup>/pm<sup>3</sup> und 0.5 · 10<sup>–6</sup> e<sup>–</sup>/pm<sup>3</sup> beobachtet (GOOF = 1.83). Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 1.

Tab. 1. Koordinaten der Atome in der Elementarzelle und isotrope Temperaturfaktoren (mit Standardabweichungen) von **5** · 0.5 PhMe

|                      | x            | y            | z           | U(eq)     |
|----------------------|--------------|--------------|-------------|-----------|
| P(1)                 | 0.75239(5)   | 0.14738(4)   | 0.23163(3)  | 0.0161(2) |
| P(2)                 | 0.66343(5)   | 0.34099(4)   | 0.29172(3)  | 0.0185(2) |
| N(1)                 | 0.62882(15)  | 0.19299(13)  | 0.30294(8)  | 0.0182(5) |
| N(2)                 | 0.77294(16)  | 0.28394(14)  | 0.21782(8)  | 0.0179(6) |
| N(3)                 | 0.91159(16)  | 0.03108(14)  | 0.25486(9)  | 0.0196(6) |
| N(4)                 | 0.68446(15)  | 0.10281(13)  | 0.15452(8)  | 0.0182(5) |
| N(5)                 | 0.50388(16)  | 0.44740(13)  | 0.25771(9)  | 0.0224(6) |
| N(6)                 | 0.71187(17)  | 0.38481(15)  | 0.36544(9)  | 0.0271(6) |
| C(1)                 | 0.84307(23)  | 0.40521(19)  | 0.39731(11) | 0.0286(8) |
| C(11)                | 0.78776(23)  | 0.52507(19)  | 0.44101(11) | 0.0390(9) |
| C(12)                | 0.95006(22)  | 0.42394(20)  | 0.33247(12) | 0.0348(9) |
| C(13)                | 0.92604(23)  | 0.29550(20)  | 0.45838(11) | 0.0368(9) |
| C(2)                 | 0.43493(21)  | 0.57566(17)  | 0.28438(11) | 0.0328(8) |
| C(21)                | 0.52843(23)  | 0.66074(18)  | 0.26528(12) | 0.0374(8) |
| C(22)                | 0.38393(25)  | 0.57478(12)  | 0.36930(12) | 0.0411(9) |
| C(3)                 | 0.43020(20)  | 0.42318(17)  | 0.18820(10) | 0.0244(7) |
| C(31)                | 0.43080(23)  | 0.51437(11)  | 0.11543(11) | 0.0374(8) |
| C(32)                | 0.27295(22)  | 0.42099(19)  | 0.20583(12) | 0.0374(8) |
| C(4)                 | 0.77557(19)  | 0.10374(16)  | 0.08171(9)  | 0.0222(7) |
| C(41)                | 0.79680(22)  | –0.00935(19) | 0.03453(10) | 0.0298(8) |
| C(42)                | 0.72413(21)  | 0.22815(17)  | 0.02832(10) | 0.0281(7) |
| C(5)                 | 0.53492(18)  | 0.08717(16)  | 0.15241(10) | 0.0218(8) |
| C(51)                | 0.43513(20)  | 0.16271(18)  | 0.08286(11) | 0.0282(8) |
| C(52)                | 0.54464(21)  | –0.05147(17) | 0.15689(11) | 0.0279(8) |
| C(6)                 | 0.94118(19)  | –0.10146(16) | 0.23591(10) | 0.0257(7) |
| C(61)                | 0.94604(22)  | –0.19771(18) | 0.30716(12) | 0.0359(8) |
| C(62)                | 1.07831(22)  | –0.15123(19) | 0.18512(12) | 0.0352(8) |
| C(7)                 | 1.02900(18)  | 0.07130(16)  | 0.29072(10) | 0.0247(7) |
| C(71)                | 1.12600(20)  | 0.11133(18)  | 0.22821(11) | 0.0340(8) |
| C(72)                | 1.12293(21)  | –0.02215(19) | 0.35624(11) | 0.0359(8) |
| C(8)                 | 0.58374(20)  | 0.12789(17)  | 0.37601(10) | 0.0225(7) |
| C(81)                | 0.53901(22)  | 0.01734(18)  | 0.35441(10) | 0.0294(8) |
| C(82)                | 0.45127(24)  | 0.22452(19)  | 0.41085(12) | 0.0399(9) |
| C(83)                | 0.71151(22)  | 0.08028(19)  | 0.43638(10) | 0.0318(8) |
| C(91)                | 0.09229(35)  | 0.43492(37)  | 0.94851(19) | 0.077(2)  |
| C(92)                | 0.03888(43)  | 0.37266(35)  | 1.00905(22) | 0.091(2)  |
| C(93)                | –0.05474(43) | 0.43567(38)  | 1.06169(22) | 0.091(2)  |
| C(94) <sup>[a]</sup> | 0.1761(6)    | 0.3780(5)    | 0.9011(4)   | 0.055(2)  |

<sup>[a]</sup> Besetzungsfaktor: 0.5.

\* Herrn Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[1]</sup> O. J. Scherer, P. Klusmann, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 552–557 und zitierte Literatur.

<sup>[2]</sup> A. Bacereido, G. Bertrand, J. P. Majoral, F. el Anba, G. Mannel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3945–3949.

<sup>[3]</sup> O. J. Scherer, W. Gläsel, *Chem. Ztg.* **1975**, *99*, 246.

<sup>[4]</sup> Azidophosphane mit β-ständigen Silyl-Gruppen liefern bei der N<sub>2</sub>-Eliminierung Phosphorane mit σ<sup>λ</sup>-Phosphor-Atom: H.-G. Schäfer, Dissertation, Univ. Bielefeld, **1981**; J. Böske, E. Niecke, E. Ocampo-Mavarez, J.-P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2695–2698.

<sup>[5]</sup> J.-P. Majoral, „Nitrilphosphoranes“ in *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart **1990**, S. 455–462.

<sup>[6]</sup> E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 185–200.

<sup>[7]</sup> E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 128–129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 134–135; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2123–2125.

<sup>[8]</sup> R. Ahlrichs, H. Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6494–6498; G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 568–577.

<sup>[9]</sup> Temperaturniedrigung auf –40 °C führt zu einer Aufspaltung dieses Signals in zwei Doublets [δ = –13.5 (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 10.8 Hz), –1.8 (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 17.6 Hz)] im Verhältnis 3:1. Diese Befunde lassen sich möglicherweise durch eine Inversion des pyramidalen N(2)-Atoms deuten, wobei die unterschiedliche Anordnung des *tert*-Butyl-Substituenten zu exocyclischen N<sub>min</sub> zwei Konformere erzeugt.

<sup>[10]</sup> W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch. B. Anorg. Chem., Org. Chem.* **1977**, *32 B*, 967–974.

<sup>[11]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-

Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56544, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[175/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 56183-64-3 / 3: 65392-64-5 / 5: 143331-70-8 / 5 · 0.5 PhMe:  
143331-71-9 / 6: 52111-28-1 / 8: 143331-69-5