

# 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-iium-hydroxid\*

Jürgen Böske<sup>a</sup>, Edgar Niecke<sup>\*a</sup>, Bernt Krebs<sup>b</sup>, Mechtilde 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

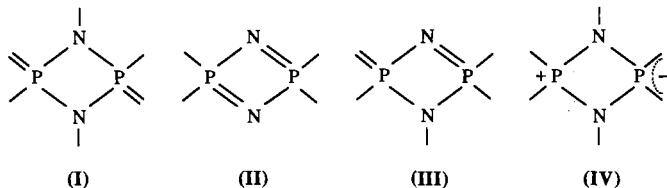
**Key Words:** 1,2-Dihydro-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphete / Isomerization

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

The photochemical reaction of the azidophosphane (*i*Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PN<sub>3</sub> (1) with the tetraazaphospholene P(*i*Pr<sub>2</sub>N)N(*t*Bu)N=N<sup>+</sup>N(*t*Bu) (3) and the bis(imino)phosphorane (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NP(=NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6) proceeds by elimination of N<sub>2</sub> to yield P(*i*Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>=NP(=N*t*Bu)-

(Ni*i*Pr<sub>2</sub>)N(*t*Bu) (5) and by 1,3-silyl group shift to furnish P(*i*Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>N(*t*Bu)P(N*t*Bu)<sub>2</sub>N(*t*Bu) (8) the structures of which were determined by means of NMR data and, in the case of 5, additionally by X-ray structure analysis.

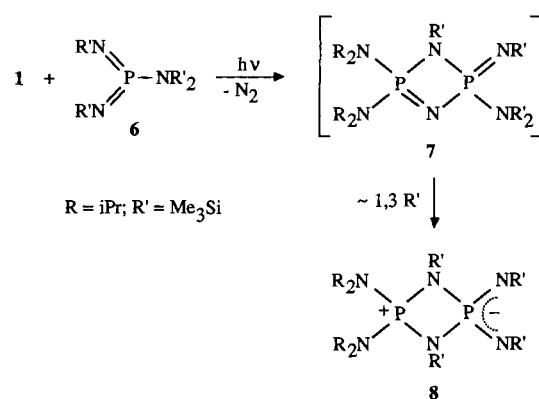
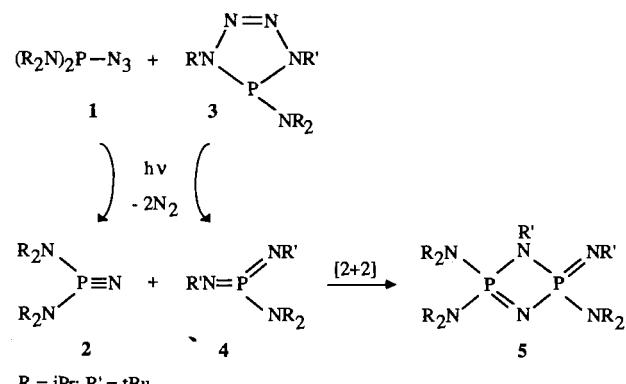
Viergliedrige P/N-Heterocyclen mit σ<sup>4</sup>λ<sup>5</sup>-Phosphor-Atomen sind im Form der Diazadiphosphetane I eine intensiv untersuchte Verbindungsklasse<sup>[1]</sup>. Die Kenntnis ihrer Isomere II–IV erstreckt sich hingegen einzig auf ein „Cyclodiphosphazene“-Derivat II, das durch [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion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



Als Ausgangsverbindung für das Nitrilophosphoran 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 Aminodihydrotetraazaphosphols 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-iium-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.

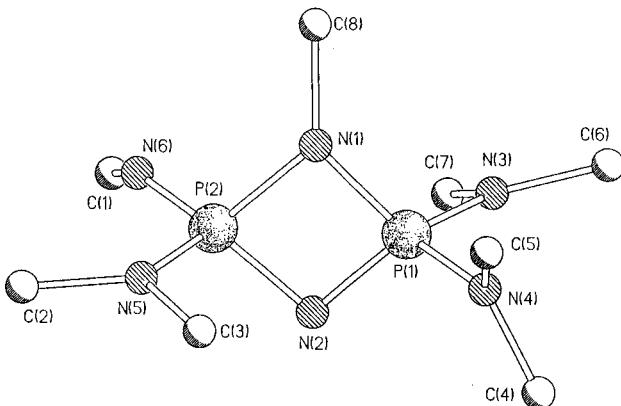
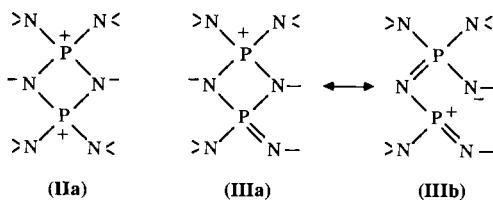


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** in Kristallen von **5** · 0.5 PhMe; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardabweichungen: P(1)–N(1) 166.3(1), P(1)–N(2) 160.0(1), P(1)–(3) 165.8(1), P(1)–N(4) 165.8(2), P(1)–N(1) 178.6(2), P(2)–N(2) 165.1(1), P(2)–N(5) 165.6(1), P(2)–N(6) 151.9(2); 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 „Cyclodiphosphazan“ [(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° entsprechen 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 „Cyclodiphosphazan“ (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 dienten: 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, N = NCC<sub>3</sub>), 46.3 (d <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.0 Hz, 2 C, NCH<sub>2</sub>), 47.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.0 Hz, 2 C, NCH<sub>2</sub>) 48.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, 2 C, NCH<sub>2</sub>), 52.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.6 Hz, N = NC<sub>2</sub>) 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<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR

1,2-Dihydro-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -diazadiphosphet

(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.12$  (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.3$  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,  ${}^4J_{\text{HP}} = 1.1$  Hz, 9H, =NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.88 (d/sept,  ${}^3J_{\text{HH}} = 6.95$  Hz,  ${}^3J_{\text{HP}} = 10.3$  Hz, 3H, NCH $\zeta$ ), 4.44 (d/sept,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  ${}^3J_{\text{HP}} = 11.5$  Hz, 3H, NCH $\zeta$ ). — MS:  $m/z$  (%) = 518 (0.6) [M $^+$ ], 503 (12) [M $^+$  — Me], 475 (19) [M $^+$  — iPr], 419 (30) [M $^+$  — iPrN=CMe<sub>2</sub>], 376 (50) [M $^+$  — iPrN=CMe<sub>2</sub> — iPr], 320 (65) [376 $^+$  — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 220 (100) [320 $^+$  — 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)-1,3,2,4 $\lambda^5$ -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 ( $\lambda = 254$  nm). Nach 1–2 h beginnt sich **8** in Form farbloser Nadeln abzuscheiden. Die Kristalle werden zweimal mit je 2 ml n-Hexan gewaschen; Ausb. 2.60 g (84%), Schmp. >300°C. —  ${}^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 26.6$  (d,  ${}^2J_{\text{PP}} = 15.0$  Hz), −39.3 (d). —  ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, −40°C):  $\delta = 1.0$  (t,  ${}^3J_{\text{CP}} = 2.3$  Hz, 6 C, >NSiC<sub>3</sub>), 4.1 (d,  ${}^3J_{\text{CP}} = 3.6$  Hz, 6 C, =NSiC<sub>3</sub>), 24.9 (d,  ${}^3J_{\text{CP}} = 4.5$  Hz, 8 C, CH<sub>3</sub>), 48.7 (d,  ${}^2J_{\text{CP}} = 7.1$  Hz, 4 C, NCH $\zeta$ ). —  ${}^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.41$  [s, 18H, >NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. =NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.54 [s, 18H, =NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bzw. >NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.14 (d,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 24H, CH<sub>3</sub>); 3.89 (d/sept,  ${}^3J_{\text{HP}} = 11.8$  Hz,  ${}^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 4H, NCH). —  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta = 0.35$  (s, >NSi), −21.2 (t,  ${}^2J_{\text{SiP}} = 36.2$  Hz, =NSi). — MS:  $m/z$  (%) = 610 (2) [M $^+$ ], 595 (9) [M $^+$  — Me], 568 (47) [M $^+$  — C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>], 567 (100) [M $^+$  — iPr], 525 (9) [M $^+$  — C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> — iPr], 468 (10) [M $^+$  — iPr — iPrN=CMe<sub>2</sub>], 412 (50) [M $^+$  — 2 iPrN=CMe<sub>2</sub>], 411 (67) [M $^+$  — iPrN=CMe<sub>2</sub> — NiPr<sub>2</sub>], 73 (40) [SiMe<sub>3</sub> $^+$ ] und weitere Bruchstücke.

C<sub>24</sub>H<sub>64</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</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;  $\alpha = 84.18(3)$ ,  $\beta = 88.87(3)$ ,  $\gamma = 70.69(3)$ ;  $V = 1689.8 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $d_r = 1.110$  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 $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator, 2θ − Θ-Methode, Szintillationszähler) die Intensitäten von 5334 Reflexen im Θ-Bereich 2–27° registriert, von denen 4054 mit  $I > 1.96\sigma(I)$  für die Verfeinerung verwendet wurden. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ( $\mu = 1.60$  cm<sup>−1</sup>). Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmsystem von G. M. Sheldrick mit Direkten Methoden (TREF) gelöst und nach der Kleinstes-Quadrat-Methode (volle Matrix) verfeinert (P, N, C mit anisotropen Temperaturfaktoren). Minimiert wurde der Ausdruck  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Gewichtsschema:  $w^{-1} = [\sigma(F_o)]^2 + (0.01F_o)^2$ . 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:  $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_c| = 0.0342$ ;  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum F_o^2]^{1/2} = 0.0352$ . Restelektronendichten wurden zwischen  $-0.3 \cdot 10^{-6}$  e<sup>−</sup>/pm<sup>3</sup> und  $0.5 \cdot 10^{-6}$  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 $^5$ -Phosphor-Atom: H.-G. Schäfer, Dissertation, Univ. Bielefeld, **1981**; J. Böske, E. Niecke, E. Ocando-Mavarez, J.-P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2695–2698.
- <sup>[5]</sup> J.-P. Majoral, „Nitrilophosphoranes“ 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> Temperaturerniedrigung auf −40°C führt zu einer Aufspaltung dieses Signals in zwei Doublets [ $\delta = -13.5$  ( ${}^2J_{\text{PP}} = 10.8$  Hz), −1.8 ( ${}^2J_{\text{PP}} = 17.6$  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>imin</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 an-  
gefordert 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