CHIMIA 40 (1986) Nr. 6 (Juni)

Synthese und Selbstadditionsverhalten von Iminophosphanen des Typs C-P=N-C(Si)**

Edgar Niecke*, Manfred Lysek und Erhard Symalla

Abstract: The synthesis and elimination reactions of aminochlorophosphanes, R-PCl-N(H, $SiMe_3$)R′ (**4a–c**, **5c–i**, **7b**), are reported. It is shown that the iminophosphanes, R-P=N-R′ (R = *t*Bu; R′ = $SiMe_3$, $SiMe_2$*t*Bu, 2,4,6-$Me_3C_6H_2$) **8a, b, e** are highly instable with respect to the formation of their [2 + 1]-cyclodimers **9a, b, e**. The same reaction path is observed for **8d** (R′ = adamantyl), but at higher temperatures. In contrast, the iminophosphane intermediate **8c** (R′ = CH_2*t*Bu) gives via 1,3-H-shift a diphosphane **12c**. No cyclodimerisation is observed for the kinetically highly stabilized iminophosphanes **8f–i** (R′ = 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$; R = *t*Bu, *i*Pr, $CH(SiMe_3)_2$, C_6H_5).

* *Korrespondenz:* Prof. Dr. E. Niecke
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, Universitätsstrasse
D–4800 Bielefeld 1
(Bundesrepublik Deutschland)

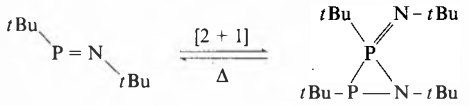
** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Phosphor(III)-p_π-Bindungssysteme sind Gegenstand eines aktuellen Forschungsgebietes in der Hauptgruppenelementchemie[1]. Von besonderem Interesse sind hierbei Verbindungen mit einem lokalisierten Doppelbindungssystem, die zutreffende Modelle für die nicht existenten oder insta-

bilen[2] Stammverbindungen sein sollten. Derartige Verbindungen sind in der Elementkombination mit Kohlenstoff, Typ **I**, in grosser Zahl bekannt geworden[1e], Repräsentanten des Stickstoff-Analogons **II** sind hingegen noch rar.

I **II**

Eine mit **II** vergleichbare Bindungssituation (HOMO = n(P), LUMO = π^*-(P=N)[3]) besitzt das kürzlich beschriebene 1,2-Di-*tert*-butyliminophosphan[4] (**1**), dessen carbenanaloge Grenzorbitalsequenz[5] nachhaltig durch die reversible Bildung des [2 + 1]-Cyclodimers (**2**) bestätigt wird[4].



1 **2**

Die Möglichkeit, diesen Befund durch weitere [2 + 1]-Selbstadditionen von Iminophosphanen zu erhärten, sowie einer kinetischen Stabilisierung der monomeren Form war der Anlass zu weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet.

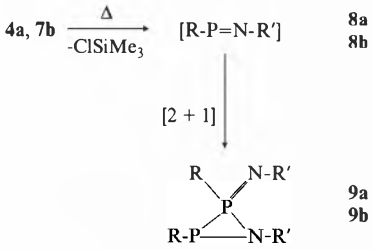
Als Vorstufen, die über eine thermische bzw. baseinduzierte β-Eliminierung zu Iminophosphanen führen sollten, wählten wir die Aminophosphane **4a, c, 7b** bzw. **5c–i**, die durch Umsetzung von **3a, 3c–i** mit Lithiumamiden bzw. Aminen in guter Ausbeute zugänglich sind. Im Falle von **7b** erweist sich der Umweg über das Aminodichlorphosphan **6b** als der geeignete Syntheseweg.

Die Aminophosphane sind destillierbare, farblose Flüssigkeiten (**4a, c, 5c, e** sowie **7b**) oder gut kristallisierende Feststoffe (**5d, f–i**). Sämtliche Verbindungen sind unter Ausschluss von Luft praktisch unbegrenzt haltbar und lösen sich ohne Zersetzung in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Methylenchlorid und Chloroform. Ihre Zusammensetzung und Konstitution ist durch Elementaranalyse, Massenspektrum und (^{31}P, ^{13}C)-NMR-Daten gesichert.

Eliminierungsreaktionen

Ein dem *N*-alkylierten Derivat **1** entsprechendes Cycloadditionsverhalten zeigen die aus den Vorstufen **4a, 7b** durch Trimethylchlorsilan-Abspaltung hervorgehenden *N*-silylierten Iminophosphane **8a, b**, die in Form ihrer [2 + 1]-Cycloadukte **9a, b** abgefangen werden können. Die geringe Stabilität von **8a, b** die selbst eine spektroskopische Identifizierung nicht mehr zulässt, ist im Vergleich zu **1** als Folge einer Destabilisierung des n(P)-Orbitals zu werten, die aus der Anwesenheit des als π-Acceptor wirkenden Silylrests resultiert[6]. Damit in Übereinstimmung ist die erst bei erhöhter Temperatur einsetzende [2 + 1]-Retro-Reaktion, über die im Falle von **9a** der Zugang zu einem Azatriphosphetidin-System gelang[7].

Schema 2

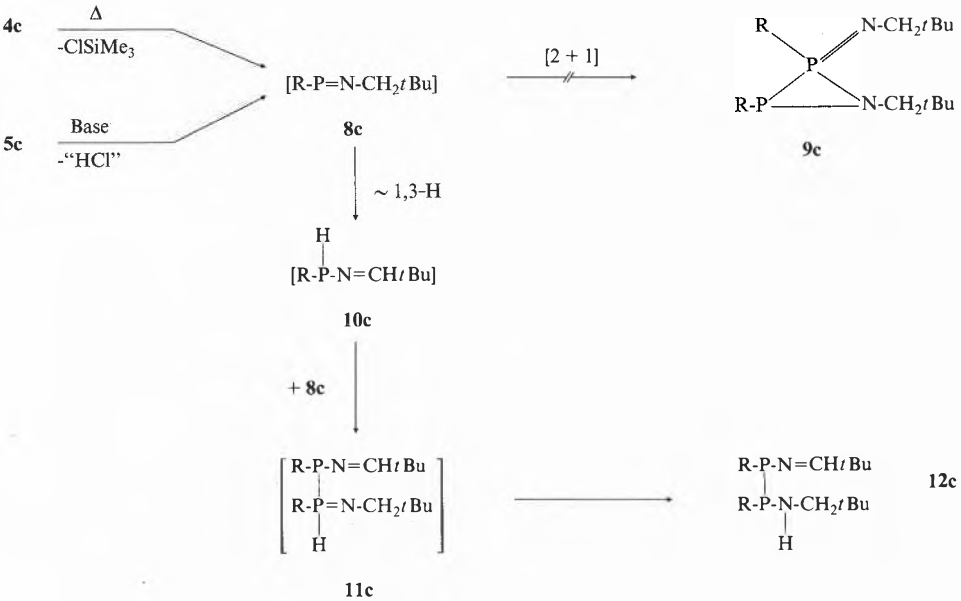


Überraschend ist hingegen das Ergebnis der thermisch bzw. baseinduzierten Eliminierungsreaktion der *N*-neopentylsubstituierten Aminochlorphosphane **4c, 5c**, bei der anstelle eines Azadiphosphiridins **9c** ein Diphosphan **12c** erhalten wird.

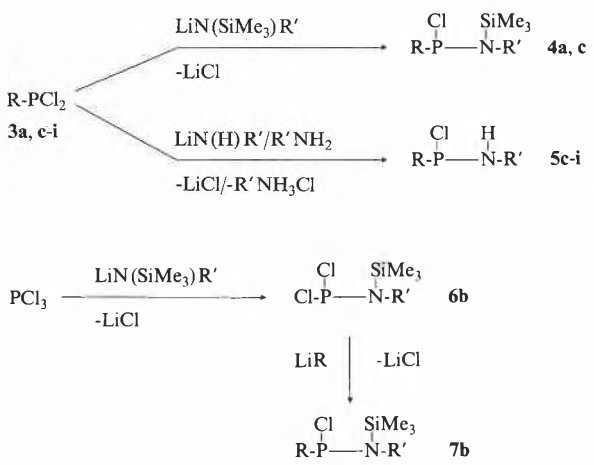
Offenbar erfährt das im Primärschritt der Reaktion entstandene Iminophosphan **8c** eine 1,3-H-Verschiebung zum sekundären Phosphan **10c**, wobei sich dann die Bildung des Diphosphans **12c** über eine Insertion von **8c** in die P–H-Bindung von **10c** und anschliessende Isomerisierung des Addukts **11c** erklären liesse.

Die Bedeutung sterischer Effekte für die Stabilisierung des P_π-Bindungssystems **II** zeigt sich besonders eindrucksvoll in der Reihe der Iminophosphane **8e, 8d, 8f**. So unterliegt das aus **5e** mittels der Base LiN(SiMe$_2$*t*Bu)$_2$[8] erzeugte Mesitylderivat **8e** – wie durch ^{31}P-NMR-Kontrolle des Reaktionsverlaufs gezeigt werden konnte – bereits oberhalb −40 °C einer cyclisierenden Dimerisierung zum Azadiphosphiridin **9e**, während das entsprechende 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylderivat **8f** keine [2 + 1]-Cycloaddition mehr eingeht.

Schema 3

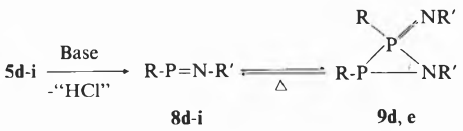


Schema 1



	R	R′
a	*t*Bu	SiMe$_3$
b	*t*Bu	SiMe$_2$*t*Bu
c	*t*Bu	CH$_2$*t*Bu
d	*t*Bu	1-Adamantyl
e	*t*Bu	2,4,6-Me$_3$C$_6$H$_2$
f	*t*Bu	2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$
g	*i*Pr	2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$
h	CH(SiMe$_3$)$_2$	2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$
i	C$_6$H$_5$	2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$

Schema 4



Eine Mittelstellung nimmt hierbei die *N*-1-adamantylsubstituierte Verbindung **8d** ein, die in Lösung oberhalb 25 °C das [2 + 1]-Cyclodimer **9d** bildet.

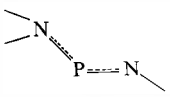
Tabelle 1. ^{31}P-NMR-Daten von Iminophosphanen des Typs C–P=N sowie ihrer [2+1]-Cycloaddukte.

	$\delta(^{31}P)$ (–P=)	(–P—N—P(=N)–)		$(J_{PP}[Hz])$	Lit.
*t*Bu-P=N-*t*Bu	472	– 43.2	28.2	(226)	[4]
*t*Bu-P=N-SiMe$_3$	–	– 52.1	42.7	(152)	
*t*Bu-P=N-SiMe$_2$*t*Bu	–	– 40.8	12.3	(141)	
*t*Bu-P=N-(1-Adamantyl)	475	– 43.2	17.0	(232)	
*t*Bu-P=N-(2,4,6-Me$_3$C$_6$H$_2$)	488	– 45.4	51.7	(147)	
*t*Bu-P=N-(2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$)	490	–	–	–	
*i*Pr-P=N-(2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$)	491	–	–	–	
(SiMe$_3$)$_2$CH-P=N-(2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_3$)	487	–	–	–	
Ph-P=N-(2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$)	415	–	–	–	
(2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$)-P=N-*t*Bu	452	–	–	–	[10]
(2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$)-P=N-SiMe$_3$	476	–	–	–	[12]
(2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2$)-P=N-(2-Me-4,6-*t*Bu$_2$C$_6$H$_2$)	420	–	–	–	[13]

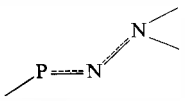
Der Ersatz der *tert*-Butylgruppe in **8f** durch eine Isopropyl-, Bis(trimethylsilyl)methyl- oder Phenylgruppe liefert ebenfalls Iminophosphane **8g–i**, die sich gegenüber einer Dreiringbildung als hinreichend stabil erweisen.

Die Azadiphosphiridine **9a, b, d, e** sowie das Diphosphan **12c** sind farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe, die Iminophosphane **8f–i** intensiv farbige Feststoffe. Alle Verbindungen sind unter Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unbegrenzt haltbar und lösen sich ohne Zersetzung in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse, Massenspektren sowie ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten nachgewiesen.

Im Vergleich zu den bekannten Iminophosphanen vom Allylanion-Typ **IIIa, b**[1b,9] zeigen die p_π-Bindungssysteme mit dem Strukturelement C-P=N-C eine starke Tieffeldverschiebung der ^{31}P-NMR-Signale (Tabelle 1).



IIIa



IIIb

Die beim formalen Ersatz eines Alkylrests in **1**, **8d** durch einen Arylrest zu beobachtenden $\delta(^{31}P)$-Änderungen lassen auf eine relativ geringe Wechselwirkung des π-Ligandensystems mit dem der P=N-Bindung schliessen. Im Falle einer *N*-Substitution (**8d–i**) führt diese zu einer Tieffeldverschiebung, bei der *P*-Substitution[10] hingegen zu einer Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals.

Eine plausible Erklärung für diesen Befund ist in der unterschiedlichen Donor/Acceptor-Wirkung des N- bzw. P-Atoms auf den Arylrest zu sehen, die aus der Polarisierung der π-Bindung (π- versus π*-Orbitale) resultiert[11].

Die Konstitution von **9a, b, d, e** als [2 + 1]-Cycloaddukte der Iminophosphane äussert sich im ^{31}P-NMR-Spektrum in der charakteristischen AB-Struktur im Hochfeldbereich (Tabelle 1).

Bemerkenswert sind die relativ grossen Unterschiede für $|J_{PP}|$ beim Übergang von **9a, b, e** zu den *N*-alkylierten Derivaten **2, 9d**, die auf eine Änderung des s-Charakters der P–P-Bindung schliessen lässt. Inwieweit diese von einer Umhybridisierung des λ^5-Phosphoratoms (durch Änderung des Diederwinkels PPN/CPN) herrührt, soll eine Strukturanalyse klären.

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Schutzgas und unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden an 30proz. Lösungen in $CDCl_3$ oder C_6D_6 mit Tetramethylsilan als internem Standard (^{1}H, ^{13}C) bzw. H_3PO_4 als externem Standard (^{31}P) bei 305 K vermessen. Die Massenspektren wurden bei 70 eV (Direkteinlass) aufgenommen.

tert-Butyl-bis(trimethylsilyl)amino-chlorphosphan (**4a**): Zu 18 g (110 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphan in 75 mL Diethylether werden unter Rühren 18.9 g (110 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 100 mL Hexan getropft, das Gemisch wird ca. 4 h unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend filtriert man von LiCl ab, entfernt das Lösungsmittelgemisch und destilliert: *b.p.* 70–73°C/0.01 Torr; Ausbeute 25.5g (82%) $C_{10}H_{27}ClNPSi_2$ (283.9). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 38.6 (d, 50.4 Hz) PC, 26,7 (d, 21.9 Hz) PCC_3, 4.6 (d, 17.8 Hz) $PNSiC_3$, 6.5 (s) $PNSiC_3$; $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 161.5. – MS: *m/z* 283 (3.7%) M^+, 268 (5.7%) $M^+ - CH_3$, 248 (3.9%) $M^+ - Cl$, 226 (44.2%) $M^+ - C_4H_9$, 73 (100%) $Si(CH_3)_3^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-neopentyl(trimethylsilyl)amino-chlorphosphan (**4c**): Zu 8g (50 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphan in 75 mL Ether werden 8.3g (50 mmol) Lithium-neopentyl(trimethylsilyl)amid in 50 mL Ether bei –30°C getropft. Die Lösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, das entstandene LiCl durch Druckfiltration abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Durch fraktionierende Destillation bei 46–48°C/0.1 Torr erhält man 10.2 g (73%) **2c** als wasserklare Flüssigkeit; $C_{12}H_{29}ClNPSi$ (281.9). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR($CDCl_3$): δ = 39.4 (d, 44.5 Hz) PC, 28.3 (d, 21.9 Hz) PCC_3, 59.0 (d, 2.3 Hz) PNC, 32.6 (d, 1.3 Hz) PNCC, 30.8 (s) $PNCCC_3$, 4.1 (d, 13.5 Hz) $PNSiC_3$; $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 149.1. – MS: *m/z* 281 (6%) M^+, 224 (100%) $M^+ - C_4H_9$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-neopentylamino-chlorphosphan (**5c**): Zu 8g (50 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphan in 50 mL Ether werden bei –30°C zwei Äquivalente (100 mmol) Neopentylamin in 50 mL Diethylether getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur, trennt das entstandene Aminhydrochlorid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Die fraktionierende Destillation bei 41–43°C/0.1 Torr ergibt 9.4 g (89%) **5c**; $C_9H_{21}ClNP$ (209.5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 35.3 (d, 23.8 Hz) PC, 25.2 (d, 17.0 Hz) PCC_3, 58.4 (d, 18.6 Hz) PNC, 32.4 (d, 9.2 Hz) PNCC, 27.2 (s) $PNCCC_3$; $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 152.4. – MS: *m/z* 209 (15%) M^+, 57 (100%) $C_4H_9^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-1-adamantylamino-chlorphosphan (**5d**): 15.1g (100 mmol) 1-Adamantylamin in 250 mL Pentan werden mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 15.8 g *tert*-Butyldichlorphosphan in 100 mL Diethylether getropft. Man rührt noch 12 h nach, trennt vom Niederschlag ab und zieht die Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird bei –30°C aus Hexan/Diethylether umkristallisiert: *m.p.* 35°C; Ausbeute 25.7g (94.1%) $C_{14}H_{25}ClNP$ (273.8). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 34.4 (d, 23.9 Hz) PC, 25.0 (d, 17.7 Hz) PCC_3, 52.1 (d, 9.2 Hz) PNC, 45.4 (d, 9.7 Hz) PNCC, 30.0 (d, 1.5 Hz) PNCCC, 36.3 (s) PNCCCC; $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 136.8. – MS: *m/z* 273 (7%) M^+, 238 (3%) $M^+ - Cl$, 135 (100%) $C_{10}H_{15}^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-2,4,6-trimethylphenylamino-chlorphosphan (**5e**): Zur Lösung von 7.9 g (50 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphan in 40 mL Diethylether werden unter Kühlung (–30°C) 7.1 g (70 mmol) Triethylamin und 6.8 g (50 mmol) Mesidin, gelöst in 20 mL Ether, gegeben. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt zwei Tage unter Rückfluss. Das entstandene Aminhydrochlorid wird durch Filtration abgetrennt und der Ether weitgehend abgezogen. Durch fraktionierende Destillation bei 100–103°C/0.1 Torr erhält man 10.3 g Produkt, das in der Vorlage erstarrt: *m.p.* 97°C; Ausbeute 10.3g (80%) $C_{13}H_{21}ClNP$ (257.5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 35.6 (d, 25.4 Hz) PC, 24.7 (d, 16.8 Hz) PCC_3, 136.4 (d, 4.8 Hz) PNC, 132.2 (d, 4.1 Hz) $PNCC_2$, 129.8 (d, 4.1 Hz) $PNCCC_2$, 133.9 (d, 3.1 Hz) PNCCCC, 19.3 (d, 5.9 Hz) PNCC(*o*-C), 20,6 (d, 0.8 Hz) PNCCCC(*p*-C); $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 144.3. – MS: *m/z* 257 (50%) M^+, 200 (59%) $M^+ - C_4H_9$, 57 (100%) $C_4H_9^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-, Isopropyl-, Bis(trimethylsilyl)methyl- bzw. Phenyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylamino)-chlorphosphan (**5f, 5g, 5h** und **5i**): Zu 23 mmol Dichlorphosphan in 50 mL Diethylether wird bei –40°C langsam die äquimolare Menge einer Suspension von Lithium-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amid in Ether gegeben. Nach Auftauen entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 10–15 mL Hexan auf und filtriert von LiCl ab. Umkristallisation bei –30°C ergibt die reinen Amino-chlorphosphane **5f–i** ($^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten siehe Tabelle 2).

5f: *m.p.* 132°C; Ausbeute 7.5 g (85%) $C_{22}H_{39}ClNP$ (384.0). – MS: *m/z* 383 (17.5%) M^+, 348 (3.5%) $M^+ - Cl$, 326 (6.3%) $M^+ - C_4H_9$, 270 (100%) $M^+ - C_4H_9 - C_4H_8$ und weitere Bruchstücke.

5g: *m.p.* 99°C; Ausbeute 5.3 g (62%) $C_{21}H_{37}ClNP$ (370.0). – MS: *m/z* 369 (28.5%) M^+, 354 (8.8%) $M^+ - CH_3$, 334 (4.0%) $M^+ - Cl$, 326 (6.0%) $M^+ - C_3H_7$, 312 (8.4%) $M^+ - C_4H_9$, 270 (73.6%) $M^+ - C_4H_9 - C_3H_7$, 57 (100%) $C_4H_9^+$ und weitere Bruchstücke.

5h: *m.p.* 110°C; Ausbeute 7.8 g (70%) $C_{25}H_{49}ClNPSi_2$ (486.3). – MS: *m/z* 485 (17.6%) M^+, 470 (1.8%) $M^+ - CH_3$, 450 (5.27%) $M^+ - Cl$, 449 (10.5%) $M^+ - Cl - H$, 428 (23.8%) $M^+ - C_4H_9$, 57 (100%) $C_4H_9^+$ und weitere Bruchstücke.

5i: *m.p.* 89°C; Ausbeute 7.4 g (80%) $C_{24}H_{35}ClNP$ (404.0) – MS: *m/z* 403 (0.19%) M^+, 388 (0.07%) $M^+ - CH_3$, 368 (0.04%) $M^+ - Cl$, 246 (100%) 2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_2^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyldimethylsilyl(trimethylsilyl)amino-dichlorphosphan (**6b**): 10g (49.3 mmol) *tert*-Butyldimethylsilyl(trimethylsilyl)amin in 50 mL Hexan werden bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge *n*-Butyllithium metalliert. Anschliessend werden bei –40°C 6.77 g (49.3 mmol) Phosphortrichlorid in 10 mL Hexan zugetropft. Nach Abfiltrieren von LiCl und Abziehen des Lösungsmittels bei –20°C bleibt rohes **6b** als viskose Flüssigkeit in nahezu quantitativer Ausbeute zurück. Der Rückstand wird in wenig Hexan aufgenommen und bei –30°C umkristallisiert; Ausbeute 9 g (60%) $C_9H_{24}Cl_2NPSi_2$ (304.4). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 19.6 (s) PNSiC, –0.8 (d, 22.3 Hz) $PNSiC_2$, 5.1 (d, 3.1 Hz) $PNSiC_3$, 26.9 (d, 6.5 Hz) $PNSiCC_3$; $^{31}P\{H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 184.1. – MS: *m/z* 303 (0.6%) M^+, 288 (2.4%) $M^+ - CH_3$, 268 (3.6%) $M^+ - Cl$, 246 (12%) $M^+ - C_4H_9$, 73 (100%) $Si(CH_3)_3^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyldimethylsilyl(trimethylsilyl)amino-*tert*-butyl-chlorphosphan (**7b**): 17.3 g (56.7 mmol) **6b** in 150 mL Hexan werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 28.4 mL (56.7 mmol) einer 2molaren *tert*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Durch fraktionierende Destillation bei 92–93°C/0.1 Torr erhält man **7b** als schwach gelbe, viskose Flüssigkeit. Ausbeute 6.5g (35.3%) $C_{13}H_{33}ClNPSi_2$ (326.0). –

Tabelle 2. $^{31}P\{^1H\}$- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten der Amino- und Iminophosphane **5**[a] bzw **8**[b]

	5f	5g	5h	5i	8f	8g	8h	8i
$^{31}P\{^1H\}$ δ	153.2	145.0	156.2	118.3	490.4	491.2	487.4	415.3
$^{13}C\{^1H\}$ δ (J_{PC}[Hz])								
P*C*	36.3 (30.5)	33.0 (26.2)	27.0 (56.5)	142.2 (28.2)	44.4 (26.0)	44.3 (47.0)	49.7 (85.7)	147.2 (56.2)
PCC_3	26.2 (15.8)				25.1 (12.0)			
PCC_2/PCC'_2		18.2/15.3 (21.5)/(4.2)		130.0 (23.3)		16.5 (9.0)		131.3 (21.4)
PCCC_2				128.9 (6.2)				128.7 (7.0)
PCSiC_3/PCSiC'_3			1.7/3.8 (8.3)				2.4 (4.3)	
PCCC*C*				130.5				133.5
PN*C*	137.0 (5.5)	136.1 (10.6)	136.4 (19.6)	135.3 (13.5)	133.8 (11.6)	132.8 (11.8)	134.1 (10.9)	132.5 (11.5)
PNCC_2	143.1 (4.9)	145.1 (4.3)	148.2 (4.2)	145.4 (5.0)	143.2	142.7	142.7	142.9
PNCCC_2	124.2 (3.0)	123.9	123.6	124.1	122.0	121.7	121.8	121.8
PNCCC*C*	144.6 (3.0)	145.6 (3.7)	147.2	146.1 (2.6)	150.3 (7.4)	149.9 (6.9)	149.3 (10.9)	149.6 (9.1)
PNCC (*o*-*C*C_3)	36.7 (1.3)	36.8 (1.2)	36.8	36.9 (1.0)	36.4	36.1	36.2	36.2
PNCC (*o*-C*C*$_3$)	33.8 (5.4)	33.7 (4.9)	33.4 (4.4)	33.8 (5.2)	33.0 (3.1)	32.6 (1.8)	32.5 (4.0)	32.5 (1.7)
PNCCCC (*p*-*C*C_3)	34.4 (0.7)	34.5 (0.9)	34.7	34.6 (0.9)	34.7	34.6	34.4	34.6
PNCCCC (*p*-C*C*$_3$)	31.5	31.4	31.4	31.4	32.0	31.8	31.6	31.8

[a] In $CDCl_3$; [b] in C_6D_6.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR($CDCl_3$): δ = 39.3 (d, 53.1 Hz) PC, 27.3 (d, 22.0 Hz) PCC_3, 20.42 (s) PNSiC, 0.9 (d, 10.3 Hz) $PNSiC_2$, 6.9 (s) $PNSiC_3$, 28.4 (d, 4.3 Hz) $PNSiCC_3$; $^{31}P\{^1H\}$-NMR($CDCl_3$): δ = 161.5. – MS: *m/z* 325 (2.6%) M^+, 310 (9.9%) $M^+ - CH_3$, 268 (88.2%) $M^+ - C_4H_9$, 73 (100%) $Si(CH_3)_3^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-1-adamantylimino-phosphan (**8d**) und 1-(1-Adamantyl)-2-(1-adamantylimino)-2,3-di-*tert*-butyl-1,2,3-azadiphosphiridin (**9d**): Zu einer Lösung von 2.7 g (9.9 mmol) **5d** in 30 mL Diethylether werden bei −40°C 1.7 g (10.2 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 40 mL Diethylether/Pentan (1:1) getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur und erhält nahezu quantitativ **8d**, welches sich langsam in **9d** umlagert. Nach Abfiltrieren des Niederschlags und Abziehen des Lösungsmittelgemisches sowie des Bis(trimethylsilyl)amins im Vakuum bleibt **9d** als viskose Flüssigkeit zurück. Ausbeute 2.1 g (90%) $C_{28}H_{48}N_2P_2$ (474.7). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR(C_6D_6): δ = 38.0 (dd, 123.6 Hz $|J_{PC} + J_{P'C}|$) PC [P = P^{III}, P' = P^V], 33.5 (dd, 74.2 Hz) P'C, 29.8 (dd, 23.6 Hz) PCC_3, 31.3 (t, 5.0 Hz) $P'CC_3$, 54,6 (dd, 18.5 Hz), 51.8 (d, 12.2 Hz) PNC und P'NC, 48.5 (dd, 17.0 Hz),45.1 (t, 7.1 Hz) PNCC und P'NCC, 31.0 (d, 1.6 Hz), 30.6 (s) PNCCC und P'NCCC, 37.1 (s), 36.7 (s) PNCCCC und P'NCCCC; $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 17.0 P^V, −43.2 P^{III} (232 Hz). – MS: *m/z* 474 (2%) M^+, 417 (9.2%) $M^+ - C_4H_9$, 135 (100%) $C_{10}H_{15}^+$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-(2,4,6-trimethylphenyl)imino-phosphan (**8e**) und 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-(2,4,6-trimethylphenylimino)-2,3-di-*tert*-butyl-1,2,3-azadiphosphiridin (**9e**): 15.5 g (60 mmol) **5e** in 50 mL Diethylether werden bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 15.1 g (60 mmol) Lithium-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)amid in 60 mL Hexan versetzt. Das entstandene Iminophosphan **8e** lagert sich innerhalb weniger Minuten zu **9e** um (^{31}P-NMR-Kontrolle), welches nach dem sofortigen Abfiltrieren von LiCl und Abziehen der Lösungsmittel durch zweimaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus wenig Hexan bei −30°C rein erhalten werden kann: *m.p.* 58°C (Zers.); Ausbeute 7.9 g (60%) $C_{26}H_{36}N_2P_2$ (438.5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 36.2 (dd, 57.5 Hz $|J_{CP} + J_{CP'}|$) P'C, 41.5 (dd, 87.4 Hz) PC, 27.1 (s) $P'CC_3$, 27.2 (dd, 27.3 Hz) PCC_3, 137.3 (d, 8.8 Hz), 137.5 (d, 4.4 Hz) P- und P'-NC, 130.6 (s), 130.7 (s) P- und P'-NCC_2, 128.8 (s), 130.4 (s) P- und P'-$NCCC_2$; 131.1 (s), 132.2 (s) P- und P'-NCCCC, 21.4 (s), 22.2 (d, 9.6 Hz) P'- und P-NCC(*o*-C), 20.4 (s), 20.5 (s) P- und P'NCCCC(*p*-C); $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = −45.4 P^{III}, 51.7 P^V (147 Hz). – MS: *m/z* 442 (2%) M^+, 385 (33%) $M^+ - C_4H_9$, 164 (100%) $(M/2)^+ - C_4H_9$ und weitere Bruchstücke.

tert-Butyl-, Isopropyl-, Bis(trimethylsilyl)methyl- bzw. Phenyl-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)imino-phosphan (**8f**, **8g**, **8h** und **8i**): Zu 15 mmol Aminochlorphosphan (**5f–i**) in 150 mL Diethylether gibt man bei 25°C die äquimolare Menge Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid. Nach 2 h Rühren zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in wenig Hexan auf und filtriert von LiCl ab. Umkristallisation bei −30°C ergibt die reinen Iminophosphane **8f–i** ($^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten siehe Tabelle 2).

8f: *m.p.* 100°C; Ausbeute 3.6 g (70%) $C_{22}H_{38}NP$ (347.5). – MS: *m/z* 347 (8.5%) M^+, 290 (100%) $M^+ - C_4H_9$ und weitere Bruchstücke.

8g: *m.p.* 87°C; Ausbeute 3.1 g (62%) $C_{21}H_{36}NP$ (333.5). – MS: *m/z* 333 (12.2%) M^+, 290 (100%) $M^+ - C_3H_7$ und weitere Bruchstücke.

8h: *m.p.* 82°C; Ausbeute 4.7 g (70%) $C_{25}H_{48}NPSi_2$ (449.8). – MS: *m/z* 449 (24.2%) M^+, 334 (15.6%) $M^+ - CH_3$, 392 (5.8%) $M^+ - C_4H_9$, 378 (3.8%) $M^+ - CH_3, - C_4H_8$, 320 (17.6%) $M^+ - C_4H_9, - Si(CH_3)_2CH_2$, 290 (52.0%) $M^+ - ((CH_3)_3Si)_2CH$, 73 (100%) $Si(CH_3)_3^+$ und weitere Bruchstücke.

8i: *m.p.* 151°C; Ausbeute 3.3 g (60%) $C_{24}H_{34}NP$ (367.5). – MS: *m/z* 367 (71%) M^+, 352 (100%) $M^+ - CH_3$ und weitere Bruchstücke.

1-Trimethylsilyl-2-trimethylsilylimino-2,3-di-*tert*-butyl-1,2,3-azadiphosphiridin (**9a**): 5.5g (20 mmol) **4a** werden in einem Glasbombenrohr 2–3 h auf 140–150°C erhitzt. Sobald **4a** vollständig umgesetzt ist (^{31}P-NMR-Kontrolle), wird das entstandene Trimethylchlorsilan im Vakuum abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert: *b.p.* 54–56°C/$4 \cdot 10^{-5}$ Torr; Ausbeute 2.0 g (57.1%) $C_{14}H_{36}N_2P_2Si_2$ (350.6). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 38.5 (dd, 102.0 Hz $|J_{PC} + J_{P'C}|$) PC, 33.1 (dd, 56.5 Hz) P'C, 29.2 (dd, 23.6 Hz) PCC_3, 27.4 (dd, 6.5 Hz) $P'CC_3$, 4.5 (d, 2.4 Hz) $P'NSiC_3$, 2.1 (t, 2.8 Hz) $PP'NSiC_3$; $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 7.5 P^V, −41.2 P^{III} (140 Hz).

1-*tert*-Butyldimethylsilyl-2-*tert*-butyldimethylsilylimino-2,3-di-*tert*-butyl-1,2,3-azadiphosphiridin (**9b**): 3.26 g (10 mmol) **7b** werden in einem Glasbombenrohr 30 min auf 150°C erhitzt. Anschliessend zieht man das entstandene Trimethylchlorsilan ab und kristallisiert das Rohprodukt aus wenig Hexan bei −30°C um: *m.p.* 62°C; Ausbeute 1.3 g (60%) $C_{20}H_{48}N_2P_2Si_2$ (434.7). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 39.1 (dd, 100.0 Hz $|J_{PC} + J_{P'C}|$) PC, 33.0 (dd, 57.8 Hz) P'C, 29,2 (dd, 22.6 Hz) PCC_3, 27.6 (dd, 6.7 Hz) $P'CC_3$, 19.6 (d, 5.9 Hz) P'NSiC, −0.4 (d, 4.2 Hz) $P'NSiC_2$, 27.3 (d, 1.3 Hz) $P'NSiCC_3$, 19.7 (t, 1.1 Hz) PP'NSiC, −2.6 (t, 3.9 Hz) $PP'NSiC_2$, 28.4 (s) $PP'NSiCC_3$; $^{31}P\{^1H\}$-NMR(C_6D_6): δ = 12.3 P^V, −40.8 P^{III} (141 Hz). – MS: *m/z* 434 (5.7%) M^+, 419 (2.0) $M^+ - CH_3$, 377 (53.5%) $M^+ - C_4H_9$, 321 (100%) $M^+ - C_4H_9, - C_4H_8$ und weitere Bruchstücke.

1,2-di-*tert*-Butyl-1-neopentylamino-2-neopentylimino-diphosphan (**12c**): a) 14 g (50 mmol) **4c** werden bei 150–170°C/40 Torr 4 h pyrolisiert. Durch fraktionierende Destillation des Rückstands erhält man bei 96–98°C/0.1 Torr 9.8 g (58%) **12c**, das in der Vorlage nach kurzer Zeit kristallisiert. – b) 13.3 g (64 mmol) **5c** in 75 mL Diethylether werden zu einer Lösung von 7.6 g (50 mmol) Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid in 100 mL Ether bei −30°C getropft. Man erwärmt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und trennt das enstandene LiCl durch Druckfiltration ab. Nach Abziehen des Ethers wird der Rückstand fraktionierend destilliert: *b.p.* 98°C/0.1 Torr; Ausbeute 8.8 g (51%) $C_{18}H_{40}N_2P_2$ (346.5). – $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 31.1 (dd, 21.1 Hz $|J_{PC} + J_{P'C}|$) P'C, 33.1 (dd, 21.0 Hz) PC, 27.3 (dd, 15.0 Hz) $P'CC_3$, 28.1 (dd, 21.2 Hz) PCC_3, 62.5 (dd, 24.3 Hz) PNC, 183.8 (dd, 21.9 Hz) PN=C, 33.2 (dd, 10.0 Hz) PNCC, 39.6 (dd, 11.5 Hz) PN=CC, 28.0 (s) PNCCC, 26.7 (s) PN=CCC; $^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 47.2, 72.9 (278.9 Hz). – MS: *m/z* 346 (14%) M^+, 172 (100%) $M^+ - (C_4H_9\text{-PNCH-}C_4H_9)$ und weitere Bruchstücke.

Eingegangen am 20. Mai 1986 [FC66]

[1] a) K. Dimroth, *Top. Curr. Chem. 38* (1973) 1; b) E. Niecke, O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 23* (1975) 395; c) G. Märkl, *Phosphorus Sulphur 3* (1977) 77; d) E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem. 10* (1980) 193; e) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem. 93* (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 731; f) H.W. Kroto, *Chem. Soc. Rev. 11* (1982) 435; g) A.J. Ashe, III, *Top. Curr. Chem. 105* (1982) 125; h) A.H. Cowley, *Polyhedron 3* (1984) 389.

[2] HP=CH_2: M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon, N.P.C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1976) 513.

[3] W.W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 569; G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc. 104* (1982) 6969; D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Barrans, *Can. J. Chem. 61* (1983) 1371; A.F. Hegarty, M.-T. Nguyen, M.A. McGinn, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 8029.

[4] E. Niecke, R. Rüger, W.W. Schoeller, *Angew. Chem. 93* (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 1034.

[5] E. Niecke, D. Gudat, W.W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1050.

[6] G. Glidewell, D.W.H. Rankin, A.G. Robiette, G.M. Sheldrick, *J. Mol. Struct. 4* (1969) 215.

[7] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem. 95* (1983) 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 552.

[8] Bei Verwendung der Base LiN(*t*Bu)$SiMe_3$ wird als Hauptprodukt (70%) der Reaktion das 1:1-Addukt aus **8e** und HN(*t*Bu)$SiMe_3$ erhalten: $\delta(^{31}P)$ = 19.9, $^1J_{PH}$ = 449 Hz.

[9] E. Niecke, J. Böske, D. Gudat, W. Güth, M. Lysek, E. Symalla, *Nova Acta Leopold. 59* (1985) 83.

[10] L.N. Markovski, V.D. Romanenko, A.V. Ruban, A.B. Drapailo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1692.

[11] W.W. Schoeller, V. Staemmler, *Inorg. Chem. 23* (1984) 3369.

[12] V.D. Romanenko, A.V. Ruban, L.N. Markovski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 187.

[13] M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota, N. Inamoto, S. Nagase, *Chem. Lett.* (1985) 237.