

Reversible [4 + 1]-Selbstaddition von Alkyl(arylimino)phosphanen und regioselektive Cycloaddition mit (*E*)- und (*Z*)-Azobenzol

Edgar Niecke*, Manfred Link und Martin Nieger

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

Eingegangen am 8. Mai 1992

Key Words: Alkyl(arylimino)phosphanes / [4 + 1] Selfaddition reactions / [n + 1] Cycloaddition reactions

Reversible [4 + 1] Selfaddition of Alkyl(arylimino)phosphanes and Regioselective Cycloaddition to (*E*)- and (*Z*)-Azobenzene

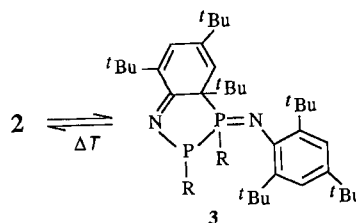
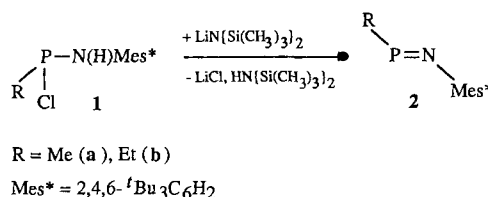
Dehydrohalogenation of the amino(chloro)phosphanes $\text{RP}(\text{Cl})\text{N}(\text{H})\text{Aryl}$ (**1**; $\text{R} = \text{Me, Et}$; $\text{Aryl} = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$) affords the corresponding iminophosphanes $\text{RP}=\text{NAryl}$ (**2**) which undergo a reversible [4 + 1] selfaddition with participation of the aryl substituent to form 3,3a-Dihydro-2*H*-1,2,3λ⁵-benzoazadiphospholes **3**. The regioselective cycloaddition of **2b** towards (*E*)- and (*Z*)-azobenzene (**4a** and **b**) has

been demonstrated in the formation of two different phospholes **6** and **8** which are formed by a [2 + 1] and [4 + 1] cycloaddition reaction of the iminophosphane **2b**. The structure of the five-membered ring systems **3**, **6** and **8** has been elucidated by NMR spectroscopy and single-crystal X-ray studies of **3b** and **6**.

Phosphor(III)–Stickstoff-(p-p)π-Bindungssysteme vom Iminophosphan-Typ^[1] interessieren vor allem aufgrund ihrer formalen Verwandtschaft mit den Singulett-Carbenen^[2]. Diese resultiert aus der besonderen Bindungssituation des PN-Systems [$\text{HOMO} = \sigma(\text{P})$, $\text{LUMO} = \pi^*^{[3]}$] und äußert sich in einem für diese Verbindungen typischen [$n + 1$]-Cycloadditionsverhalten. Hierbei haben sich besonders *P*-alkylierte Derivate zum Aufbau neuartiger Phosphor-Dreiringheterocyclen bewährt^[1,4]. Ein Spezialfall dieser Cycloaddition ist die reversibel verlaufende [2 + 1]-Selbstaddition zum 1,2,3λ⁵-Aza-diphosphiridinimin-System^[5], die allerdings bei sterisch überladenen Derivaten mit *N*-ständigem 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest (Mes*) unterdrückt wird. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Frage, inwieweit der Mes*-Rest in der Lage ist, Iminophosphane mit einer kleinen *P*-ständigen Alkyl-Gruppe gegenüber Folgereaktionen abzuschirmen.

Als Zielmoleküle für diese Untersuchungen wählten wir Methyl- und Ethyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylimino)phosphan (**2a** und **b**), die nach einem gängigen Syntheseprinzip^[1] durch Dehydrochlorierung von Chlor(methyl)- bzw. -(ethyl)-[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]phosphan (**1a** bzw. **b**) mittels $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ erzeugt werden können^[6]. Die Entstehung des Iminophosphan-Systems **2** gibt sich hierbei bei -40°C in einem Farbwechsel von Farblos nach Violett zu erkennen, wobei der violette Farbton nach wenigen Sekunden zugunsten eines hellgelben wieder verschwindet. Erwärmung auf Raumtemperatur führt schließlich zu einer braunen Mischfarbe der Reaktionslösung. Das temperaturabhängige ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Gleichgewicht zwischen **2** [$\delta = 430$ (**2a**), 470 (**2b**)] und einem Dimeren **3** [$\delta = 11.9, 49.7$ ($J_{\text{PP}} = 323$ Hz; **3a**) $30.1, 57.4$ ($J_{\text{PP}} = 338$ Hz; **3b**)] an; **3** kann durch Kristallisation bei -20°C als hydrolyseempfindlicher gelber Feststoff isoliert werden und ist un-

ter Inertgas praktisch unbegrenzt stabil, so daß **3a, b** eine geeignete Lagerform für **2a, b** darstellt.



Die Konstitution von **3** als ein [4 + 1]-Cycloaddukt von **2** wird im ³¹P-NMR-Spektrum durch die im Vergleich zu den [2 + 1]-Cyclodimeren^[5] entschirmten Phosphor-Kerne sowie den großen Betrag für die PP-Kopplungskonstanten nahegelegt und durch die Ergebnisse des ¹³C-NMR-Spektrums bewiesen. Dieses zeigt bei $\delta = 70.2$ (**3a**) bzw. 71.4 (**3b**) ein abgeschirmtes und durch Kopplung mit zwei Phosphorkernen in ein Doppeldublett aufgespaltenes [$J_{\text{CP}} = 50.4, 16.5$ Hz (**3a**); $J_{\text{CP}} = 43.3, 15.7$ Hz (**3b**)] Ringkohlenstoff-Atom und damit die Aufhebung des aromatischen Systems in einem Mes*-Liganden an. In Übereinstimmung damit werden nur vier Resonanz-Signale im Erwartungsbereich für olefinische Doppelbindungen beobachtet ($\delta = 122\text{--}148$). Ein entschirmtes Ringkohlenstoff-Atom mit zwei β-ständigen Phosphor-Atomen [$\delta = 175.7$ ($J_{\text{CP}} = 22.9, 2.6$ Hz; **3a**),

175.7 ($J_{\text{CP}} = 21.4, 2.8 \text{ Hz}$; **3b**) impliziert darüber hinaus die Ausbildung einer C=N-Gruppierung.

Bei dieser, im Vergleich zu der bekannten [2 + 1]-Selbstaddition, überraschenden Dimerisierung von **2** unter Ausbildung eines 3,3a-Dihydro-2*H*-1,2,3λ⁵-Benzoazadiphosphol-Systems **3** wirkt ein Iminophosphan-Molekül als 2-Aza-1-phosphabutadien-Komponente. Der Ringschluß erfolgt in *ortho*-Position, wobei die Aromatizität des Mes*-Liganden zugunsten der Bildung eines Iminocyclohexadien-Systems aufgehoben wird. Die Entstehung der [4 + 1]-Cycloaddukte läßt sich entsprechend ihrer Cyclodimerisierung zum 1,2,3λ⁵-Azadiphosphiridin^[7] durch einen Zweistufenprozeß deuten, wobei zunächst durch Elektronentransfer vom Phosphor-Atom eines Iminophosphans in das π*-Orbital der P–N-Doppelbindung eines zweiten Moleküls die Knüpfung der P–P-Bindung erfolgt. Aufgrund der sterischen Belastung des Imin-N-Atoms stabilisiert sich dieses Zwitterion jedoch nicht über eine Rückbindung des Stickstoff-Atoms zum Dreiring, sondern es erfolgt ein Ringschluß über die aktivierte *ortho*-Position des aromatischen π-Systems.

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3b** im Kristall^[8]. Der Fünfring nimmt eine *Envelope*-Konformation wie im Cyclopentadien ein, mit einem Phosphor-Atom in der Spitzenposition. Der raumfüllende NMes*-Ligand belegt an P2 die sterisch begünstigte äquatoriale Stellung. Die Phosphorständigen Ethyl-Gruppen sind zueinander *synclinal* angeordnet. Der Mes*-Rest ist orthogonal zum π-System der P–N-Doppelbindung orientiert, zum Ethyl-Substituenten in der Flagpole-Position (*Z*)-konfiguriert. Der P2–N2 [154.0(5)] und der C1–N1-Abstand [129.2(6)] liegen im Bereich von typischen Doppelbindungen. Die Bindungslängen P1–N1 [170.4(5)] und C1–C6 [153.6(8)] entsprechen Einfachbindungen für diese Elementkombination. Demgegenüber sind

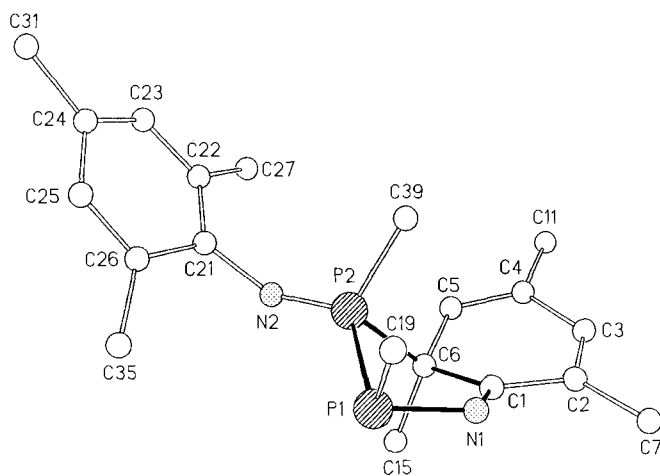
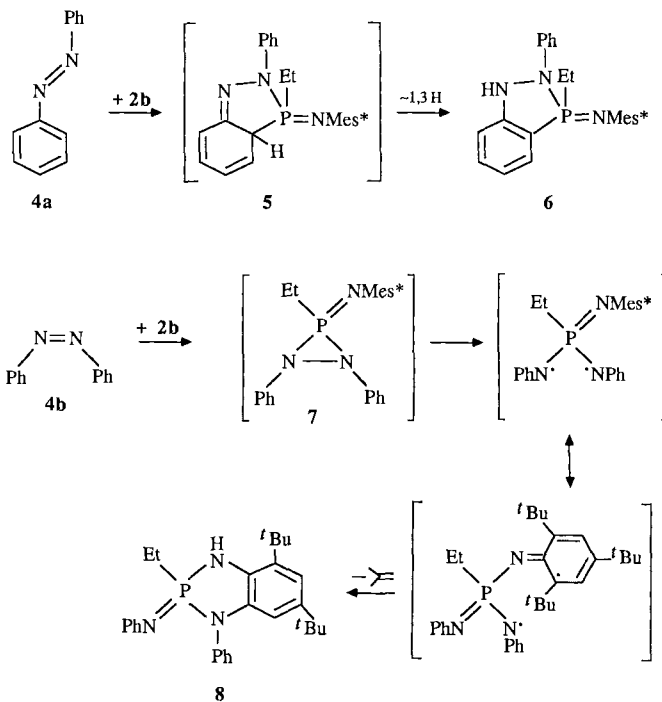


Abb. 1. Kristallstruktur von **3b** (ohne periphere Me-Gruppen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P1–P2 228.7(3), P1–N1 170.4(5), P2–N2 154.0(5), P1–C19 184.8(6), P2–C6 191.5(7), P2–C39 182.6(7), N1–C1 129.2(6), C1–C6 153.6(8), C1–C2 146.5(8), C2–C3 135.1(9), C3–C4 145.8(10), C4–C5 133.6(8), C5–C6 150.8(8); P2–P1–N1 87.5(2), N1–P1–C19 97.0(3), P2–P1–C19 109.3(3), P1–P2–C6 89.6(2), P1–P2–C39 101.9(2), P1–P2–N2 127.1(2), N2–P2–C6 113.6(2), P2–N2–C21 136.0(4), P2–C6–C1 99.9(3), P1–N1–C1 121.4(4), N1–C1–C6 120.9(5)

der P1–P2 [228.7(3)] und der C6–P2-Abstand [191.5(7)] signifikant gedehnt und deuten damit bereits im Festkörper eine Polarisierung des Moleküls in Richtung der in Lösung beobachteten [4 + 1]-Retroreaktion an. Die C–C-Bindungslängen im annelierten Sechsringsystem entsprechen der Formulierung eines Hexadiens.

Die auf den kleinen Phosphor-Substituenten zurückzuführende signifikant erhöhte Reaktivität des nucleophilen Zentrums in **2** im Vergleich zu den bislang bekannten Iminophosphanen dokumentiert sich ebenfalls in der glatten Umsetzung von **2b** mit (*E*)-Azobenzol (**4a**) zum 2,3-Dihydro-1*H*-1,2,3λ⁵-benzodiazaphosphol **6**.



Hierbei verhält sich **4a** gegenüber **2b** unter Einbeziehung eines Phenyl-Restes als ein 1,2-Diazabutadien. Der Ringschluß erfolgt dann in *ortho*-Position des Phenyl-Rings zum [4 + 1]-Cycloadditionsaddukt **5**, das sich unter 1,3-H-Verschiebung zur Enamin-Form **6** stabilisiert. Bei der entsprechenden Reaktion von **2b** mit (*Z*)-Azobenzol (**4b**) ist das primäre [2 + 1]-Cycloaddukt **7** erwartungsgemäß nicht stabil, sondern leitet unter N–N-Bindungsbruch auch hier eine Folgereaktion ein. Anders als bei der Reaktion eines Alkyl-(alkylimino)phosphans mit **4b**^[4] erfolgt die C–N-Verknüpfung jedoch nicht über einen Phenyl-Rest, sondern über den Mes*-Substituenten, der die Radikalzwischenstufe besser zu stabilisieren vermag. Der Ringschluß in *ortho*-Position führt dann unter 2-Methylpropen-Eliminierung zur Bildung des 2,3-Dihydro-1*H*-1,2,3λ⁵-Benzodiazaphosphols **8**.

6 kristallisiert mit Diethylether in blaßblauen hydrolyseempfindlichen Kristallen, **8** ist ein hellgelber hydrolyseunempfindlicher Feststoff. Die Konstitution beider Verbindungen wird durch Massen- und ³¹P-, ¹³C-, ¹H-NMR-Spektren belegt und im Fall von **6** durch eine Röntgenstrukturanalyse untermauert. Die unterschiedliche Umgebung des Phosphor-Kerns in **6** und **8** äußert sich in einer deutlich unterschiedlichen Resonanzlage des Iminophos-

phoran-Fragmentes [$\delta = -17$ (6), 23 (8)], wobei die unmittelbare Nachbarschaft eines Aryl-Restes in 6 sich im ^{13}C -NMR-Spektrum in einer Dublettaufspaltung des Methylen-Signals [$\delta = 121.3$ ($J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz)] ausweist. Im Gegensatz zu 6 ist in 8 das Protonen-Signal der NH-Gruppierung als Folge einer Wechselwirkung mit dem Phosphor-Kern über zwei Bindungen in ein Dublett aufgespalten ($J_{\text{HP}} = 15$ Hz).

Die Molekülstruktur von 6, das mit einem Äquiv. Diethylether kristallisiert, geht aus Abb. 2 hervor^[8]. Die Atome des Fünfrings P1–N1–N2–C7–C12 liegen im Rahmen der experimentellen Genauigkeit in einer Ebene. Die Bindungslängen im Ring entsprechen mit Ausnahme der von C7–C12 typischen Einfachbindungslängen zwischen sp^3 und sp^2 -verknüpften Atomen. Das dem Phosphor-benachbarte Stickstoff-Atom N1 ist quasi trigonal-planar koordiniert (356.7°) während das sekundäre Amin-N2 pyramidalisiert vorliegt (328°) und über das α -Wasserstoff-Atom ein Solvensmolekül (Et_2O) bindet ($\text{H}\cdots\text{O1}$ 226 pm). Der Mes*-Rest und das Benzodiazaphosphol-System liegen in der sterisch ungünstigen (Z)-Anordnung vor. Dies führt zu einer erheblichen Aufweitung des Valenzwinkels am Imin-N3 [$155.9(5)^\circ$] und erklärt den kurzen P–N_{imin}-Abstand [$151.0(6)$]. Die P–N_{amin}-Bindungslänge [$172.2(5)$] sowie die P–C-Abstände [P1–C12 181.8(7); P1–C13 180.4(8)] liegen im typischen Bereich von Verbindungen mit entsprechendem Strukturelement.

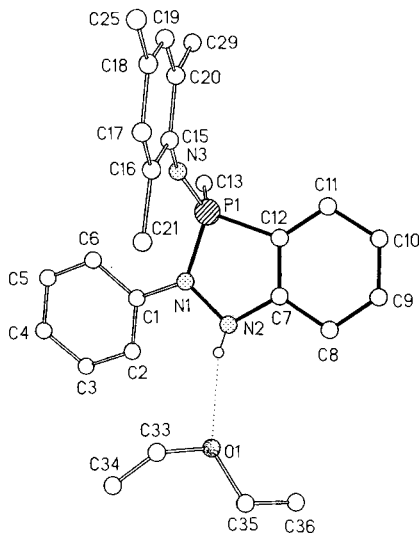


Abb. 2. Kristallstruktur von 6 · OEt_2 (ohne periphere Me-Gruppen); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: P1–N1 172.2(5), P1–N3 151.0(6), P1–C12 181.8(7), P1–C13 180.4(8), C7–C12 135.5(9), N1–N2 143.9(8); N1–P1–N3 120.1(3), N1–P1–C12 89.4(3), N1–P1–C13 104.8(3), N3–P1–C12 121.3(4), N3–P1–C13 111.3(3), C12–P1–C13 107.1(4), P1–N3–C15 155.9(5), P1–N1–N2 115.6(4), P1–C12–C7 109.3(5), N1–N2–C7 106.7(5), N2–C7–C12 118.4(6)

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. L. dankt dem Land Nordrhein-Westfalen für ein Graduiertenstipendium.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt; verwendete Geräte,

Chemikalien und Lösemittel waren entsprechend vorbereitet. — NMR: ^{31}P : Varian FT 80 A (32.2 MHz) und Bruker AMX 300 (121.5 MHz); externer Standard: 85proz. H_3PO_4 ; ^{13}C : Varian FT 80 A (20 MHz) und Bruker AMX 300 (75.5 MHz); externer Standard: Tetramethylsilan; ^1H : Varian EM 390 (90 MHz) und Bruker AMX 300 (300 MHz); externer Standard: Tetramethylsilan. ^{31}P -, ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. — MS: Kratos MS 50, 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; Werte sind unkorrigiert. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-O-Rapid; Mikromaßstab.

Chlor(methyl)[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]phosphan (1a) und Chlor(ethyl)[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino]phosphan (1b): Zu 2.33 g (a) bzw. 2.62 g (b) (20.0 mmol) Dichlorphosphan in 50 ml Diethylether wird bei -78°C langsam eine Suspension von 5.34 g (20.0 mmol) Lithium-2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamid in 40 ml Diethylether getropft. Es wird 30 min bei -78°C gerührt, dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Im Vakuum wird das Lösemittel entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und das LiCl über eine Umkehrfritte abgetrennt. Bei -20°C kristallisiert das Produkt in farblosen Kristallen.

1a: Ausb. 4.85 g (71%), Schmp. $134\text{--}136^\circ\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 133.4$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.1$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 26.5$ Hz, PC), 31.4 (d, $^7J_{\text{CP}} = 0.5$ Hz, *p*- CC_3), 33.5 (d, $^5J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, *o*- CC_3), 34.6 (d, $^6J_{\text{CP}} = 0.7$ Hz, *p*- CC_3), 36.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, *o*- CC_3), 123.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, *C-m*), 135.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.2$ Hz, *C-i*), 146.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, *C-o*), 146.4 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, *C-p*). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.29$ [s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.48 [s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.96 (d, $^2J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz, 3H, PCH_3), 4.92 (d, $^2J_{\text{HP}} = 11.6$ Hz, 1H, NH), 7.36 (d, $^5J_{\text{HP}} = 0.8$ Hz, 2H, Mes*-H). — MS ($250^\circ\text{C}/50$ eV) m/z (%) = 341 (100) [M^+], 326 (80) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 306 (57) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 305 (100) [$\text{M}^+ - \text{HCl}$], 290 (80) [$\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{CH}_3$], 284 (12) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{ClNP}$ (341.91) Ber. C 66.75 H 9.73 N 4.10
Gef. C 66.90 H 9.91 N 4.18

1b: Ausb. 5.62 g (79%), Schmp. $124\text{--}126^\circ\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 138.5$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.4$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, PCC), 30.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 25.4$ Hz, PC), 31.4 (s, *p*- CC_3), 33.7 (d, $^5J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, *o*- CC_3), 34.5 (s, *p*- CC_3), 36.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, *o*- CC_3), 123.8 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, *C-m*), 135.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz, *C-i*), 145.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, *C-o*), 146.0 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, *C-p*). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.1$ (dt, $^3J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, PCH_2CH_3), 1.42 (dq, $^2J_{\text{HP}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, PCH_2CH_3), 1.26 [s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.51 [s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 4.90 (br. d, $^2J_{\text{HP}} = 11.4$ Hz, 1H, NH), 7.47 (d, $^5J_{\text{HP}} = 0.7$ Hz, 2H, Mes*-H). — MS ($250^\circ\text{C}/50$ eV) m/z (%) = 355 (70) [M^+], 326 (48) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 320 (27) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 319 (35) [$\text{M}^+ - \text{HCl}$], 298 (19) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 290 (100) [$\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{CH}_3$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{ClNP}$ (355.93) Ber. C 67.49 H 9.91 N 3.94
Gef. C 67.61 H 9.99 N 4.03

Methyl(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan (2a) und Ethyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan (2b) sowie 3a,5,7-Tri-*tert*-butyl-2,3-dimethyl-3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)-3,3a-dihydro-2H-1,2,3 λ^5 -benzoazadiphosphol (3a) und 3a,5,7-Tri-*tert*-butyl-2,3-diethyl-3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)-3,3a-dihydro-2H-1,2,3 λ^5 -benzoazadiphosphol (3b): 15.0 mmol 1a (5.13 g) bzw. 1b (5.34 g) werden in 100 ml Diethylether und 100 ml Pentan gelöst. Bei -50°C gibt man 2.51 g (15.0 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)-

amid dazu und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Die braune Lösung wird 30 min bei Raumtemp. gerührt, die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der braune Rückstand wird in Pentan aufgenommen und das LiCl abgetrennt. Das Pentan wird soweit im Vakuum entfernt, bis man einen hochviskosen Rückstand erhält. Dieser wird bei -20°C mit wenig Diethylether (ca. 1.5 ml) überschichtet. Bei -20°C kristallisiert das gelbe Dimere **3a** bzw. **3b**. Das Lösemittel wird in der Kälte abgetrennt und das Produkt bei -10°C im Hochvakuum getrocknet.

2a: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 430.3$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 31.6$ (s, *p*- CC_3), 32.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 50.3$ Hz, PC), 33.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, *o*- CC_3), 35.8 (s, *p*- CC_3), 37.3 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, *o*- CC_3), 123.2 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, *C-m*), 134.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, *C-o*), 144.3 (s, *C-p*), 151.3 (s, *C-i*). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.50$ [s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.52 [s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.66 (s, 3H, PCH_2CH_3), 7.58 (s, 2H, Mes*-H). — MS ($100^{\circ}\text{C}/40$ eV): m/z (%) = 305 (73) [M^+], 290 (100) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 261 (24) [$\text{Mes}^*\text{NH}_2^+$], 246 (81) [Mes^*H^+], 234 (28) [$\text{M}^+ - \text{Me} - t\text{Bu}$], 57 (48) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{NP}$ (305.45) Ber. 305.2273 Gef. 305.2283 (MS)

2b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 469.8$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.0$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, PCC), 33.2 (s, *p*- CC_3), 33.8 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, *o*- CC_3), 35.9 (s, *p*- CC_3), 37.4 (s, *o*- CC_3), 40.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.5$ Hz, PC), 123.0 (s, *C-m*), 134.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.2$ Hz, *C-o*), 144.3 (s, *C-p*), 151.8 (s, *C-i*). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.24$ (dt, $^3J_{\text{HP}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, PCH_2CH_3), 1.49 [s, 9H, *p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.55 [s, 18H, *o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.03 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, PCH_2CH_3), 7.60 (s, 2H, Mes*-H). — MS ($100^{\circ}\text{C}/40$ eV) m/z (%) = 319 (63) [M^+], 304 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 290 (100) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 261 (18) [$\text{Mes}^*\text{NH}_2^+$], 246 (54) [Mes^*H^+], 234 (33) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - t\text{Bu}$], 57 (70) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{NP}$ (319.47) Ber. 319.2429 Gef. 319.2439 (MS)

3a: Ausb. 2.84 g (62%), Schmp. $20-25^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 11.9$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 322.7$ Hz, P^{V}), 49.7 (d, $^1J_{\text{PP}} = 322.7$ Hz, P^{III}). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 12.6$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 48.0$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$), 14.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 35.1$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$), 29.6 (dd, $J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, 3a- CC_3), 31.7 (s, *p*- CC_3), 33.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, *o*- CC_3), 33.9 (s, 5- CC_3), 34.6 (d, $J_{\text{CP}} = 5.1$ Hz, 7- CC_3), 35.5 (s, *p*- CC_3), 36.5 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, 5- CC_3), 37.2 (d, $J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, 7- CC_3), 37.9 (s, *o*- CC_3), 45.5 (t, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, 3a- CC_3), 70.2 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 50.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 16.5$ Hz, C-3a), 122.7 (s, C-6), 125.7 (d, $J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, C-4), 126.2 (t, $J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, C-*m*), 140.5 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C-*p*), 144.1 (dd, $J_{\text{CP}} = 4.7$ Hz, $J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C-*i*), 144.4 (d, $J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, C-5), 146.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, C-*o*), 148.5 (t, $J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, C-7), 175.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 22.9$ Hz, $J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C-7a). — MS: wie **2a**, keine Fragmente $m/z > 305$.

$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{P}_2$ (610.89) Ber. C 74.71 H 10.56 N 4.59
Gef. C 75.62 H 10.68 N 4.50

3b: Ausb. 3.64 g (76%), Schmp. $81-84^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.1$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 337.5$ Hz, P^{V}), 57.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 337.5$ Hz, P^{III}). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.8$ (d, $J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{CC}$), 13.0 (dd, $J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, $J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{CC}$), 21.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 49.0$ Hz, $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$), 24.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 30.7$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, $\text{P}^{\text{V}}\text{C}$), 30.0 (dd, $J_{\text{CP}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, 3a- CC_3), 31.1 (s, 5- CC_3), 31.8 (s, *p*- CC_3), 34.7 (d, $J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, *o*- CC_3), 35.2 (d, $J_{\text{CP}} = 5.2$ Hz, 7- CC_3), 35.5 (s, *p*- CC_3), 36.6 (d, $J_{\text{CP}} = 0.9$ Hz, 5- CC_3), 37.4 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, 7- CC_3), 38.2 (d, $J_{\text{CP}} = 1.1$ Hz, 3a- CC_3), 71.4 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 43.3$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, C-3a), 122.3 (s, C-6), 123.6 (d, $J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, C-4), 126.3 (t, $J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, C-*m*), 140.4 (d, $J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C-*p*), 141.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, C-5), 143.2 (dd, $J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, $J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, C-*i*), 145.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, C-*o*), 148.3 (t, $J_{\text{CP}} =$

5.4 Hz, C-7), 175.7 (dd, $J_{\text{CP}} = 21.4$ Hz, $J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, C-7a). — MS: wie **2b**, keine Fragmente $m/z > 319$.

$\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{P}_2$ (638.49) Ber. C 75.19 H 10.73 N 4.38
Gef. C 73.62 H 10.66 N 4.12

3-Ethyl-3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-1,2,3λ⁵-benzodiazaphosphol (**6**): Eine Lösung von 1.0 g (3.2 mmol) **2b** in 5 ml Diethylether wird mit 0.6 g (3.3 mmol) **4a** in 5 ml Diethylether versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand dreimal aus Pentan/Diethylether (1:1) umkristallisiert. Das Produkt kristallisiert mit einem Äquiv. Diethylether in blaßblauen Kristallen; Ausb. 0.5 g (31%), Schmp. $162-163^{\circ}\text{C}$. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -17$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.4$ (s, PCC), 25.3 (d,

Tab. 1. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung

	3b	6
<u>Kristall-Parameter</u>		
Empirische Formel	$\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{P}_2$ $\cdot 1/2 \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{P}$ $\cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
Kristallfarbe	gelb	hellblau
Kristalldimensionen [mm]	0.4x0.4x0.65	0.5x0.7x0.9
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
a [Å]	13.191(4)	8.909(3)
b [Å]	13.939(4)	13.307(4)
c [Å]	14.288(3)	15.324(5)
α [°]	84.01(2)	83.82(3)
β [°]	64.88(2)	88.45(3)
γ [°]	63.33(2)	75.69(2)
V [nm ³]	2.113(1)	1.750(1)
Z	2	2
Formelgewicht [a.m.u.]	676.0	575.8
ρ ber. [g cm ⁻³]	1.06	1.09
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.13	0.11
F (000)	746	628
<u>Strukturlösung und -verfeinerung</u>		
System	SHELXTL-Plus	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Verfeinerung	full-matrix least-squares	
Gewichtungsschema	$w^{-1} = \sigma^2(F) + g F^2$	
g	0.0010	0.0000
gemessene Reflexe	5902	6441
unabhängige Reflexe	5500	6189
R (merge)	0.006	0.066
beobachtete Reflexe		
mit $ F > 3\sigma(F)$	3631	2584*
Parameter	414	373
R	0.075	0.080
R _w	0.072	0.066
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.45	0.41
<u>Meßparameter</u>		
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Nicolet R3m
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71073$)	
Temperatur [K]	193	293
Monochromator	Graphit	
Scan-Typ	ω -Scans	
Scan-Breite [°]	(1.20+0.35tan θ)	1.20
Meßbereich [°]	$2\theta_{\text{max}} = 45$ $-12 \leq \theta \leq 14$ $-14 \leq \kappa \leq 14$ $0 \leq \phi \leq 15$	$2\theta_{\text{max}} = 50$ $-10 \leq \theta \leq 10$ $-15 \leq \kappa \leq 15$ $0 \leq \phi \leq 18$

* Siehe Experimentelles zur Kristallstrukturanalyse von **6**.

$^1J_{CP} = 129.1$ Hz, PC), 31.1 (s, *o*-CC₃), 32.0 (s, *p*-CC₃), 34.1 (s, *p*-CC₃), 36.1 (s, *o*-CC₃), 113.6 (d, $^3J_{CP} = 5.6$ Hz, C-7), 115.6 (d, $^3J_{CP} = 2.1$ Hz, C-*o*-Ph), 121.3 (d, $^1J_{CP} = 58.3$ Hz, C-3a), 121.4 (s, C-*p*-Ph), 122.0 (s, C-*m*-Mes*), 128.6 (d, $^3J_{CP} = 12.4$ Hz, C-5), 129.4 (s, C-*m*-Ph), 132.0 (d, $^4J_{CP} = 1.9$ Hz, C-6), 139.7 (d, $^2J_{CP} = 2.0$ Hz, C-4), 140.4 (s, C-*p*-Mes*), 141.8 (d, $^3J_{CP} = 6.2$ Hz, C-*o*-Mes*), 143.5 (d, $^2J_{CP} = 7.3$ Hz, C-*i*-Mes*), 149.8 (d, $^2J_{CP} = 8.6$ Hz, C-*i*-Ph), 150.0 (d, $^2J_{CP} = 4.8$ Hz, C-7a). — 1H -NMR (C₆D₆): $\delta = 0.34$ (dt, $^3J_{HP} = 25.3$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 3H, PCH₂CH₃), 1.41 [s, 9H, *p*-C(CH₃)₃], 1.57 [s, 18H, *o*-C(CH₃)₃], 2.75 (dq, $^2J_{HP} = 31$ Hz, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, PCH₂CH₃), 5.7 (br. s, 1H, NH), 6.5–7.6 (br. m, 11H, arom. H). — MS (150°C/40 eV): m/z (%) = 501 (5) [M⁺], 444 (47) [M⁺ – *t*Bu], 310 (25) [M⁺ – PhN], 246 (65) [Mes*H⁺], 241 (100) [M⁺ – Mes*NH], 212 (74) [M⁺ – Mes*NH – Et], 77 (40) [Ph⁺], 57 (30) [*t*Bu⁺] und weitere Fragmente.

C₃₆H₅₄N₃OP (575.82) Ber. C 75.09 H 9.45 N 7.30
Gef. C 75.17 H 9.50 N 7.34

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3b**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	4791(2)	1470(1)	688(1)	29(1)
P(2)	4175(1)	2674(1)	2021(1)	23(1)
N(1)	3967(4)	2534(4)	180(3)	29(3)
N(2)	4048(4)	2436(3)	3132(3)	23(2)
C(1)	3046(5)	3405(5)	760(4)	25(3)
C(2)	2484(5)	4353(5)	274(4)	27(3)
C(3)	1896(5)	5324(5)	833(4)	32(3)
C(4)	1733(5)	5488(4)	1888(4)	29(3)
C(5)	2069(5)	4630(4)	2403(4)	25(3)
C(6)	2600(5)	3489(4)	1944(4)	26(3)
C(7)	2660(6)	4237(5)	-850(4)	35(4)
C(8)	1779(6)	5277(5)	-1107(5)	46(4)
C(9)	2368(7)	3341(6)	-1006(5)	53(4)
C(10)	4021(6)	3998(5)	-1591(4)	44(4)
C(11)	1129(6)	6653(4)	2364(5)	35(3)
C(12)	781(7)	6732(5)	3530(5)	55(4)
C(13)	-125(7)	7310(5)	2262(6)	68(5)
C(14)	2016(8)	7136(6)	1795(6)	77(5)
C(15)	1571(5)	3066(5)	2492(4)	27(3)
C(16)	1111(6)	3140(5)	3681(4)	41(4)
C(17)	425(6)	3777(5)	2265(5)	39(4)
C(18)	2003(6)	1907(5)	2114(5)	37(4)
C(19)	6372(6)	1226(5)	-297(4)	43(4)
C(20)	6562(7)	879(5)	-1360(4)	49(4)
C(21)	4857(5)	2086(4)	3640(4)	22(3)
C(22)	4773(5)	2837(4)	4312(4)	27(3)
C(23)	5740(5)	2529(5)	4600(4)	30(3)
C(24)	6761(6)	1525(5)	4323(5)	35(4)
C(25)	6697(6)	764(5)	3836(5)	34(3)
C(26)	5743(5)	994(4)	3536(4)	24(3)
C(27)	3645(6)	3958(5)	4753(4)	31(3)
C(28)	2407(6)	3910(5)	5115(5)	44(4)
C(29)	3735(7)	4774(5)	3971(5)	44(4)
C(30)	3588(6)	4406(5)	5726(5)	45(4)
C(31)	7851(6)	1282(5)	4581(5)	44(4)
C(32)	8472(8)	1992(7)	4022(7)	76(6)
C(33)	7397(7)	1551(7)	5761(6)	68(5)
C(34)	8815(8)	107(7)	4298(8)	105(7)
C(35)	5769(6)	22(4)	3975(4)	30(3)
C(36)	4476(6)	178(5)	3250(5)	43(4)
C(37)	6653(7)	-209(5)	1912(5)	50(4)
C(38)	6260(6)	-1001(5)	3598(5)	40(4)
C(39)	5045(5)	3446(4)	1367(5)	34(3)
C(40)	6317(6)	2948(5)	1414(5)	40(4)
C(1*)	30(40)	458(25)	-16(20)	110(9) [a]
C(2*)	418(27)	-143(43)	68(22)	126(11) [a]
C(3*)	-166(15)	830(13)	954(12)	196(6)
C(4*)	91(18)	1521(16)	684(15)	84(6) [a]

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

4,6-Di-*tert*-butyl-2-ethyl-1-phenyl-2-phenylimino-2,3-dihydro-1H-1,3,2λ⁵-benzodiazaphosphol (**8**): Zu einer Lösung von 0.56 g (3.10 mmol) **4b** in 5 ml Diethylether tropft man im Dunkeln eine Lösung von 0.96 g (3.00 mmol) **2b** in 5 ml Diethylether. Es wird 3 h bei Raumtemp. gerührt, die Lösung eingeeengt, die hellgelbe Verbindung abfiltriert und zweimal mit je 4 ml *n*-Hexan gewaschen; Ausb. 0.95 g (71%), Schmp. 196–200°C. — $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 23.1$ (s). — $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 6.6$ (d, $^2J_{CP} = 5.2$ Hz, PCC), 22.8 (d, $^1J_{CP} = 138.9$ Hz, PC), 29.8 (s, 4-CC₃), 31.6 (s, 6-CC₃), 34.2 (s, 4-CC₃), 34.7 (s, 6-CC₃), 105.2 (d, $^3J_{CP} = 5.3$ Hz, C-7), 114.7 (s, C-*o*-Ph_{Amin}), 119.3 (d, $^5J_{CP} = 1.3$ Hz, C-*p*-Ph_{Amin}), 123.1 (s, C-5), 124.2 (s, C-*p*-Ph_{imin}), 126.6 (d, $^3J_{CP} = 2.9$ Hz, C-*o*-Ph_{imin}), 127.4 (d, $^2J_{CP} = 1.8$ Hz, C-3a), 128.9 (s, C-*m*-Ph_{Amin}), 129.8 (s, C-*m*-Ph_{imin}), 131.7 (d, $^3J_{CP} = 5.9$ Hz, C-4), 136.3 (d, $^2J_{CP} = 5.7$ Hz, C-7a), 136.7 (d, $^2J_{CP} = 12.1$ Hz, C-*i*-Ph_{imin}), 142.8 (s, C-6), 148.9 (d, $^2J_{CP} = 9.6$ Hz, C-*i*-Ph_{Amin}). — 1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 1.06$ (dt, $^3J_{HP} = 22.0$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.23 [s, 9H, 4-C(CH₃)₃], 1.40 [s, 9H, 6-C(CH₃)₃], 2.19 (dq, $^2J_{HP} = 17.6$ Hz, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.98 (br. d, $^2J_{HP} = 15.1$ Hz, 1H, NH), 6.65–7.40 (m, 12H, arom. H). — MS (180°C/70 eV): m/z (%) = 445 (43) [M⁺], 430 (25) [M⁺ – CH₃], 353 (8) [M⁺ – PhNH], 325 (100) [M⁺ – PhN – Et], 309 (27) [M⁺ – PhNPN], 293 (14) [M⁺ – PhNP – C₂H₄], 253 (12) [M⁺ – 2 *t*Bu – PhH], 215 (12) [M⁺ – C₁₄H₂₀N – C₂H₄], 122 (7) [PhNP⁺], 77 (5) [Ph⁺], 57 (6) [*t*Bu⁺] und weitere Fragmente.

C₂₈H₃₆N₃P (445.7) Ber. 445.2648 Gef. 445.2648 (MS)

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **6**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2214(2)	4273(2)	2128(1)	46(1)
N(1)	3058(7)	3303(4)	2929(3)	55(3)
N(2)	4305(7)	2495(5)	2641(4)	59(3)
N(3)	2097(6)	5401(4)	2247(3)	44(2)
C(1)	2368(9)	3040(6)	3745(5)	56(3)
C(2)	2943(10)	2094(6)	4210(5)	82(4)
C(3)	2311(13)	1866(8)	5018(6)	112(6)
C(4)	1161(13)	2600(8)	5369(6)	103(6)
C(5)	568(11)	3542(7)	4892(5)	90(5)
C(6)	1174(10)	3796(6)	4089(5)	73(4)
C(7)	4538(9)	2776(6)	1736(5)	56(3)
C(8)	5822(9)	2175(6)	1296(5)	78(4)
C(9)	5889(11)	2486(7)	419(6)	94(5)
C(10)	4882(11)	3303(7)	5(5)	81(5)
C(11)	3652(9)	3919(6)	456(5)	71(4)
C(12)	3519(9)	3609(6)	1323(5)	57(3)
C(13)	333(8)	4050(5)	1952(5)	62(4)
C(14)	280(9)	2911(5)	1949(5)	81(4)
C(15)	2561(8)	6341(5)	2153(4)	40(3)
C(16)	3861(8)	6472(5)	2579(4)	39(3)
C(17)	4220(8)	7449(5)	2457(4)	48(3)
C(18)	3297(9)	8306(5)	1957(5)	50(3)
C(19)	2018(9)	8163(5)	1570(4)	51(3)
C(20)	1596(8)	7206(6)	1642(4)	45(3)
C(21)	4990(9)	5615(5)	3159(4)	48(3)
C(22)	6207(8)	5977(6)	3627(4)	68(4)
C(23)	5853(8)	4754(5)	2596(4)	66(3)
C(24)	4024(8)	5176(5)	3906(4)	67(4)
C(25)	3774(10)	9356(5)	1850(6)	65(4)
C(26)	2622(12)	10171(7)	1248(8)	210(9)
C(27)	5275(12)	9231(7)	1371(8)	209(9)
C(28)	3916(20)	9744(8)	2674(7)	281(14)
C(29)	152(9)	7168(6)	1172(5)	57(3)
C(30)	-1068(8)	6884(5)	1870(5)	76(4)
C(31)	-754(9)	8209(6)	679(5)	83(4)
C(32)	473(9)	6376(6)	474(4)	73(4)
O(1)	7321(11)	1505(8)	3699(5)	135(5)
C(33)	7448(20)	2102(13)	4413(10)	204(12)
C(34)	7365(17)	1703(11)	5237(9)	226(12)
C(35)	8763(19)	716(12)	3619(11)	185(12)
C(36)	8732(20)	105(12)	2955(9)	205(11)

Experimentelles zu den Kristallstrukturanalysen von 3b und 6 · OEt₂^[8]: Alle Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit SHELXTL-Plus^[9] durchgeführt. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop, die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Bei Verbindung **3b** wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt und die Atome im fehlgeordneten Ether-Molekül isotrop und alle als Kohlenstoff-Atome verfeinert (s. Tab. 1). In Verbindung **6 · OEt₂** sind die Koordinaten des Amin-H-Atoms, durch Differenzelektro-nendichte-Bestimmung lokalisiert und frei verfeinert worden [$r_{\text{NH}} = 0.90(2)$ Å]. Die hohen U_{ij} -Werte der *t*Bu-Gruppe und des Ether-Moleküls deuten auf eine Tendenz zur dynamischen Fehl-ordnung hin. Der Kristall zersetzte sich langsam während der Mes-sung (Abfall der Intensität der Standardreflexe auf 45%). Das führt zu der *geringen* Anzahl der „beobachteten“ Reflexe und dem schlechten Daten/Parameter-Verhältnis von 6.9:1. Tabelle 1 gibt eine Zusammenfassung der Kristall- und Meßparameter sowie der Strukturlösung und -verfeinerung. Atomkoordinaten finden sich in Tab. 2 und 3.

^[1] Übersichten: E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237; E. Niecke, „Iminophosphines“ in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**, S. 293–320.

^[2] Übersicht: W. W. Schoeller, „Carben(oide), Carbene“ in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., **1989**, Bd. E 19b, Teil I, S. 1–57.

^[3] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569–570; E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050–1051.

^[4] E. Niecke, M. Link, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 93–96.

^[5] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1110–1112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1034–1036; E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* **1986**, *40*, 202–205.

^[6] Für einen erfolgreichen Reaktionsverlauf ist eine strenge Ein-haltung der Stöchiometrie erforderlich. Ein Überschuß an Base katalysiert offenbar eine 1,3-H-Verschiebung in **2**, die zu einer Reihe von Folgeprodukten Anlaß gibt.

^[7] W. W. Schoeller, T. Busch, W. D. Stohrer, *Heteroatom Chem.* **1991**, *2*, 213–219.

^[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wis-senschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56435, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats an-gefordert werden.

^[9] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray In-struments, Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1989**.

[196/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 143346-01-4 / **1b**: 143346-02-5 / **2a**: 143346-03-6 / **2b**: 143346-04-7 / **3a**: 143346-05-8 / **3b**: 143346-06-9 / **3b · 1/2 C₄H₁₀O**: 143395-22-6 / **4a**: 17082-12-1 / **4b**: 1080-16-6 / **6**: 143346-07-0 / **6 · C₄H₁₀O**: 143346-09-2 / **8**: 143346-08-1 / **LiN[Si(CH₃)₃]₂**: 4039-32-1 / Lithium-2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamid: 102745-24-4 / Dichlor(methyl)phos-phan: 676-83-5 / Dichlor(ethyl)phosphan: 1498-40-4