

Untersuchungen am System Phosphirenimin/Iminophosphan – Insertionsreaktionen und Isomerisierung

Manfred Link, Edgar Niecke* und Martin Nieger

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn

Eingegangen am 1. September 1993

Key Words: Phosphiren imines / 1,2-Diphosphete diimines / Isomerization

Investigations of the System Phosphiren Imine/Iminophosphane – Insertion and Isomerization Reactions

Treatment of the iminophosphanes $R^1P=NR^2$ **1** [$R^2 = tBu$, $R^1 = Et_3C$ (**a**); $R^2 = Arly$, $R^1 = Et$ (**b**), Me (**c**)] with 1,4-diphenylbutadiyne (**2**) leads to the phosphiren imines $R^1-(R^2N=)PC(Ph)=CC=CPh$ **3a–c** and $[R^1(R^2N=)PC(Ph)=CC]_2$ **4a–c**. Further reaction with **1a, c** gives the 1,2-diphosphetes $R^1(R^2N=)PP(R^1)(=NR^2)C(Ph)=CC=CPh$ **5a, b**, which isomerize in the case of $R^1 = Me$ into the triphosphabicyclo[3.2.0]hepta-1,6-diene **7**. In the reaction of the phosphiren imines $R^1(ArlyN=)PC(R^2)=C(R^2)$ **3** [$R^1 = Me$, $R^2 = Ph$ (**d**); $R^1 = Et$, $R^2 = COOME$ (**e**)] with the iminophosphanes **1b, d** the initi-

ally formed diphosphetes **9a, b** isomerize to the 1,2-diaza-phosphole $Cl(Mes^N=)PN(Mes^N)P(Me)C(Ph)=C(Ph)$ **10** or the dioxadiphosphabicyclooctadiene $C=C(OMe)OP(=N-Mes^*)(Et)C=C(OMe)OP(=N-Mes^*)(Et)$ **12** depending on the substituents. A reaction of the phosphiren imine **3d** with dimethylamino–borane furnishes the vinylphosphane $Ph(H)C=C(Ph)P(Et)N(H)Mes^*$ (**14**) by ring opening. The compounds **7, 10, 12** have been characterized by X-ray structure analyses.

Phosphiren beanspruchen aufgrund der reaktiven PC-Bindung erhebliches Interesse. Einen Schwerpunkt der diesbezüglichen Aktivitäten bildet die Chemie der λ^3 -Phosphiren^[1] und insbesondere ihre Überführung in Phosphacyclobutene^[2]. Über die [2+1]-Cycloaddition von Iminophosphanen an Alkine haben wir einen einfachen Zugang zu λ^5 -Phosphiren (Phosphiren-iminen) erschließen können^[3], der ebenfalls detaillierte Untersuchungen zur Chemie dieser Verbindungsklasse eröffnet. Wir berichten hier über Reaktionen von Phosphireniminien mit Iminophosphanen, die unter Insertion und anschließender Isomerisierung zur Bildung vier- und fünfgliedriger Phosphorheterocyclen führen.

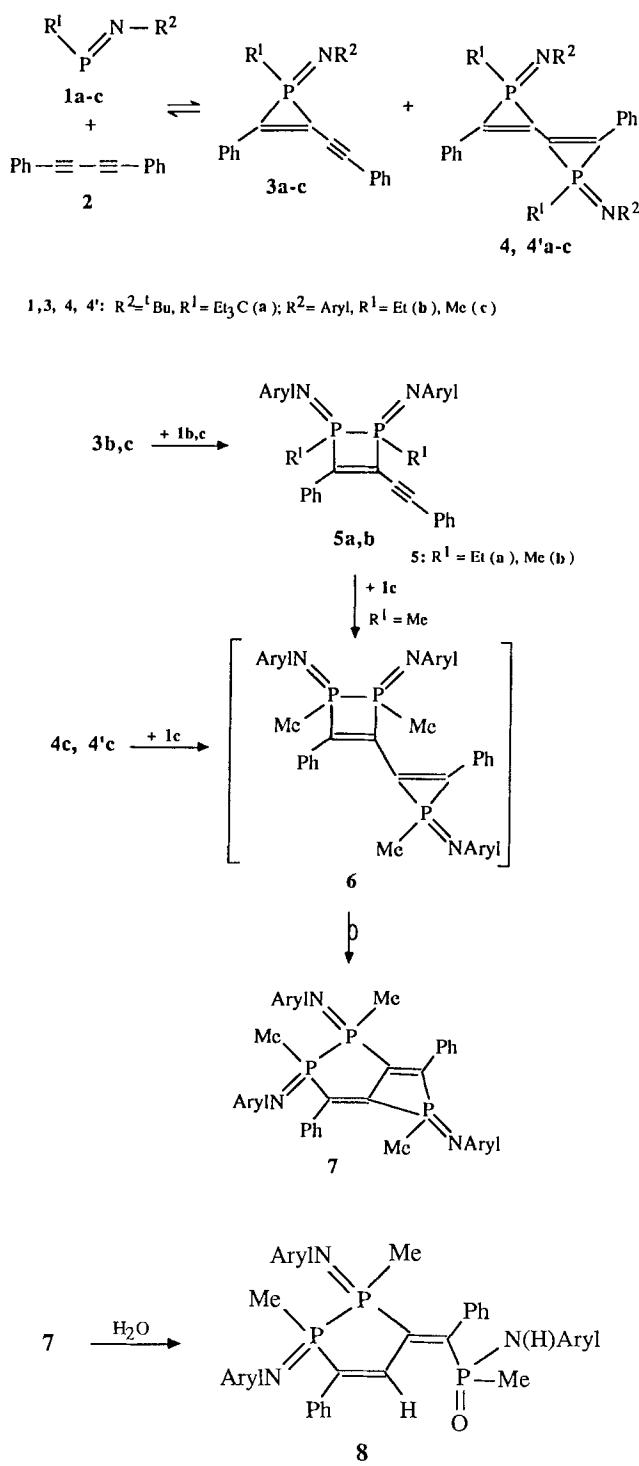
Entsprechend der Erwartung reagieren Iminophosphane **1** mit 1,4-Diphenylbutadien (**2**) unter Dreiringbildung. Hierbei liefert das sterisch abgeschirmte, Et_3C -substituierte Iminophosphan **1a** durch [2+1]-Cycloaddition an einer oder zwei Acetylenfunktionen sowohl das 1:1-Adukt **3a** als auch die 2:1-Adukte **4a** bzw. **4'a**. Das Produktverhältnis (**3a**) : (**4a**) : (**4'a**) ist dabei abhängig von der Stöchiometrie und ändert sich bei Erhöhung der molaren Menge an **1a** zu Gunsten der Bildung der Biphosphiren **4a** bzw. **4'a**. Der hierbei zu beobachtende (unabhängig von der Stöchiometrie) stets vorhandene Anteil an Edukt (**1a** bzw. **2** ca. 10%) weist auf ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und Produkten hin, wie es ebenfalls bei Phosphiranimen^[3b] beobachtet wird. Bei der entsprechenden Umsetzung der sterisch weniger belasteten (Alkylimino)-phosphane **1b, c** ($R = Et$ bzw. Me) sind die aus der [2+1]-Cycloaddition resultierenden Produkte **3, 4** bzw. **4'** nicht stabil. Als Endprodukt der Reaktion erhält man durch Insertion eines Moleküls oder

von zwei Molekülen Iminophosphan **1b** bzw. **1c** das 1,2-Dihydro- $1\lambda^5,2\lambda^5$ -diphosphet **5a** bzw. das $2\lambda^5,3\lambda^5,6\lambda^5$ -Triphosphabicyclo[3.2.0]hepta-4,7-dien **7** (Schema 1).

Die Phosphiren-Zwischenstufen **3b, 4b** bzw. **4'b** sind in einem apolaren Lösungsmittel (*n*-Hexan) bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil. In polaren Lösungsmitteln (z.B. Et_2O) wird hingegen unter Insertion von **1b** in die labile endocyclische PC-Bindung von **3b** in 2 h die Bildung des 1,2-Diphosphetdiimins **5** beobachtet. Entsprechend führt die Reaktion von **4c** mit **1c** in 2 h nebenproduktfrei zum Bicyclus **7**.

Die Bildung von **7** ist durch Isomerisierung einer 1,2-Diphosphet-phosphiren-Zwischenstufe **6** zu erklären, die aus der Insertion von **1c** in die innercyclische PC-Bindung der Biphosphiren **4c** bzw. **4'c** hervorgeht. Für die Bildung eines derartigen Intermediats wäre alternativ eine [2+1]-Cycloaddition von **1c** an die Acetylenfunktion des 1,2-Dihydro- $1\lambda^5,2\lambda^5$ -diphosphets **5b** denkbar. Das nun mit einem Phosphiren verknüpfte Diphosphet **6** stabilisiert sich durch dyotrope Umlagerung zum Bicyclus **7**, wobei aus der Phosphirenimin-Einheit ein annelierter 1,2-Dihydro- $1\lambda^5$ -phosphet-Ring entsteht und das $1\lambda^5,2\lambda^5$ -Diphosphet-Fragment zum $1\lambda^5,2\lambda^5$ -Diphospholen-System aufgeweitet wird. Durch Hydrolyse wird der Bicyclus **7** unter C/P-Bindungsbruch im Phosphetfragment in das Amino(oxo)phosphoran **8** umgewandelt, wobei ein Proton vinylständig auf den Diphospholen-Ring übertragen wird.

Die [2+1]-Cycloaddukte **3a, 4a** bzw. **4'a** können aus der Reaktionslösung abgetrennt, die Verbindungen **3b, 4b** bzw. **4'b** sind dagegen nur im Reaktionsgemisch ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die $\delta^{31}P$ -Verschiebungen von **3**



und **4** liegen hierbei im Bereich von $\delta = -75.5$ bis -83.6 und weisen die für Phosphirenimine charakteristische Signallage im Hochfeldbereich^[3] auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum werden für die endocyclischen Kohlenstoffatome von **4a** und **4'a** aufgrund der Kopplung mit zwei P-Kernen Doppeldoublets beobachtet [$\delta = 144.4$ ($J_{CP} = 30.2$ und 7.6 , 152.6 $J_{CP} = 23.6$ und 8.0 Hz (**4a**); 147.5 $J_{CP} = 28.5$ und 4.8 , 155.1 $J_{CP} = 21.4$ und 5.3 Hz (**4'a**)], während für **3a** erwartungsgemäß eine Dublett-Aufspaltung resultiert ($\delta = 140.7$ [20.8], 162.0 [23.6]).

Die Konstitution des Diphosphethes **5a** ergibt sich ebenfalls aus den NMR-Daten. So zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem ($\delta = 14.3$, 18.5 ; $|J_{PP} = 88.1$ Hz). Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die Signallage und Aufspaltung das Vorliegen einer 1,2-Diphospheth-Einheit an ($\delta = 138.9$, $|J_{CP+CP'}| = 141.5$; 159.1 , $|J_{CP+CP'}|' = 126.8$ Hz). Untermauert wird dies durch ein entsprechendes Kopplungsmuster für die beiden exocyclischen, phosphorständigen Alkylgruppen ($\delta = 27.4$, $|J_{CP+CP'}| = 69.8$; 28.3 , $|J_{CP+CP'}|' = 73.2$ Hz). Der Erhalt einer CC-Dreifachbindung ergibt sich schließlich aus der Anwesenheit von zwei Signalgruppen im acetylenischen Bereich ($\delta = 86.8$, $|J_{CP+CP'}| = 59.5$; 108.6 , $J_{CP} = 4.8$ Hz).

Für die Verbindungen **7** und **8** beobachtet man im ³¹P-NMR-Spektren jeweils ein ABX-Spinsystem [**7**: $\delta = -33.3$ (P_A), -33.1 (P_B), -2.2 (P_X) ($J_{AB} = 89.9$, $J_{AX} = 126.6$, $J_{BX} = 98.3$ Hz); **8**: $\delta = -33.5$ (P_A), -29.7 (P_B), 22.7 (P_X) ($J_{AB} = 44.9$, $J_{AX} = 8.8$, $J_{BX} = 35.3$ Hz)]. Mit der Öffnung des Phosphethfragments in **8** verbunden ist eine signifikante Abschirmung des P_X -Kerns sowie eine dramatische Reduktion der J_{AX} -Kopplungskonstanten. Die Konstitution von **8** wird darüber hinaus im ¹H-NMR-Spektrum durch die Dublettstruktur eines Aminprotons ($\delta_{NH} = 4.38$, $J_{HP} = 8.0$ Hz) sowie ein Doppeldoublett im olefinischen Bereich ($\delta = 8.87$, $J_{HP} = 34.2$ und 23.0 Hz) bestätigt.

Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **7** (Abb. 1) fielen aus einem *n*-Hexan/Benzol-Lösungsmittelgemisch an. In der asymmetrischen Einheit eingeschlossen ist ein *n*-Hexan-Molekül. Das zentrale P_3C_4 -Ringgerüst ist annähernd planar (Abwinkelung der Fünfring- von der Vierringebene 9°). Zu dieser Ebene coplanar orientiert sind die beiden Phenylgruppen. Sämtliche Methylgruppen sind axial positioniert, wobei an der PP-Bindung eine antiperiplanare Einstellung vorliegt. Die Kohlenstoffatome des Phosphethfragments, C(4), C(5) und C(13), zeigen eine stark verzerrte trigonal planare Koordination, mit innercyclischen Winkeln wie sie auch in vergleichbarer Größenordnung in λ^3 -Phosphacyclobutenen beobachtet werden^[3b,4]. Die beiden endocyclischen PC-Abstände sind innerhalb der experimentellen Genauigkeit vergleichbar [$P(3)-C(5) = 185.0(5)$, $P(3)-C(13) = 184.0(7)$ pm] und entsprechen typischen Werten von PC-Einfachbindungen in dieser Elementkombination. Dies gilt auch für den P(2)-C(6)-Abstand [183.1(6) pm] im annelierten Fünfring, während die P(1)-C(4)-Bindungslänge [180.0(6) pm] signifikant kürzer ist. Die beobachtete Alternanz und Größe der CC-Abstände ([C(5)-C(6): 134.8(8); C(4)-C(5): 147.7(10); C(4)-C(13): 138.7(7) pm]) erklärt sich aus der Butadienstruktur dieses Atome. Überraschend hingegen ist der lange PP-Abstand von 232.7(3) pm, der auf eine abstoßende Wechselwirkung der beiden sterisch überladenen Iminsubstituenten zurückgeführt werden kann. Die formal Doppelbindungen entsprechenden P-N-Abstände [P(1)-N(1): 152.9(7); P(2)-N(2): 152.8(5) pm] sowie die Valenzwinkel am Iminstickstoff [N(1): 144.2(5)°; N(2): 145.0(5)°] liegen innerhalb des Erwartungsbereichs für Iminophosphorane. Im Vergleich dazu ist der Winkel am N(3)-Atom signifikant aufgeweitet [171.2(5)°].

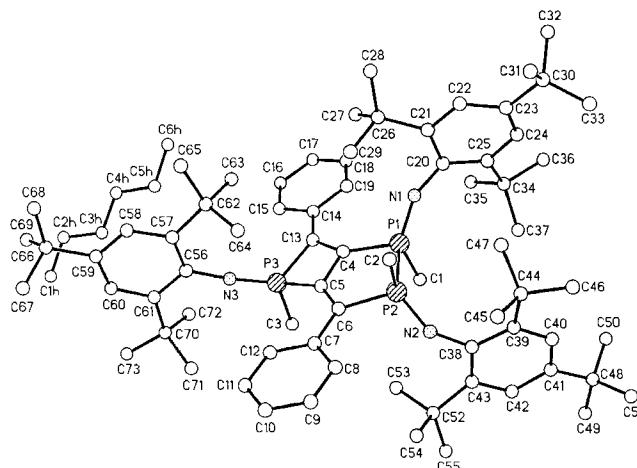
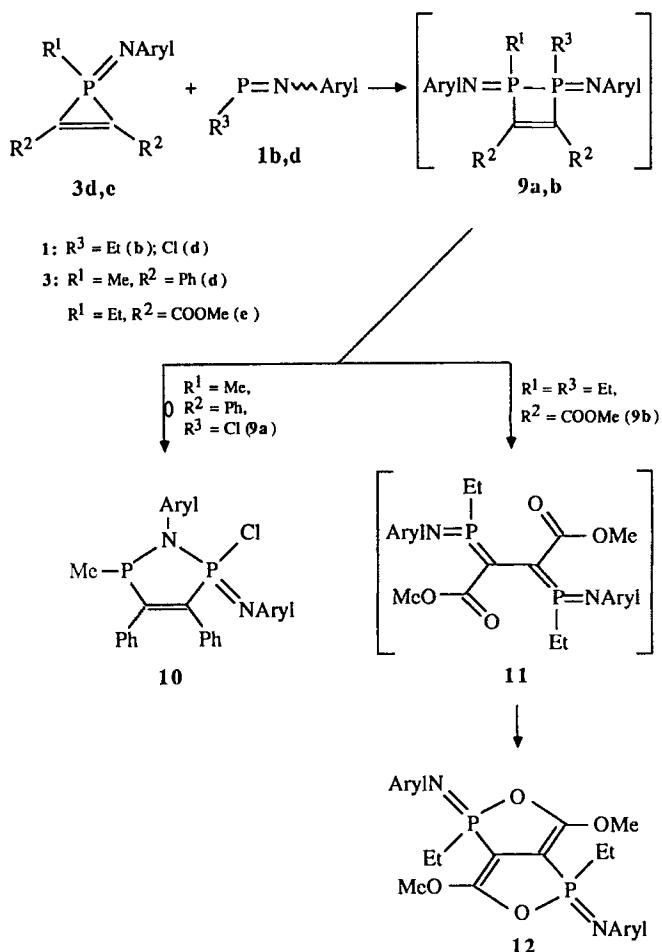


Abb. 1. Kristallstruktur von 7; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 232.7(3), P(1)–N(1) 152.9(7), P(2)–N(2) 152.8(5), P(3)–N(3) 150.6(5), P(1)–C(4) 180.0(6), P(2)–C(6) 183.1(6), P(3)–C(5) 185.0(5), P(3)–C(13) 184.0(7), C(4)–C(5) 147.7(10), C(4)–C(13) 138.7(7), C(5)–C(6) 134.8(8); P(2)–P(1)–C(1) 99.4(3), P(1)–P(2)–C(6) 94.4(2), C(5)–(3)–C(13) 75.1(3), P(1)–N(1)–C(20) 144.2(5), P(2)–N(2)–(38) 145.0(5), P(3)–N(3)–C(56) 171.2(5), P(1)–C(4)–C(5) 115.0(4), C(5)–C(4)–C(13) 103.4(5), P(3)–C(5)–C(4) 88.9(3), C(4)–C(5)–C(6) 125.2(5), P(2)–C(6)–C(5) 113.6(5), P(3)–C(13)–C(4) 92.1(5)

und demzufolge der P(3)–N(3)-Abstand verkürzt [150.6(5) pm].

Unter Ringerweiterung zum 2,5-Dihydro-1*H*-1,2λ³,5λ⁵-azadiphosphol **10** verläuft hingegen die Umsetzung zwischen dem Phosphiren **3d** und Chlor(imino)phosphan **1d**. Eine plausible Zwischenstufe der Reaktion ist ein 1,2-Dihydro-1,2-diphosphethiimin **9b**, das unter Insertion eines Iminstickstoffs in die PP-Bindung den Fünfringheterocyclus bildet. Im Gegensatz zu **1d** reagiert das Ethyl(arylimino)phosphan **1b** nicht mit **3b**. Eine Reaktion von **1b** wird jedoch mit dem 2,3-Bis(methoxycarbonyl)-substituierten Phosphiren **3e** beobachtet, das seinerseits durch äquimolare Umsetzung von **1b** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester entsteht. Zugabe eines weiteren Äquivalents **1b** führt unter Farbwechsel der Reaktionslösung nach tiefblau zu einem Produktgemisch (³¹P-NMR), aus dem durch Kristallisation das 3,7-Dioxa-2λ⁵,6λ⁵-diphosphabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dien **12** isoliert werden kann. Die Isolierung oder spektroskopische Identifizierung weiterer Reaktionsprodukte blieb hingegen ohne Erfolg. Für die Bildung von **12** ist ebenfalls ein Dihydrodiphosphet-Intermediat **9b** im Primärzschritt der Reaktion in Betracht zu ziehen. Aus diesem entsteht dann durch Valenzisomerisierung möglicherweise über ein 1,4-Diphosphabutadien-Intermediat **11** dann das Dioxadiphosphabicyclooctadien **12**. Zumindest erscheint eine derartige Reaktionssequenz aufgrund der bekannten Umlagerung von 1,2-Dihydro-1λ³,2λ³-diphospheten sehr plausibel^[5].

Die Verbindungen **10** und **12** wurden auf der Basis ihrer spektroskopischen Daten (³¹P-, ¹³C-, ¹H-NMR; MS) sowie durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Im ³¹P-NMR-Spektrum gibt sich **10** durch ein AX-Spinsystem



($\delta = 2.8, 50.2$; $^2J_{PP} = 62.8$ Hz) zu erkennen. Die P-C-Kopp lungskonstanten der beiden Ringkohlenstoff-Atome belegen im ¹³C-NMR-Spektrum die Existenz von zwei unterschiedlich koordinierten P-Atomen [$\delta = 136.2$ ($J_{CP} = 23.4$ und 19.5 Hz) und 140.3 ($J_{CP} = 150.1$ und 4.1 Hz)]. Die Größe der Aufspaltung des Signals der exocyclischen Alkylgruppe [$\delta = 18.7$ ($J_{CP} = 36.3$ und 3.7 Hz)] dokumentiert die direkte Verknüpfung dieses C-Atoms mit einem λ³-Phosphor sowie mit einem λ⁵-Phosphor über drei Bindungen. Die Dublierung der entsprechenden Signale für die *ortho*- und *meta*-ständigen Atome des Imin- und Amin-Aryl-Liganden (Aryl = 2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl) im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum lässt auf eine gehinderte Rotation des Arylsubstituenten um die N–C-Bindung schließen. Die Molekülstruktur von **10** (Abb. 2) zeigt den Fünfring P(1)–N(1)–P(2)–C(1)–C(2) in einer Envelope-Konformation mit dem verzerrt tetraedrisch koordiniertem λ⁵P-Atom P(1) in der Spitzensposition. Die beiden voluminösen Aryl-Liganden sowie die Phenylreste sind äquatorial angeordnet und zum Fünfring-System orthogonal orientiert. Das C(1)-Atom und die Methyl-Gruppe am pyramidalen λ³P-Atom P(2)($\Sigma 298.0^\circ$) stehen axial und sind zueinander *cis*-positioniert. Das Amin-Stickstoffatom N(1) ist nahezu trigonal planar ($\Sigma 358.1^\circ$); die Verknüpfung mit einem λ³P- und λ⁵P-Atom äußert sich in signifikant unterschiedlichen PN-Ab-

ständen im Ring [$P(1)-N(1)$ 167.9(3), $P(2)-N(1)$ 174.5(3) pm]. Leicht aufgeweitet gegenüber einer normalen $P-Cl$ -Einfachbindung ist der $P-Cl$ -Abstand [$P(1)-Cl(1)$ 211.1(1) pm]. Die exocyclische PN-Bindungslänge [152.7(3) pm] sowie der Valenzwinkel am Imin-Stickstoff $N(2)$ [132.6(2)°], liegen im Erwartungsbereich für Verbindungen mit diesem Strukturelement. Der $C(1)-C(2)$ -Abstand [134.3(4) pm] entspricht dem einer C–C-Doppelbindung.

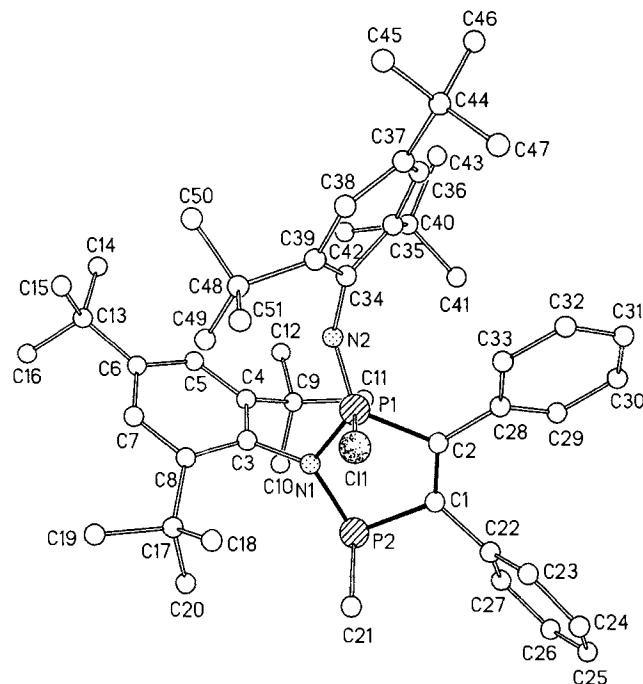


Abb. 2. Kristallstruktur von **10**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: $P(1)-Cl(1)$ 211.1(1), $P(1)-N(1)$ 167.9(3), $P(1)-N(2)$ 152.7(3), $P(1)-C(2)$ 181.5(3), $P(2)-N(1)$ 174.5(3), $P(2)-C(1)$ 183.2(3), $C(1)-C(2)$ 134.3(4); $N(1)-P(1)-C(2)$ 98.9(1), $N(1)-P(2)-C(1)$ 94.6(1), $P(1)-N(1)-P(2)$ 114.9(1), $P(1)-N(1)-C(3)$ 118.5(2), $P(2)-N(1)-C(3)$ 124.7(2), $P(1)-N(2)-C(34)$ 132.6(2), $P(2)-C(1)-C(2)$ 117.8(2), $P(1)-C(2)-C(1)$ 111.9(2)

Die chemische Äquivalenz der beiden Phosphorkerne in **12** zeigt sich im ^{31}P -NMR-Spektrum in einer Resonanzabsorption ($\delta = -8$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet man für die Kohlenstoffatome im Ring als Folge der magnetischen Inäquivalenz der beiden Phosphorkerne Pseudotriplets bzw. Doppeldoublets, wobei die Signallagen [$\delta = 85.1$ (dd, $J_{CP} = 148.9$ und 2.9 Hz); 154.7 (t, $J_{CP} = 7.6$ Hz)] in Übereinstimmung mit einem Vinylether-Inkrement stehen.

Die Struktur von **12** im Kristall ist in Abb. 3 dargestellt. Die Atome des bicyclischen Ringsystems liegen im Rahmen der experimentellen Meßgenauigkeit in einer Ebene, zu der die Substituenten spiegelbildlich angeordnet sind. Die Methoxygruppen stehen coplanar zu dieser Ebene; die P -ständigen Ethylgruppen sind axial angeordnet. Gleiches gilt für die Arylsubstituenten, die bezüglich des zentralen bicyclischen Skeletts in der sterisch begünstigten (*Z*)-Form vorliegen. Damit verbunden ist eine signifikante Aufweitung des Valenzwinkels am Iminstickstoff [$P-C-N$ 159.5(2)°], die

ebenfalls den kurzen PN-Abstand [150.5(2) pm] erklärt. Die CC-Abstände im Ring [$C(1)-C(2a)$, $C(1a)-C(2)$ 133.5(4), $C(1)-C(1a)$ 148.3(5) pm] sind in Übereinstimmung mit den Werten für Butadiene. Die Abstände $P(1)-C(1)$ [178.8(3) pm], $P(1)-O(1)$ [168.9(2) pm] und $O(1)-C(2)$ [137.1(3) pm] entsprechen Einfachbindungsabständen für diese Elementkombination.

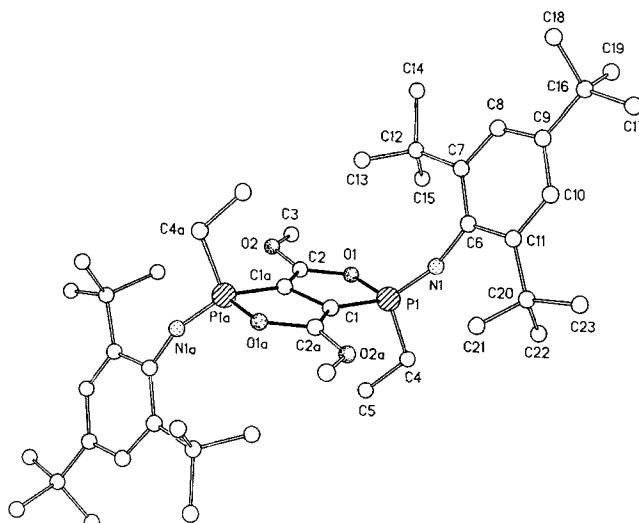
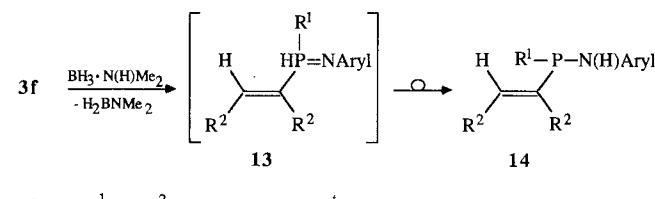


Abb. 3. Kristallstruktur von **12**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: $P(1)-N(1)$ 150.5(2), $P(1)-O(1)$ 168.9(2), $P(1)-C(1)$ 178.8(3), $O(1)-C(2)$ 137.1(3), $C(1)-C(1a)$ 148.3(5), $C(1)-C(2a)$ 133.5(4); $O(1)-P(1)-C(1)$ 90.6(1), $C(1a)-C(1)-C(2a)$ 111.2(3), $P(1)-C(1)-C(1a)$ 108.4(2), $P(1)-O(1)-C(2)$ 113.9(2), $O(1)-C(2)-C(1a)$ 115.8(2), $P(1)-N(1)-C(6)$ 159.5(2)

Der Versuch, das Phosphireimin **3f** mittels Dimethylamin–Boran unter Protonen- und Hydridtransfer in das entsprechende σ^5 -Diphosphiren zu überführen^[6], liefert unter Ringöffnung und 1,2-H-Verschiebung einer Hydrido-phosphoran-Zwischenstufe **13** das Vinylaminophosphan **14**.

Die Konstitution von **14** folgt aus den NMR-Spektren: Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint das Phosphorsignal ($\delta = 61$) gegenüber dem Edukt **3f**^[3] stark tieffeldverschoben ($\Delta\delta = 144$). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß zwei Resonanzen im olefinischen Bereich, von denen der stärker abgeschirmte Kohlenstoffkern die direkte Verknüpfung mit einem Wasserstoffatom anzeigt ($\delta = 128.7$, $^2J_{CP} = 53.9$; 143.2, $^1J_{CP} = 16.5$ Hz). Die H(N)- und die CH-Gruppierung können im 1H -NMR-Spektrum anhand ihrer charakteristischen Signallage und Aufspaltung identifiziert werden ($\delta = 3.96$, $^2J_{HP} = 8.5$; 7.44, $^3J_{HP} = 16.6$ Hz).



3f,13,14: $R^1 = Et$, $R^2 = Ph$ **Aryl** = $2,4,6-4Bu_3C_6H_2$

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 334) und dem *Fonds der chemischen Industrie* gefördert. M. L. dankt dem *Land Nordrhein-Westfalen* für einen Graduiertenstipendium.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgas (Argon) durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösemittel waren entsprechend vorbereitet. – ^{31}P -NMR: Varian FT 80 A (32.2 MHz) und Bruker AMX 300 (121.5 MHz), externer Standard 85proz. H_3PO_4 . – ^{13}C -NMR: Varian FT 80 A (20 MHz) und Bruker AMX 300 (75.5 MHz); externer Standard Tetramethylsilan. – ^1H -NMR: Varian EM 390 (90 MHz) und Bruker AMX 300 (300 MHz); externer Standard Tetramethylsilan. ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Ein positives Vorzeichen bedeutet eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. – MS: Kratos MS 50 oder VG Instruments VG 12–250 (EI, Direkteinlaß). Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop eines Elements. – Schmelzpunkte: Bestimmung in abgeschmolzenen Kapillaren mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz. Werte sind unkorrigiert. – Elementaranalysen: im Mikromaßstab, Heraeus CHN-O-Rapid.

Die Darstellung der Iminophosphane **1a**^[7a], **b**^[7b], **c**^[7b], **d**^[7c] und Phosphirenimine **3d**, **f**^[3b] erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

1-(tert-Butylimino)-1-(1,1-diethylpropyl)-2-phenyl-3-(phenylethynyl)- λ^5 -phosphiren (3a): Eine Lösung von 0.60 g (3 mmol) 1,4-Diphenylbutadien (**2**) in 5 ml Diethylether wird mit 0.60 g (3 mmol) **1a** versetzt. Es wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die anfangs gelbe Lösung versiebt sich dabei rot. Die Produkte **3a**, **4a** und **4'a** entstehen in einem Verhältnis von ca. 6:3:1. Bei -20°C kristallisiert aus Ether bevorzugt **3a** in orangefarbenen Kristallen aus (**4a** und **4'a** kristallisieren dagegen bevorzugt aus Pentan aus). Roh-Ausb. 0.40 g (30%), Schmp. 70 – 76°C (Zers.). – ^{31}P { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = -75.8$ (s). – ^{13}C { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 9.3$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, PCCC), 26.7 (s, PCC), 35.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, NCC), 47.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 105.2$ Hz, PC), 51.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.0$ Hz, NC), 80.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, C≡CPh'), 110.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz, C≡CPh'), 123.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C-i-Ph'), 128.9 (s, C-m-Ph'), 129.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.0$ Hz, C-o-Ph), 129.4 (s, C-p-Ph'), 129.5 (s, C-m-Ph), 130.8 (s, C-p-Ph), 131.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.4$ Hz, C-i-Ph), 132.3 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C-o-Ph'), 140.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 20.8$ Hz, C-2), 162.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 23.6$ Hz, C-1). – MS ($180^\circ\text{C}/35\text{eV}$), m/z (%): kein Molekülpeak, 202 (100) [Ph_2C_4^+], 201 (20) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{C}_4$], 102 (15) [$t\text{BuNP}^+$], 57 (60) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente.

1-Ethyl-2-phenyl-3-(phenylethynyl)-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl-imino)- λ^5 -phosphiren (3b) und 1,1'-Diethyl-3,3'-diphenyl-1,1'-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- λ^5 , λ^5 -2,2'-biphosphiren (4b und 4'b): Eine Lösung von 0.51 g (1.6 mmol) **1b** in 5 ml *n*-Hexan wird mit 0.16 g (0.8 mmol) 1,4-Diphenylbutadien (**2**) versetzt. Die Reaktionslösung wird etwa 5 min auf 60°C erhitzt, bis sich die Edukte vollständig gelöst haben. Die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wird nach 2 h spektroskopisch untersucht. Neben der Verbindung **5a** lassen sich **3b**, **4b** und **4'b** in einem von der Reaktionsdauer abhängigen Verhältnis (nach 2 h 4:5:1) ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen [$\delta = -79.5$ (**3b**), -79.1 (**4b**), -83.6 (**4'b**)].

1-Ethyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- λ^5 -phosphiren-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (3e): 192 mg (0.6 mmol) **1b** werden in einem NMR-Probenröhren in 0.5 ml [D_6]Benzol gelöst. Unter Eiskühlung gibt man 85 mg (0.6 mmol) Dimethyl-acetylenedicarbo-

xylat in 0.1 ml [D_6]Benzol zu. Die Reaktionslösung verfärbt sich spontan nach gelbbraun. Beim Entfernen des Lösemittels zerfällt sich das Produkt zum Teil und kann daher nicht isoliert werden.

– NMR-Daten der Reaktionslösung: ^{31}P { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = -77.1$ (s). – ^{13}C { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ ($d, ^2J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, PCC), 23.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 117.2$ Hz, PCC), 32.1 (d, $^5J_{\text{CP}} = 1.9$ Hz, o-CC₃), 32.2 (d, $^7J_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, p-CC₃), 34.9 (d, $^6J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, p-CC₃), 36.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, o-CC₃), 53.0 (s, OC), 122.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, C-m-Aryl), 140.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.6$ Hz, C-i-Aryl), 141.5 (d, $^5J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, C-p-Aryl), 143.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, C-o-Aryl), 161.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.9$ Hz, PC), 161.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, C=O).

– ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.94$ (dt, $^3J_{\text{HP}} = 27.9$, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3H, PCH₂CH₃), 1.43 [s, 9H, p-C(CH₃)₃], 1.72 [s, 18H, o-C(CH₃)₃], 2.25 (m, 2H, PCH₂CH₃), 3.35 (s, 6H, OCH₃), 7.52 (d, $^5J_{\text{HP}} = 2.4$ Hz, 2H, Aryl-H).

1,1'-Bis(tert-butylimino)-1,1'-bis-(1,1-diethylpropyl)-3,3'-diphenyl- λ^5 , λ^5 -2,2'-biphosphiren (4a bzw. 4'a): Eine Lösung von 0.6 g (3 mmol) 1,4-Diphenylbutadien (**2**) in 5 ml Toluol wird mit 1.3 g (6.5 mmol) **1a** versetzt und 2 h auf 100°C erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Die Produkte **3a**, **4a** und **4'a** entstehen im Molverhältnis von ca. 2:10:3. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird aus Pentan bei -20°C umkristallisiert, wobei **4a** bzw. **4'a** bevorzugt auskristallisiert. Roh-Ausb. (**4a** und **4'a**): 0.42 g (25%), Schmp. 123–126°C (Zers.).

4a: ^{31}P { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = -75.5$ (s). – ^{13}C { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 9.4$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, PCCC), 27.1 (s, PCC), 35.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz, NCC), 47.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 107.2$ Hz, PC), 51.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.7$ Hz, NC), 129.5 (s, C-m-Ph), 130.8 (t, $J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, C-o-Ph), 130.7 (s, C-p-Ph), 131.3 (s, C-i-Ph), 144.3 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 30.2$, $^3J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, C-2), 152.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 23.6$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, C-1). – MS ($180^\circ\text{C}/35\text{eV}$), m/z (%): kein Molekülpeak, 202 (100) [Ph_2C_4^+], 201 (20) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{C}_4$], 102 (15) [$t\text{BuNP}^+$], 57 (60) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente.

4'a: ^{31}P { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = -76.1$ (s). – ^{13}C { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 9.7$ (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, PCCC), 27.5 (s, PCC), 35.1 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, NCC), 47.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 106.3$ Hz, PC), 51.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 14.3$ Hz, NC), 130.1 (t, $J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, C-o-Ph), 130.4 (s, C-m-Ph), 130.7 (s, C-p-Ph), 131.3 (s, C-i-Ph) 147.5 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 28.5$, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, C-2), 155.1 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 21.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, C-1).

1,2-Diethyl-1,2-dihydro-3-phenyl-4-(phenylethynyl)-1,2-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)-1 λ^5 ,2 λ^5 -diphosphet (5a): Eine Lösung von 1.66 g (5.2 mmol) **1b** in 15 ml Diethylether wird mit 0.53 g (2.6 mmol) 1,4-Diphenylbutadien (**2**) versetzt. Nach 2stdg. Röhren hat sich die Lösung weinrot verfärbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 10 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.45 g (66%) rote Kristalle, Schmp. 124–126°C. – ^{31}P { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 14.3$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.1$ Hz), 18.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 88.1$ Hz). – ^{13}C { ^1H }-NMR (C_6D_6): $\delta = 8.5$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.7$ Hz) und 8.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz) PCC, 27.4 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 69.8$, $^2J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz) und 28.3 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 71.2$, $^2J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz) PCC, 32.1 (s) und 32.2 (s) p-CC₃, 32.2 (s) und 32.7 (s) o-CC₃, 34.8 (s, p-CC₃), 36.6 (s) und 36.8 (s) und 36.8 (s) o-CC₃, 86.8 (d, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 59.5$ Hz, C≡CPh'), 108.6 (t, $J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, C≡CPh'), 122.0 (s, C-m-Aryl), 123.2 (s, C-i-Ph'), 128.9 (s, C-m-Ph'), 129.1 (s, C-m-Ph), 129.6 (d, $J_{\text{CP}} = 3.9$ Hz, C-o-Ph), 129.9 (s, C-p-Ph'), 130.6 (s, C-p-Ph), 132.1 (d, $J_{\text{CP}} = 1.3$ Hz, C-o-Ph'), 135.0 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 37.2$ Hz, C-i-Ph), 138.9 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 145.5$ Hz, C-3), 140.9 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 4.8$ Hz) und 141.0 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 7.2$ Hz) C-p-Aryl, 141.4 (t, $J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz) und 142.3 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} = 9.0$ Hz) C-i-Aryl, 142.1 (t, $J_{\text{CP}} = 6.2$ Hz) und 142.6 (t, $J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz) C-o-Aryl, 159.1 (m, $J_{|\text{CP}+\text{CP}'|} =$

128.8 Hz, C-4). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.0 (m, 6H, PCH_2CH_3), 1.50 (s, 9H) und 1.51 (s, 9H) p -C(CH₃)₃, 1.61 (s, 18H) und 1.84 (s, 18H) o -C(CH₃)₃, 2.6 (m, 4H, PCH_2CH_3), 7.0–8.1 (m, 14H, aromat. H). – MS (180°C/70eV), m/z (%): 840 (8) [M⁺], 811 (12) [M⁺ – Et], 738 (5) [M⁺ – *t*Bu], 580 (36) [M⁺ – ArylNH], 522 (25) [M⁺ – ArylNP – C₂H₄], 319 (43) [ArylNPET⁺], 290 (66) [ArylNP⁺], 246 (72) [ArylH⁺], 202 (35) [Ph₂C₄⁺], 57 (100) [*t*Bu⁺] und weitere Fragmente. – $\text{C}_{56}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{P}_2$ (841.2): ber. C 79.96, H 9.35, N 3.33; gef. C 79.40, H 9.79, N 3.34.

2,3,6-Trimethyl-4,7-diphenyl-2,3,6-tris(2,4,6-*tri-tert*-butylphenylimino)-2 λ^5 ,3 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphabicyclo[3.2.0]hepta-4,7-dien (7)^[8]: 2.70 g (8.8 mmol) **1c** werden in 20 ml *n*-Hexan vorgelegt und mit 0.58 g (2.9 mmol) 1,4-Diphenylbutadien (**2**) versetzt. Innerhalb von 2 h färbt sich die Reaktionslösung braunrot. Bei 4°C fällt das Produkt als rotbrauner Feststoff aus, der durch Umkristallisation aus Benzol/*n*-Hexan (1:1) gereinigt wird und mit 1 mol *n*-Hexan kristallisiert. Ausb. 1.95 g (59%), Schmp. 212–215°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = –33.3 (dd, J_{PP} = 126.6 und 89.9 Hz, P_A), –33.1 (dd, J_{PP} = 98.3 und 89.9 Hz, P_B), –2.2 (m, J_{PP} = 126.6 und 98.3 Hz, P_X). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.50 (s, 9 H), 1.55 (s, 9 H) und (s, 9 H) P-C(CH₃), 1.61 (s, 18 H) und 1.67 (s, 32 H) o -C(CH₃), 1.8 (m, 3 H), 2.0 (m, 3 H) und 2.4 (m, 3 H) PCH₃, 7.00–8.05 (m, 16 H, aromat. H). – MS (180°C/70eV), m/z (%): 1118 (48) [M⁺], 1061 (10) [M⁺ – *t*Bu], 858 (100) [M⁺ – ArylNH], 813 (7) [M⁺ – ArylNPMe], 802 (35) [M⁺ – ArylNH – C₄H₈], 552 (51) [M⁺ – ArylNPMe – ArylNH₂], 507 (12) [M⁺ – 2ArylNPMe], 305 (40) [ArylNPMe⁺], 290 (33) [ArylNP⁺], 57 (19) [*t*Bu⁺] und weitere Fragmente. – $\text{C}_{78}\text{H}_{106}\text{N}_3\text{P}_3$ · *n*-Hexan (1204.8): ber. C 78.76, H 10.04, N 3.49; gef. C 79.4, H 10.45, N 3.39.

2,3-Dihydro-3-*{a*-(methyloxo(2,4,6-*tri-tert*-butylphenylamino)phosphoranyl}benzyliden}-5-phenyl-1,2-bis(2,4,6-*tri-tert*-butylphenylamino)-1*H*-1 λ^5 ,2 λ^5 -diphosphol (8)^[8]: Eine Lösung von 0.22 g (0.2 mmol) **7** in 1 ml Chloroform wird mit 3.2 mg (0.2 mmol) Wasser versetzt. Nach 1 h kristallisiert das Produkt bei 4°C in braunen Kristallen, die im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.17 g (75%), Schmp. 163–167°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = –33.5 (dd, J_{PP} = 44.9 und 8.8 Hz, P_A), –29.7 (dd, J_{PP} = 44.9 und 35.3 Hz, P_B), 22.7 (dd, J_{PP} = 35.5 und 8.8 Hz, P_X). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.15 [m, 3 H, P(O)CH₃], 1.30–1.55 [m, 18 H, p -C(CH₃) und o -C(CH₃)], 1.81–1.91 (m, 6 H, PCH₃), 4.38 (d, J_{HP} = 8.0 Hz, 1 H, NH), 7.20–7.80 (m, 16 H, aromat. H), 8.87 (dd, J_{HP} = 34.2 und 23.0 Hz, =CH). – MS (70 eV), m/z (%): 1136 (1) [M⁺], 892 (4) [M⁺ – Aryl], 835 (5) [M⁺ – Aryl – *t*Bu], 633 (15) [M⁺ – Aryl – ArylNH], 515 (8) [M⁺ – 2Aryl – Ph – C₄H₈], 305 (5) [ArylNPMe⁺], 290 (10) [ArylNP⁺], 246 (100) [ArylH⁺], 57 (76) [*t*Bu⁺] und weitere Fragmente. – $\text{C}_{73}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{OP}_3$ (1136.6): ber. C 77.14, H 9.58, N 3.70; gef. C 77.02, H 9.19, N 4.23.

2-Chlor-2,5-dihydro-5-methyl-3,4-diphenyl-1-(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)-2-(2,4,6-*tri-tert*-butylphenylimino)-1*H*-1,2 λ^5 ,5-azadiphosphol (10): Eine Lösung von 0.97 g (2.0 mmol) **3d** in 5 ml Diethylether wird mit 0.65 g (2.0 mmol) Chloriminophosphoran **1d** gelöst in 3 ml Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird etwa 3 Wochen (NMR-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt. Die gelbliche Lösung wird dann auf etwa 4 ml eingeengt; bei 4°C kristallisieren 1.22 g (75%) gelbe Kristalle. Schmp. 262–264°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 50.2 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 62.8 Hz, P^{III}), 2.8 (d, $^2J_{\text{PP}}$ = 62.8 Hz, P^V). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 18.7 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 36.3, $^3J_{\text{CP}}$ = 3.7 Hz, PC), 31.6 (s, p -CC₃-Imin), 32.1 (d, J_{CP} = 1.4 Hz) und 34.9 (d, J_{CP} = 1–6 Hz) o -CC₃-Imin, 32.3 (s, p -CC₃-Amin), 34.4 (d, J_{CP} = 11.0 Hz) und 34.8 (d, J_{CP} = 4.1 Hz) o -CC₃-Amin, 36.8 (s, p -CC₃-Amin), 36.9 (s, p -CC₃-Imin), 37.8 (s, o -CC₃-Imin), 38.6 (s) und 40.1 (s o -CC₃-Amin), 120.7 (d, J_{CP} = 2.6 Hz) und 122.7 (d, J_{CP} = 2.3 Hz)

$C\text{-}m\text{-Aryl}_{\text{Imin}}$, 124.5 (d, J_{CP} = 5.3 Hz) und 126.0 (d, J_{CP} = 2.3 Hz) $C\text{-}m\text{-Aryl}_{\text{Amin}}$, 128.0 (s) und 129.5 (s) $C\text{-}m\text{-Ph}$, 127.4 (s) und 129.1 (s) $C\text{-}p\text{-Ph}$, 129.4 (d, J_{CP} = 12.3 Hz) und 130.6 (d, J_{CP} = 7.4 Hz) $C\text{-}o\text{-Ph}$, 131.7 (d, J_{CP} = 16.7 Hz) und 134.3 (dd, J_{CP} = 21.1 und 1.2 Hz) $C\text{-}i\text{-Ph}$, 136.2 (dd, J_{CP} = 23.4 und 19.5 Hz, P^{III}C=), 140.3 (dd, J_{CP} = 150.1 und 4.1 Hz, P^VC=), 139.3 (d, J_{CP} = 5.9 Hz) und 141.5 (d, J_{CP} = 12.6 Hz) $C\text{-}o\text{-Aryl}_{\text{Imin}}$, 140.2 (d, J_{CP} = 4.9 Hz, $C\text{-}p\text{-Aryl}_{\text{Imin}}$), 142.3 (d, J_{CP} = 14.9 Hz, $C\text{-}i\text{-Aryl}_{\text{Imin}}$), 148.5 (dd, J_{CP} = 2.5 und 1.1 Hz, $C\text{-}p\text{-Aryl}_{\text{Amin}}$), 151.1 (t, J_{CP} = 2.9 Hz) und 152.1 (dd, J_{CP} = 4.4 und 2.8 Hz) $C\text{-}o\text{-Aryl}_{\text{Amin}}$, 151.8 (dd, J_{CP} = 28.2 und 5.6 Hz, $C\text{-}i\text{-Aryl}_{\text{Amin}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.06 (s, 9 H) und 1.44 (s, 9 H) p -C(CH₃)₃, 1.45 (s, 9 H), 1.57 (s, 9 H), 1.62 (s, 9 H) und 1.75 (s, 9 H) o -C(CH₃)₃, 1.88 (dd, J_{HP} = 8.6 und 2.1 Hz, 3H, PCH₃), 6.6–7.6 (m, 14 H, aromat. H). – MS (180°C/50 eV), m/z (%): 808 (38) [M⁺], 793 (10) [M⁺ – CH₃], 773 (5) [M⁺ – Cl], 751 (10) [M⁺ – *t*Bu], 548 (100) [M⁺ – ArylNH], 305 (7) [ArylNPCH₃‡], 290 (33) [ArylNP⁺], 246 (12) [ArylH⁺], 178 (7) [Ph₂C₂‡], 57 (35) [*t*Bu⁺] und weitere Fragmente. – $\text{C}_{51}\text{H}_{71}\text{ClN}_2\text{P}_2$ (809.6): ber. C 75.67, H 8.84, N 3.46; gef. C 74.82, H 8.99, N 3.26.

2,6-Diethyl-4,8-dimethoxy-2,6-bis(2,4,6-*tri-tert*-butylphenylimino)-3,7-dioxa-2 λ^5 ,6 λ^5 -diphosphabicyclo[3.3.0]octa-4,8-dien (12): Eine Lösung von 1.28 g (4.0 mmol) **1b** in 20 ml Diethylether wird bei –60°C mit 0.28 g (2 mmol) Dimethyl-acetylendicarboxylat versetzt. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und röhrt noch 1 h. Die Lösung verfärbt sich dabei tiefblau. Bei 5°C kristallisiert das Produkt in gelblichen Kristallen, die mit wenig Ether gewaschen werden. Ausb. 0.30 g (19%), Schmp. 184–186°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) δ = –8.0 (s), – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 7.1 (t, J_{CP} = 2.7 Hz, PCC), 26.7 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 135.2, $^4J_{\text{CP}}$ = 12.6 Hz, PC), 30.8 (s, o -CC₃), 31.8 (s, p -CC₃), 34.5 (s, p -CC₃), 36.0 (s, o -CC₃), 56.4 (s, OC), 85.1 (dd, $^1J_{\text{CP}}$ = 148.9, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, PC=), 121.8 (s, $C\text{-}m\text{-Aryl}$), 138.5 (t, J_{CP} = 3.1 Hz, $C\text{-}i\text{-Aryl}$), 140.1 (s, $C\text{-}i\text{-Aryl}$), 140.4 (t, J_{CP} = 3.7 Hz, $C\text{-}o\text{-Aryl}$), 154.7 (t, J_{CP} = 7.6 Hz, PC=C). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.97 (dt, $^3J_{\text{HP}}$ = 23.6, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.21 [s, 9 H, p -C(CH₃)₃], 1.35 [s, 18 H, o -C(CH₃)₃], 2.1 (m, 2H, CH₂CH₃), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 7.19 (s, 2H, Aryl-H). – MS (180°C/35 eV), m/z (%): 780 (100) [M⁺], 765 (35) [M⁺ – Me], 751 (12) [M⁺ – Et], 724 (12) [M⁺ – C₄H₈], 668 (10) [M⁺ – 2 C₄H₈], 57 (18) [*t*Bu⁺] und weitere Fragmente. – $\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (781.05): ber. 780.5123; gef. 780.5125 (MS).

Ethyl(1,2-diphenylethenyl)(2,4,6-*tri-tert*-butylphenylamino)phosphoran (14): Eine Lösung von 0.64 g (1.29 mmol) **3f** in 10 ml Diethylether wird mit 0.76 g (1.29 mmol) Dimethylamin–Boran versetzt. Es wird 4–5 d bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung entfärbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. Umkristallisation aus 2 ml Pentan bei –20°C liefert 0.51 g (80%) weißen Feststoff. Schmp. 48–50°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 60.6 (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 9.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 22.2 Hz, PCC), 28.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 23.6 Hz, PCC), 32.1 (s, p -CC₃), 33.5 (d, $^5J_{\text{CP}}$ = 5.3 Hz, o -CC₃), 34.7 (s, p -CC₃), 36.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 0.6 Hz, o -CC₃), 123.8 (s, $C\text{-}m\text{-Aryl}$), 127.4 (s) und 128.2 (s) $C\text{-}p\text{-Ph/Ph'}$, 128.6 (s, $C\text{-}m\text{-Ph}$), 129.1 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 1.3 Hz, $C\text{-}o\text{-Ph'}$), 129.4 (s, $C\text{-}m\text{-Ph'}$), 130.2 (s, $C\text{-}o\text{-Ph}$), 137.0 (s, $^2J_{\text{CP}}$ = 17.9 Hz, $C\text{-}i\text{-Ph}$), 138.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 53.9 Hz, PC=C), 138.8 (s, $C\text{-}p\text{-Aryl}$), 140.8 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 3.6 Hz, $C\text{-}o\text{-Aryl}$), 141.3 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 14.3 Hz, $C\text{-}i\text{-Aryl}$), 141.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 2.3 Hz, $C\text{-}i\text{-Ph'}$), 143.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 16.5 Hz, PC=). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.86 (dt, $^3J_{\text{HP}}$ = 17.0, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.46 [s, 9 H, p -C(CH₃)₃], 1.65 [s, 18 H, o -C(CH₃)₃], 2.0 (m, 2H, CH₂CH₃), 3.96 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 8.5 Hz, 1H, NH), 7.05–7.5 (m, 12H, aromat. H), 7.44 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 16.6 Hz, 1H, =CH). – MS (180°C/35 eV), m/z (%): 499 (12) [M⁺], 470 (22) [M⁺ – Et], 422 (100) [M⁺ – *t*Bu], 414 (23) [M⁺ – C₄H₈ – Et], 358 (14) [M⁺ – 2 C₄H₈ – Et], 261 (11) [Aryl NH₂‡], 246 (70) [Aryl H⁺], 178 (41)

[Ph_2C_2^+], 57 (34) [$t\text{Bu}^+$] und weitere Fragmente. – $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{NP}$ (499.7): ber. 499.3367; gef. 499.3367 (MS).

Kristallstrukturanalyse von 7, 10 und 12^[9]: Die Datensammlung erfolgte mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{Cu}-K_{\alpha}$ -Strahlung (λ 1.5418 Å). Alle Rechnungen wurden mit SHELXTL-Plus^[10a] durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop (Lösungsmittel He-

xan in 7 isotrop), die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert. Das Gewichtungsschema ist bei allen Rechnungen $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$. Bei Verbindung 7 wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit dem DIFABS^[10b] durchgeführt, bei 10 und 12 eine Extinktionskorrektur. Bei 7 wurde die absolute Struktur bestimmt [$\eta = 1.01(3)$]. Die hohen U_{ij} -Werte der $t\text{Bu}$ -Gruppen in Verbindung 7 deuten auf eine Tendenz zur dynamischen Fehlordnung hin. Tab. 1 gibt eine Zusammenfassung der Kristall- und Meßparameter sowie der Strukturlösung und -verfeinerung.

[1] Übersicht: F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.

[2] [2a] S. S. Al-Juaid, D. Carmichael, P. B. Hitchcock, S. Lochschmidt, A. Marinetti, F. Mathey, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1156–1158. – [2b] A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5001–5002. – [2c] L. Richard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem. 1987*, *99*, 590–591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 548–549.

[3] [3a] E. Niecke, M. Lysek, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *29*, 605–606. – [3b] D. Barion, G. David, M. Link, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 649–655.

[4] K. Doxsee, E. M. Hanawalt, G. S. Shen, T. J. R. Weakley, H. Hope, C. B. Knobler, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3381–3389, sowie dort zitierte Literatur.

[5] N. Maigrot, C. Charrier, L. Ricard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1363–1367.

[6] M. Ehle, O. Wagner, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3429–3432.

[7] [7a] D. Barion, C. Gärtner-Winkhaus, M. Link, M. Nieger, E. Niecke, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2187–2195. – [7b] E. Niecke, M. Link, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2639–2640. – [7c] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1715–1716.

[8] Aufgrund der geringen Löslichkeit von 7 und 8 konnte kein verwertbares ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

[9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57771, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] [10a] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, **1989**, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA. – [10b] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166.

[295/93]

Tab. 1. Kristall- und Meßparameter sowie Strukturlösung und -verfeinerung der Röntgenstrukturanalysen von 7, 10 und 12

	7	10	12
Empirische Formel	$\text{C}_{73}\text{H}_{106}\text{N}_3\text{P}_3\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_{51}\text{H}_{71}\text{ClN}_2\text{P}_2$	$\text{C}_{46}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$
Kristallfarbe	bräunlich	gelb	gelb-orange
Kristalldimensionen [mm]	0.10 x 0.25 x 0.30	0.20 x 0.30 x 0.35	0.20 x 0.40 x 0.45
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	$\text{P}2_1$ (Nr. 4)	$\text{P}2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	15.133(1)	10.394(1)	9.903(1)
b [Å]	16.247(1)	20.309(1)	9.714(2)
c [Å]	16.312(1)	11.363(1)	24.017(1)
α [°]	89.72(1)		
β [°]	74.60(1)	97.23(1)	94.26(1)
γ [°]	78.37(1)		
V [nm ³]	3.7822(5)	2.3796(2)	2.304(1)
Z	2	2	2
Formelgewicht [a.m.u.]	1204.7	809.5	781.0
ρ ber. [g cm ⁻³]	1.06	1.13	1.13
μ (CuK_{α}) [mm ⁻¹]	1.02	1.60	1.17
$F(000)$	1320	876	852
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4
Scan-Typ	ω	ω	$2\theta/\omega$
Meßbereich [°]	$2\Theta_{\text{max.}} = 120^\circ$ $0 \leq h \leq 16$ $-17 \leq k \leq 18$ $-17 \leq l \leq 18$	$2\Theta_{\text{max.}} = 120^\circ$ $0 \leq h \leq 11$ $-22 \leq k \leq 22$ $-12 \leq l \leq 12$	$2\Theta_{\text{max.}} = 140^\circ$ $-12 \leq h \leq 12$ $0 \leq k \leq 11$ $0 \leq l \leq 29$
Temperatur [K]	293	293	293
gemessene Reflexe	11690	7506	4903
unabhängige Reflexe	11196	7054	4345
R_{int}	0.027	0.037	0.060
beobachtete Reflexe			
mit $ F > 3\sigma(F)$	5706		3431
mit $ F > 4\sigma(F)$		6478	
Parameter	736	506	245
R	0.083	0.043	0.064
R_w	0.082	0.046	0.068
g	0.0015	0.0010	0.0008
Restelektronendichte _{max./min.} [e Å ⁻³]	0.42/0.39	0.72/-0.81	0.57/-0.56