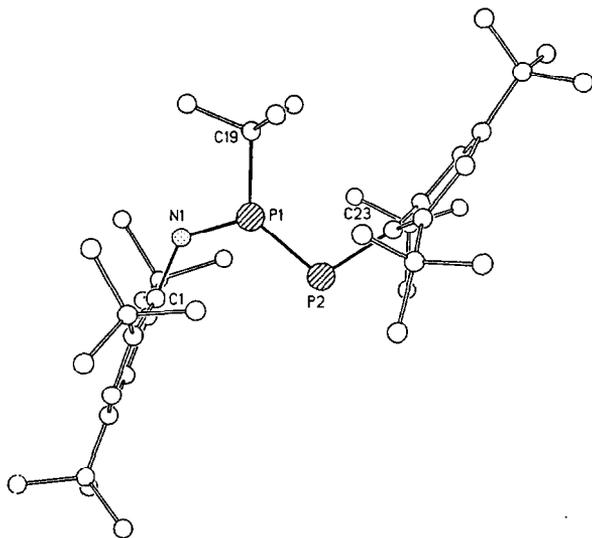


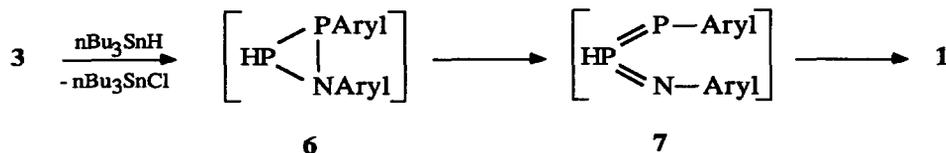
Die Dreiringstruktur von **3**, **4** zeigt sich im ³¹P-NMR-Spektrum in der für derartige Systeme⁹ typischen Abschirmung der Phosphorkerne sowie einer kleinen PP-Kopplungskonstanten ($\delta = -62.1, 17.2, 136.7$ Hz (**3**), $-59.8, -53.0, 99.0$ Hz (**4a**), $-60.2, -44.5, 101.0$ Hz (**4b**), $-57.5, -18.0, 124.5$ Hz (**4c**)). Mit dem Übergang von **4** in die offene Form **5** verbunden ist eine signifikante Verschiebung der Resonanzen zu tieferem Feld sowie ein drastischer Anstieg in $^1J_{\text{PP}}$ ($\delta = 60.4, 176.5, 741.9$ Hz (**5a**), $66.4, 186.6, 762.1$ Hz (**5b**), $67.2, 205.9, 819.5$ Hz (**5c**)).

Die Strukturanalyse belegt für **5c**¹⁰ (Abb.) die trigonal planare Koordination des zentralen Phosphoratoms P1 zu seinen Nachbarn N1, C19, P2 ($\Sigma 360^\circ$). In dieser Ebene liegen ebenfalls die Atome C1, C19 und C23.



Die beiden Arylsubstituenten sind bezüglich des 3-Zentren-4-Elektronen NPP- π -Bindungssystems orthogonal angeordnet. Im Gegensatz zu Bis(imino)phosphoranen¹¹ liegt **5c** in der *exo/endo* Konformation vor. Dies führt zu zwei signifikant unterschiedlichen Bindungswinkel am zentralen P1 Atom (N1-P1-C19 (107.7(3)) vs. P2-P1-C19 (129.4(2))), wobei der größere der sterischen Überlastung im PP-Doppelbindungsfragment (*Z*-Form) Rechnung trägt. Diese erklärt möglicherweise auch den relativ großen Winkel an P2 (105.7(2)). Die formal Doppelbindungen entsprechenden Abstände PN (155.0(5)) und PP (203.6(2)) liegen im Bereich der typischen Werte für diese Elementkombination.

Die bisherigen Befunde lassen in Zusammenhang mit den vorliegenden Ergebnissen vermuten, daß stereo-elektronische Effekte in Form eines σ -Donors an einem Phosphoratom in Verbindung mit zwei sterisch überladenen Substituenten eine Isomerisierung des Azadiphosphiridin-Systems induzieren. Diese Hypothese wird ebenfalls gestützt durch das Ergebnis eines H/Cl Austausches in **3** mittels $n\text{Bu}_3\text{SnH}$. Dieser verläuft unter Ringöffnung und Bildung des Aminodiphosphens **1**, wobei das Hydrido-iminophosphinylidenphosphoran **7** eine plausible Zwischenstufe in dem Umlagerungsprozeß $6 \rightarrow 7 \rightarrow 1$ darstellt.



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

Literatur und Anmerkungen

Herrn Professor Wolfgang Steglich zum 60. Geburtstag gewidmet

1. E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H.-G. Schäfer, B. Krebs, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1033-1034; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 963-964.
2. R. Streubel, E. Niecke, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **124** (1991) 765-767.
3. Zur Synthese von Aza- λ^3, λ^3 -diphosphiridinen vgl.: E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* **102** (1981) 406-407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 869-870; E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch.* **36b** (1981) 1566-1574; M. Baudler, G. Kuprat, *Z. Naturforsch.* **37b** (1982) 527-530 und Lit. 2.
4. E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics*, **10** (1991) 10-11.
5. Eine Halogenaddition an Diphosphenen unter Erhalt der PP-Bindung war bislang nicht bekannt: L. Weber, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1839-1906.
6. **Experimentelles: 2:** Zu einer Lösung von 2.27 g (4 mmol) Aminodiphosphen **1** in 30 ml Methylenchlorid wird bei -40°C unter Rühren eine etherische Lösung von 0.84 g PCl_5 zugetropft. Man läßt die Lösung unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen und entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der verbleibende feste Rückstand wird mit wenig n-Hexan gewaschen und über eine Umkehrfritte abgetrennt. Ausb. 1.41 g (55 %), Fp. $116-119^\circ\text{C}$. - $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 138.1 (d, $J_{\text{PP}} = 211.7$ Hz), 74.4 ppm (d, $J_{\text{PP}} = 211.7$ Hz). - MS: 70eV (%): 638 (12) [M^+], 57 (100) [Bu].
7. **Experimentelles: 3:** Zu einer Lösung von 1.28 g (2 mmol) Dihalogendiphosphan **2** in 30 ml Methylenchlorid werden bei -30°C unter Rühren 0.28 ml Triethylamin in 5 ml Methylenchlorid zugetropft. Man läßt die Lösung langsam unter Rühren auf 25°C erwärmen und entfernt die flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen und der unlöslichen Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt. **3** kristallisiert aus n-Pentan bei -28°C als amorpher Feststoff aus. Ausb. 0.51 g (42%) **2**. Fp. $122-124^\circ\text{C}$. - MS: IE, 70eV (%): 602 (3) [M^+], 57 (100) [Bu].
8. **Experimentelles:** Zu einer Lösung von 1.1 g (1.83 mmol) Azadiphosphiridin **3** in 10 ml Pentan werden bei -20°C unter Rühren 1.18 ml (1.9 mmol) einer 1.6 n Methyl-Lithium-Lösung in Diethylether (a), 1.18 ml (1.9 mmol) einer 1.6 n n-Butyl-Lithium-Lösung in Hexan (b), 1.18 ml (1.9 mmol) einer 1.6 n tert-Butyl-Lithium-Lösung in Pentan (c), zugetropft. Die Lösung wird i.Vak. eingengt, mit wenig n-

Pentan versetzt und der Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt. Durch Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **4a-c** als amorphe Feststoffe.

5a-c: Man nimmt **4a-c** in wenig n-Pentan auf und rührt die Lösung mehrere Tage bei 25°C. Hierbei wandeln sich **4a-c** vollständig in **5a-c** um (^{31}P -NMR-Kontrolle).

Ausb. 0.72 g (67.6 %) (**5a**), 0.82 g (71.8 %) (**5b**), 0.95 g (83.2 %) (**5c**). Fp. 187-189°C. (**5a**), 153-155°C. (**5b**), 179-181°C. (**5c**). (**5a**): ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 17.5 (dd, $J_{\text{PC}} = 38.1$ Hz, $J_{\text{PC}} = 18.2$ Hz, PCQ), 30.7 (s, NMes*-p-CCH₃), 31.8 (s, PMes*-p-CCH₃), 32.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, PMes*-o-CCH₃), 32.3 (s, NMes*-o-CCH₃), 33.6 (dd, $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, PMes*-o-CCH₃), 35.0 (s, NMes*-o-CCH₃), 36.7 (s, PMes*-p-CCH₃), 36.8 (s, NMes*-p-CCH₃), 122.0 (s, NMes*-C-3), 122.3 (d, $J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, PMes*-C-3), 125.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 82.1$ Hz, $J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, PMes*-C-1), 139.0 (dd, $J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, NMes*-C-1), 141.7 (s, NMes*-C-3), 142.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PMes*-C-4), 151.4 (d, $J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, NMes*-C-2), 159.0 (dd, $J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PMes*-C-2). - MS: 70eV (%): 581 (40) [M^+], 290 (100) [ArylNP⁺]. (**5b**): ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 13.7 (s, PCCCC), 24.3 (d, $J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, PCCC), 26.8 (d, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz, PCQ), 30.7 (s, NMes*-p-CCH₃), 31.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 37.1$ Hz, $J_{\text{PC}} = 13.9$ Hz, PCQ), 31.7 (s, PMes*-p-CCH₃), 31.8 (s, PMes*-o-CCH₃), 32.2 (s, NMes*-o-CCH₃), 33.8 (d, $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, PMes*-o-CCH₃), 35.0 (s, NMes*-o-CCH₃), 35.1 (s, NMes*-p-CCH₃), 36.9 (s, PMes*-p-CCH₃), 122.5 (s, NMes*-C-3), 122.6 (d, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, PMes*-C-3), 124.8 (dd, $J_{\text{PC}} = 72.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 13.6$ Hz, PMes*-C-1), 139.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, NMes*-C-1), 142.6 (d, $J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz, PMes*-C-4), 142.9 (s, NMes*-C-4), 151.0 (d, $J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, NMes*-C-2), 159.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{PC}} = 3.7$ Hz, PMes*-C-2). - MS: 70eV (%): 623 (4) [M^+], 290 (100) [ArylNP⁺]. (**5c**): ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 31.5 (s, NMes*-p-CCH₃), 32.0 (s, PMes*-p-CCH₃), 32.2 (d, $J_{\text{PC}} = 1.1$ Hz, PMes*-o-CCH₃), 33.1 (s, NMes*-o-CCH₃), 33.6 (dd, $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, PMes*-o-CCH₃), 34.9 (s, NMes*-o-CCH₃), 35.1 (dd, $J_{\text{PC}} = 23.1$ Hz, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, PCCH₃), 37.3 (s, PMes*-p-CCH₃), 37.4 (s, NMes*-p-CCH₃), 38.5 (dd, $J_{\text{PC}} = 46.4$ Hz, $J_{\text{PC}} = 33.8$ Hz, PCCH₃), 122.0 (s, NMes*-C-3), 122.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, PMes*-C-3), 124.5 (dd, $J_{\text{PC}} = 95.8$ Hz, $J_{\text{PC}} = 38.1$ Hz, PMes*-C-1), 139.3 (dd, $J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, $J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, NMes*-C-1), 142.6 (d, $J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, PMes*-C-4), 145.2 (s, NMes*-C-4), 150.6 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz, NMes*-C-2), 158.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 10.0$ Hz, $J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, PMes*-C-2). - MS: 70eV (%): 623 (5) [M^+], 290 (100) [ArylNP⁺].

9. Vgl. M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520-539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492-511; F. Mathey, *Chem. Rev.* **90** (1990) 997-1025.
10. Röntgenstrukturanalyse von **5c**: Dimensionen 0.10x0.15x0.33 mm; $\text{C}_{40}\text{H}_{67}\text{NP}_2$, $M_r = 623.9$ g mol⁻¹; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 15.099(2)$, $b = 10.025(1)$, $c = 25.911(2)$ Å, $\beta = 92.50(1)^\circ$, $V = 3918(1)$ nm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.06$ g/cm³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.18$ mm⁻¹. Enraf-Nonius CAD4 Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418$ Å), 4921 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max.}} = 110^\circ$, ω -Scans, Scanbreite $(0.50 + 0.15 \tan\theta)^\circ$), $T = 193$ K, 2789 beobachtete Reflexe mit $|F| > 3\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (444 Parameter), Nicht-H anisotrop, H mit einem Reiter-Modell verfeinert. $R = 0.077$ ($R_w = 0.073$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010 F^2$), empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS¹², zwei ^tBu-Gruppen fehlgeordnet. (s.o.f._{C16,C17,C18} = 0.51(1), s.o.f._{C20,C21,C22} = 0.52(1)). Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57271, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
11. E. Niecke, D. Gudat Bis(imino)phosphoranen in "Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry" (Eds. M. Regitz, O.J. Scherer) Thieme Verlag, Stuttgart 1990, 392-403.
12. N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39**, (1983), 158-166.