

# 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:** Phosphirene imines / 1,2-Diphosphete diimines / Isomerization

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

Treatment of the iminophosphanes  $R^1P=NR^2$  **1** [ $R^2 = tBu$ ,  $R^1 = Et_3C$  (**a**);  $R^2 = Aryl$ ,  $R^1 = Et$  (**b**),  $Me$  (**c**)] with 1,4-diphenylbutadiyne (**2**) leads to the phosphirene imines  $R^1-(R^2N=)PC(Ph)=CC\equiv CPh$  **3a–c** and  $[R^1(R^2N=)PC(Ph)=CC]_2$  **4a–c**. Further reaction with **1a, c** gives the 1,2-diphosphetes  $R^1(R^2N=)PP(R^1)(=NR^2)C(Ph)=CC\equiv CPh$  **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 phosphirene imines  $R^1(ArylN=)PC(R^2)=C(R^2)$  **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-diazaphosphole  $Cl(Mes^*N=)PN(Mes^*)P(Me)C(Ph)=C(Ph)$  **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 phosphirene 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.

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

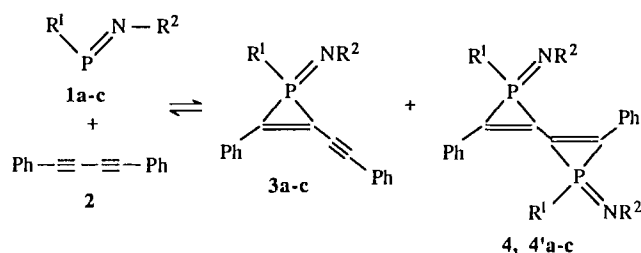
Entsprechend der Erwartung reagieren Iminophosphane **1** mit 1,4-Diphenylbutadiin (**2**) unter Dreiringbildung. Hierbei liefert das sterisch abgeschirmte,  $Et_3C$ -substituierte Iminophosphan **1a** durch [2+1]-Cycloaddition an einer oder zwei Acetylenfunktionen sowohl das 1:1-Addukt **3a** als auch die 2:1-Addukte **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 Biphosphirene **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 Phosphiraninen<sup>[3b]</sup> 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 $\lambda^5$ -disphosphet **5a** bzw. das 2 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -Triphosphabicyclo[3.2.0]hepta-4,7-dien **7** (Schema 1).

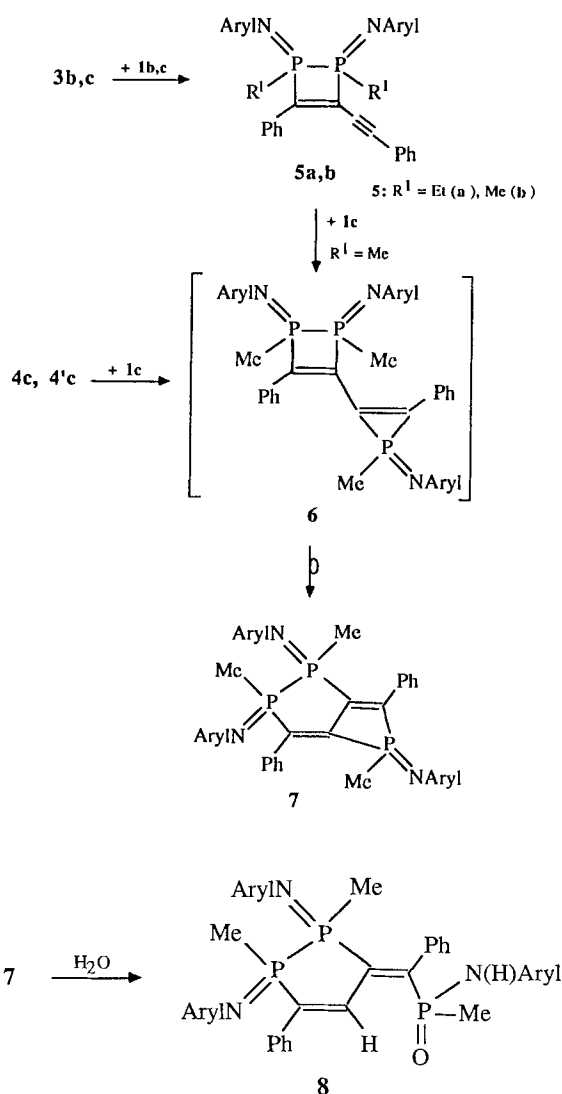
Die Phosphiren-Zwischenstufen **3b, 4b** bzw. **4'b** sind in einem apolaren Lösungsmittel (*n*-Hexan) bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil. In polaren Lösungsmitteln (z.B.  $Et_2O$ ) wird hingegen unter Insertion von **1b** in die labile endocyclische PC-Bindung von **3b** in 2 h die Bildung des 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 Biphosphirene **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 annellierter 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**



1, 3, 4, 4':  $R^2 = t\text{-Bu}$ ,  $R^1 = \text{Et}_3\text{C}$  (a);  $R^2 = \text{Aryl}$ ,  $R^1 = \text{Et}$  (b), Me (c)



und **4** liegen hierbei im Bereich von  $\delta = -75.5$  bis  $-83.6$  und weisen die für Phosphirenine charakteristische Signallage im Hochfeldbereich<sup>[3]</sup> auf. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden für die endocyclischen Kohlenstoffatome von **4a** und **4'a** aufgrund der Kopplung mit zwei P-Kernen Doppeldubletts beobachtet [ $\delta = 144.4$   $J_{\text{CP}} = 30.2$  und  $7.6$ ,  $152.6$   $J_{\text{CP}} = 23.6$  und  $8.0$  Hz (**4a**);  $147.5$   $J_{\text{CP}} = 28.5$  und  $4.8$ ,  $155.1$   $J_{\text{CP}} = 21.4$  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 Diphosphets **5a** ergibt sich ebenfalls aus den NMR-Daten. So zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein AB-Spinsystem ( $\delta = 14.3, 18.5$ ;  $^1J_{\text{PP}} = 88.1$  Hz). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die Signallage und Aufspaltung das Vorliegen einer 1,2-Diphosphet-Einheit an ( $\delta = 138.9$ ,  $|J_{\text{CP}+\text{CP}'}| = 141.5$ ;  $159.1$ ,  $|J_{\text{CP}+\text{CP}'}| = 126.8$  Hz). Untermauert wird dies durch ein entsprechendes Kopplungsmuster für die beiden exocyclischen, phosphorständigen Alkylgruppen ( $\delta = 27.4$ ,  $|J_{\text{CP}+\text{CP}'}| = 69.8$ ;  $28.3$ ,  $|J_{\text{CP}+\text{CP}'}| = 73.2$  Hz). Der Erhalt einer CC-Dreifachbindung ergibt sich schließlich aus der Anwesenheit von zwei Signalgruppen im acetylenischen Bereich ( $\delta = 86.8$ ,  $|J_{\text{CP}+\text{CP}'}| = 59.5$ ;  $108.6$ ,  $J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz).

Für die Verbindungen **7** und **8** beobachtet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren jeweils ein ABX-Spinsystem [**7**:  $\delta = -33.3$  ( $P_A$ ),  $-33.1$  ( $P_B$ ),  $-2.2$  ( $P_X$ ) ( $J_{\text{AB}} = 89.9$ ,  $J_{\text{AX}} = 126.6$ ,  $J_{\text{BX}} = 98.3$  Hz); **8**:  $\delta = -33.5$  ( $P_A$ ),  $-29.7$  ( $P_B$ ),  $22.7$  ( $P_X$ ) ( $J_{\text{AB}} = 44.9$ ,  $J_{\text{AX}} = 8.8$ ,  $J_{\text{BX}} = 35.3$  Hz)]. Mit der Öffnung des Phosphetfragments in **8** verbunden ist eine signifikante Abschirmung des  $P_X$ -Kerns sowie eine drastische Reduktion der  $J_{\text{AX}}$ -Kopplungskonstanten. Die Konstitution von **8** wird darüber hinaus im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum durch die Dublettstruktur eines Aminprotons ( $\delta_{\text{NH}} = 4.38$ ,  $J_{\text{HP}} = 8.0$  Hz) sowie ein Doppeldublett im olefinischen Bereich ( $\delta = 8.87$ ,  $J_{\text{HP}} = 34.2$  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  $\text{P}_3\text{C}_4$ -Ringgerüst ist annähernd planar (Abwinkelung der Fünfring- von der Vierringebene  $9^\circ$ ). 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 Phosphetfragments, C(4), C(5) und C(13), zeigen eine stark verzerrte trigonal planare Koordination, mit innercyclischen Winkeln wie sie auch in vergleichbarer Größenordnung in  $\lambda^3$ -Phosphacyclobutenen beobachtet werden<sup>[3b,4]</sup>. Die beiden endocyclischen PC-Abstände sind innerhalb der experimentellen Genauigkeit vergleichbar [ $\text{P}(3)-\text{C}(5)$   $185.0(5)$ ,  $\text{P}(3)-\text{C}(13)$   $184.0(7)$  pm] und entsprechen typischen Werten von PC-Einfachbindungen in dieser Elementkombination. Dies gilt auch für den  $\text{P}(2)-\text{C}(6)$ -Abstand [ $183.1(6)$  pm] im annelierten Fünfring, während die  $\text{P}(1)-\text{C}(4)$ -Bindungslänge [ $180.0(6)$  pm] signifikant kürzer ist. Die beobachtete Alternanz und Größe der CC-Abstände [ $\text{C}(5)-\text{C}(6)$ :  $134.8(8)$ ;  $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ :  $147.7(10)$ ;  $\text{C}(4)-\text{C}(13)$ :  $138.7(7)$  pm] erklärt sich aus der Butadienstruktur dieser 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 [ $\text{P}(1)-\text{N}(1)$   $152.9(7)$ ;  $\text{P}(2)-\text{N}(2)$   $152.8(5)$  pm] sowie die Valenzwinkel am Iminstickstoff [ $\text{N}(1)$   $144.2(5)^\circ$ ;  $\text{N}(2)$   $145.0(5)^\circ$ ] liegen innerhalb des Erwartungsbereichs für Iminphosphorane. Im Vergleich dazu ist der Winkel am N(3)-Atom signifikant aufgeweitet [ $171.2(5)^\circ$ ]

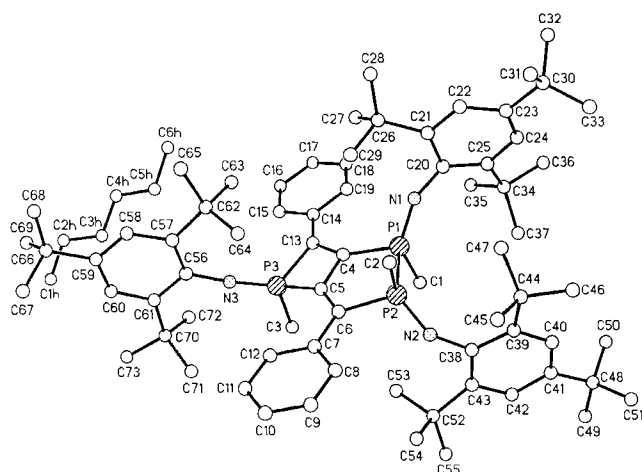
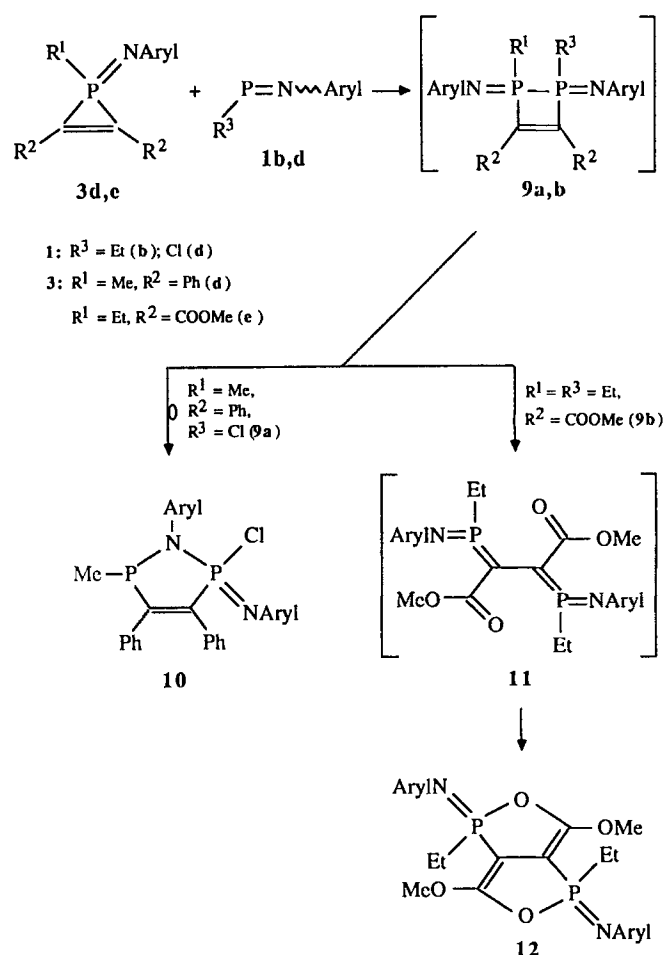


Abb. 1. Kristallstruktur von 7; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 232.7(3), P(1)–N(1) 152.9(7), P(2)–N(2) 152.8(5), P(3)–N(3) 150.6(5), P(1)–C(4) 180.0(6), P(2)–C(6) 183.1(6), P(3)–C(5) 185.0(5), P(3)–C(13) 184.0(7), C(4)–C(5) 147.7(10), C(4)–C(13) 138.7(7), C(5)–C(6) 134.8(8); 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*-1,2λ<sup>3</sup>,5λ<sup>5</sup>-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-diphosphetdiimin **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 (<sup>31</sup>P-NMR), aus dem durch Kristallisation das 3,7-Dioxa-2λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-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 Primärschritt 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-1λ<sup>3</sup>,2λ<sup>3</sup>-diphospheten sehr plausibel<sup>[5]</sup>.

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



( $\delta = 2.8, 50.2$ ;  $^2J_{PP} = 62.8$  Hz) zu erkennen. Die P-C-Kopplungskonstanten der beiden Ringkohlenstoff-Atome belegen im <sup>13</sup>C-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 λ<sup>3</sup>-Phosphor sowie mit einem λ<sup>5</sup>-Phosphor über drei Bindungen. Die Dublizierung der entsprechenden Signale für die *ortho*- und *meta*-ständigen Atome des Imin- und Amin-Aryl-Liganden (Aryl = 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl) im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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 λ<sup>5</sup>P-Atom P(1) in der Spitzenposition. 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 λ<sup>3</sup>P-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 λ<sup>3</sup>P- und λ<sup>5</sup>P-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.

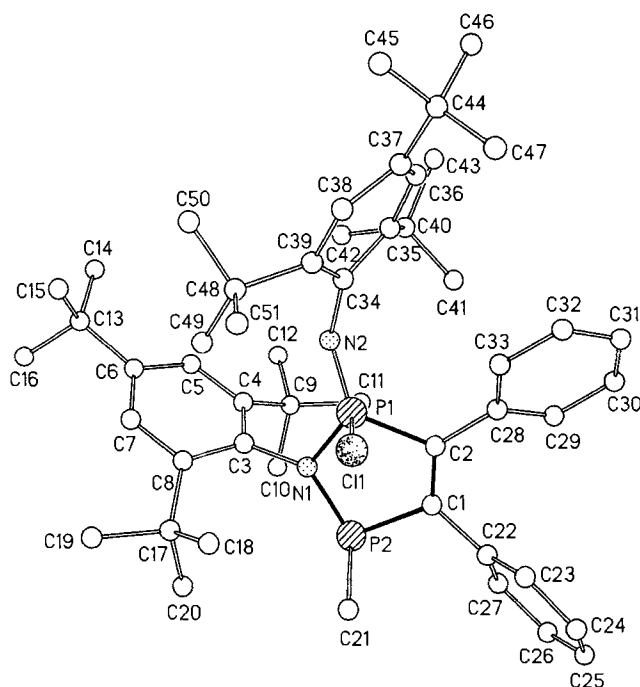


Abb. 2. Kristallstruktur von **10**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–Cl(1) 211.1(1), P(1)–N(1) 167.9(3), P(1)–N(2) 152.7(3), P(1)–C(2) 181.5(3), P(2)–N(1) 174.5(3), P(2)–C(1) 183.2(3), C(1)–C(2) 134.3(4); N(1)–P(1)–C(2) 98.9(1), N(1)–P(2)–C(1) 94.6(1), P(1)–N(1)–P(2) 114.9(1), P(1)–N(1)–C(3) 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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum in einer Resonanzabsorption ( $\delta = -8$ ). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet man für die Kohlenstoffatome im Ring als Folge der magnetischen Inäquivalenz der beiden Phosphorkerne Pseudotriplets bzw. Doppeldubletts, wobei die Signallagen [ $\delta = 85.1$  (dd,  $J_{\text{CP}} = 148.9$  und  $2.9$  Hz);  $154.7$  (t,  $J_{\text{CP}} = 7.6$  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.

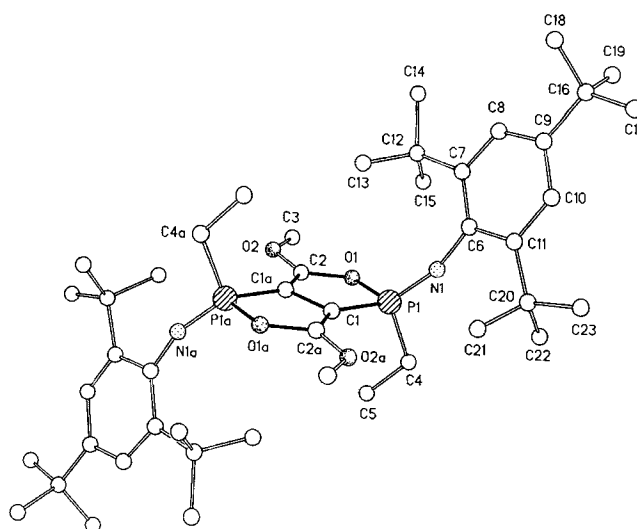
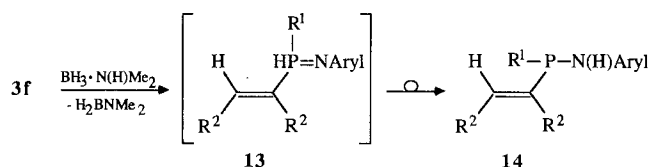


Abb. 3. Kristallstruktur von **12**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–N(1) 150.5(2), P(1)–O(1) 168.9(2), P(1)–C(1) 178.8(3), O(1)–C(2) 137.1(3), C(1)–C(1a) 148.3(5), C(1)–C(2a) 133.5(4); O(1)–P(1)–C(1) 90.6(1), C(1a)–C(1)–C(2a) 111.2(3), P(1)–C(1)–C(1a) 108.4(2), P(1)–O(1)–C(2) 113.9(2),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

Der Versuch, das Phosphirenimin **3f** mittels Dimethylamin–Boran unter Protonen- und Hydridtransfer in das entsprechende  $\sigma^5$ -Diphosphiren zu überführen<sup>[6]</sup>, liefert unter Ringöffnung und 1,2-H-Verschiebung einer Hydridodiphosphoran-Zwischenstufe **13** das Vinylaminophosphan **14**.

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



**3f**, **13**, **14**:  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$  Aryl = 2,4,6- $^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$

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. –  $^{31}\text{P}$ -NMR: Varian FT 80 A (32.2 MHz) und Bruker AMX 300 (121.5 MHz), externer Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian FT 80 A (20 MHz) und Bruker AMX 300 (75.5 MHz); externer Standard Tetramethylsilan. –  $^1\text{H}$ -NMR: Varian EM 390 (90 MHz) und Bruker AMX 300 (300 MHz); externer Standard Tetramethylsilan.  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -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**<sup>[7a]</sup>, **b**<sup>[7b]</sup>, **c**<sup>[7b]</sup>, **d**<sup>[7c]</sup> und Phosphirenimine **3d**, **f**<sup>[3b]</sup> erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

**1-(tert-Butylimino)-1-(1,1-diethylpropyl)-2-phenyl-3-(phenylethynyl)- $\lambda^5$ -phosphiren (3a):** Eine Lösung von 0.60 g (3 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin (**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 verfärbt sich dabei rot. Die Produkte **3a**, **4a** und **4'a** entstehen in einem Verhältnis von ca. 6:3:1. Bei  $-20^\circ\text{C}$  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.  $70\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -75.8$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.3$  (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,  $\text{C}\equiv\text{CPh}'$ ), 110.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.2$  Hz,  $\text{C}\equiv\text{CPh}'$ ), 123.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.3$  Hz,  $\text{C-}i\text{-Ph}'$ ), 128.9 (s,  $\text{C-}m\text{-Ph}'$ ), 129.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.0$  Hz,  $\text{C-}o\text{-Ph}$ ), 129.4 (s,  $\text{C-}p\text{-Ph}'$ ), 129.5 (s,  $\text{C-}m\text{-Ph}$ ), 130.8 (s,  $\text{C-}p\text{-Ph}$ ), 131.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 1.4$  Hz,  $\text{C-}i\text{-Ph}$ ), 132.3 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.3$  Hz,  $\text{C-}o\text{-Ph}'$ ), 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) [ $\text{Ph}_2\text{C}_4^+$ ], 201 (20) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{C}_4$ ], 102 (15) [ $\text{tBuNP}^+$ ], 57 (60) [ $\text{tBu}^+$ ] und weitere Fragmente.

**1-Ethyl-2-phenyl-3-(phenylethynyl)-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- $\lambda^5$ -phosphiren (3b) und 1,1'-Diethyl-3,3'-diphenyl-1,1'-bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- $\lambda^5$ , $\lambda^5$ -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-Diphenylbutadiin (**2**) versetzt. Die Reaktionslösung wird etwa 5 min auf  $60^\circ\text{C}$  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)  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen [ $\delta = -79.5$  (**3b**),  $-79.1$  (**4b**),  $-83.6$  (**4'b**)].

**1-Ethyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylimino)- $\lambda^5$ -phosphiren-2,3-dicarbon säure dimethylester (3e):** 192 mg (0.6 mmol) **1b** werden in einem NMR-Probenröhrchen in 0.5 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol gelöst. Unter Eiskühlung gibt man 85 mg (0.6 mmol) Dimethyl-acetylendicarbo-

xylat in 0.1 ml [ $\text{D}_6$ ]Benzol zu. Die Reaktionslösung verfärbt sich spontan nach gelbbraun. Beim Entfernen des Lösemittels zersetzt sich das Produkt zum Teil und kann daher nicht isoliert werden. – NMR-Daten der Reaktionslösung:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -77.1$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.5$  (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,  $o\text{-CC}_3$ ), 32.2 (d,  $^7J_{\text{CP}} = 1.2$  Hz,  $p\text{-CC}_3$ ), 34.9 (d,  $^6J_{\text{CP}} = 2.0$  Hz,  $p\text{-CC}_3$ ), 36.5 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz,  $o\text{-CC}_3$ ), 53.0 (s, OC), 122.0 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 5.3$  Hz,  $\text{C-}m\text{-Aryl}$ ), 140.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz,  $\text{C-}i\text{-Aryl}$ ), 141.5 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 6.5$  Hz,  $\text{C-}p\text{-Aryl}$ ), 143.8 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.1$  Hz,  $\text{C-}o\text{-Aryl}$ ), 161.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 15.9$  Hz, PC=), 161.1 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4.1$  Hz, C=O). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.94$  (dt,  $^3J_{\text{HP}} = 27.9$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 3H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.43 [s, 9H,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.72 [s, 18H,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.25 (m, 2H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.52 (d,  $^5J_{\text{HP}} = 2.4$  Hz, 2H,  $\text{Aryl-H}$ ).

**1,1'-Bis(tert-butylimino)-1,1'-bis-(1,1-diethylpropyl)-3,3'-diphenyl- $\lambda^5$ , $\lambda^5$ -2,2'-biphosphiren (4a bzw. 4'a):** Eine Lösung von 0.6 g (3 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin (**2**) in 5 ml Toluol wird mit 1.3 g (6.5 mmol) **1a** versetzt und 2 h auf  $100^\circ\text{C}$  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  $-20^\circ\text{C}$  umkristallisiert, wobei **4a** bzw. **4'a** bevorzugt auskristallisieren. Roh-Ausb. (**4a** und **4'a**): 0.42 g (25%), Schmp.  $123\text{--}126^\circ\text{C}$  (Zers.).

**4a:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -75.5$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.4$  (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,  $\text{C-}m\text{-Ph}$ ), 130.8 (t,  $J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz,  $\text{C-}o\text{-Ph}$ ), 130.7 (s,  $\text{C-}p\text{-Ph}$ ), 131.3 (s,  $\text{C-}i\text{-Ph}$ ), 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) [ $\text{Ph}_2\text{C}_4^+$ ], 201 (20) [ $\text{M}^+ - 2\text{Ph}_2\text{C}_4$ ], 102 (15) [ $\text{tBuNP}^+$ ], 57 (60) [ $\text{tBu}^+$ ] und weitere Fragmente.

**4'a:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -76.1$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 9.7$  (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,  $\text{C-}o\text{-Ph}$ ), 130.4 (s,  $\text{C-}m\text{-Ph}$ ), 130.7 (s,  $\text{C-}p\text{-Ph}$ ), 131.3 (s,  $\text{C-}i\text{-Ph}$ ), 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)-1,2,2,2-tetraphosphet (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-Diphenylbutadiin (**2**) versetzt. Nach 2stdg. Rühren 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.  $124\text{--}126^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 14.3$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 88.1$  Hz), 18.5 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 88.1$  Hz). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.5$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.7$  Hz) und 8.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 2.9$  Hz) PCC, 27.4 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 69.8$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 8.3$  Hz) und 28.3 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 71.2$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 15.7$  Hz) PCC, 32.1 (s) und 32.2 (s)  $p\text{-CC}_3$ , 32.2 (s) und 32.7 (s)  $o\text{-CC}_3$ , 34.8 (s,  $p\text{-CC}_3$ ), 36.6 (s) und 36.8 (s) und 36.8 (s)  $o\text{-CC}_3$ , 86.8 (d,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 59.5$  Hz,  $\text{C}\equiv\text{CPh}'$ ), 108.6 (t,  $J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz,  $\text{C}\equiv\text{CPh}'$ ), 122.0 (s,  $\text{C-}m\text{-Aryl}$ ), 123.2 (s,  $\text{C-}i\text{-Ph}'$ ), 128.9 (s,  $\text{C-}m\text{-Ph}'$ ), 129.1 (s,  $\text{C-}m\text{-Ph}$ ), 129.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 3.9$  Hz,  $\text{C-}o\text{-Ph}$ ), 129.9 (s,  $\text{C-}p\text{-Ph}'$ ), 130.6 (s,  $\text{C-}p\text{-Ph}$ ), 132.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 1.3$  Hz,  $\text{C-}o\text{-Ph}'$ ), 135.0 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 37.2$  Hz,  $\text{C-}i\text{-Ph}$ ), 138.9 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 145.5$  Hz, C-3), 140.9 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 4.8$  Hz) und 141.0 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 7.2$  Hz)  $\text{C-}p\text{-Aryl}$ , 141.4 (t,  $J_{\text{CP}} = 2.1$  Hz) und 142.3 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} = 9.0$  Hz)  $\text{C-}i\text{-Aryl}$ , 142.1 (t,  $J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz) und 142.6 (t,  $J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz)  $\text{C-}o\text{-Aryl}$ , 159.1 (m,  $J_{\text{ICP+CP}'} =$

128.8 Hz, C-4). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.0 (m, 6H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (s, 9H) und 1.51 (s, 9H)  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ , 1.61 (s, 18H) und 1.84 (s, 18H)  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ , 2.6 (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.0–8.1 (m, 14H, arom. H). – MS ( $180^\circ\text{C}/70\text{eV}$ ),  $m/z$  (%): 840 (8)  $[\text{M}^+]$ , 811 (12)  $[\text{M}^+ - \text{Et}]$ , 738 (5)  $[\text{M}^+ - t\text{Bu}]$ , 580 (36)  $[\text{M}^+ - \text{ArylNH}]$ , 522 (25)  $[\text{M}^+ - \text{ArylNP} - \text{C}_2\text{H}_4]$ , 319 (43)  $[\text{ArylNP}^+]$ , 290 (66)  $[\text{ArylNP}^+]$ , 246 (72)  $[\text{ArylH}^+]$ , 202 (35)  $[\text{Ph}_2\text{C}_4^+]$ , 57 (100)  $[t\text{Bu}^+]$  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 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -triphosphabicyclo[3.2.0]hepta-4,7-dien (7)**<sup>8)</sup>: 2.70 g (8.8 mmol) **1c** werden in 20 ml *n*-Hexan vorgelegt und mit 0.58 g (2.9 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin (**2**) versetzt. Innerhalb von 2 h färbt sich die Reaktionslösung braunrot. Bei  $4^\circ\text{C}$  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.  $212\text{--}215^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  =  $-33.3$  (dd,  $J_{\text{PP}}$  = 126.6 und 89.9 Hz,  $\text{P}_\text{A}$ ),  $-33.1$  (dd,  $J_{\text{PP}}$  = 98.3 und 89.9 Hz,  $\text{P}_\text{B}$ ),  $-2.2$  (m,  $J_{\text{PP}}$  = 126.6 und 98.3 Hz,  $\text{P}_\text{X}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.50 (s, 9 H), 1.55 (s, 9 H) und (s, 9 H)  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ , 1.61 (s, 18 H) und 1.67 (s, 32 H)  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ , 1.8 (m, 3 H), 2.0 (m, 3 H) und 2.4 (m, 3 H)  $\text{PCH}_3$ , 7.00–8.05 (m, 16 H, arom. H). – MS ( $180^\circ\text{C}/70\text{eV}$ ),  $m/z$  (%): 1118 (48)  $[\text{M}^+]$ , 1061 (10)  $[\text{M}^+ - t\text{Bu}]$ , 858 (100)  $[\text{M}^+ - \text{ArylNH}]$ , 813 (7)  $[\text{M}^+ - \text{ArylNPMe}]$ , 802 (35)  $[\text{M}^+ - \text{ArylNH} - \text{C}_4\text{H}_8]$ , 552 (51)  $[\text{M}^+ - \text{ArylNPMe} - \text{ArylNH}_2]$ , 507 (12)  $[\text{M}^+ - 2\text{ArylNPMe}]$ , 305 (40)  $[\text{ArylNPMe}^+]$ , 290 (33)  $[\text{ArylNP}^+]$ , 57 (19)  $[t\text{Bu}^+]$  und weitere Fragmente. –  $\text{C}_{78}\text{H}_{106}\text{N}_3\text{P}_3 \cdot n\text{-Hexan}$  (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-{ $\alpha$ -[methyloxo(2,4,6-tri-tert-butylphenylamino)phosphoranyl]benzyliden}-5-phenyl-1,2-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylamino)-1H-1 $\lambda^5$ ,2 $\lambda^5$ -diphosphol (8)**<sup>8)</sup>: 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  $4^\circ\text{C}$  in braunen Kristallen, die im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.17 g (75%), Schmp.  $163\text{--}167^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =  $-33.5$  (dd,  $J_{\text{PP}}$  = 44.9 und 8.8 Hz,  $\text{P}_\text{A}$ ),  $-29.7$  (dd,  $J_{\text{PP}}$  = 44.9 und 35.3 Hz,  $\text{P}_\text{B}$ ), 22.7 (dd,  $J_{\text{PP}}$  = 35.5 und 8.8 Hz,  $\text{P}_\text{X}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.15 [m, 3 H,  $\text{P}(\text{O})\text{CH}_3$ ], 1.30–1.55 [m, 18 H,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$  und  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.81–1.91 (m, 6 H,  $\text{PCH}_3$ ), 4.38 (d,  $J_{\text{HP}}$  = 8.0 Hz, 1 H, NH), 7.20–7.80 (m, 16 H, arom. H), 8.87 (dd,  $J_{\text{HP}}$  = 34.2 und 23.0 Hz, =CH). – MS ( $70\text{ eV}$ ),  $m/z$  (%): 1136 (1)  $[\text{M}^+]$ , 892 (4)  $[\text{M}^+ - \text{Aryl}]$ , 835 (5)  $[\text{M}^+ - \text{Aryl} - t\text{Bu}]$ , 633 (15)  $[\text{M}^+ - \text{Aryl} - \text{ArylNH}]$ , 515 (8)  $[\text{M}^+ - 2\text{Aryl} - \text{Ph} - \text{C}_4\text{H}_8]$ , 305 (5)  $[\text{ArylNPMe}^+]$ , 290 (10)  $[\text{ArylNP}^+]$ , 246 (100)  $[\text{ArylH}^+]$ , 57 (76)  $[t\text{Bu}^+]$  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)-1H-1,2 $\lambda^5$ ,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) Chloriminophosphan **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 eingeeengt; bei  $4^\circ\text{C}$  kristallisieren 1.22 g (75%) gelbe Kristalle. Schmp.  $262\text{--}264^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 50.2 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 62.8 Hz,  $\text{P}^{\text{III}}$ ), 2.8 (d,  $^2J_{\text{PP}}$  = 62.8 Hz,  $\text{P}^{\text{V}}$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 18.7 (dd,  $^1J_{\text{CP}}$  = 36.3,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz, PC), 31.6 (s,  $p\text{-CC}_{3\text{-Imin}}$ ), 32.1 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 1.4 Hz) und 34.9 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 1.6 Hz)  $o\text{-CC}_{3\text{-Imin}}$ , 32.3 (s,  $p\text{-CC}_{3\text{-Amin}}$ ), 34.4 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 11.0 Hz) und 34.8 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 4.1 Hz)  $o\text{-CC}_{3\text{-Amin}}$ , 36.8 (s,  $p\text{-CC}_{3\text{-Amin}}$ ), 36.9 (s,  $p\text{-CC}_{3\text{-Imin}}$ ), 37.8 (s,  $o\text{-CC}_{3\text{-Imin}}$ ), 38.6 (s) und 40.1 (s)  $o\text{-CC}_{3\text{-Amin}}$ , 120.7 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.6 Hz) und 122.7 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.3 Hz)

*C-m-ArylImin*, 124.5 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 5.3 Hz) und 126.0 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 2.3 Hz) *C-m-ArylAmin*, 128.0 (s) und 129.5 (s) *C-m-Ph*, 127.4 (s) und 129.1 (s) *C-p-Ph*, 129.4 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 12.3 Hz) und 130.6 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 7.4 Hz) *C-o-Ph*, 131.7 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 16.7 Hz) und 134.3 (dd,  $J_{\text{CP}}$  = 21.1 und 1.2 Hz) *C-i-Ph*, 136.2 (dd,  $J_{\text{CP}}$  = 23.4 und 19.5 Hz,  $\text{P}^{\text{III}}\text{C}=\text{C}$ ), 140.3 (dd,  $J_{\text{CP}}$  = 150.1 und 4.1 Hz,  $\text{P}^{\text{V}}\text{C}=\text{C}$ ), 139.3 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 5.9 Hz) und 141.5 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 12.6 Hz) *C-o-ArylImin*, 140.2 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 4.9 Hz, *C-p-ArylImin*), 142.3 (d,  $J_{\text{CP}}$  = 14.9 Hz, *C-i-ArylImin*), 148.5 (dd,  $J_{\text{CP}}$  = 2.5 und 1.1 Hz, *C-p-ArylAmin*), 151.1 (t,  $J_{\text{CP}}$  = 2.9 Hz) und 152.1 (dd,  $J_{\text{CP}}$  = 4.4 und 2.8 Hz) *C-o-ArylAmin*, 151.8 (dd,  $J_{\text{CP}}$  = 28.2 und 5.6 Hz, *C-i-ArylAmin*). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.06 (s, 9H) und 1.44 (s, 9H)  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ , 1.45 (s, 9H), 1.57 (s, 9H), 1.62 (s, 9H) und 1.75 (s, 9H)  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ , 1.88 (dd,  $J_{\text{HP}}$  = 8.6 und 2.1 Hz, 3H,  $\text{PCH}_3$ ), 6.6–7.6 (m, 14H, arom. H). – MS ( $180^\circ\text{C}/50\text{ eV}$ ),  $m/z$  (%): 808 (38)  $[\text{M}^+]$ , 793 (10)  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$ , 773 (5)  $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ , 751 (10)  $[\text{M}^+ - t\text{Bu}]$ , 548 (100)  $[\text{M}^+ - \text{ArylNH}]$ , 305 (7)  $[\text{ArylNPCH}_3^+]$ , 290 (33)  $[\text{ArylNP}^+]$ , 246 (12)  $[\text{ArylH}^+]$ , 178 (7)  $[\text{Ph}_2\text{C}_4^+]$ , 57 (35)  $[t\text{Bu}^+]$  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 $\lambda^5$ ,6 $\lambda^5$ -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  $-60^\circ\text{C}$  mit 0.28 g (2 mmol) Dimethyl-acetylendicarboxylat versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 1 h. Die Lösung verfärbt sich dabei tiefblau. Bei  $5^\circ\text{C}$  kristallisiert das Produkt in gelblichen Kristallen, die mit wenig Ether gewaschen werden. Ausb. 0.30 g (19%), Schmp.  $184\text{--}186^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =  $-8.0$  (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.1 (t,  $J_{\text{CP}}$  = 2.7 Hz, PCC), 26.7 (dd,  $^1J_{\text{CP}}$  = 135.2,  $^4J_{\text{CP}}$  = 12.6 Hz, PC), 30.8 (s,  $o\text{-CC}_3$ ), 31.8 (s,  $p\text{-CC}_3$ ), 34.5 (s,  $p\text{-CC}_3$ ), 36.0 (s,  $o\text{-CC}_3$ ), 56.4 (s, OC), 85.1 (dd,  $^1J_{\text{CP}}$  = 148.9,  $^2J_{\text{CP}}$  = 2.9 Hz, PC=), 121.8 (s, *C-m-Aryl*), 138.5 (t,  $J_{\text{CP}}$  = 3.1 Hz, *C-i-Aryl*), 140.1 (s, *C-i-Aryl*), 140.4 (t,  $J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz, *C-o-Aryl*), 154.7 (t,  $J_{\text{CP}}$  = 7.6 Hz, PC=C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.97 (dt,  $^3J_{\text{HP}}$  = 23.6,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.21 [s, 9H,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.35 [s, 18H,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.1 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.62 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.19 (s, 2H, Aryl-H). – MS ( $180^\circ\text{C}/35\text{ eV}$ ),  $m/z$  (%): 780 (100)  $[\text{M}^+]$ , 765 (35)  $[\text{M}^+ - \text{Me}]$ , 751 (12)  $[\text{M}^+ - \text{Et}]$ , 724 (12)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8]$ , 668 (10)  $[\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8]$ , 57 (18)  $[t\text{Bu}^+]$  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)phosphan (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  $-20^\circ\text{C}$  liefert 0.51 g (80%) weißen Feststoff. Schmp.  $48\text{--}50^\circ\text{C}$ . –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 60.6 (s). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 9.0 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 22.2 Hz, PCC), 28.0 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 23.6 Hz, PCC), 32.1 (s,  $p\text{-CC}_3$ ), 33.5 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 5.3 Hz,  $o\text{-CC}_3$ ), 34.7 (s,  $p\text{-CC}_3$ ), 36.6 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 0.6 Hz,  $o\text{-CC}_3$ ), 123.8 (s, *C-m-Aryl*), 127.4 (s) und 128.2 (s) *C-p-Ph/Ph'*, 128.6 (s, *C-m-Ph*), 129.1 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 1.3 Hz, *C-o-Ph'*), 129.4 (s, *C-m-Ph'*), 130.2 (s, *C-o-Ph*), 137.0 (s,  $^2J_{\text{CP}}$  = 17.9 Hz, *C-i-Ph*), 138.7 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 53.9 Hz, PC=C), 138.8 (s, *C-p-Aryl*), 140.8 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.6 Hz, *C-o-Aryl*), 141.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 14.3 Hz, *C-i-Aryl*), 141.9 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.3 Hz, *C-i-Ph'*), 143.2 (d,  $^1J_{\text{CP}}$  = 16.5 Hz, PC=). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 0.86 (dt,  $^3J_{\text{HP}}$  = 17.0,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.46 [s, 9H,  $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.65 [s, 18H,  $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.0 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.96 (d,  $^2J_{\text{HP}}$  = 8.5 Hz, 1H, NH), 7.05–7.5 (m, 12H, arom. H), 7.44 (d,  $^3J_{\text{HP}}$  = 16.6 Hz, 1H, =CH). – MS ( $180^\circ\text{C}/35\text{ eV}$ ),  $m/z$  (%): 499 (12)  $[\text{M}^+]$ , 470 (22)  $[\text{M}^+ - \text{Et}]$ , 422 (100)  $[\text{M}^+ - t\text{Bu}]$ , 414 (23)  $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{Et}]$ , 358 (14)  $[\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8 - \text{Et}]$ , 261 (11)  $[\text{Aryl NH}_2^+]$ , 246 (70)  $[\text{Aryl H}^+]$ , 178 (41)

[ $\text{Ph}_3\text{C}_2^+$ ], 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**<sup>[9]</sup>: Die Datensammlung erfolgte mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  1.5418 Å). Alle Rechnungen wurden mit SHELXTL-Plus<sup>[10a]</sup> 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<sup>[10b]</sup> 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.

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)	$\text{P}2_1/\text{n}$ (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)
$\alpha$ [°]	89.72(1)		
$\beta$ [°]	74.60(1)	97.23(1)	94.26(1)
$\gamma$ [°]	78.37(1)		
V [nm <sup>3</sup> ]	3.7822(5)	2.3796(2)	2.304(1)
Z	2	2	2
Formelgewicht [a.m.u.]	1204.7	809.5	781.0
$\rho$ ber. [g cm <sup>-3</sup> ]	1.06	1.13	1.13
$\mu$ ( $\text{CuK}\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.02	1.60	1.17
F (000)	1320	876	852
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4	Enraf-Nonius CAD4
Scan-Typ	$\omega$	$\omega$	$2\theta/\omega$
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
$R_{\text{int}}$	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 <sup>-3</sup> ]	0.42/0.39	0.72/-0.81	0.57/-0.56

[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 <sup>13</sup>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]