

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

AZADIPHOSPHAFULVENE, EINE NEUE VERBINDUNGSKLASSE

Ekkehard Fluck^a; Bernhard Neumüller^a; Gernot Heckmann^a; Heinz Riffel^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80 ^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt 90

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Neumüller, Bernhard , Heckmann, Gernot and Riffel, Heinz(1988)
'AZADIPHOSPHAFULVENE, EINE NEUE VERBINDUNGSKLASSE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 37: 3, 159 — 169

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808079031

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079031>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

AZADIPHOSPHAFULVENE, EINE NEUE VERBINDUNGSKLASSE

EKKEHARD FLUCK†, BERNHARD NEUMÜLLER,
GERNOT HECKMANN und HEINZ RIFFEL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80*

und

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt 90*

(Received December 22, 1987)

Synthesis, properties, NMR, IR, and mass spectra as well as the results of an X-ray structural analysis of 1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5$, $3\lambda^5$ -[1, 3] diphosphol-4-on-phenylimine, **2**, are described.

Synthese, Eigenschaften, NMR-, IR- und Massenspektren sowie die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5$, $3\lambda^5$ -[1, 3] diphosphol-4-on-phenylimin, **2**, werden beschrieben.

EINLEITUNG

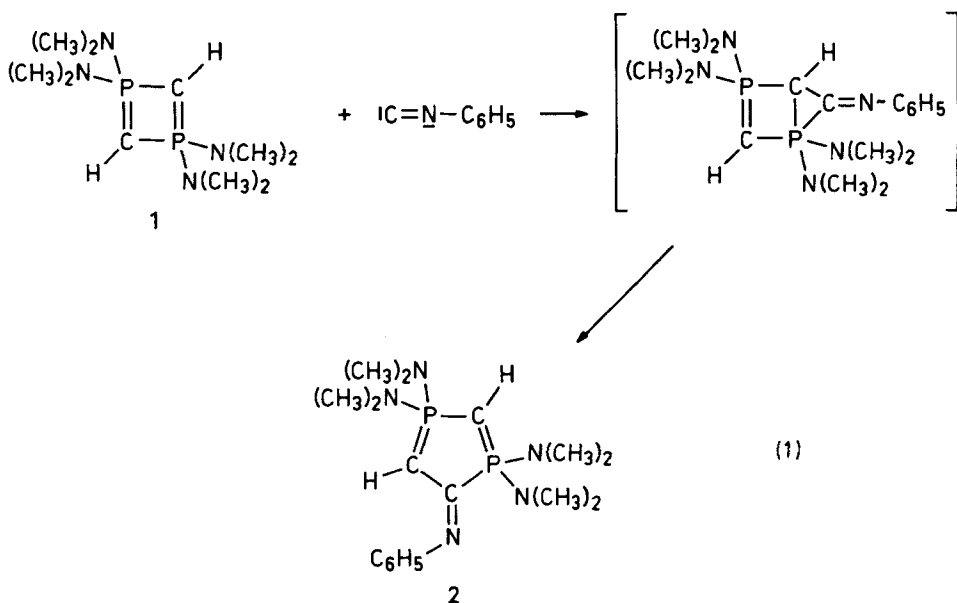
1984 war uns die Synthese des ersten, an den Kohlenstoffatomen nicht substituierten λ^5 -Diphosphets **1** gelungen. Das chemische Verhalten dieser Verbindung läßt sich am leichtesten verstehen, wenn man sie als Dicarbanion auffaßt, wie es das Photoelektronenspektrum nahelegt.^{1,2} Dementsprechend reagiert die Verbindung als starkes Nucleophil. Insbesondere konnten wir zeigen, daß mit geeigneten Reagentien Cycloadditionsreaktionen eingegangen werden. Die primär gebildeten Zwischenprodukte unterlagen dabei nachfolgenden spontanen Valenzisomerisierungen, so daß die Reaktionen formal als Ringerweiterungsreaktionen betrachtet werden können. Auf diese Weise gelang uns, ausgehend von **1**, durch Addition von 2,2'-Dimethylpropylidindiphosphan die Synthese des ersten $1\lambda^5, 3\lambda^5, 5\lambda^3$ -Triphosphabenzol-Derivats³⁻⁵ sowie durch Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester des ersten $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Diphosphabenzol-Derivats.⁶ Aprotische Nitrile lassen sich dagegen nicht an **1** zu Azadiphosphabenzolen addieren, protische führen zu acyclischen Reaktionsprodukten.⁷ Es war nun interessant, das Verhalten von **1** gegenüber Isonitrilen zu untersuchen. Cycloadditionsreaktionen zwischen Cyclobutadienen und den carbenartigen Mehrfachbindungssystemen der Isonitrile haben Fink und Regitz beschrieben.⁸ Die Autoren bezeichnen die Reaktionen aufgrund des

† Author to whom all correspondence should be addressed.

ausgeprägten 1,3-Diencharakters der eingesetzten Cyclobutadiene als [4 + 1]-Cycloadditionen, obwohl sie auch als [2 + 1]-Cycloadditionen interpretiert werden können. Gehen auch λ^5 -Diphosphete [2 + 1]-Cycloadditionen mit Isonitrilen ein?

REAKTION VON 1,1,3,3-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 λ^5 ,3 λ^5 -DIPHOSPHET MIT PHENYLISONITRIL

Wird **1** mit einer äquimolaren Menge Phenylisonitril 8 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, ist nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrums keine Reaktion erfolgt. Erst wenn die Reaktionsmischung in Toluol 12 Stunden auf 70°C erhitzt wird, setzen sich die beiden Komponenten vollständig um. Dabei entstehen verschiedene Produkte, deren Resonanzsignale im ^{31}P -NMR-Spektrum zwischen 25 und 100 ppm liegen. Nach Entfernen des Toluols läßt sich durch Vakuumdestillation des Rückstandes (200°C Ölbadtemperatur) eine geringe Menge eines Öles isolieren, das zu einem Festkörper erstarrt. Die gleiche Verbindung kann aus dem Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie in wesentlich höherer Ausbeute gewonnen werden. Sie bildet nach dem Umkristallisieren aus Ether leuchtend gelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 77–79°C. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen (s. unten) und massenspektroskopischen Daten (*siehe* Tabelle I) ließen eine zweifelsfreie Identifizierung zu: Eine [2 + 1]-Cycloaddition, der die spontane Valenzisomerisierung folgt, führte zum ersten Azadiphosphapentafulven **2** (*siehe Gleichung (1)*).



Das postulierte primäre Additionsprodukt mit einem fünffach koordinierten Phosphoratom konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

TABELLE I

Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum von **2**³⁹

m/e	I rel. (%) 20 eV	I rel. (%) 70 eV	Fragment
367	100	45.22	M ⁺
323	11.95	100	(M-NMe ₂) ⁺⁺ *
280	4.51	11.90	(M-2NMe ₂ + H) ⁺
191	—	6.38	(M-4NMe ₂) ⁺
119	—	7.39	[P(NMe ₂) ₂] ⁺
76	—	13.65	(HPNMe ₂) ⁺
44	—	5.13	(NMe ₂) ⁺

* Me-CH₃

Die Verbindung **2** fällt nur in Form eines Isomeren an; die räumliche Anordnung des Phenylsubstituenten im Festkörper ergab sich aus einer Röntgenstrukturanalyse. **2** ist thermisch sehr stabil und gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unempfindlich. Bemerkenswert ist die große Intensität des Molpeaks im Massenspektrum von **2**, das auszugsweise in *Tabelle I* wiedergegeben ist.

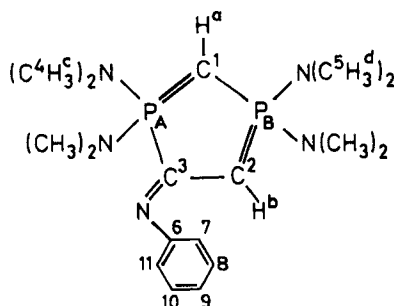
NMR-SPEKTREN VON **2**

Die NMR-Daten von Verbindung **2** sind in *Tabelle II* zusammengestellt. Das im ³¹P{¹H}-Spektrum registrierte AB-System ($J(AB)/\nu_0\delta = 0.26$) liegt im Verschiebungsbereich der Phosphor-Ylide mit paarweise P-ständigen Dimethylamino-gruppen.^{1,3-7,9,10} Der mit 134.0 Hz auffallend große Betrag von ²J(P_AP_B)—zu erwarten wären Werte zwischen 30 Hz^{3,5} und 55 Hz^{6,7}—ist vergleichbar groß wie ²J(PP) bei unsymmetrischen aminosubstituierten Carbodiphosphoranen.¹¹ Nach ¹H{³¹P}-spektroskopischer Bestimmung von ⁴J(H^aH^b) (jeweils ein Dublett für H^a und H^b) ergibt das als X-Teil des ABX-Systems P_AP_BH^b interpretierte und simulierte ¹H^b-Teilspektrum die beiden $J(\text{PH}^b)$ -Werte von 14.9 Hz und 47.7 Hz, von denen letzterer wegen seines großen Betrages als ³J(P_AH^b) anzusehen ist; ähnlich große ³J(PH)-Kopplungskonstanten (bis 50 Hz) sind von λ^5 -2- und λ^5 -3-Phosphenen bekannt.¹² Durch ¹H{³¹P}-CW-off-resonance Messungen wurde die Zuordnung von $\delta(^{31}\text{P}_A)$ und $\delta(^{31}\text{P}_B)$ bestätigt. Angemerkt sei, daß die geminale P_BH^b—und die vicinale P_AH^b—Kopplungskonstante von **2** entgegen der üblichen Erwartung bei $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphorverbindungen—²J(PH) < 0^{14,15}, ³J(PH) > 0^{12,15}—dasselbe Vorzeichen haben (siehe *Tab. II*), wobei in diesem Zusammenhang zu erwähnen ist, daß beim Trimethylmethylenphosphoran die beiden geminalen Kopplungskonstanten ²J(H₂C-P) und ²J(H₃C-P) unterschiedliche Vorzeichen besitzen.¹³

¹³C¹ sowie ¹H^a von **2** zeigen die für Phosphorylide charakteristischen Hochfeldlagen.^{1,3-7,9,10} Bei Azapentafulvenderivaten liegen die ¹³C-chemischen Verschiebungen der *t*-butylsubstituierten, zum Azomethinkohlenstoffatom α und α' -ständigen Ringkohlenstoffatome bei ca. 150 ppm.⁸ Veranschlagt man die literaturbekannte paramagnetische Verschiebung des *t*-butyl-Substituenten relativ

TABELLE II

NMR-Parameter des Phenylimino-[1, 3]diphosphols 2 bei 304 K, Lösungsmittel C₆D₆, Konzentration 20 Gew.-%. Die hier gewählte Kennzeichnung der Atome stimmt mit der Numerierung in Abb. 1 nicht überein.



	δ/ppm	J/Hz				
^{31}P:	P_A 56.7 P_B 70.9	$^1J(^{13}\text{CX})$ $\text{X} = ^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}, ^1\text{H}$	$^2J(^{31}\text{PX})$ $\text{X} = ^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}, ^1\text{H}$	$^3J(^{31}\text{P}^1\text{H}); ^3J(^{13}\text{CX})$ $\text{X} = ^1\text{H}, ^{31}\text{P}$		
^{13}C:	C^1 -2.7	$\text{C}^1\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{B}$ 124.4 $^\alpha$	$\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}$ 134.0	$\text{P}_\text{A}\text{H}^\text{b}$ +47.7 $^\eta$		
	C^2 54.9	127.4	$\text{C}^2\text{P}_\text{A}$ +41.8 $^\epsilon$	$\text{P}_\text{A}\text{H}^\text{c}$ 11.0 $^\delta$		
	C^3 159.7	$\text{C}^2\text{P}_\text{B}$ +141.4 $^\epsilon$	$\text{C}^3\text{P}_\text{B}$ +23.8 $^\zeta$	$\text{P}_\text{B}\text{H}^\text{d}$ 11.5 $^\delta$		
	$\text{C}^{4,5}$ 37.1 $^\alpha$	$\text{C}^3\text{P}_\text{A}$ +136.6 $^\zeta$	$\text{C}^4\text{P}_\text{A}, \text{C}^5\text{P}_\text{B}$ 3.3 $^\alpha$	$\text{C}^{8,10}\text{H}$ 7.0		
	37.4	$\text{C}^1\text{H}^\text{a}$ 168	3.0	$\text{C}^6\text{P}_\text{A}$ 29.7		
	C^6 156.6	$\text{C}^2\text{H}^\text{b}$ 163.8	$\text{P}_\text{A}\text{H}^\text{a}$ 0.8			
	$\text{C}^{7,11}$ 123.1 $^\beta$	$\text{C}^{8,10}\text{H}$ 155.4	$\text{P}_\text{B}\text{H}^\text{a}$ 0.8	$^4J(^{13}\text{C}^{31}\text{P}); ^4J(^1\text{H}^1\text{H})$		
	$\text{C}^{8,10}$ 128.8 $^\beta$		$\text{P}_\text{B}\text{H}^\text{b}$ +14.9 $^\eta$			
	C^9 119.8			$\text{C}^{7,11}\text{P}_\text{A}$ 1.1		
	^1H: γ, κ	H^a 0.61		$\text{C}^6\text{P}_\text{B}$ <0.3		
H^b 4.21			$\text{H}^\text{a}\text{H}^\text{b}$ 2.0 $^\kappa$			
H^c 2.67 $^\delta$						
H^d 2.40 $^\delta$						

α: kann nicht zugeordnet werden

β: Zuordnung durch $^4J(\text{CP})$ und $^3J(\text{CH})$

γ: Phenyl- $\delta(^1\text{H})$: 6.8–7.7 ppm

δ: durch $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -off-resonance CW-Experimente zugeordnet

ε, ζ, η: Die jeweils gleichen Vorzeichen von $J(\text{AX})$ und $J(\text{BX})$ der ABX-Systeme P_AP_BZ, Z = C², C³, H^b (bei homoentkoppeltem H^a) ergaben sich durch Simulation der zugehörigen X-Teile, die bei 22.633 MHz und 62.897 MHz (¹³C) bzw. bei 90 MHz und 250 MHz (¹H) gemessen wurden

κ: aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum

zur unsubstituierten Species mit ca. 30 ppm (vgl. l.c.^{3,5,8,16}), so müßten beim Azapentafulven die Verschiebungen der nicht substituierten ¹³Cⁱ-Atome, $i = 2, 5$, bei ca. 120 ppm zu erwarten sein (vgl. $\delta(^{13}\text{C}^{2,5}) = 124.9$ ppm bei Pentafulven¹⁷). Ein Vergleich dieser Verschiebungen von größenordnungsmäßig 120 ppm mit $\delta(^{13}\text{C}^2)$ von 2 zeigt, daß C² bei um ca. 60 ppm höherem Feld absorbiert und damit als ylidisches Kohlenstoffatom anzusehen ist. Deshalb kann der P_AC¹P_BC²-Atomsequenz in Lösung eine konjugierte Doppelylidstruktur zugeschrieben werden. Die Auswertung der beiden ähnlich strukturierten X-Teile der ABX-Systeme P_AP_BCⁱ, $i = 2, 3$, ergibt für $J(\text{AX})$ und $J(\text{BX})$ jeweils Wertepaare

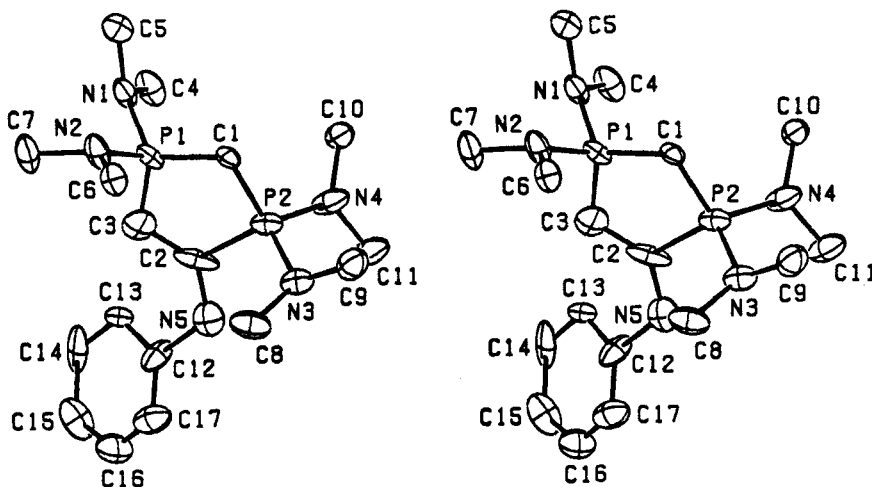


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von **2** (ORTEP²⁶-Zeichnung; Schwingungsellipsoide 30%).

gleichen Vorzeichens, denen mit 141.4 Hz bzw. 136.6 Hz PC-Kopplungen über eine Bindung zuzuordnen sind (siehe Tab. II). Dieser Befund führt zwangsläufig zu einem heterocyclischen Fünfringgerüst $\overline{P_A C^1 P_B C^2 C^3}$. Zu den $^1J(PC)$ -Werten der beiden X-Teile gehören geminale PC-Kopplungskonstanten, deren relativ große Beträge auf den zusätzlichen Kopplungswegen über drei Bindungen im Heterocyclus von **2** beruhen. Wegen der Lage des $^{13}C^3$ -Signals (siehe Tab. II) im Bereich der C=N-Doppelbindungen, ist **2** als Azadiphosphapentafulvenderivat zu interpretieren.

Da das $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$ -Spektrum von **2** aus 9 Linien und das $^1H\{^{31}P\}$ -Spektrum abgesehen von den Phenylmultipletts aus 6 Linien (wegen H^aH^b -Kopplung) besteht und da ferner $^{31}P\{^1H\}$ -spektroskopisch lediglich ein AB-System registriert wird, liegt in Lösung von dem für **2** denkbaren syn/anti-Isomerenpaar bei Zimmertemperatur nur eine Form vor. Einen Hinweis auf die Existenz der anti-Form (freies Elektronenpaar des Stickstoffatoms und P_A in cis-Stellung) in Lösung kann man aus dem vergleichsweise großen Betrag der exocyclischen vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(P_A C^6)$ von 29.7 Hz ableiten, wenn man in Analogie zu $^3J(HC-CH)$ bei cis-trans-Isomeren beachtet, daß $^3J(PC)$ im C=C—P^V-Fragment von Alkendidiphenylphosphinoxiden und -sulfiden¹⁸ sowie von Alkenphosphonaten^{19,20} generell bei trans-ständigen Kopplungspartnern erheblich größere Werte aufweist als bei cis-ständigen. Damit sollte in Lösung und im Festkörper (siehe unten, Abb. 1) das Azadiphosphapentafulvenmolekül **2** in derselben Konfiguration vorliegen.

Bei temperaturabhängigen $^{31}P\{^1H\}$ -, 1H - und $^1H\{^{31}P\}$ -Untersuchungen von **2** in Toluol- d_8 wurden zwei ungewöhnliche Effekte beobachtet:

(1) Im ^{31}P -AB-System sind bei 304 K die beiden im $\delta(P_A)$ -Bereich liegenden Linien mit 1.2 Hz 2.5mal breiter als die beiden bei tieferem Feld registrierten Resonanzen. Dieser Verbreiterungsfaktor steigt bei 385 K auf 6 und erreicht nach Abkühlen der Meßprobe auf 180 K den Wert 1; letzteres bedeutet gleiche

TABELLE III

Kristalldaten (bei ca. 140 K)

Summenformel Kristallsystem	$C_{17}H_{31}N_5P_2$ monoklin	Formelgewicht Raumgruppe	367.42 C2/c
a [pm]	1103.4(3)*	β [°]	107.78(2)
b [pm]	2517.2(8)		
c [pm]	1550.3(3)		
V [pm ³ 10 ⁶]	4100.3(20)	Z	8
$\rho_{\text{rönt.}}$ [g cm ⁻³]	1.190		
μ [cm ⁻¹] (für MoK α)	2.15		

* In dieser und den folgenden Tabellen geben die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen bezogen auf die letzten Dezimalen an.

Halbwertsbreite der beiden AB-Linienpaare, deren Integrale unabhängig von der Temperatur stets gleich groß sind. Dieses Temperaturverhalten von Linienbreiten kann bei Spin-1/2-Kernen mit benachbarten Quadrupolkernen auftreten, so daß diese reproduzierbaren Signalverbreiterungen auf Quadrupolrelaxationseffekten beruhen könnten.

(2) Im ¹H-Spektrum von **2** sind bei 304 K die jeweils symmetrischen Dublettlinien der Methylgruppen 1 Hz breit, während sich ¹H{³¹P}-spektroskopisch 0.7 Hz breite Singulets ergeben. Bei einer Meßtemperatur von 363 K ist jedoch jede der vier Dublettlinien mit einer Aufspaltung von 0.3 Hz

TABELLE IV

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm²)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
P1	3317(2)	1305(1)	5226(1)	461(7)
P2	2051(2)	845(1)	6318(1)	495(7)
N1	3754(6)	1030(2)	4389(4)	550(25)
N2	4237(7)	1850(2)	5422(4)	642(28)
N3	1726(6)	1076(3)	7218(4)	583(26)
N4	1742(6)	212(3)	6363(5)	751(32)
N5	-150(7)	1254(3)	5240(4)	715(31)
C1	3498(6)	954(3)	6184(4)	409(24)
C2	1079(6)	1211(3)	5291(5)	677(31)
C3	1705(10)	1426(3)	4749(6)	760(43)
C4	2989(9)	594(3)	3900(5)	698(37)
C5	5109(9)	953(3)	4505(6)	798(43)
C6	4547(7)	2105(3)	6281(5)	558(30)
C7	4131(10)	2209(3)	4662(5)	798(42)
C8	1606(8)	1657(3)	7280(6)	750(38)
C9	2408(9)	847(4)	8100(6)	775(42)
C10	2418(7)	-195(3)	6035(5)	598(34)
C11	537(8)	31(4)	6460(7)	815(44)
C12	-1063(6)	1549(4)	4468(5)	660(33)
C13	-935(8)	1462(3)	3625(7)	781(43)
C14	-1914(12)	1644(3)	2837(5)	899(52)
C15	-2909(9)	1927(3)	3023(6)	819(38)
C16	-2880(9)	1993(4)	3868(8)	997(49)
C17	-2039(8)	1808(4)	4545(6)	761(40)

TABELLE V

Bindungslängen (in pm) und-winkel (in °)

P1–N1	166.7(7)	P2–N3	164.9(7)	C2–C3	135.1(4)
P1–N2	167.7(6)	P2–N4	163.6(7)	C2–N5	133.9(10)
P1–C1	168.7(7)	P2–C1	169.3(7)	N5–C12	150.5(9)
P1–C3	173.2(10)	P2–C2	186.9(7)		
				C12–C13	137.5(13)
N1–C4	144.9(9)	N3–C8	147.4(11)	C13–C14	143.6(12)
N1–C5	146.3(12)	N3–C9	146.3(10)	C14–C15	140.9(15)
N2–C6	142.3(9)	N4–C10	144.8(11)	C15–C16	131.1(15)
N2–C7	146.2(10)	N4–C11	145.7(12)	C16–C17	125.9(12)
				C17–C12	129.5(12)
N1–P1–N2	100.2(3)	N3–P2–N4	101.8(4)	P1–C1–P2	109.3(3)
N1–P1–C1	118.9(3)	N3–P2–C1	120.2(3)	P2–C2–N5	113.4(6)
N1–P1–C3	104.1(4)	N3–P2–C2	109.3(3)	P2–C2–C3	117.2(5)
N2–P1–C1	111.5(3)	N4–P2–C1	112.3(4)	N5–C2–C3	129.2(7)
N2–P1–C3	114.8(4)	N4–P2–C2	116.4(3)	P1–C3–C2	108.5(6)
C1–P1–C3	107.3(4)	C1–P2–C2	97.6(3)	C2–N5–C12	120.4(7)
P1–N1–C4	117.4(6)	P2–N3–C8	116.8(6)	N5–C12–C13	116.1(7)
P1–N1–C5	118.9(3)	P2–N3–C9	118.0(6)	N5–C12–C17	123.3(8)
C4–N1–C5	112.0(6)	C8–N3–C9	111.1(6)	C13–C12–C17	119.9(7)
P1–N2–C6	119.8(6)	P2–N4–C10	122.5(6)	C12–C13–C14	119.2(9)
P1–N2–C7	117.7(5)	P2–N4–C11	121.2(6)	C13–C14–C15	114.7(8)
C6–N2–C7	114.3(6)	C10–N4–C11	113.5(6)	C14–C15–C16	119.0(8)
				C15–C16–C17	125.0(10)
				C16–C17–C12	122.0(10)

dublettiert. Diese Aufspaltungen konnten durch ein $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment auf P–H-Kopplungen zurückgeführt werden; die Linienbreite der beiden $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Singulett betrug 0.25 Hz. Damit existieren also bei Verbindung **2** zwei temperaturabhängige $^5J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten ($^5J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})$ -Werte, vgl. l.c.^{21,22}). Allerdings erlauben die bei 363 K unerwartet gefundenen vier 2.5 Hz breiten H^{b} -Signale sowie das ebenso breite Singulett für $\text{H}^{\text{a}}-^4J(\text{H}^{\text{a}}\text{H}^{\text{b}})$ - und $^2J(\text{P}_{\text{A,B}}\text{H}^{\text{a}})$ -Aufspaltungen werden nicht mehr aufgelöst—keine Zuordnung der einzelnen P–CH₃-Kopplungspartner. Weitere Untersuchungen dieser Anomalien sind im Gange.

MOLEKÜLSTRUKTUR VON **2**

Die in Abbildung 1 wiedergegebene Molekülstruktur von **2** kann durch zwei ausgezeichnete Ebenen A und B beschrieben werden, von denen A durch das Diphospholgerüst und B durch die Positionen der Kohlenstoffatome des Phenylsubstituenten definiert ist. Die Flächennormalen von A und B schneiden sich unter einem Winkel von 43.9°. Der fünfgliedrige Ring von **2** ist planar (endocyclische Winkelsumme 539.9°); das Iminostickstoffatom N5 liegt mit +15.5 pm merklich außerhalb von A (siehe Tab. VI).

Wie bei anderen Verbindungen mit $\lambda^5\text{-PC}$ -Doppelbindungen^{3–5,7,27–32} bilden auch die Phosphoratome P1 und P2 leicht verzerrte Koordinationspolyeder

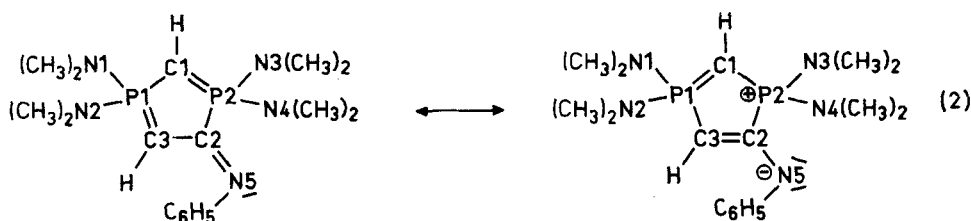
TABELLE VI

Ausgezeichnete Ebenen und Abstände von diesen Ebenen (in pm)

Ebene	Atome, welche die Ebene definieren						weitere Atome
A	P1	C1	P2	C2	C3		N5
	-0.1	+0.8	-1.2	+1.4	-1.0		+15.5
B	C12	C13	C14	C15	C16	C17	N5
	-0.5	+1.9	-1.5	-0.1	+1.7	-1.4	-25.0

(mittlere Bindungswinkel 109.5° und 109.6°). Die endocyclischen P—C—P- und P—C—C-Winkel weichen wegen der Fünfringgeometrie teilweise erheblich von dem für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zu erwartenden Wert ab; das Atom C2 (Numerierung siehe Abb. 1) besitzt jedoch bei einer Winkelsumme von 359.8° eine innerhalb der Fehlergrenzen planare Umgebung. Beim Iminostickstoffatom weist der C—N—C-Winkel von 120.4° ebenfalls auf eine sp^2 -Hybridisierung hin.

Von den vier λ^5 -PC-Atomabständen des Heterocyclus ist einer—nämlich P2—C2—mit 186.9 pm erheblich größer als die übrigen, die im Bereich von 168.7–173.2 pm liegen (siehe Tab. V); P2—C2 entspricht der Länge einer PC-Einfachbindung.³⁸ Vergleichbare Bereiche für P-C-Bindungslängen fanden wir in den mesomeriestabilisierten Verbindungen 4-tert-Butyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5$, $3\lambda^5$, $5\lambda^3$ -triphoshabenzol (168.8–175.8 pm)^{3,5} und 3,3,5,5-Tetrakis(dimethylamino)- $3\lambda^5$, $5\lambda^5$ -diphospha-hexa-2,4-diennitril (169.5–171.3 pm).⁷ Dies sowie die zwischen 171.0 pm und 175.1 pm variierenden PC-Abstände von λ^5 -Phosphininen^{27–32} deuten bei 2 auf die in Gleichung (2) beschriebene Mesomerie hin.



Die Abstände P1—N1 und P1—N2 sind zwar annähernd gleich groß wie die λ^5 -PN-Bindungslängen im $1\lambda^5$, $3\lambda^5$, $5\lambda^3$ -Triphoshabenzolderivat (167.3–169.1 pm)^{3,5} und im 1,1-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenylphosphinin (165.8; 166.0 pm),^{27,28} aber verglichen mit ihnen findet man die Abstände P2—N3 und P2—N4—auf Grund ihrer unterschiedlichen Bindungsverhältnisse (siehe Gl. (2))—um 3–4 pm deutlich verkürzt. Von den vier ψ -tetraedrisch koordinierten Stickstoffatomen ist N4 annähernd planar umgeben; derselbe Effekt wurde bei den N-Atomen des $1\lambda^5$, $3\lambda^5$, $5\lambda^3$ -Triphoshabenzolderivats beobachtet.^{3,5} Der Abstand C2—C3 kommt mit 135.1 pm innerhalb der Fehlergrenzen jenem einer C=C-Doppelbindung (134 pm) sehr nahe, während die Bindungslänge C2—N5 der Phenyliminogruppe (133.9 pm) deutlich größer als der für eine C=N-Doppelbindung erwartete Wert ist (128.4 pm in Glyoxim;³³ 125.3 pm in *p*-Methyl-*N*-(*p*-methylbenzyliden)anilin;³⁴ 128.3 pm in *E,E*-3-(*p*-tolylimino)-2-butanon-oxim und 128.1 pm in *E,Z*-4-(*p*-tolylimino)-2,3-pentandion-3-oxim³⁵).

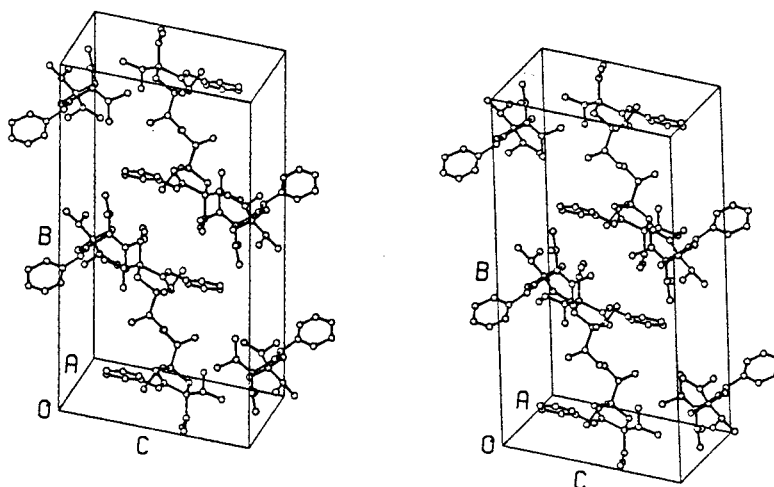


ABBILDUNG 2 Kristallstruktur von 2.

Damit kann in Analogie zum 2-Acetylcyclopentadienon-1-phenylhydrazon-Molekül³⁶ bei 2 von einer Mesomeriestabilisierung durch ein System aus 6π -Elektronen ausgegangen werden (siehe Gl. (2)), das sich ausgehend vom Stickstoffatom N5 über den Methinkohlenstoff C3 zum Phosphoratom P2 erstreckt, jedoch durch die Einfachbindung P2–C2 unterbrochen wird. Im Gegensatz hierzu ist zum einen die Bindungssituation in Azapentafulvenen ohne Berücksichtigung von Mesomerieeffekten zu beschreiben,⁸ während zum anderen bei 6-(*N,N*-Dimethylamino)pentafulven und 2-Formyl-6-(*N,N*-dimethylamino)-pentafulven mehrere mesomere Grenzstrukturen jeweils mit Cyclopentadienylanion postuliert worden sind.³⁷

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die verwendeten Geräte konnten mit einer Hochvakuumapparatur auf 10^{-3} Torr evakuiert werden; Normaldruck erzeugte man mit trockenem Reinstargon.

Die NMR-Spektren wurden mit einem HFX-90-Spektrometer (Fouriermode) der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, registriert (^1H : 90 MHz; ^{13}C : 22.635 MHz jeweils mit Tetramethylsilan als Standard; ^{31}P : 36.435 MHz mit 85-proz. wäßriger Orthophosphorsäure als Referenz; positives Vorzeichen von δ bedeutet relativ zum Standard eine Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken). Für die heteronuklearen Mehrfachresonanzexperimente standen zwei selektive Leistungsverstärker (40 W) sowie eine synchronisierte 100 MHz-Frequenzdekade zur Verfügung. Für Simulationszwecke verwendeten wir die Programme NMRCAL und ITRCAL. Das Massenspektrum von 2³⁹ wurde mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711, aufgenommen.

Der für die kristallographischen Messungen ausgewählte Kristall wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und mit einem Vierkreisdiffraktometer SYNTEX P2₁ (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm) bei ca. 140 K untersucht. Gitterkonstanten bzw. Orientierungsmatrix ermittelten wir aus verfeinerten Winkelwerten von 20 geeigneten Reflexen ($20^\circ < 2\theta < 34^\circ$). Von 3587 unabhängigen Reflexen wurden bis zu $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ die Intensitäten gemessen; davon waren 1320 mit $F_0 < 6\sigma(F_0)$ als unbeobachtet zu bewerten. Die Kristallstruktur wurde mit Hilfe statistischer Methoden bestimmt.²³ Absorptions- und Extinktionseffekte blieben generell unberücksichtigt. Die Ortskoor-

dinaten aller Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und mit einer Differenz-Fourier-Synthese verglichen. Bei der abschließenden Verfeinerungsrechnung hielten wir die Ortsparameter und die isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome konstant, wobei wir für die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome die 1.5-fachen Werte der zugehörigen Kohlenstoffatome verwendeten. Dabei konvergierte der R -Wert mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome bei $R = 0.105$ ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) und $R_w = 0.092$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w |F_o|^2]^{1/2}$, wobei $w = 1/[\sigma(F_o)]^2$). Diese vergleichsweise hohen R -Werte spiegeln die Schwierigkeiten bei der Herstellung geeigneter Kristalle wieder.

Alle Rechnungen zur Strukturbestimmung erfolgten mit dem Programm system SHELXTL²³ und den darin enthaltenen Atomformfaktoren^{24,25} auf der Rechenanlage ECLIPSE S/250 des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung Stuttgart.

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -[1,3]diphosphol-4-on-phenylimin, **2**: 5.29 g (0.02 mol) [HCP N(CH₃)₂]₂ werden in 30 ml Toluol bei Zimmertemperatur vorgelegt und aus einer Pipette unter Rühren rasch mit 2.06 g (0.02 mol) frisch destilliertem Phenylisocyanid versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich braun. Nach 12stündigem Rühren bei 70°C wird Toluol im Vakuum abgezogen. Der dunkelbraune, viskose Rückstand wird in wenig Ether aufgenommen, auf eine 20 cm hohe Kieselgelsäule (3 cm ϕ ; 70–230 mesh, Merck; mehrere Tage bei 10⁻⁵ Torr und 80°C getrocknet und mit Reinstargon geflutet) aufgebracht und mit 120 ml Ether unter Argonüberdruck eluiert. Dem Eluat wird i. Vak. das Lösungsmittel entzogen. Das zurückbleibende gelbgrüne Öl kristallisiert bei -20°C. Dreimal aus Ether umkristallisiert, fällt **2** in Form leuchtend gelber Kristalle an, die gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unempfindlich sind. Schmp. 77–79°C (geschl. Rohr). Ausbeute: 1.5 g, d.s. 20.4% d.Th. C₁₇H₃₁N₅P₂ (367.42). Ber.: C 55.57; H 8.50; N 19.06; P 16.86; Gef.: C 55.70; H 8.59; N 19.22; IR-Spektrum (in Nujol) in cm⁻¹: 1594 m; 1571 w; 1523 vs ($\nu_{C=N}$); 1293 m; 1276 m; 1177 s; 1162 s; 1113 m; 1064 m; 1025 vw; 971 vs; 935 s; 911 m; 883 m; 833 vw; 812 m; 791 m; 753 m; 730 m; 719 m; 702 m; 676 m; 666 m; 572 m; 489 m; 471 m; 451 w; 426 w; 381 vw; 320 vw (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach).

LITERATUR

1. J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1258 (1985).
2. E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur* **28**, 21 (1986).
3. E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann und H. Riffel, *Angew. Chem.* **98**, 1018 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 1002 (1986).
4. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, R. Braun, G. Becker, R. Knebl und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur* **30**, 381 (1987).
5. E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann und H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1213 (1987).
6. E. Fluck, B. Neumüller und G. Heckmann, *Chem.-Zig.* **111**, 309 (1987).
7. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur* **34**, 47 (1987).
8. J. Fink und M. Regitz, *Chem. Ber.* **119**, 2159 (1986).
9. G. Heckmann, B. Neumüller und E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **42b**, 260 (1987).
10. H. Schmidbaur, R. Pichl und G. Müller, *Chem. Ber.* **120**, 789 (1987).
11. R. Appel, U. Baumeister und F. Knoch, *Chem. Ber.* **116**, 2275 (1983).
12. G. Mavel, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* (ed. by E. F. Mooney), Academic Press, London, 1973, Vol. VB, Seiten 53, 296; 30.
13. H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
14. Yu. Yu. Samitov, R. K. Saphyullin, R. M. Aminova, N. D. Chuvylkin und G. M. Zhidomirov, *Phosphorus* **5**, 151 (1975).
15. V. I. Zakharov, Yu. V. Belov, Yu. L. Kleiman, N. V. Morkovin und B. I. Ionin, *Zh. Obshch. Khim.* **46**, 1415 (1976).
16. W. Rösch und M. Regitz, *Z. Naturforsch.* **41b**, 931 (1986).
17. R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander und W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* **86**, 595 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 551 (1974).
18. M. Duncan und M. J. Gallagher, *Org. Magn. Res.* **15**, 37 (1981); in der C=C=C-P^{III}-Sequenz kann wegen des freien Elektronenpaares am Phosphor (vgl. A. C. Diz, C. G. Giribet, M. C. Ruiz de Azúa, R. H. Contreras und G. A. Aucar, *Magn. Reson. Chem.* **25**, 883 (1987)) ³J(PC)cis > ³J(PC)trans werden.
19. E. Öhler und E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **115**, 493 (1984).
20. S. L. Spassov, L. Markova, D. M. Mondeshka, Ch.N. Tancheva und Ch.M. Angelov, *Magn. Reson. Chem.* **23**, 578 (1985).

21. A. Schmidpeter, M. Nayibi, P. Mayer und H. Tautz, *Chem. Ber.* **116**, 1468 (1983).
22. U. Kunze und V. Kruppa, *Phosphorus and Sulfur* **31**, 33 (1987).
23. G. M. Sheldrick, SHELXTL, Program for Crystal Structure Determination, Revision 5.1, unveröffentlicht (1981).
24. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
25. D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
26. C.-K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA (1965).
27. U. Thewalt, C. E. Bugg und A. Hettche, *Angew. Chem.* **82**, 933 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 898 (1970).
28. U. Thewalt und C. E. Bugg, *Acta Crystallogr.* **B28**, 871 (1972).
29. T. Debaerdemaeker, H. H. Pohl und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **110**, 1497 (1977).
30. U. Thewalt, *Angew. Chem.* **81**, 783 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 769 (1969).
31. J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **A1970**, 1832.
32. T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Comm.* **8**, 309 (1979).
33. M. Calleri, G. Ferraris und D. Viterbo, *Acta Crystallogr.* **20**, 73 (1966).
34. I. Bar und J. Bernstein, *Acta Crystallogr.* **B38**, 121 (1982).
35. V. Bertolasi, G. Gilli und A. C. Veronese, *Acta Crystallogr.* **B38**, 502 (1982).
36. S. Husebye, K. Maartmann-Moe, R. E. Bozak und K. L. Rinehart jr., *Acta Chem. Scand.* **B39**, 55 (1985).
37. H. L. Ammon, *Acta Crystallogr.* **B30**, 1731 (1974).
38. Die Kontaktabstände N3-N5 und C8-N5 sind mit 316.3 pm bzw. 332.2 pm vergleichsweise kurz.
39. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums von **2**.