

Iminophosphane – unkonventionelle Hauptgruppenelement-Verbindungen

Von Edgar Niecke* und Dietrich Gudat

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen zählen angesichts der großen Zahl stabiler Verbindungen längst nicht mehr zu den „Exoten“ unter den Hauptgruppenelement-Verbindungen. Neben P-C-Mehrfachbindungssystemen, deren Chemie durch die enge Verwandtschaft mit organischen Verbindungen geprägt wird, gilt das Interesse vor allem P-N-Mehrfachbindungssystemen (Iminophosphanen). Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch eine ungewöhnliche Strukturvielfalt und ein variationsreiches chemisches Verhalten aus, so daß Iminophosphane zu wertvollen Synthesebausteinen in der Organoelementchemie wurden.

1. Einleitung

Die Entwicklung der Chemie von Mehrfachbindungssystemen, an denen Elemente höherer Perioden beteiligt sind, wird allgemein als eine Renaissance der Hauptgruppenchemie angesehen. Maßgeblichen Anteil daran hatten niederkoordinierte Phosphorverbindungen, die bereits in den sechziger Jahren entdeckt wurden, jedoch aufgrund ihrer geringen Stabilität wenig Beachtung fanden ($P \equiv CH^{11}$) oder aufgrund ihrer Bindungssituation mit Skepsis aufgenommen wurden (Phosphacyanin-Kationen¹²). Eine intensivere Beschäftigung mit derartigen Bindungssystemen wurde durch die Entdeckung der Arene vom Phosphabenzol-Typ eingeleitet¹³. Mit der Erschließung acyclischer Imino¹⁴ und Methylenphosphane¹⁵ begann dann eine stürmische Entwicklung, die zu einer Reihe synthetisch wertvoller und bindungstheoretisch interessanter Verbindungen geführt hat¹⁶ und in den achtziger Jahren im Einbau von schwereren Elementen aus der vierten¹⁷ und fünften Hauptgruppe¹⁸ sowie von Bor¹⁹ in ein stabiles (p-p) π -Bindungssystem mit Phosphor gipfelte.

Unter den bekannten Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor nimmt das (3p-2p) π -P-N-Bindungssystem eine Sonderstellung ein, die sich durch das π -gebundene Fragment mit hoher Elektronegativität und freiem Elektronenpaar ergibt. Durch formale Elektronenabgabe oder -aufnahme kann der Iminstickstoff im Gegensatz zum Phosphor seinen Bindungszustand stark variieren („isovalente Hybridisierung“¹¹⁰), wodurch Verbindungen mit vielfältigen Strukturen und ungewöhnlichem Reaktionsverhalten entstehen. Die Nutzung dieses Potentials ermöglichte die Synthese von Bis(imino)phosphoranen, erstmals hergestellt durch Umwandlung von Iminophosphanen, und vor allem die Erzeugung einer Vielzahl neuartiger Heterocyclen. Deshalb können Iminophosphane heute als bedeutende Synthesebausteine im Bereich der Organoelementchemie angesehen werden.

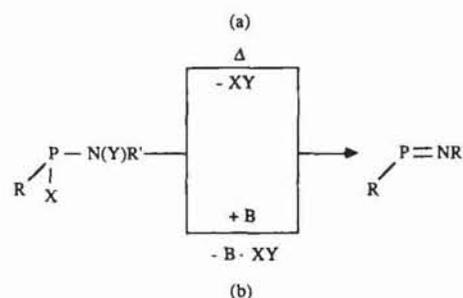
Diese Übersicht versucht, unter besonderer Berücksichtigung struktureller und bindungstheoretischer Aspekte einen kritischen Überblick über die Chemie der P-N-Doppelbindung zu geben. Systeme wie Aminophosphonium-Ionen¹¹¹

oder resonanzstabilisierte P,N-Fünfringheterocyclen vom Azaphosphol-Typ¹¹², in denen ebenfalls P-N-Bindungen mit (p-p) π -Wechselwirkung vorliegen, verhalten sich chemisch anders, so daß auf eine Diskussion dieser Verbindungstypen hier verzichtet wird (einschlägige Übersichten^{111, 122}). Ebenfalls nicht berücksichtigt wurde die Koordinationschemie von Iminophosphanen, auf die kürzlich in einem ausführlichen Bericht eingegangen worden ist¹¹³. An dieser Stelle sei auch auf eine Reihe älterer Übersichten verwiesen, in denen einzelne Teilaspekte beschrieben sind^{114, 15}.

2. Synthesemethoden

2.1. Eliminierungen

In Analogie zu den üblichen Verfahren zur Erzeugung von Olefinen oder Heteroolefinen (z. B. Phosphaalkene, Silaalkene) sind 1,2-Eliminierungen auch bei der Synthese von Iminophosphanen am wichtigsten. Die Bildung der Doppelbindung unter Abspaltung eines Moleküls XY aus Aminophosphanen $R(X)P-N(Y)R'$ kann dabei thermisch oder baseninduziert herbeigeführt werden (Schema 1). Präpara-



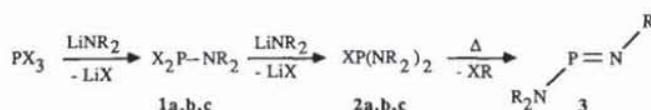
Schema 1. Bildung der Doppelbindung von Iminophosphanen durch thermische (a) oder baseninduzierte Eliminierung (b).

tive Bedeutung haben vor allem thermische Eliminierungen von Halogensilanen ($X = F, Cl, Br; Y = SiMe_3$)¹¹⁶⁻⁴⁰ oder Lithiumhalogeniden ($X = F, Cl; Y = Li$)^{124, 36, 41-45} sowie baseninduzierte Dehydrohalogenierungen ($X = Cl, Y = H$)^{38, 46, 47}.

Die thermische Abspaltung von Chlortrimethylsilan aus den N-silylierten Diaminohalogenphosphanen **2a-c**, die aus

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. D. Gudat
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1
W-5300 Bonn

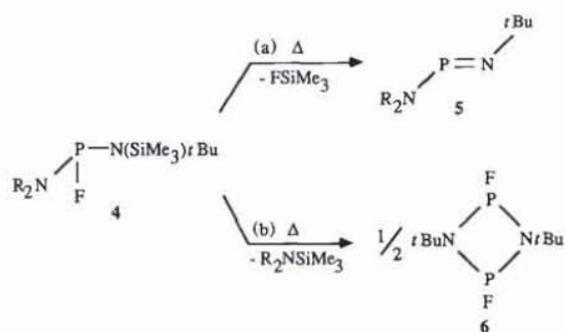
PX₃ über **1** hergestellt wurden, eröffnete erstmals den Zugang zu **3**, einem isolierbaren Aminoiminophosphan mit P-N-(p-p)π-Bindungssystem^[4, 17] (Schema 2). In Analogie zu **3** wurde durch Thermolyse geeignet substituierter Vorstufen eine Vielzahl von Iminophosphanen synthetisiert, die



Schema 2. R = SiMe₃; X = F (a), Cl (b), Br (c).

neben P-Alkyl- oder -Arylsubstituenten^[24, 29] P-ständige Amino-^[16-18, 21-23, 39], Hydrazino-^[19, 20, 40], Diorganophosphino-^[36, 37] oder Aryloxyreste^[32] sowie N-ständige Phosphino-^[26, 30] oder Aminoreste^[20, 27, 28] aufweisen. Die hohe thermische Stabilität der Vorstufen verhindert jedoch die allgemeine Anwendbarkeit dieses Synthesepinzips, da die notwendigen hohen Reaktionstemperaturen das Auftreten von Nebenreaktionen begünstigen: zum Beispiel liefert die Thermolyse von Diaminofluorphosphanen R₂N(F)P-N(SiMe₃)tBu mit sterisch wenig anspruchsvollen R₂N-Liganden (**4e-h**) unter Abspaltung von R₂NSiMe₃ bevorzugt das 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-difluor-1,3,2,4-diazadiphosphetidin **6** anstelle der erwarteten Iminophosphane **5**^[27, 48] (Schema 3). Um Folgereaktionen zu unterbinden, muß im allgemeinen das Iminophosphan kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, so daß mit dieser Methode ausschließlich flüchtige, unzersetzt destillierbare Verbindungen zugänglich sind.

Hohe Temperaturen bei der Synthese von Iminophosphanen können durch thermische Salzeliminierung weitgehend vermieden werden, da die Zerfallstemperatur der N-lithiierten Aminohalogenphosphane deutlich niedriger als die der N-silylierten Derivate ist. So wird **8** durch Eliminierung von LiX aus **7a, b** unterhalb 20 °C (X = Cl) oder bei 60 °C



	a	b	c	d	e	f	g	h
R	SiMe ₃	<i>t</i> Bu	<i>i</i> Pr	<i>s</i> Bu	<i>n</i> Bu	<i>n</i> Pr	Et	Me
(a)	+	+	+	+	+	+		
(b)					(+)	(+)	+	+

Schema 3. Produktbildung bei der Thermolyse von Diaminophosphanen in Abhängigkeit vom Rest R.

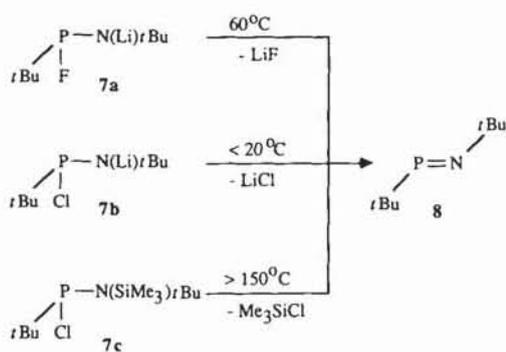
(X = F) gebildet, während die Abspaltung von Me₃SiCl aus dem N-silylierten **7c** erst oberhalb 150 °C einsetzt^[24] (Schema 4). Die N-lithiierten Aminohalogenphosphane können leicht durch Li-H-Austausch aus den entsprechenden NH-substituierten Derivaten hergestellt werden. Als besonders geeignete Reaktionspartner erwiesen sich dabei Lithiumamide, z. B. LiN(SiMe₃)₂ und LiN(SiMe₃)tBu^[41-44], Lithiumdi-*tert*-butylphosphid^[36, 45] oder *tert*-Butyllithium^[24]. Diese Reagentien weisen sowohl eine ausreichende Basizität als auch einen genügend großen sterischen Anspruch auf, so daß eine Substitution am Phosphoratom oder eine Addition der gebildeten Organo-H-Verbindungen an die P-N-Doppelbindung als Neben- bzw. Folgereaktion vermieden wird. Die thermische Stabilität N-lithiiertter Phosphane nimmt generell von den Fluorderivaten – die in Einzelfällen als bei Raumtemperatur stabile Verbindungen isoliert werden können –



Edgar Niecke, geboren 1939 in Berlin, studierte Chemie an der Universität Göttingen und promovierte dort 1969 bei O. Glemser. Nach der Habilitation 1976 in Göttingen erhielt er 1977 eine Professur für Anorganische Chemie an der Universität Bielefeld und folgte 1986 einem Ruf auf einen Lehrstuhl an die Universität Bonn. Seine Forschungsinteressen sind vor allem Synthese, Struktur und Reaktivität von Verbindungen des Phosphors in niederen Koordinationszahlen (Phosphor-Element-(p-p)π-Bindungssysteme), aber auch Phosphorheterocyclen, Phosphandiyle sowie Organometallverbindungen mit neuartigen Phosphorliganden.



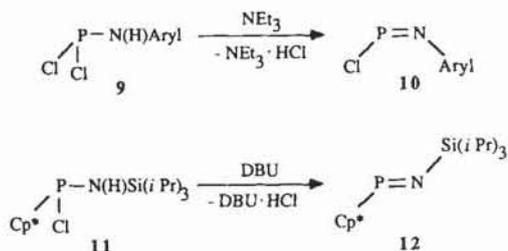
Dietrich Gudat, geboren 1957 in Düsseldorf, absolvierte das Chemiestudium an den Universitäten Düsseldorf und Bielefeld und promovierte 1987 bei E. Niecke. Nach Postdoc-Aufenthalten an der University of Sussex (bei J. F. Nixon) und der Iowa State University (bei J. G. Verkade) arbeitet er seit 1989 an der Universität Bonn an seiner Habilitation. Seine Forschungsinteressen umfassen Untersuchungen zur Koordinationschemie und Redox Eigenschaften neuartiger podandartiger und makrozyklischer Phosphorverbindungen sowie Anwendungen der NMR-Spektroskopie, insbesondere zur Verfolgung dynamischer Vorgänge.



Schema 4. Veränderung der Reaktionsbedingungen durch Einsatz von lithiierten Aminohalogenphosphanen.

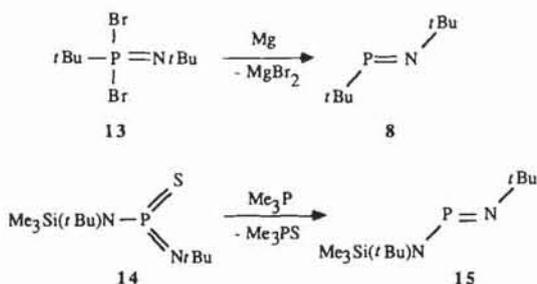
zu den chlor- und bromsubstituierten Verbindungen ab, so daß die Salzelimierung häufig bereits unterhalb Raumtemperatur abläuft.

Im Unterschied zur thermischen Eliminierung entstehen bei der Dehydrohalogenierung NH-substituierter Aminohalogenphosphane mit Aminen bevorzugt 1,3,2,4-Diazadiphosphetidine (vgl. **6**)^[49-51] oder höhere P,N-Oligomere^[51]. Das Auftreten ungesättigter Zwischenstufen ist dabei nicht mit Sicherheit belegt^[50]. Über Eliminierungen, die zu isolierbaren P-N-Doppelbindungssystemen führten, wurde nur in wenigen Fällen berichtet. So lieferte die Umsetzung der Aminochlorphosphane **9** und **11** mit Triethylamin bzw. DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) die P-funktionalisierten Iminophosphane **10**^[46, 47] bzw. **12**^[38] (Schema 5), deren Bildung offensichtlich durch den hohen sterischen Anspruch der N-ständigen Substituenten begünstigt ist.



Schema 5. Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl, Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl.

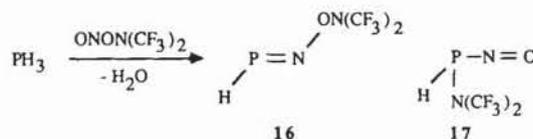
Die Synthese von Iminophosphanen ist prinzipiell auch durch 1,1-Eliminierung aus Iminophosphoran-Vorstufen möglich, wie am Beispiel der reduktiven Debromierung des Dibromiminophosphorans **13**^[52] und der Desulfurierung



Schema 6. Synthese von Iminophosphanen durch 1,1-Eliminierung.

von Iminothiophosphoranen wie **14** zu **15**^[50, 53] gezeigt werden konnte (Schema 6). Der präparative Nutzen dieser Reaktionen ist bisher gering, da die Vorstufen ihrerseits aus Iminophosphanen hergestellt werden.

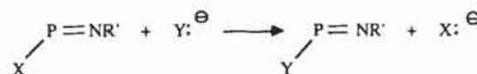
Über die Synthese des *N*-Aminoxy-substituierten Iminophosphans **16** durch Wasserabspaltung aus PH₃ und *O*-Nitroso-*N,N*-bis(trifluormethyl)hydroxylamin wurde kürzlich berichtet^[54]. Die vorgeschlagene Struktur **16** mit P-N-Doppelbindung wird jedoch durch die angegebenen Daten nicht zweifelsfrei belegt; insbesondere das IR-Spektrum spricht eher für das Vorliegen von Isomer **17**. Das Synthese-



prinzip zur Herstellung von Iminophosphanen ließ sich in einigen Fällen auch auf die homologen Moleküle mit As-N-Doppelbindung anwenden^[40, 43].

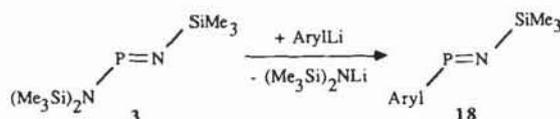
2.2. Substitutionen

Iminophosphane mit einer *P*-ständigen nucleofugen Gruppe können mit Nucleophilen unter Erhalt der Doppelbindung reagieren (Schema 7). Präparative Anwendung fand



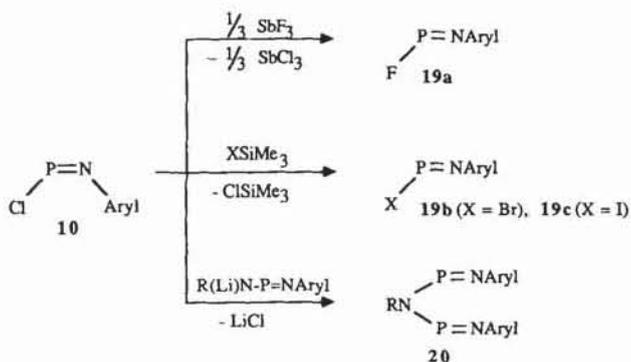
Schema 7. Synthese von Iminophosphanen durch nucleophile Substitution.

diese Synthesemethode erstmals bei der Transaminierung von Bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphanen mit Dialkylamiden^[55] sowie bei der Erzeugung des Aryliminophosphans **18** aus **3** und 2,4,6-Tri-*tert*-butyllithiobenzol^[53, 56] (Schema 8). Erst kürzlich wurde durch die Herstellung stabiler



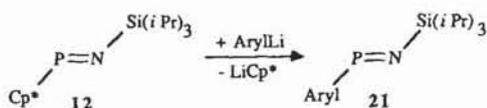
Schema 8. Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl.

ler *P*-Chlor-^[47] und *P*-Phenoxyderivate^[32] die Anwendungsbreite der Substitutionsreaktionen als Synthesemethode vergrößert^[46, 57-61]. Dabei erwies sich insbesondere das Chloriminophosphan **10** als Schlüsselbaustein für die Erzeugung eines großen Spektrums *P*-funktionalisierter Iminophosphane^[46, 47, 58-60, 62-64] (Schema 9). Weiter erwähnenswert sind Umsetzungen von **10** mit *N*-lithiierten Aminoiminophosphanen, die 1,3,5-Triaza-2,4-diphosphapenta-1,4-diene **20** liefern^[61] (Schema 9), für die als Heteroanaloge von Pentadienyl-Anionen interessante komplexchemische Eigenschaften erwartet werden können. Während in der Regel *P*-Alkyl- und *P*-Aryl-substituierte Iminophosphane



Schema 9. Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl. X kann außer F, Br, I auch *t*Bu₂As, *t*Bu₂P, R'R''N, RO, *t*BuS, R₂C=N, Cp*, *t*BuC≡C, R₃P=N sein. **20 a**, R = *t*Bu; **20 b**, R = Aryl; **20 c**, R = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂.

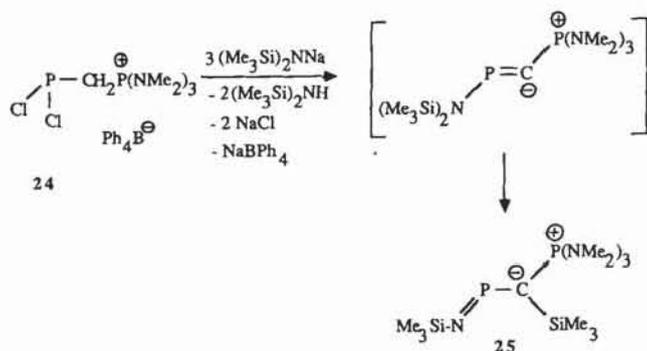
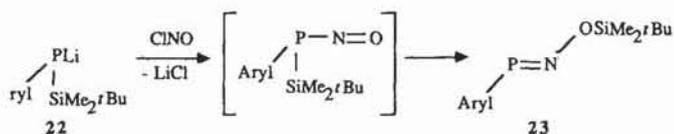
keine Ligandensubstitutionsreaktionen eingehen, kann der Pentamethylcyclopentadienyl-Substituent in Verbindungen wie **12** leicht nucleophil gegen Amino- oder Aryl-Substituenten ausgetauscht werden (z. B. Synthese von **21**, Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)^[38]. Unerwartet war auch, daß



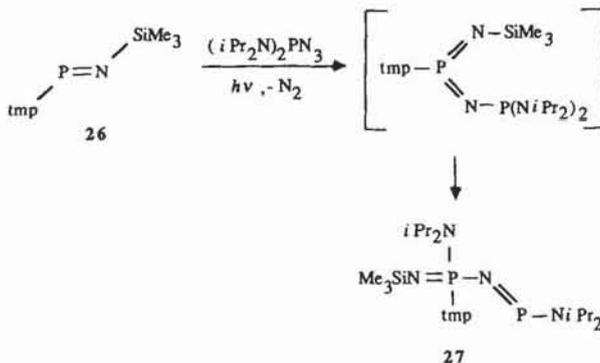
bei der Umsetzung von *t*BuP=NArlyl mit sterisch anspruchsvollen Halogenaminen keine oxidative Addition am Phosphor auftrat, sondern der *t*Bu-Rest substituiert wurde^[32].

2.3. Umlagerungen

Über die Synthese von Iminophosphanen durch Umlagerungsreaktionen ist bislang nur wenig berichtet worden. Die Erzeugung einer P-N-Doppelbindung durch [1,3]-Verschiebung einer P-ständigen Silylgruppe zu einem α-ständigen, doppelt gebundenen Sauerstoffatom, einem in der Phosphaalkenchemie gängigen Syntheseprinzip, gelang einzig bei der Synthese des N-Siloxy-substituierten Iminophosphans **23** aus **22**^[65]. Bei der Umsetzung des Phosphoniumsalzes **24**

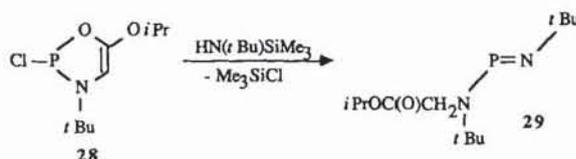


mit drei Äquivalenten Natrium-bis(trimethylsilyl)amid ist ebenfalls eine [1,3]-Silylwanderung anzunehmen, die als Produkt das Phosphoranylidenmethyl-substituierte Iminophosphan **25** liefert^[66]. Die [1,3]-Verschiebung einer Dialkylamino-Gruppe wird für die Bildung von **27** durch Photolyse von Azidobis(diisopropylamino)phosphan in Gegenwart des Iminophosphans **26** vorgeschlagen^[67] (Schema 10). Die



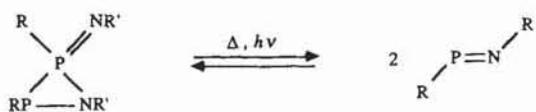
Schema 10. tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl.

Umsetzung des 2,3-Dihydro-1,3,2-oxazaphosphols **28** mit *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amin lieferte unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan und [1,5]-H-Verschiebung das funktionalisierte Aminoiminophosphan **29**^[68].



2.4. Cycloreversionen

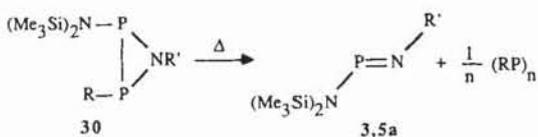
Wegen der Reversibilität der [2+1]-Cyclodimerisierung von Iminophosphanen können die so gebildeten λ³,λ⁵-Azadiphosphiridine wiederum als Iminophosphanquelle eingesetzt werden (Schema 11). So lassen sich in Lösung aus



Schema 11. Azadiphosphiridine als Iminophosphanquelle.

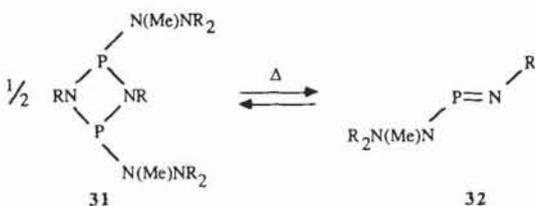
P-Alkyl-N-Alkyl- oder -Aryl-substituierten λ³,λ⁵-Azadiphosphiridinen thermisch oder photochemisch die in Substanz instabilen Monomere erzeugen und spektroskopisch nachweisen^[24, 42, 44]. Die Cycloreversion N-Silyl-substituierter λ³,λ⁵-Azadiphosphiridine erfolgt erst bei wesentlich höherer Temperatur; Hinweise auf die Existenz der unter den Reaktionsbedingungen spektroskopisch nicht nachweisbaren Monomere gaben die Resultate von Abfangreaktionen (siehe Abschnitt 4.3). Thermische [2+1]-Cycloreversionen von λ³,λ³-Azadiphosphiridinen unter Bildung der

Aminoiminophosphane **3** und **5a** zusammen mit Cyclophosphanen (RP)_n wurden bei **30** beobachtet^[69, 70] (Schema 12).

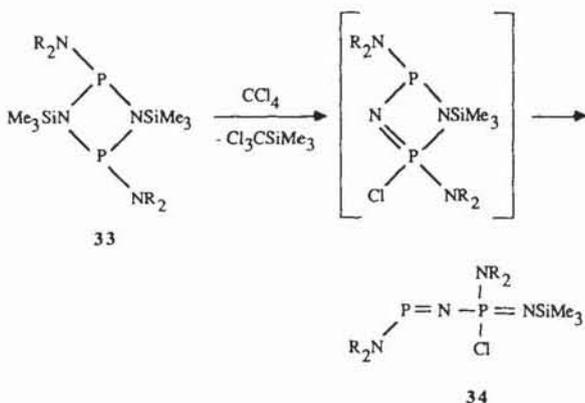


Schema 12. R = *i*Pr₂N, *t*Bu; R' = SiMe₃, *t*Bu.

Beispiele für die Bildung von Iminophosphanen durch Retroreaktionen aus vier- und mehrgliedrigen Ringen sind selten: Das Diazadiphosphetid **31** (R = SiMe₃) steht in einem reversiblen Gleichgewicht mit dem Aminoiminophosphan **32** (R = SiMe₃)^[20]; bei Reaktionen des cyclotetrame-



ren (Me₃C₆H₂P-N*t*Bu)₄ mit Diethylamin oder Alkoholen wird die Bildung von Iminophosphoranen bzw. Alkoxphosphoranen beobachtet und durch Folgereaktionen eines durch Cycloreversion aus dem Achtring entstandenen Iminophosphans erklärt^[51]; die electrocyclische Ringöffnung eines intermediär entstandenen Didehydrodiazadiphosphetidins wird bei der Synthese des Phosphoranyl-substituierten Iminophosphans **34** durch Oxidation des Diazadiphosphetidins **33** mit CCl₄ postuliert^[67, 71] (Schema 13).



Schema 13. R = *i*Pr, SiMe₃.

3. Strukturen und Bindungsverhältnisse

3.1. Theoretische Studien

Nach ab-initio-Rechnungen weist das Stammsystem HP=NH wie Diimin eine planare, gewinkelte Struktur auf,

wobei die (*E*)- gegenüber der (*Z*)-Konfiguration energetisch geringfügig begünstigt ist^[72–79]. Die Beteiligung von d-Orbitalen am Doppelbindungssystem ist vernachlässigbar^[80]. Auf SCF-Niveau berechnete Strukturparameter^[76] (Abb. 1) ergeben beim Übergang von (*E*)- zu (*Z*)-HP=NH eine Verkürzung des P-N-Abstands und eine Aufweitung der Valenzwinkel an P und N. Die Inversionsbarriere am Stickstoffatom ist deutlich geringer als in Diimin und beträgt ungefähr ein Drittel der Aktivierungsenergie für die Rotation um die π -Bindung. Demzufolge sollte der Übergangszustand der (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung eine annähernd lineare PNH-Anordnung aufweisen^[73, 76]. Die niedrige Inversionsbarriere am Stickstoffatom kann als Ursache dafür angesehen werden, daß (*E*)/(*Z*)-Isomerenpaare bei Iminophosphanen bisher nicht nachgewiesen werden konnten.

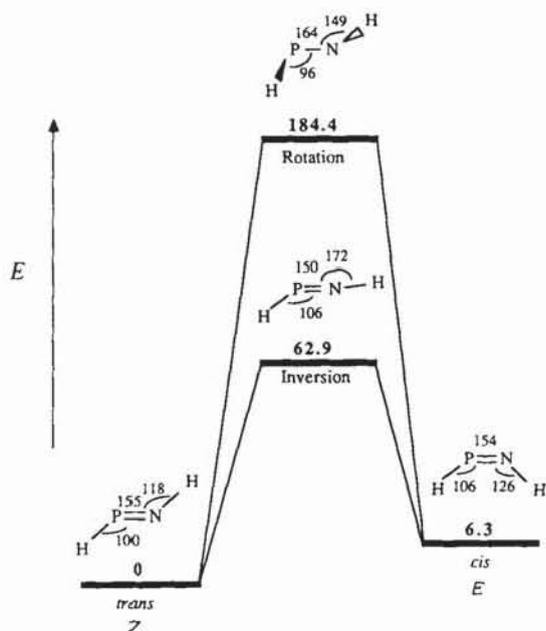


Abb. 1. SCF-Gleichgewichtsgeometrien und relative Energien von HP=NH (Bindungslängen [pm], -winkel [°], Energien [kJ mol⁻¹]; nach [76]).

Wird der *P*-ständige Wasserstoff in HP=NH durch elektroneivere oder elektroposivere Substituenten (σ -Acceptoren bzw. -Donoren) ersetzt, resultiert eine deutliche Verstärkung bzw. Schwächung der Doppelbindung. Gleichzeitig wird die (*Z*)- relativ zur (*E*)-Konfiguration stabilisiert und die Inversionsbarriere verringert^[81]. Ein gegenläufiger Einfluß wird für entsprechende Substituenten am Stickstoff vorhergesagt^[81], wobei die stärksten Veränderungen im Fall von Donor-Acceptor-substituierten Modellverbindungen zu beobachten sind^[37, 81]. Eine Schwächung der Doppelbindung unter Bildung eines delokalisierten 4-Elektronen-3-Zentren- π -Bindungssystems bewirkt die Einführung von Substituenten mit ausgesprochenen π -Donoreigenschaften (z. B. NH₂) am Phosphor- oder Stickstoffatom^[72, 81, 82]. Der induktive Effekt des Liganden wird dabei abgeschwächt (*P*-Substitution) oder verstärkt (*N*-Substitution)^[81].

Eine Analyse der Grenzorbitale von (*E*)-HP=NH ergibt als HOMO ein nichtbindendes, überwiegend am Phosphor lokalisiertes Orbital sowie als LUMO das antibindende π^* -Orbital. Das π (P=N)-Orbital wird dem auf das

HOMO folgenden nächststabileren Energieniveau zugeordnet^[72, 83–85]. Die Bildung eines delokalisierten π -Bindungssystems in $H_2N-P=NH$ ist mit einer starken Destabilisierung des $\pi(P=N)$ -Niveaus verbunden, so daß hier nur noch ein minimaler Energieunterschied zwischen den beiden höchsten besetzten Orbitalen besteht^[72, 82]. Für $HP=NH$ wurden aufgrund der theoretischen Befunde $[n+1]$ -Additionen vorhergesagt^[86] (oxidative Addition am Phosphor, carbenaloges Reaktionsverhalten), während $[n+2]$ -Additionen an die Doppelbindung bei $H_2NP=NH$ begünstigt sein sollten^[72] (siehe Abschnitt 4.3).

3.2. Elektronenspektroskopische und elektrische Untersuchungen

Die UV/VIS-Spektren von Iminophosphanen zeigen zwei charakteristische Absorptionsbanden, die anhand ihrer unterschiedlichen Intensität den zu erwartenden $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Übergängen des P-N-Chromophors zugeordnet werden können^[87, 88]. In den He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektren treten neben den undifferenzierten Banden, die aus der Ionisation der Gerüst-MOs resultieren, mehrere niederenergetische Ionisationsbanden auf, die dem Doppelbindungssystem zugeordnet werden können^[84, 87, 88]. Eine Zuordnung dieser Banden zu Ionisationen aus $n(P)$ - und $\pi(P=N)$ -Orbitalen kann aufgrund der beobachteten linearen Korrelation (Abb. 2) zwischen den Differenzen von Ionisationsenergien und den entsprechenden optischen Anregungsenergien getroffen werden^[27, 87]. Die Zuordnung wird durch den Ver-

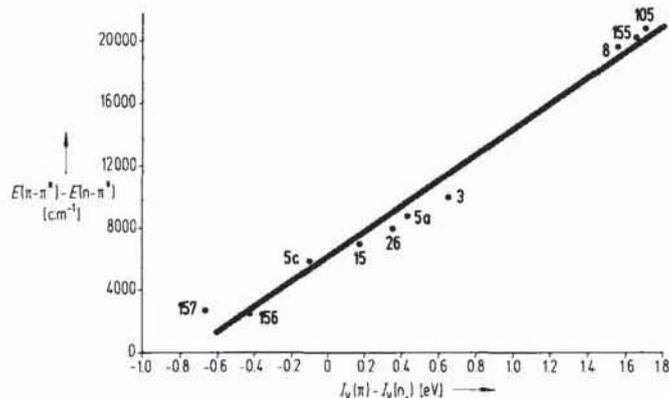


Abb. 2. Korrelation zwischen der Differenz der optischen Anregungsenergien ($\Delta E(\pi-\pi^*) - \Delta E(n-\pi^*)$) und der der vertikalen Ionisationsenergien ($I_v(\pi) - I_v(n)$) für Alkyl- und Amino-substituierte Iminophosphane (nach [88], 155: $tBu-P=N-CEt_3$; 156: $tBu-P=N-tmp$; 157: $tBu-P=N-NMe_2$).

gleich mit berechneten adiabatischen Ionisationspotentialen gestützt^[88]. Das erste Ionisationspotential ist im Fall von P -Alkyl-substituierten Iminophosphanen einer Ionisation aus dem n -Orbital zuzuordnen, bei N -Aminoiminophosphanen und P -(Dialkylamino)iminophosphanen dagegen der Ionisation aus dem π -Orbital. Unter Voraussetzung der Gültigkeit von *Koopmans'* Theorem^[89] entspricht die Bindungssituation im ersten Fall der des Stammsystems, (E)- $HP=NH$ [$\varepsilon(n_P) > \varepsilon(\pi_{P=N})$], während im zweiten Fall eine Kreuzung der Orbitalsequenz [$\varepsilon(n_P) < \varepsilon(\pi_{P=N})$] erfolgt ist.

Die Messung von Dipolmomenten von Iminophosphanen und der Vergleich mit denen anderer P-E-Mehrfachbindungssysteme ermöglichte die Bestimmung eines Doppelbindungsincrements ($p_{P=N} = 2.2 \pm 0.2$ D), das die hohe Polarität der P-N-Doppelbindung belegt^[90]. Durch elektrooptische Messungen mit Hilfe des Kerr-Effekts konnten die Anisotropie der Polarisierbarkeit der P-N-Bindung ($3.5-4.0 \text{ \AA}^3$) sowie die räumliche Orientierung von Substituenten bestimmt werden^[91].

3.3. Molekülstrukturen

Kristallstrukturanalytische Untersuchungen an Iminophosphanen wurden in neuerer Zeit in größerem Umfang durchgeführt (Tabelle 1). Meistens sind die Verbindungen an der Doppelbindung (E)-konfiguriert, in einigen Fällen wurde aber auch die (Z)-Konfiguration oder eine nahezu lineare P-N-R-Sequenz gefunden. In Ergänzung der quantenchemischen Analyse ist damit auch eine Diskussion der Bindungssituation der P-N-Doppelbindung auf der Grundlage experimenteller Daten möglich.

Strukturuntersuchungen an Iminophosphanen mit einer C-P=N-C-Einheit beschränken sich bisher auf zwei Fälle. Die experimentell bestimmten Doppelbindungslängen in **44**^[97] und **47**^[96] stimmen dabei gut mit den auf SCF-Niveau für (E)- $HP=NH$ berechneten Werten überein, während die Valenzwinkel am Phosphor- und am Stickstoffatom offensichtlich wegen der voluminösen Substitution etwas aufgeweitet sind.

Strukturell intensiv untersucht wurden die Aminoiminophosphane, für die fast ausschließlich eine (E)-Konfiguration an der Doppelbindung ermittelt wurde. Im allgemeinen ist das Aminstickstoffatom planar umgeben, und die R_2N - und PNR' -Einheiten sind coplanar orientiert, was mit einem delokalisierten π -Elektronensystem vereinbar ist. Die P-N-Bindungen liegen im Erwartungsbereich von 167 ± 3 ($P-N_{Amin}$) und 156 ± 2 pm ($P-N_{Imin}$). In den azomethin-substituierten Derivaten **45** und **51** sind die großen Valenzwinkel am Azomethinstickstoff ($\angle PN'C$, **45**: 167.5° ; **51**: 165°) und die kurzen $P-N_{Azomethin}$ -Bindungen ($r_{P-N'}$, **45**: 159.5 pm, **51**: 161.4 pm^[59]) Hinweise auf einen hohen s-Charakter dieser $P-N'$ -Bindung. Die $R_2C=N$ - und Aryl $N=P$ -Einheiten sind nahezu orthogonal angeordnet ($\angle N'PNC/NCR_2$, **45**: 87.5° , **51**: 87.9°), was auch hier die Bildung eines über die N-P-N-Sequenz delokalisierten 4π -Elektronensystems und nicht die eines möglichen Heterobutadiens nahelegt.

Ein überraschend kurzer P-N-Abstand (153.7 pm) sowie eine Torsion um die Doppelbindung von 26° wird im sterisch überladenen Derivat **49** beobachtet. Die zu erwartende Schwächung der π -Bindung durch die Verdrillung wird hier offenbar durch die beträchtliche Aufweitung des Winkels am Iminstickstoff (152°) mehr als kompensiert^[96]. Die vergleichsweise langen $P-N_{Amin}$ - und kurzen $P-N_{Imin}$ -Abstände im 1,3,5-Triaza-2,4-diphosphapenta-1,4-dien **20a** (Schema 9), dessen P-N-Gerüst in der (S)-Anordnung vorliegt, sind vereinbar mit dem Vorliegen eines delokalisierten 5-Zentren-6-Elektronen- π -Systems^[61]. Im N,P -Diaminoiminophosphan **36** hat nur der P -ständige Aminrest die für eine effektive π -Konjugation erforderliche Anordnung. Der $(SiMe_3)_2N$ -Rest am Iminstickstoff ist dagegen orthogonal zur Ebene des π -Systems angeordnet, was zu einer Verringe-

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturdaten von Verbindungen R-P=N-R' [a]. Bindungslänge [pm], -winkel [°], geordnet nach P=N-Bindungslängen.

Verb.	R	R'	P=N	R-P=N	P=N-R'	Torsionswinkel		Lit.
						R-P-N-R'		
35	<i>t</i> Bu ₂ P	N(SiMe ₃) ₂	161.9(2)	95.8(1)	124.8(2)	176.3(2)		[37]
36	tmp	N(SiMe ₃) ₂	159.8(5)	107.7(2)	107.1(3)	175.3		[28]
37	(Me ₂ Si) ₂ N	[<i>t</i> Bu ₂ (Me)P] ^b	159.1(2)	107.5(1)	128.3(1)	177.7(1)		[92]
38	<i>t</i> Bu ₂ P	Aryl	157.8(2)	105.8(1)	119.9(1)	164.8		[36, 82]
39	(Me ₂ Si) ₂ N	<i>t</i> Bu ₂ P(S)	157.5(5)	106.5(2)	120.2(2)	174.2(4)		[93]
40	Aryl(H)N	Aryl	157.3(8)	103.8(5)	126.1(7)	[b]		[43]
41	(Me ₂ Si) ₂ N	Aryl	156.6(2)	109.3(1)	117.6(2)	177.6(2)		[94]
42	Cp*(CO) ₂ Fe	Aryl	156.4(12)	115.4(5)	119.8(9)	180 [c]		[95]
43	(SiMe ₃) ₂ N ₂	Aryl	155.8(4)	107.3(2)	115.3(3)	-177.8(3)		[96]
25	(Me ₂ N) ₂ P=C(SiMe ₃)	SiMe ₃	155.8(4)	108.4(2)	138.8(3)			[66]
27	<i>i</i> Pr ₂ N	N <i>i</i> Pr ₂	155.8(3)	107.2(1)	118.2(2)	-174.0(1)		[67]
44	Aryl	<i>t</i> Bu	155.6(5)	100.6(3)	122.7(5)	179.0(7)		[97]
45	<i>t</i> Bu ₂ C=N	Aryl	155.5(3)	107.3(1)	123.4(2)	-175.6(3)		[59]
46	<i>i</i> Pr ₂ N	Aryl	155.5(2)	105.6(1)	129.6(2)	179.9(3)		[98]
50 [d]	<i>t</i> BuS	Aryl	155.4(4)	109.1(2)	131.7(3)	0 [c]		[96]
47	Cp*	Aryl	154.9(2)	109.0(1)	131.3(2)	1.5(2)		[99]
51	Fl=N	Aryl	155.2(6)	105.9(4)	125.9(4)	178.7(7)		[96]
48	<i>t</i> Bu ₂ P(SiMe ₃)N	<i>t</i> Bu ₂ P	154.6(9)	106.4(4)	114.0(5)	178.0(8)		[100]
52	<i>t</i> Bu(H)N	Aryl	154.5(6)	110.4(3)	128.0(4)	0 [c]		[96]
15	<i>t</i> Bu(SiMe ₃)N	<i>t</i> Bu	154.4(4)	104.9(2)	124.4(2)	180 [c]		[101]
3	(SiMe ₃) ₂ N	SiMe ₃	154.5(2)	108.4(1)	129.9(1)	179.0		[101]
62	(Ph ₂ C=N) ₂ P(Aryl)N	Aryl	153.9(6)	107.4(3)	135.2(5)	178.6(6)		[102]
53	Me ₂ N	Aryl	153.9(3)	115.9(3)	140.7(4)	-4.9(7)		[98]
49	(Me ₂ Si) ₂ (SiMe)P(Aryl)N	Aryl	153.7(2)	111.2(1)	152.3(3)	-153.7(3)		[96]
54	Me ₂ SiO	Aryl	152.9(3)	115.8(2)	144.4(2)	-1.3(5)		[96]
20 a	<i>t</i> Bu(ArylN=P)N	Aryl	152.7(5)	106.0(2)	125.8(3)	177.6(4)		[61]
56	2,6- <i>t</i> Bu ₃ -4-MeC ₆ H ₃ O	Aryl	152.9(4)	109.4(2)	120.3(3)	-177.8(3)		[103]
19 b	Br	Aryl	150.0(1)	110.3(1)	173.7(1)	86.3(8)		[96]
55	2-MeC ₆ H ₄ O	Aryl	149.9(6)	112.6(3)	161.0(6)	0 [c]		[96]
55	2-MeC ₆ H ₄ O	Aryl	149.7(2)	111.8(1)	164.1(1)	-0.5(4)		[104]
10 [d]	Cl	Aryl	149.5(4)	112.4(2)	154.8(4)	0 [c]		[46]
58	<i>t</i> Bu ₂ HCO	Aryl	150.9(2)	111.4(1)	146.5(2)	[b]		[105]
58	<i>t</i> Bu ₂ HCO	Aryl	149.1(5)	109.5(2)	179.1(4)	0 [c]		[96]
57	<i>t</i> Bu ₃ CO	Aryl	148.6(4)	109.9(2)	175.4(4)	13(5)		[96]
19 c	I	Aryl	148.0(3)	118.0(1)	172.5(3)	-140(2)		[96]
12	Cp*	Si <i>i</i> Pr ₃	153.3(3)	-	153.3(2)	-		[38]
59	<i>t</i> Bu ₂ PS ₂	Aryl	148.7(3)	-	169.7(3)	-		[96]
60	<i>t</i> Bu ₂ PSe ₂	Aryl	149.3(1)	-	169.1(11)	-		[106]
61	AlCl ₄	Aryl	147.5(8)	-	177.0(7)	-		[46]

[a] Bedeutung der Abkürzungen: Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl, Fl = Fluorenyliden, Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl, tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl.
[b] Fehlende Literaturangaben. [c] Bedingt durch kristallographische Symmetrie. [d] Unterschiedliche Modifikationen.

zung des Winkels am Iminstickstoff (107.1°) und einer Verlängerung der P-N-Bindung auf 159.8 pm führt^[28].

Eine annähernd planare P-N-NR₂-Anordnung, die auf eine Konjugation der Doppelbindung mit einer *N*-ständigen (SiMe₃)₂N-Gruppe hinweist, wurde im *N*-Amino-*P*-phosphinoiminophosphan **35** gefunden. Die π -Elektronendelokalisation äußert sich hier im kurzen N-N-Abstand (138.1 pm) und der besonders starken Verlängerung der P-N-Bindung auf 161.9 pm^[37].

Eine (*Z*)-Konfiguration an der Doppelbindung wurde bislang nur für Iminophosphane mit einer *N*-ständigen Tris-(*tert*-butyl)phenyl-Gruppe nachgewiesen. Der Arylligand ist dabei aufgrund sterischer Effekte orthogonal zur Ebene der P-N-Doppelbindung orientiert. In den Paaren (*E*)-*t*Bu₂C=N-P=N-Aryl **45**/*Z*-Fl=N-P=N-Aryl **51**^[59] und (*E*)-*i*Pr₂N-P=N-Aryl **46**/*Z*-Me₂N-P=N-Aryl **53**^[98], die hinsichtlich der sterischen und elektronischen Verhältnisse ähnliche Substituenten enthalten, bestätigt der Vergleich der Bindungsparameter die für die (*Z*)-Form erwartete Winkelauflaufung und Verkürzung der Doppelbindung. Bemerkenswert ist die Korrelation zwischen der P-N-Bindungslänge und dem Valenzwinkel am Stickstoff, wobei insbesondere die Halogen-, Aryloxy oder Alkoxy-substituierten Imino-

phosphane **10**, **19 c**, **56–58** besonders kurze P-N-Abstände (148–151 pm) und eine nahezu lineare Anordnung des P-N-C_{Aryl}-Fragments aufweisen (Tabelle 1). Die P-O-Bindungslängen in **54–58** liegen mit 159 (**54**)^[96] bis 166 pm (**55**)^[104] im Erwartungsbereich für Einfachbindungen (164 pm^[107]).

Interessante strukturelle Aspekte zeigen die *P*-Halogeniminophosphane **10** und **19 b, c**, die Bis(chalcogeno)phosphinato-substituierten Verbindungen **59** und **60** sowie das (C₅Me₅)-substituierte Derivat **12**.

Bei den untersuchten Modifikationen von **10** zeigt sich bei annähernd gleichen Werten der übrigen Bindungsparameter ein signifikanter Unterschied der Valenzwinkel am Iminstickstoff (Tabelle 1). Dies weist auf eine außergewöhnlich leichte Deformierbarkeit der P-N-R-Einheit hin, was sich mit der Vorhersage einer niedrigen N-Inversionsbarriere deckt^[81].

Die Phosphor-Halogen-Bindungen sind in **10** (r_{P-Cl} = 214.2^[46], 212.7 pm^[105]) und **19 b** (r_{P-Br} = 233.5 pm^[96]) deutlich länger als in den Trihalogeniden PX₃ (r_{P-X} ^[107] = 204 (X=Cl), 222 pm (X=Br)), was als Folge eines $n(N) \rightarrow \sigma^*(PX)$ -Ladungstransfers interpretiert werden kann^[108]. Dieser Effekt ist bei der Iodverbindung **19 c** noch größer (r_{P-I} = 289.5 pm^[96]) gegenüber 252 pm in PI₃^[107].

Dies läßt sich durch die zunehmende Polarisierbarkeit der P-Halogen-Bindung (Cl → I) und die zusätzliche Bildung eines kurzen intermolekularen P-I-Abstands (322 pm) erklären, so daß sich im Kristall bereits der Übergang zu einem bimolekularen Donor-Acceptor-Komplex andeutet (Abb. 3).

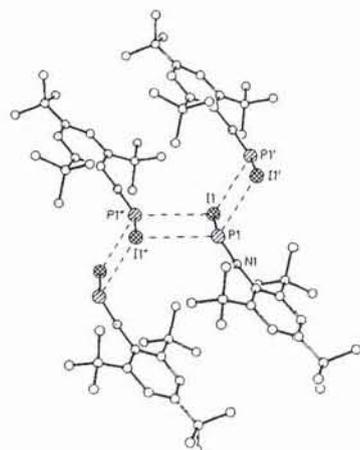


Abb. 3. Struktur von **19c** im Kristall. Abstände [pm]: P1-I1 289.5(1), P1-I1' 322.4. Der intermolekulare Abstand P1-I1'' (360.5 pm) liegt im Bereich der Summe der van-der-Waals-Radien und entspricht keiner bindenden Wechselwirkung (nach [46]).

Eine ähnliche Bindungssituation wie bei **19c**, jedoch in Form einer intramolekularen Donor-Acceptor-Wechselwirkung, liegt in **59** vor, das zwei schwache, unterschiedlich lange Phosphor-Schwefel-Bindungen ($r_{P-S} = 244.2$ und 273.9 pm) aufweist^[96]. Beim entsprechenden Selenderivat **60** sind die beiden Phosphor-Chalcogen-Bindungslängen ($r_{P-Se} = 263.6$ und 278.8 pm) stärker angeglichen, so daß hier ein Kontaktionenpaar $[R_2PSe_2]^\ominus [PNAr]^\oplus$ als Grenzstruktur bei der Beschreibung der Bindungssituation diskutiert werden kann^[106]. Eine stärkere Trennung in Kation und Anion liegt in **61** vor, denn der extrem kurze P-N-Abstand und die fast lineare Anordnung der P-N-C_{Aryl}-Sequenz rechtfertigen die Formulierung eines Phosphantriammonium-Ions mit P-N-Dreifachbindungsanteil^[46].

Als ein intramolekularer π -Komplex aus $[Me_5C_5]^\ominus$ und $[R_3SiNP]^\oplus$ kann das Iminophosphan **12** interpretiert werden (Abb. 4), bei dem im Unterschied zu **47** der Cp*-Ligand unüblich π^2 -koordiniert ist. Als wesentliche Argumente für diese Beschreibung werden neben den nahezu ausgeglich-

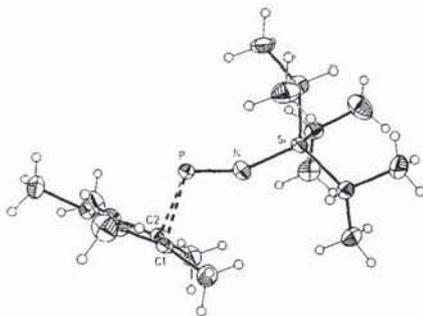


Abb. 4. Struktur von **12** im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P-C1 216.8(4), P-C2 212.2(4), P-N 153.3(3); P-N-Si 153.3(2) (nach [38]).

nen Bindungslängen und der pseudo-planaren Konformation des Fünfrings insbesondere die im Vergleich zu **47** starke Verlängerung der P-C-Bindungen ($r_{P-C} = 212.2$ bzw. 216.8 pm), die Aufweitung des Valenzwinkels am Iminstickstoff sowie die Verkürzung der P-N-Bindung (Tabelle 1) angeführt^[38].

3.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungen von Imino-phosphanen sind sehr unterschiedlich (von $\delta = 87$ für **19a** bis $\delta = 787$ für **42**, Tabelle 2). Die bis 1985 publizierten

Tabelle 2. ³¹P-NMR-chemische Verschiebungen ausgewählter Iminophosphane des Typs RP=NR' [a, b].

R	$\delta(^{31}P)$	Lit.	R	$\delta(^{31}P)$	Lit.
<i>R' = Aryl</i>			<i>R' = tBu</i>		
42	Cp*(CO) ₂ Fe(<i>E</i>)	787 [95]	8	tBu	472 [24]
63	tBu ₂ As	644 [47]	5a	(Me ₃ Si) ₂ N	330 [18]
38	tBu ₂ P(<i>E</i>)	570 [45]	67	tmp	314 [21]
64	tBu	490 [33, 42]	68	Cp*	283 [41]
65	Aryl	396 [47]	<i>R' = SiMe₃</i>		
66	tBuSe	315 [47]	18	Aryl	476 [55]
50	tBuS(<i>Z</i>)	314 [47]	3	(Me ₃ Si) ₂ N	325 [4]
40	ArylNH(<i>E</i>)	272 [43]	26	tmp	303 [25]
46	iPr ₂ N(<i>E</i>)	268 [98]	69	Cp*	140 [36]
19c	I	218 [46]	<i>R' = N(SiMe₃)₂</i>		
52	tBuNH(<i>Z</i>)	210 [47]	35	tBu ₂ P(<i>E</i>)	428 [37]
53	Me ₂ N(<i>Z</i>)	203 [34]	70	tBu	378 [27]
47	Cp*(<i>E</i>)	194 [47]	36	ttmp(<i>E</i>)	364 [28]
45	tBu ₂ C=N(<i>E</i>)	179 [59]	71	Cp*	323 [38]
54	Me ₃ SiO(<i>Z</i>)	157 [47]			
19b	Br(<i>Z</i>)	153 [46]			
10	Cl(<i>Z</i>)	135 [46]			
51	Fl=N(<i>Z</i>)	124 [59]			
19a	F	87 [47]			

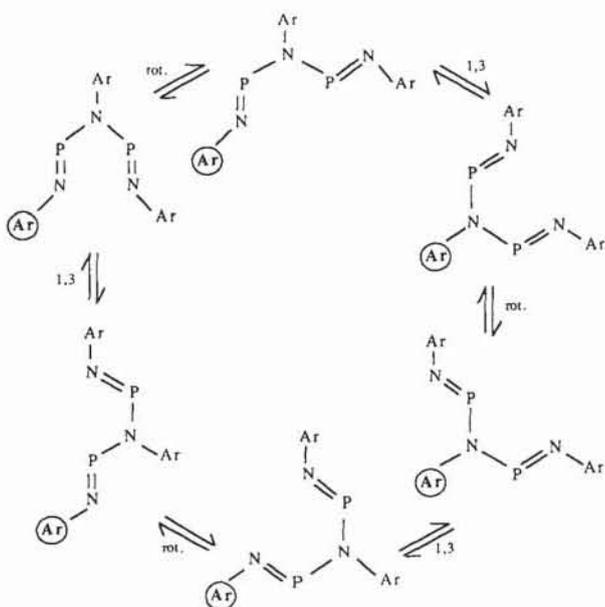
[a] (*E*)/(*Z*): *E*- bzw. *Z*-Konfiguration an der Doppelbindung im kristallinen Zustand; keine Angabe bedeutet, daß die Konfiguration nicht bekannt ist. [b] Zur Bedeutung der Abkürzung vergleiche Anmerkung [a] zu Tabelle 1.

³¹P-NMR-Daten sind in einer Übersicht^[15] zusammengefaßt. Trotz der großen Schwierigkeiten, diese starken Verschiebungsdifferenzen, die generell für Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor auftreten, theoretisch oder empirisch zu erfassen^[109], läßt sich für Iminophosphane die Resonanzlage in guter Näherung mit stereoelektronischen Eigenschaften der Substituenten am Phosphor und Stickstoff erklären. So besteht für eine Reihe von Verbindungen des Typs RP=NAr eine lineare Korrelation zwischen der ³¹P-NMR-chemischen Verschiebung und der $n-\pi^*$ -Elektronenanregungsenergie, die auf einen dominanten Beitrag des paramagnetischen Terms zum Abschirmungstensor schließen läßt^[88]. Demzufolge induzieren Substituenten R mit starken σ -Donoreigenschaften, beispielsweise $[(C_5Me_5)(CO)_2Fe]$, tBu₂As oder tBu₂P, die eine Rotverschiebung der $n-\pi^*$ -Bande bewirken, eine Entschirmung, Liganden mit π -Donor- und/oder σ -Acceptoreigenschaften (R₂C=N, R₂N, RO, Halogen) dagegen eine Abschirmung des Phosphorkerns. Ein Einfluß der Konfiguration auf die chemische Verschiebung, der für (*E*)/(*Z*)-Isomerenpaare bei Diphosphanen und Phosphaalkenen gut dokumentiert ist, deutet sich auch für das Iminophosphansystem an. So wird für die Paare **45/51**, **40/52** und **46/53**, deren *P*-ständige Substituenten ähnliche sterische und elektronische Eigenschaften aufweisen, bei den

(*E*)-konfigurierten Iminophosphanen **45**, **40** und **46** eine signifikante Entschirmung beobachtet ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 60 \pm 5$, Tabelle 2).

Die Bindungsordnung der P=C-Einheit von Phosphalkenen kann durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie gut untersucht werden. Analoge Studien durch $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie an Iminophosphanen wurden bislang nur in Einzelfällen durchgeführt^[110], da sich der Stickstoffkern für die NMR-Spektroskopie deutlich schlechter eignet. Daher ist eine gründliche Diskussion der Daten zur Zeit wenig sinnvoll.

Zusätzlich zu Informationen durch chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten liefert die NMR-spektroskopische Verfolgung moleküldynamischer Vorgänge wertvolle Daten zu chemischen Abläufen am P-N-Doppelbindungssystem. So wurden bei einer Reihe von Aminoiminophosphanen $\text{R}(\text{R})\text{N}=\text{P}=\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, $\text{R}' = \text{SiMe}_3$ (**3**), *t*Bu (**15**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Aryl}$ (**40**)) entartete sigmatrope [1,3]-Verschiebungen von Protonen oder Silylgruppen beobachtet, die einem Wechsel zwischen Amino- und Iminoposition im Molekül entsprechen^[4, 17, 43]. Eine analoge Umlagerung unter Wanderung einer P=N-Aryl-Gruppe in Verbindung mit einer P-N-Bindungsrotation führt am 1,3,5-Triaza-2,4-diphosphapenta-1,4-dien **20b**^[61] zu einer Äquilibration aller drei Stickstoffpositionen (Schema 14).



Schema 14. Schematische Darstellung der dynamischen Struktur von **20b**; der markierte Arylrest durchläuft dabei alle möglichen Positionen (nach [61]). rot. = Rotation um eine P-N-Einfachbindung, 1,3 = [1,3]-Verschiebung einer ArylN=P-Gruppe, Ar = Aryl.

„Ring Whizzing“, also eine schnelle Folge [1,5]-sigmatroper Umlagerungen, tritt bei *P*-(Pentamethylcyclopentadienyl)-substituierten Iminophosphanen auf. Da die beobachteten Prozesse auch bei tiefer Temperatur noch schnell gegenüber der NMR-Zeitskala sind, kann hier auf eine deutlich geringere Aktivierungsenergie für diesen Prozeß als bei den entsprechenden $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphorverbindungen geschlossen werden^[38, 41].

Eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit zeigt sich in den ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren des Iminophosphans

$t\text{Bu}_2\text{P}^{\text{A}}\text{Se}_2\text{P}^{\text{B}}\text{NAryl}$ **60**. Hier werden mit steigender Temperatur die bei -80°C beobachtbaren Kopplungen $^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{B}})$ und $^1J(\text{P}^{\text{B}}, \text{Se})$ nicht mehr aufgelöst, während $^1J(\text{P}^{\text{A}}, \text{Se})$ nahezu unverändert bleibt. Gleichzeitig wird das Signal des P=N-Phosphoratoms signifikant tieffeldverschoben. Eine Erklärung dieser Befunde wird möglich, wenn in Lösung – in Anlehnung an die Struktur im Kristall (siehe Abschnitt 3.3) – das Vorliegen eines Kontaktionenpaares $[\text{R}_2\text{PSe}_2]^{\ominus}[\text{PNAr}]^{\oplus}$ angenommen wird. Der teilweise Verlust der Kopplungsaufspaltung bei Temperaturerhöhung indiziert die zunehmende Dissoziation in Einzelionen^[47, 106].

4. Reaktivität

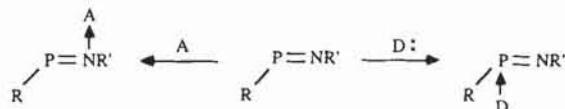
4.1. Additionen

Viele Reaktionen von Iminophosphanen lassen sich mit einem mehrstufigen Mechanismus verstehen, dessen erster Schritt eine Addition an die P-N-Doppelbindung ist. Diese kann prinzipiell unter Vergrößerung der Koordinationszahl am Phosphor (oxidative 1,1-Addition) oder als 1,2-Addition ablaufen, wobei die jeweilige Regioselektivität von der Natur des Substrats abhängt. So sind 1,1-Additionen am Phosphor bei Umsetzungen mit Halogenen und Halogenverbindungen elektronegativer Elemente bevorzugt, während Alkyl- und Halogenverbindungen elektropositiver Elemente 1,2-Additionen unter Bildung einer sehr stabilen Element-Stickstoff-Bindung eingehen.

Angesichts der hohen Polarität der P-N-Bindung kann für die meisten Additionsreaktionen ein zweistufiger Mechanismus angenommen werden, der mit der Anlagerung einer Lewis-Säure oder -Base an das Doppelbindungssystem beginnt. Der Wechselwirkung von Iminophosphanen mit Lewis-Säuren oder -Basen, die als „unvollständige Addition“ aufgefaßt werden kann, kommt daher eine hohe Bedeutung für das Verständnis der Reaktivität dieser Verbindungen zu.

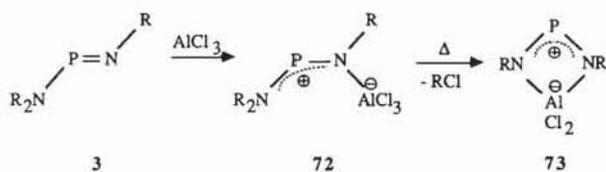
4.1.1. Anlagerung von Lewis-Säuren/Basen

Nach theoretischen Betrachtungen der Elektronendichteverteilung sollte der Angriff von Lewis-Säuren am Stickstoff-, der von Lewis-Basen am Phosphorzentrum des Iminophosphans bevorzugt sein^[74] (Schema 15). Obwohl sol-



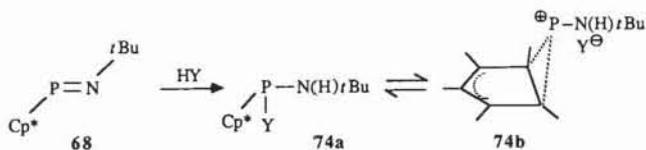
Schema 15. A = Lewis-Säure, D = Lewis-Base.

che Säure/Base-Addukte aufgrund ihrer hohen Reaktivität schwer zugänglich sind, gelang in mehreren Fällen die experimentelle Bestätigung der erwarteten Konstitution. So wurde bei der Reaktion von **3** mit Aluminiumchlorid der Komplex **72** isoliert, der bei Temperaturerhöhung unter Bildung des Heterocyclus **73** zerfällt^[111] (Schema 16). Addition von Trifluormethansulfonsäure an das Iminophosphan **68** liefert ein Produkt, bei dem nach NMR-spektroskopischen Befunden ein durch *N*-Protonierung von **68** entstandenes Phosphe-



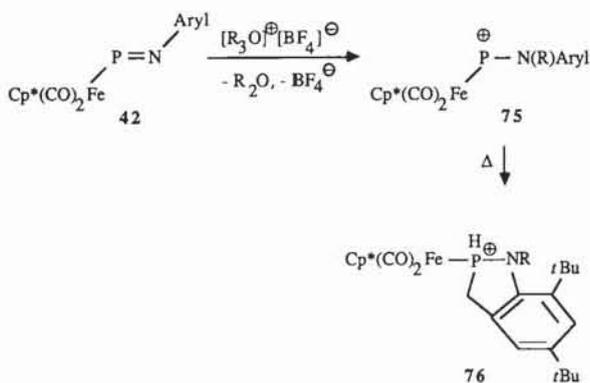
Schema 16. R = SiMe₃.

niem-Ion **74b** im dynamischen Gleichgewicht mit dem Aminophosphan **74a** steht^[112] (Schema 17). In einer analogen Reaktion liefert die Umsetzung des Ferrioiminophosphans



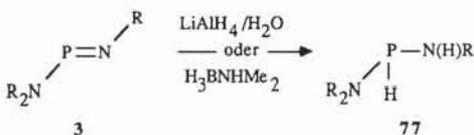
Schema 17. Y = CF₃SO₃.

42 mit Meerwein-Salzen zunächst die isolierbaren kationischen Komplexe **75**, die sich thermisch unter CH-Aktivierung in die Phosphankomplexe **76** umlagern (Schema 18)^[113].

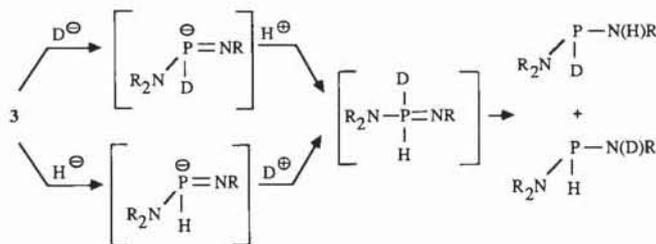


Schema 18. R = Me, Et; Aryl = 2,4-Di-*tert*-butylphenyl.

Das intermediäre Auftreten von Iminophosphoranid-Ionen bei der Bildung von **77** (R = SiMe₃) durch Reaktion von **3** (R = SiMe₃) mit LiAlH₄ und anschließender Hydrolyse konnte anhand von Isotopenmarkierungsexperimenten

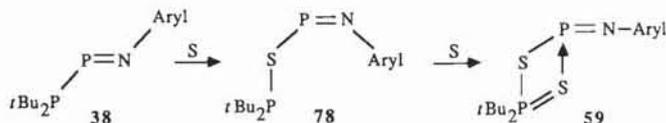


nachgewiesen werden (Schema 19)^[114]; ein ähnlicher Verlauf wird für die Methylierung mit MeLi und MeI vorgeschlagen^[114]. Der Mechanismus der Bildung von **77** (R = SiMe₃) durch Reaktion von **3** (R = SiMe₃) mit H₃BNHMe₂, die formal unter Übertragung eines Hydrid-Ions und eines Protons verläuft, bleibt dagegen ungeklärt^[115].

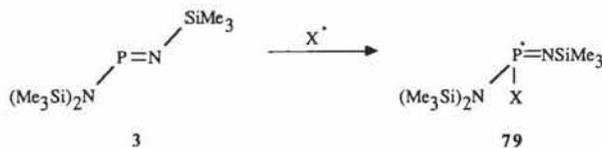


Schema 19. Isotopenmarkierungsexperimente zur Reduktion von **3**. R = SiMe₃.

Als *intramolekularer* Iminophosphan-Lewis-Base-Komplex liegt das Dithiophosphinsäure-Derivat **59** vor, das durch doppelte Schwefelung aus **38** über **78** erhalten wurde^[47]. Ähnliche *intermolekulare* Donor-Acceptor-Wechsel-

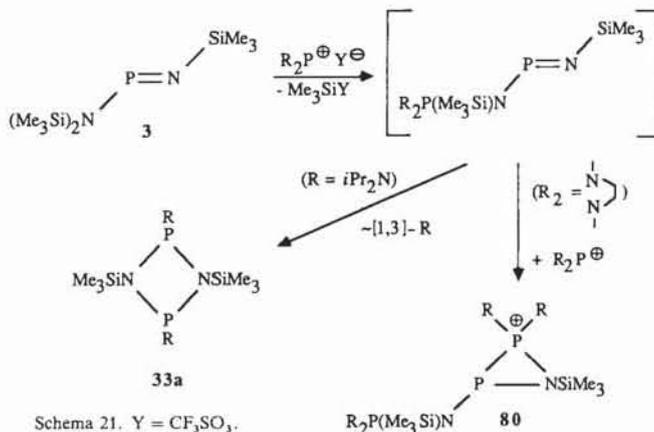
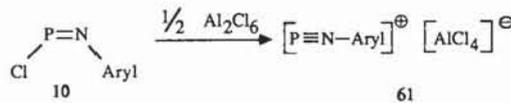


wirkungen im festen Zustand wurden für das Halogeniminophosphan **19c** nachgewiesen^[106]. Als Anlagerung von Lewis-Basen an den zweifach koordinierten Phosphor kann auch die Bildung von Iminophosphoranil-Radikalen **79** aus **3** und geeigneten Alkyl-, Alkoxy- oder Acyl-Radikalen angesehen werden^[116] (Schema 20).



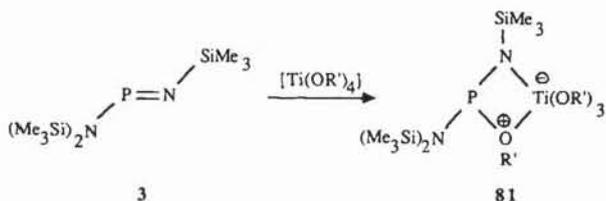
Schema 20. X = R, RO, RCO.

Ein anderer Reaktionsweg für die Wechselwirkung eines Iminophosphans mit einer Lewis-Säure wurde bei der Umsetzung des *P*-Chloriminophosphans **10** mit Aluminiumtrichlorid beobachtet. Hier greift die Lewis-Säure am Chlor-



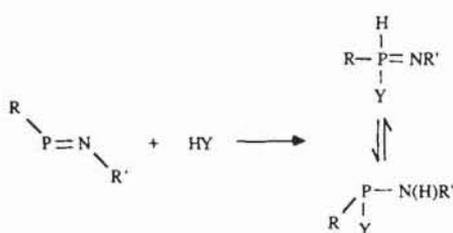
Schema 21. Y = CF₃SO₃.

atom an, der Chlorligand wird abgespalten und das erste bekannte Phosphantriyllammonium-Ion gebildet^[46]. Erwartungsgemäß verlief dagegen die Umsetzung von Diaminophosphonium-Ionen mit **3**, bei der die Endprodukte **33a** und **80** durch Folgereaktionen eines nicht faßbaren Iminophosphan-Lewis-Säure-Komplexes erklärt werden^[117] (Schema 21). Im Sinne einer doppelten Lewis-Säure/Base-Reaktion lieferten Umsetzungen von **3** mit Titanalkoxiden heterocyclische Produkte **81** mit zwei Donor-Acceptor-Bindungen^[118].



4.1.2. Addition H-acider Reagentien

Als relativ polares Doppelbindungssystem reagieren Iminophosphane leicht mit H-aciden Verbindungen zu entsprechend substituierten Aminophosphanen (formale 1,2-Addition) oder dazu tautomeren Iminophosphoranen (formale 1,1-Addition) (Schema 22). Da für die gegenseitige Um-



Schema 22. Reaktionen von Iminophosphanen mit H-aciden Verbindungen.

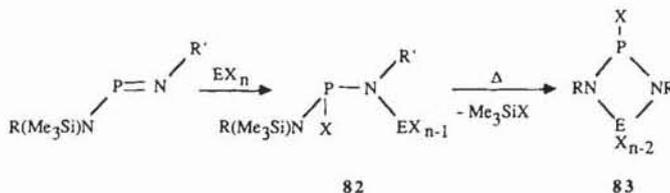
wandlung beider Tautomere ein schnelles, reversibles Gleichgewicht angenommen werden muß^[119], ist wahrscheinlich, daß die beobachtete Konstitution der Reaktionsprodukte durch die relative thermodynamische Stabilität beider Formen bestimmt wird und nicht die Additionsreaktion unterschiedlich regioselektiv verläuft. Generell ist die Phosphan-Form energetisch günstiger, so daß Additionen von Halogenwasserstoffen^[47], Alkoholen^[30, 31, 120, 121], Thiolen^[120, 121], Aminen^[30, 122], Phosphanen^[123] sowie CH-aciden Verbindungen^[36] an P-N-Doppelbindungssysteme meist zu Aminophosphanen als einzigen Produkten führten. Die Phosphoran-Form wird durch eine iminoständige Trimethylsilyl-Gruppe und weitere Basizitäts-steigernde Substituenten am Phosphoratom stabilisiert. So entstehen bei Umsetzungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P}=\text{NSiMe}_3$ mit sterisch weniger anspruchsvollen Alkylalkoholen und Aminen selektiv die Iminophosphorane^[120-122], während bei den Reaktionen mit Phenol, *tert*-Butylalkohol und Adamantanol eine Gleichgewichtsmischung beider Tautomere erhalten wird^[120, 121].

Obwohl sich H-acide Substrate auch bei Abwesenheit zusätzlicher Basen an Iminophosphane addieren, wurde kürzlich eine asymmetrische Induktion bei der Addition achiraler Alkohole an Iminophosphane in Gegenwart chiraler ter-

tiärer Amine entdeckt, die auf eine mögliche Basenkatalyse der Additionsreaktion hinweist^[124].

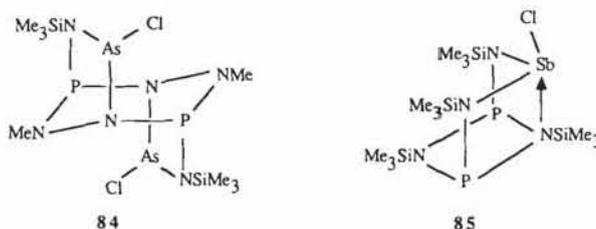
4.1.3. Halometallierungen und Organometallierungen

Phosphorhalogenide sowie redoxstabile Halogenide elektropositiverer Elemente reagieren mit Iminophosphanen je nach Lewis-Säure-Stärke unterschiedlich leicht, wobei aus intermediären Lewis-Säure-Iminophosphan-Addukten (siehe Abschnitt 4.1.1) über 1,2-Halogenverschiebungen zunächst Aminohalogenphosphane **82** entstehen (Schema 23).

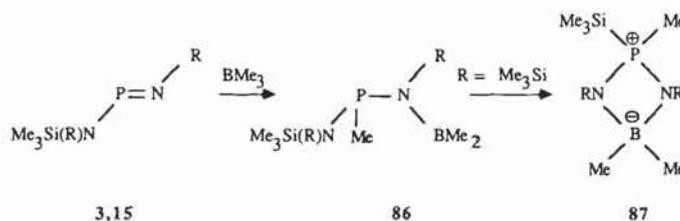


Schema 23. E = B, Si, P, As; R, R' = SiMe₃, *t*Bu.

Während das Reaktionsprodukt stabil ist, wenn die Reste R, R' Alkylgruppen sind^[123], gehen *N*-silylierte Derivate Folgereaktionen ein. Der bevorzugte Prozeß ist dabei die intramolekulare 1,3-Eliminierung von Halogensilan unter Bildung der viergliedrigen Heterocyclen **83**^[125-129], doch wurde in Einzelfällen, wie bei der Entstehung des Hexaazadi-phosphadiarsatricyclodecanderivats **84** durch Addition von Arsenrichlorid an das Iminophosphan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{Me})\text{-P}=\text{NSiMe}_3$, auch eine intermolekulare Kondensation nachgewiesen^[130]. Mehrfache Addition eines Iminophosphanen an ein Elementhalogenid wurde bei der Umsetzung von **3** mit Antimontrichlorid zu der tricyclischen Verbindung **85** beobachtet^[131].

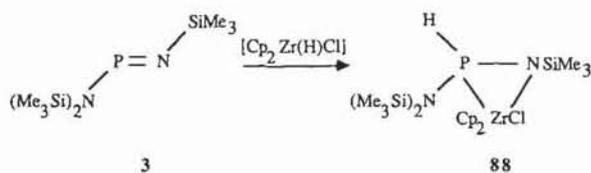


In Analogie zu den Halogeniden addieren sich auch Alkylverbindungen elektropositiver Elemente an die P-N-Doppelbindung. So liefert die Umsetzung von **3** mit BMe_3 glatt das 1,2-Additionsprodukt **86**, während das teilalkylierte Aminiminophosphan **15** unter [1,2]-Trimethylsilylverschiebung und Ringschluß zum Heterocyclen **87** weiterreagiert (Schema 24). Analoge Produkte entstehen auch aus **3** bzw. **15** mit



Schema 24. R = SiMe₃, *t*Bu.

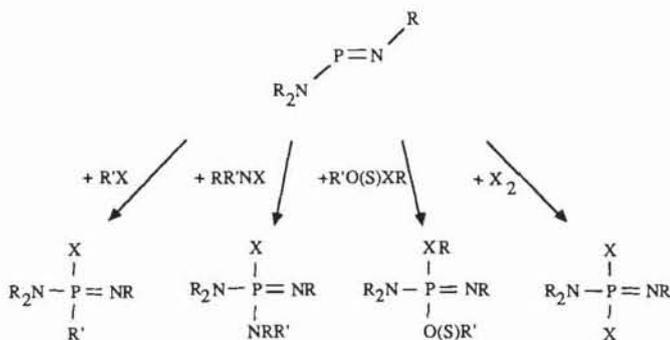
Al_2Me_6 ^[132]. Eine instabile Organometallverbindung, die unter reduktiver Eliminierung von Quecksilber zerfällt, kann als Zwischenstufe bei der Bildung von Diamino(silyl)phosphanen durch Reaktion von Aminoiminophosphanen mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber angenommen werden^[133]. Ei-



ne der Hydrozirconierung von Olefinen ähnliche Reaktion wurde bei der Umsetzung von **3** mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ beobachtet, die unter 1,2-Addition und nachfolgender intramolekularer Komplexierung den Heterocyclus **88** liefert^[134].

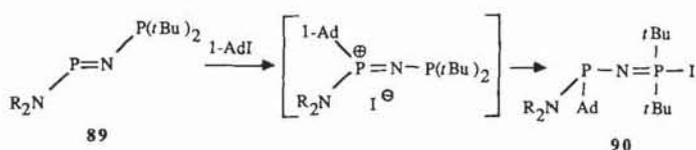
4.1.4. Oxidative Additionen

Im Unterschied zu den bisher behandelten 1,2-Additionen reagieren Iminophosphane mit Alkylhalogeniden sowie mit Halogenverbindungen elektronegativer Elemente (Halogenamine, Alkylhypohalogenite, Arylchorsulfane oder Halogene) bevorzugt unter 1,1-Addition und Bildung entsprechender Iminophosphorane^[14, 25, 31, 125, 126, 135–141] (Schema 25). Die so aus Umsetzungen von Aminoiminophospha-



Schema 25. R = SiMe_3 ; X = Cl, Br.

nen mit *N*-Trimethylsilyl-substituierten Halogenaminen erhaltenen Additionsprodukte sind wichtige Zwischenstufen für die Synthese von Aminobis(imino)phosphoranen (siehe Abschnitt 4.2). Für die meisten der untersuchten oxidativen Additionen wurde ein Mechanismus mit freien Radikalen vorgeschlagen^[1126]; für die Addition von CCl_3 , Br an Aminoiminophosphane wurde alternativ ein ionischer Mechanismus diskutiert^[125]. Ein interessanter Sonderfall ist die Reaktion des *N*-Phosphinoiminophosphans **89** mit Iodadaman- tan, bei der offensichtlich als Folge sterischer Effekte 1,3-



Schema 26. R = SiMe_3 ; Ad = Adamantyl.

Addition des Alkylhalogenids und [1,2]-Verschiebung der Doppelbindung zu **90** beobachtet wird^[142] (Schema 26). Oxidative Chlorierung unter Bildung eines Dihalogenphosphorans und eines Elementsubhalogenids wurde bei der Umsetzung von **3** mit SnCl_4 gefunden^[126].

4.2. Reaktionen unter Bildung von Diyliden $\text{R-P}(=\text{Z})=\text{NR}'$

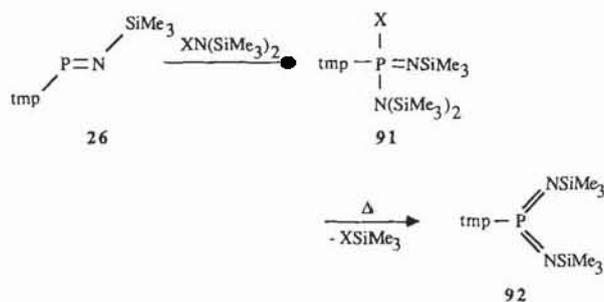
Iminophosphane spielen eine zentrale Rolle für die Erzeugung von diylidischen Iminophosphoranen $\text{R-P}(=\text{Z})=\text{NR}'$ (Z = O, S, Se, „PR“). Derartige Systeme mit einem trigonalplanar koordinierten Phosphoratom der Oxidationsstufe v, eingebunden in ein delocalisiertes (p-p) π -Bindungssystem, sind für die theoretische Chemie von großem Interesse und haben darüber hinaus ein hohes Synthesepotential. Wenngleich die Bildung dieser Produkte formal als oxidative Addition an Iminophosphane beschrieben werden kann, ergaben bisherige experimentelle Untersuchungen unterschiedliche Reaktionswege.

So scheint eine direkte oxidative Addition für Umsetzungen von Iminophosphanen mit Ozon, Schwefel oder Selen als wahrscheinlich, bei denen ohne Zwischenprodukte Iminochalcogenophosphorane (Schema 27) oder die aus diesen



Schema 27. Z = O, S, Se, „PR“.

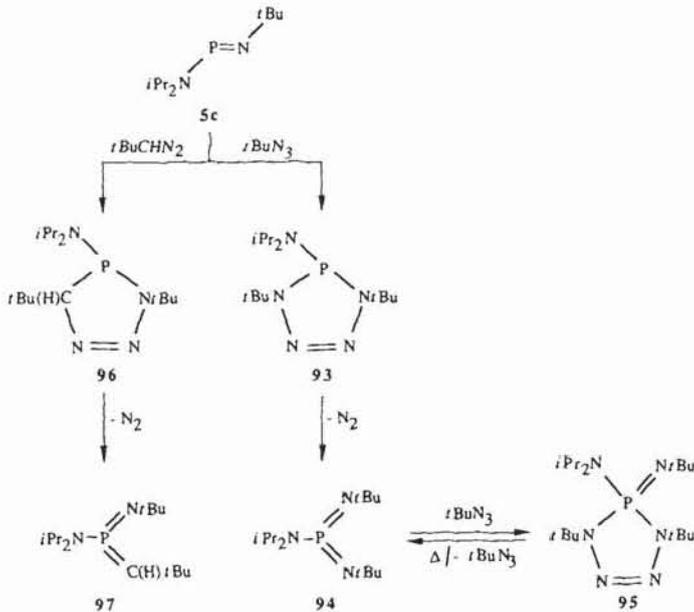
entstehenden [2+2]-Cyclodimerisierungsprodukte gebildet werden^[17, 18, 143–145]. Auf die formale oxidative Übertragung eines Phosphandiyls „RP“ auf ein Iminophosphan unter Bildung eines Imino- λ^3, λ^5 -diphosphens wurden kürzlich erste Hinweise erhalten^[146]. Bis(imino)phosphorane wie **92** sind in guter Ausbeute durch oxidative Addition von Chlor(silyl)aminen an Iminophosphane wie **26** zu **91** und anschließende Chlorsilaneliminierung herzustellen^[25, 135] (Schema 28).



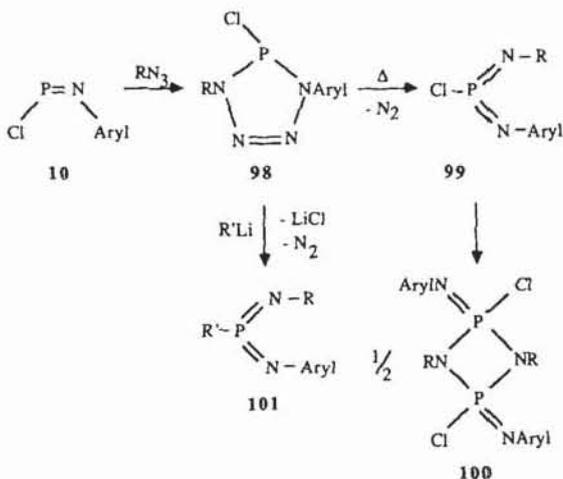
Schema 28. X = Cl, Br; tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl.

Im Unterschied zur Chalcogenierung konnten bei Umsetzungen von Iminophosphanen mit Aziden oder Diazoalkanen, die unter formaler oxidativer Anlagerung eines Nitrens bzw. Carbens Bis(imino)- bzw. Iminomethylenphosphorane bilden^[25, 44, 47, 67, 147–154], in einigen Fällen alternative Reaktionsmechanismen nachgewiesen werden. So er-

gaben die Reaktionen des Aminoiminophosphans **5c** mit *tert*-Butylazid und Diazonepentan unter [2+3]-Cycloaddition die Heterocyklen **93**^[155] bzw. **96**, die thermisch oder photochemisch unter Eliminierung von Stickstoff die entsprechenden Diylide **94** bzw. **97** bildeten^[149-151]. Das Bis(imino)phosphoran **94** kann überschüssiges Azid addieren (**95**), wird aber durch Vakuumthermolyse aus **95** zurückge-

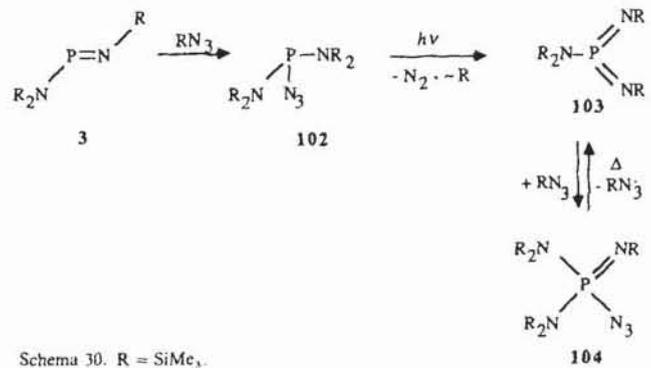


bildet^[151]. Ähnlich reagiert das Chloriminophosphan **10** mit Alkylaziden unter [2+3]-Cycloaddition zu den Heterocyklen **98**, deren Thermolyse unter Stickstoffeliminierung und anschließender Dimerisierung der instabilen Bis(imino)phosphorane **99** die Diazadiphosphetidine **100** liefert. In Gegenwart geeigneter Organolithiumverbindungen sind aus **98** unter Stickstoffeliminierung und nucleophiler Substitution stabile Bis(imino)phosphorane **101** zugänglich (Schema 29)^[154]. Eine der Halometallierung analoge 1,2-Addition wurde bei der Umsetzung von **3** mit Trimethylsilylazid beobachtet. Die instabile Zwischenstufe **102** lieferte unter Stick-



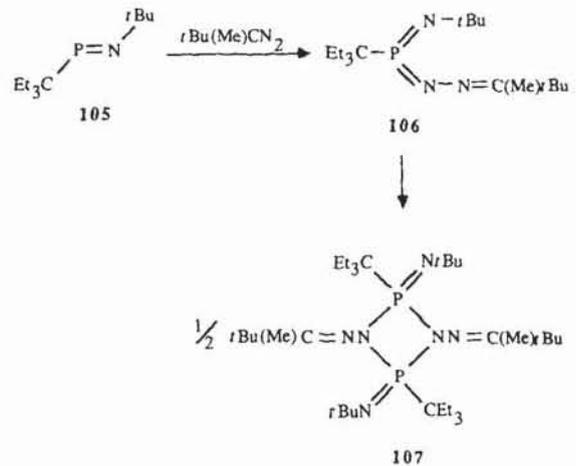
Schema 29. R = *t*Bu, Et₃C, 1-Adamantyl; R' = *n*Bu, Cp*, ArylNH, ArylO, *t*BuS.

stoffeliminierung und Curtius-analoger Umlagerung das Bis(imino)phosphoran **103**, das mit überschüssigem Azid reversibel zu **104** reagiert^[149] (Schema 30).



Schema 30. R = SiMe₃.

Die oxidative Addition eines Diazoalkans an die P-N-Doppelbindung konnte bei der Umsetzung des *P*-alkylierten Iminophosphans **105** mit 3-Diazo-2,2-dimethylbutan nachgewiesen werden. Hier entsteht in Analogie zur Staudinger-Reaktion zwischen tertiären Phosphanen und Aziden primär das spektroskopisch nachweisbare Addukt **106**, das sich durch [2+2]-Cycloaddition als isolierbares Diazadiphosphetidin **107** stabilisiert^[44]. Demgegenüber verläuft die Re-

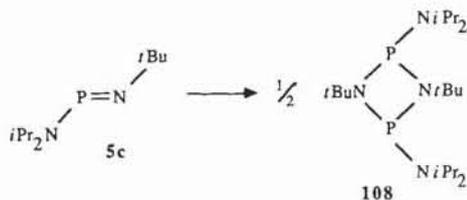


aktion von **3** mit Diazomethan spontan unter Aufnahme von zwei Methylengruppen zum entsprechenden λ⁵-Iminophosphoran, ohne daß ein Diylid als Zwischenstufe beobachtet werden kann^[156].

4.3. Oligomerisierungen

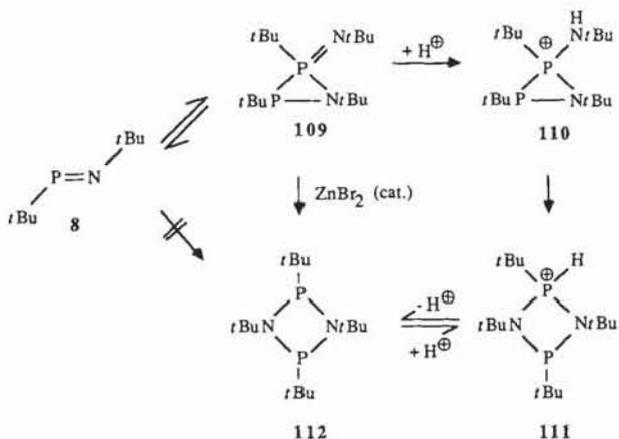
Als Folge unzureichender kinetischer Stabilisierung wird wie bei anderen „nichtklassischen“ Doppelbindungssystemen auch bei Iminophosphanen die Doppelbindung durch Cyclodimerisierung, die anders als bei anderen Heteroolefin-systemen strukturabhängig regioselektiv verläuft, abgesättigt. So reagieren *P*-Alkyl- und -Aryl-substituierte Imino-phosphane reversibel unter [2+1]-Cycloaddition zu λ³,λ⁵-Azadiphosphiridinen^[24, 43-45] (siehe Schema 11), wohinge-

gen für π -Donor-substituierte Aminoiminophosphate und (*N*-Amino)iminophosphate die irreversible [2+2]-Cyclodimerisierung zu 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen (**5c** \rightarrow **108**) typisch ist^[20, 23, 38] (Ausnahme siehe Abschnitt 2.3). Diese Dualität korreliert weitgehend mit theoretischen Voraussagen, die das unterschiedliche Reaktionsverhalten auf andere Grenzorbitalwechselwirkungen zwischen den Reaktanten zurückführen^[45, 72, 87] (siehe Abschnitt 3.1).

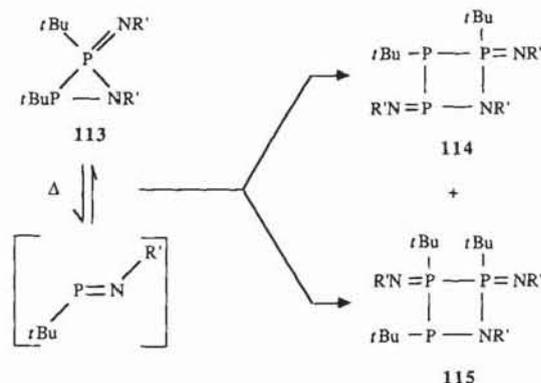


Die bestimmenden Faktoren für den Ablauf der [2+1]-Cyclodimerisierung sind das Ausmaß der kinetischen Stabilisierung sowie die Temperatur: So haben metastabile Imino-phosphate bei tiefen Temperaturen eine signifikant höhere Lebensdauer^[24, 42], und die Dimerisierungsgeschwindigkeit nimmt bei Verbindungen des Typs $\text{Me}_{3-n}\text{Et}_n\text{C-P=NtBu}$ ($n = 0-3$) mit zunehmendem sterischem Anspruch des *P*-ständigen Substituenten ab^[33].

Neben diesen Effekten zeigt sich ein bemerkenswerter Einfluß von Lewis-Säuren auf die Dimerisierungsneigung: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-P=NSiMe}_3$ **3** dimerisiert unter Normalbedingungen kaum, in Gegenwart katalytischer Mengen von Lewis-Säuren jedoch sehr rasch in einer [2+2]-Cyclodimerisierung^[157]. Eine scheinbare Änderung der Regioselektivität der Dimerisierung wurde im Fall von **8** nachgewiesen: Lewis- oder Brønsted-Säuren katalysieren die Umlagerung des durch reversible [2+1]-Cycloaddition gebildeten Azadiphosphiridins **109** in das Diazadiphosphetidin **112**, das formal dem Produkt einer [2+2]-Cyclodimerisierung entspricht^[52]. Der Verlauf der Reaktion von **109** mit Trifluormethansulfonsäure konnte durch Isolierung der Zwischenstufen **110** und **111** belegt werden.



Die Thermolysereaktion des Azadiphosphiridins **113**, die ein Gemisch der isomeren Azatriphosphetidine **114** und **115** liefert, ist ein interessanter Spezialfall einer Imino-phosphan-Oligomerisierung. Als Reaktionsablauf wird eine oxidative



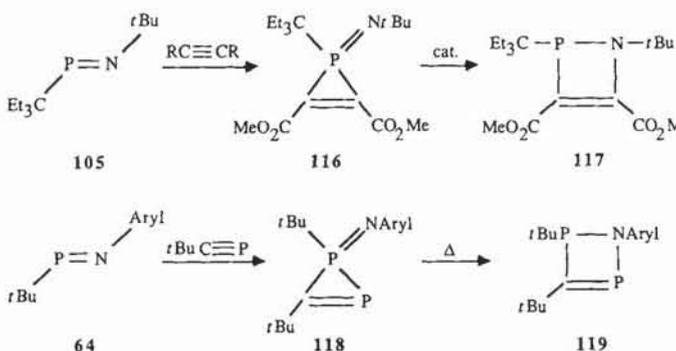
Schema 31. $\text{R}' = \text{SiMe}_3$.

Insertion von monomerem Imino-phosphan, das durch [2+1]-Cycloreversion aus **113** entsteht, in die P-N-Einfachbindungen von überschüssigem **113** postuliert (Schema 31)^[158].

4.4. Cycloadditionen

4.4.1. [2+1]-Cycloadditionen

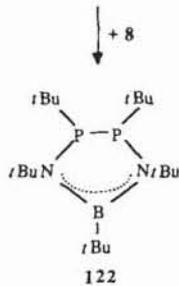
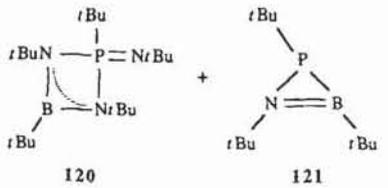
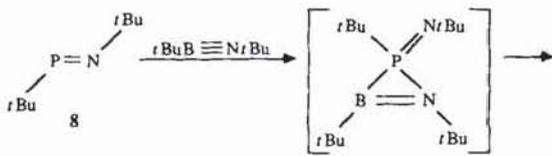
Die *N*-alkylierten oder -arylierten Imino-phosphate **105** bzw. **64** reagieren mit aktivierten Alkinen bzw. *tert*-Butylphosphaacetylen unter [2+1]-Cycloaddition glatt zu den entsprechenden λ^5 -Phosphirenen, z. B. **116**, bzw. dem λ^3, λ^5 -Diphosphiren **118** (Schema 32). Diese lagern sich in Gegen-



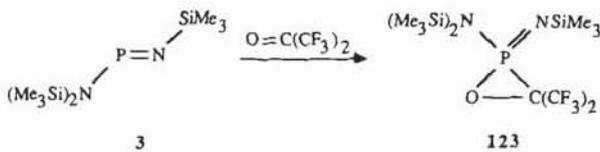
Schema 32. [2+1]-Cycloadditionen. $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$, Aryl = Tri-*tert*-butylphenyl.

wart von Lewis-Säuren – bei **118** auch thermisch – über eine zur Isomerisierung von λ^3, λ^5 -Azadiphosphiridinen ähnliche Ringerweiterung zu den viergliedrigen Heterocyclen **117** bzw. **119** um^[44, 159, 160]. Eine [2+1]-Cycloaddition unter Bildung eines zu **116** isoelektronischen Azaphosphaborirans wurde als Initialschritt der Umsetzung von **8** mit dem Acetylen-isosteren *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran formuliert. Das λ^5 -Azaphosphaboriren ist jedoch nicht nachweisbar, sondern disproportioniert spontan in das 1,3,2,4-Diazaphosphoboretidin **120** und das λ^3 -Azaphosphaboriran **121**, das unter Einschub eines weiteren Moleküls **8** zum Endprodukt **122** abreagiert^[161].

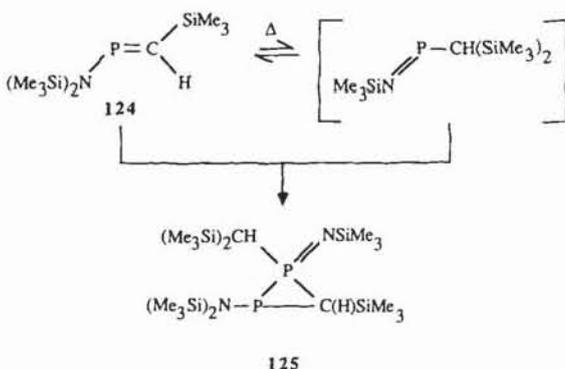
Umsetzung des Silyl-substituierten Aminoiminophosphans **3** mit Hexafluoraceton führte glatt unter [2+1]-Addition zum 1,2,4,5-Oxaphosphiran **123**^[162]. Die ungewöhnliche



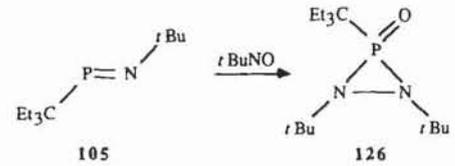
Regioselektivität – Reaktionen von Aminoiminophosphanen mit Doppelbindungssystemen verlaufen im allgemeinen unter [2+2]-Cycloaddition (siehe Abschnitt 4.4.2) – kann im Rahmen des Grenzorbitalmodells durch die Annahme einer Kreuzung der $n(\text{PN})$ - und $\pi(\text{P}=\text{N})$ -Energieniveaus, die aus quantenmechanischen Rechnungen und molekülspektroskopischen Untersuchungen ableitbar ist, verstanden werden^[72, 87].



Ebenfalls als [2+1]-Cycloaddition eines Iminophosphans, das als nicht nachweisbare Zwischenstufe durch [1,3]-Silylverschiebung aus dem Phosphaalken **124** entsteht, an die P-C-Doppelbindung von überschüssigem **124** ist die bei dessen Thermolyse beobachtete Bildung des λ^5, λ^3 -Iminodiphosphirans **125** zu verstehen^[163]. Als Produkte einer formalen [2+1]-Cycloaddition eines Phosphandiyls an eine P-N-Doppelbindung können auch die bei der Reaktion von

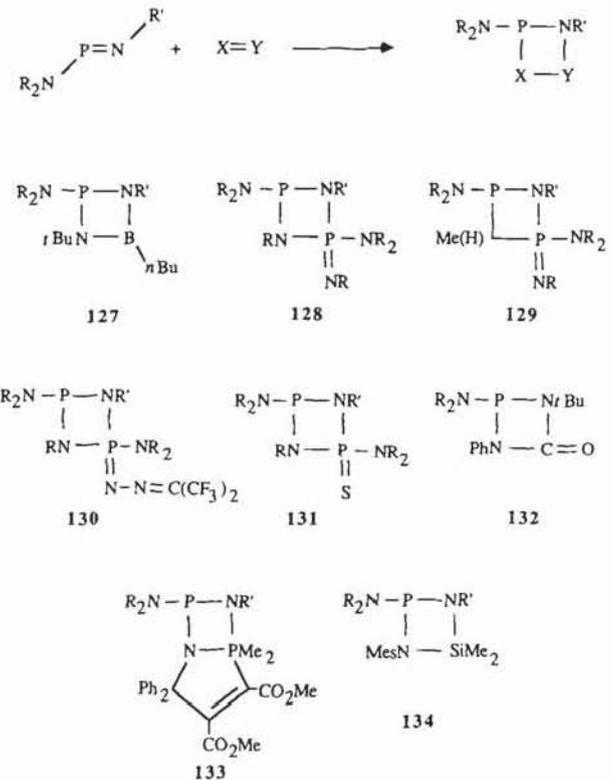


Aminoiminophosphanen mit $i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$ und Magnesium erhaltenen λ^3, λ^3 -Azadiphosphiridine eingestuft werden^[70]. Unter [2+1]-Cycloaddition mit anschließender Isomerisierung verläuft die Reaktion zwischen $t\text{BuNO}$ und dem Imino-phosphan **105** zum Diazaphosphiridin **126**^[164].



4.4.2. [2+2]-Cycloadditionen

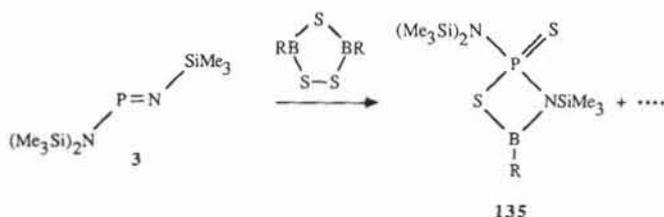
Reaktionen von Aminoiminophosphanen mit polaren Mehrfachbindungssystemen sollten aufgrund von theoretischen Überlegungen (siehe Abschnitt 3.1), im Unterschied zu dem von *P*-Alkyl- und -Aryl-substituierten Derivaten gezeigten Verhalten, bevorzugt als [2+2]-Cycloadditionen ablaufen^[72]. In der Tat gelang die Synthese einer Vielzahl viergliedriger Heterocyclen wie **127–129**, **132** und **133** durch einfache Addition von **3** oder **5a, c** an Mehrfachbindungssysteme wie Butyl(*tert*-butylimino)boran^[165], Diylide $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}(=\text{Z})=\text{NSiMe}_3$ ($\text{Z} = \text{NSiMe}_3$, CHMe)^[148, 168], Phenylisocyanat^[166] bzw. substituierte λ^5 -Azaphosphole^[167] (Schema 33). Entsprechend wurde die



Schema 33. R = SiMe₃, *i*Pr; R' = SiMe₃, *t*Bu.

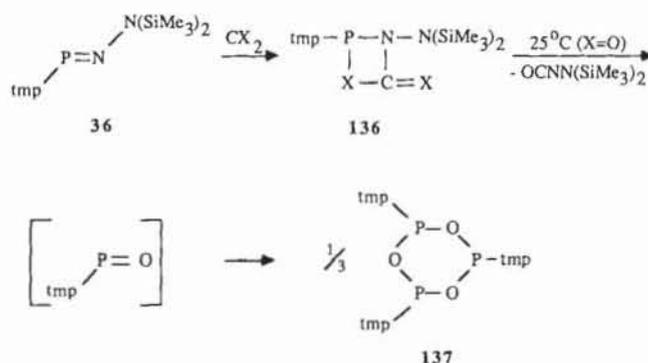
Bildung von **130**, **131** und **134** durch Abfangen instabiler Bis(imino)phosphoran-, Iminothiophosphoran- bzw. Silandiylamin-Zwischenstufen in einer [2+2]-Cycloaddition mit **3** erklärt^[169, 170]. Die [2+2]Cycloaddition des Imino-phosph-

phans und einer RBS-Einheit wurde als Schlüsselschritt bei der Synthese von **135** aus **3** und Trithiadiborolanen diskutiert^[171] (Schema 34). Die schnelle [2 + 2]-Cycloaddition des Iminophosphans **36** an CO₂ oder CS₂ liefert die Heterocyc-



Schema 34. R = Me, Et, Bu, Ph, Mes, Me₂N, Et₂N; die Punkte stehen für Oligokondensate.

len **136 a, b**, von denen **136 a** bei Raumtemperatur unter Bildung des Oxaphosphinans **137** zerfällt^[28]. Für dessen Entstehung – wie auch für die Erzeugung von (iPr₂NPO)₃ durch Reaktion von SO₂ und **5c**^[172] – wurde eine Retroreaktion des ursprünglichen Cycloaddukts zu einem instabilen Oxophosphan und dessen Trimerisierung vorgeschlagen (Schema 35).



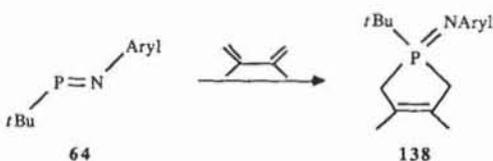
Schema 35. X = O (a), S (b).

4.4.3. [2 + 3]-Cycloadditionen

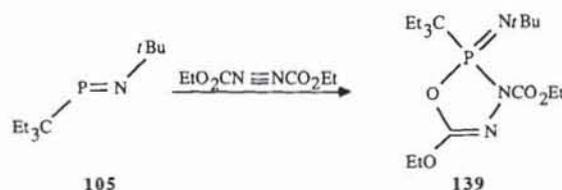
Dieser Reaktionstyp wurde bereits bei der Umsetzung von Iminophosphanen mit Alkylaziden und Diazoalkanen in Abschnitt 4.3 besprochen.

4.4.4. [4 + 1]-Cycloadditionen

Während Phosphaalkene bei Umsetzungen mit Butadien-derivaten Diels-Alder-analoge [4 + 2]-Cycloadditionen eingehen^[5], wurde bei *P*-Alkyl-*N*-aryl-substituierten Iminophosphanen wie **64** oxidative [4 + 1]-Cycloaddition unter Bildung von Dihydro-λ⁵-phospholen wie **138** beobachtet^[159, 173]; die Reaktion von Iminophosphanen mit 1,2-Diketonen liefert analoge Dihydro-1,3,2-dioxaphospho-



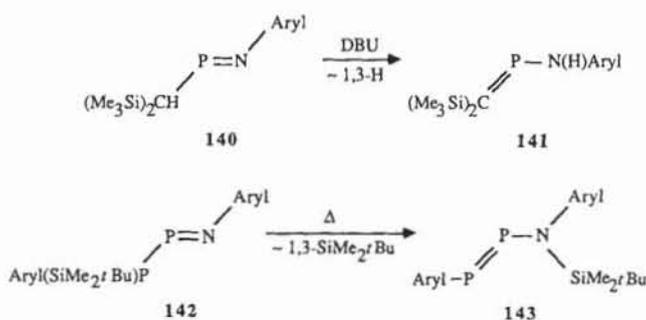
le^[44, 162]. Formal kann auch das Dihydrooxadiazaphosphol **139**, das aus **105** und Azodicarbonsäurediethylester erhalten wurde, als Produkt einer [4 + 1]-Cycloaddition aufgefaßt



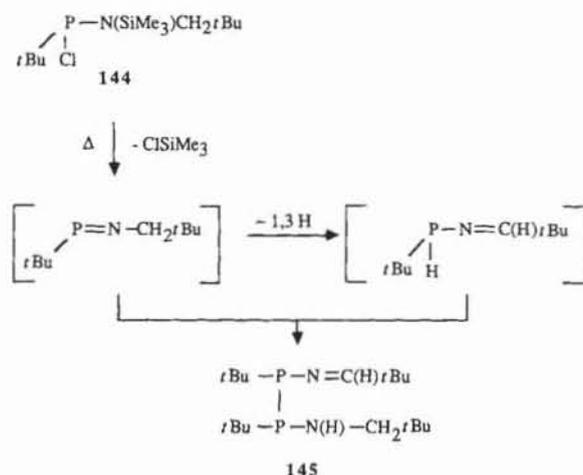
werden, jedoch ist ein mehrstufiger Reaktionsmechanismus nicht mit Sicherheit auszuschließen^[44].

4.5. Umlagerungen

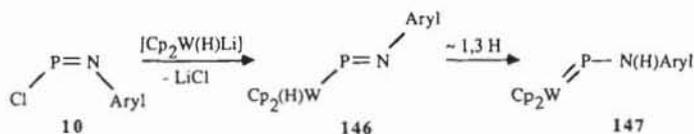
[1,3]-Verschiebung eines α-ständigen Wasserstoffatoms bzw. einer Silyl-Gruppe unter Bildung einer neuen Phosphor-Element-Doppelbindung wurde bei der basenkatalysierten bzw. thermischen Isomerisierung der Iminophosphane **140** und **142** zum Phosphaalken **141** bzw. Diphosphen **143** beobachtet^[36, 60]. Eine derartige Umlagerung wurde



auch für die Synthese von Aminophosphaalkenen und -diphosphenen durch Umsetzung geeigneter Iminophosphane mit Alkylolithiumverbindungen^[174, 175] bzw. Trimethylsilyl^[176] oder Lithio(*tri-tert*-butylphenyl)phosphan^[177] sowie für die Bildung des Diphosphans **145** bei der Thermolyse von **144**^[42] vorgeschlagen; allerdings konnten die Iminophosphanzwischenstufen in diesen Fällen nicht nachgewie-

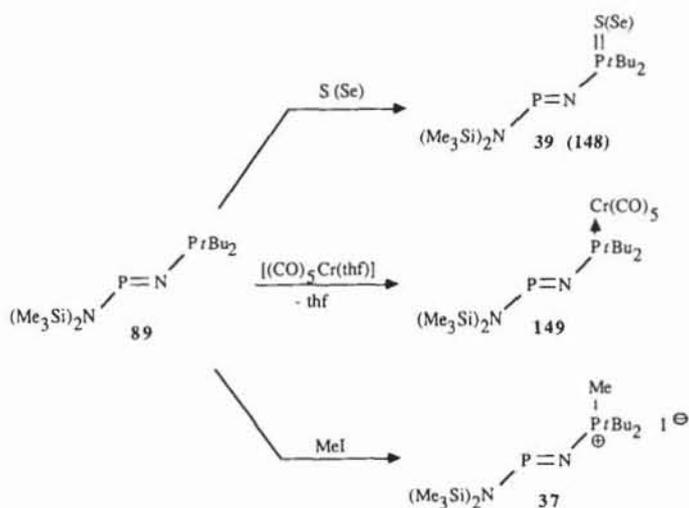


sen werden. Die Synthese des Komplexes **147** mit terminalem Phosphinidenliganden durch [1,3]-H-Verschiebung aus **146** konnte spektroskopisch verfolgt werden^[195].

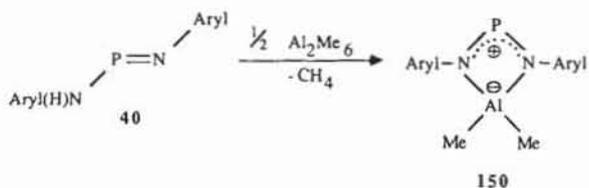


4.6. Reaktionen an peripheren Gruppen

Obwohl eine Reihe von Iminophosphanen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen neben der Doppelbindung bekannt ist, sind wegen der hohen Reaktivität der Doppelbindung verhältnismäßig wenig Beispiele für gezielte chemische Umwandlungen unter Erhaltung der P=N-Bindung bekannt. Beispielsweise wird bei der Umsetzung von **89** mit Chalcogenen (**39**, **148**), Methyljodid (**37**) und $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{thf})]$ (**149**) selektiv das dreifach koordinierte Phosphoratom deri-

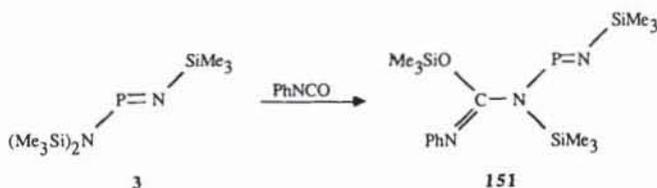


vatisiert, was auf eine relativ geringere Basizität des zweifach koordinierten Phosphors deutet^[126, 142]. Nicht im Sinn der erwarteten Organometallierung, sondern unter Kondensation und Erhaltung der niedrigen Koordinationszahl verläuft die Umsetzung von Al_2Me_6 mit dem eine NH-Gruppe enthaltenden Iminophosphan **40**, wobei die zwitterionische Struktur des Produkts **150** aus einem nucleophilen Angriff des Iminstickstoffs am Aluminium resultiert^[178].

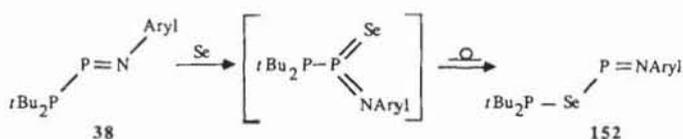


Formal ohne Beteiligung der Doppelbindung werden funktionalisierte Iminophosphane durch Insertion von Phenylisocyanat oder Tetrafluorpropylcyanat in eine N-Si-Bindung von **3**^[179, 180] gebildet. Eine genauere Untersuchung

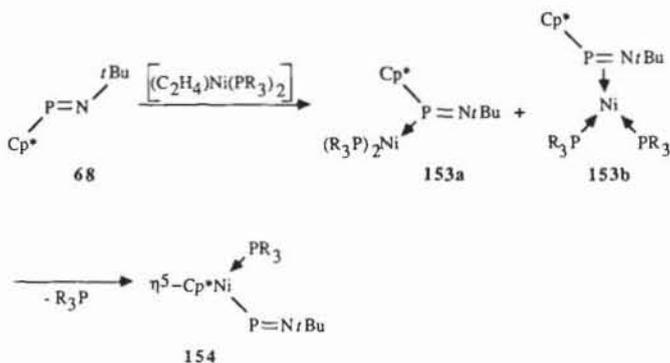
der Phenylisocyanataddition zu **151** legte jedoch einen mehrstufigen Reaktionsablauf nahe, in dem das Produkt über eine elektrophile Anlagerung des Substrats an dem Iminstickstoff und anschließende [1,5]-Silylverschiebung entsteht^[166]. Eine Reaktion unter Beteiligung des Doppelbin-



dungssystems wurde auch bei der Selenierung von **38** angenommen, bei der das *P*-Selenoiminophosphan **152** durch Umlagerung eines durch oxidative Selenierung entstandenen Selenoiminophosphoran-Intermediats entstehen soll^[106].



Den nucleophilen Substitutionen verwandt sind die Umsetzungen von **68** mit Nickelkomplexen des Typs $[(\text{Olefin})\text{Ni}(\text{PR}_3)_2]$ zu den metallsubstituierten Derivaten **154** (Schema 36). Der Nachweis der Zwischenstufen **153a**, **b**, aus denen unter [1,2]-Verschiebung des Cp^* -Rests schließlich **154** resultiert, beweist auch hier einen Reaktionsablauf unter



Schema 36. R = Bu (a), Et (b), Ph (c).

Beteiligung des Doppelbindungssystems^[181]. Durch analoge Erzeugung eines Metalloiminophosphans sowie dessen [2+1]-Addition an überschüssiges Edukt wurde die Bildung eines spirocyclischen Azadiphosphiridins durch Reaktion von $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{-P=NtBu}$ mit $[(\text{MeCN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ erklärt^[141].

5. Ausblick

Diese Übersicht zeigt, daß sich die Iminophosphanchemie in den vergangenen Jahren schnell entwickelt hat, wobei das Zusammenspiel von Theorie und Experiment sehr zum Fortschritt beigetragen hat. Im Mittelpunkt des Interesses stand

in der Anfangsphase die Synthese von Aminoiminophosphanen sowie deren Umwandlung in die aus bindungstheoretischer Sicht ungewöhnlichen Verbindungen mit $\sigma^3\lambda^5$ -Phosphor, die in jüngster Zeit auch in der Katalyse eingesetzt werden^[1,82]. Später folgten Untersuchungen zum carbenartigen Reaktionsverhalten der *P*-alkylierten Derivate, die den Zugang zu neuartigen Phosphorheterocyclen eröffneten, und in jüngster Zeit zur Synthese *P*-halogener Verbindungen, die eine Vielzahl funktionalisierter Iminophosphane bis hin zu Metalloiminophosphanen und einem Phosphantriammonium-Ion zugänglich machten. Die extremen Bindungseigenschaften verdeutlichen auch ihre zum Teil höchst ungewöhnlichen Strukturen im Kristall.

Was ist in der Zukunft noch zu erwarten? Im Hinblick auf den noch ausstehenden Existenzbeweis für das Stammsystem (*E*)-HP=NH wären die Erzeugung weiterer kleiner und hochreaktiver Iminophosphane sowie das Studium ihrer Reaktivität in der Gasphase und in Matrices zu nennen. Theoretisch und synthetisch von Interesse wären neuartige Phosphaanaloge von kumulierten Doppelbindungssystemen wie Diazo- und Azido-Verbindungen. Weiter im Mittelpunkt des Interesses wird sicherlich die Erforschung der komplexchemischen Eigenschaften von Phosphor-Stickstoff-Systemen stehen, wobei die in Abschnitt 2.2 erwähnte Synthese phosphaanaloger Pentazadiene der erste Impuls dazu war. Vielversprechend sowohl in synthetischer Hinsicht als auch für detailliertere mechanistische Untersuchungen wären die Synthesen und das Studium des chemischen Verhaltens optisch aktiver Iminophosphane und ihrer Folgeprodukte.

Galten bisher alle Anstrengungen der Untersuchung monomerer Produkte, so sollten Iminophosphane doch aufgrund der hohen Reaktivität der Doppelbindung auch vielversprechende Ausgangsverbindungen in der Polymerchemie sein. Reizvoll wäre in diesem Zusammenhang die Erzeugung eines Phosphandiylimids [RP=N][⊖], das einen Beitrag zum Aufbau von Polyiminophosphanen (PN)_xR_y liefern könnte und das zusammen mit dem bereits bekannten Iminophosphansystem RP=NR' als Modellverbindung zum Studium ionischer Polymerisationen und der Erzeugung von lebenden Polymeren dienen könnte. Bisher nicht untersucht ist auch die mögliche Rolle von Iminophosphanen als Ausgangsverbindungen für ein bislang unbekanntes (PN)_x-Polymer oder entsprechende, aus Iminophosphan- und Phosphazeneinheiten zusammengesetzte Copolymere.

Gedankt sei in erster Linie allen Mitarbeitern, die mit viel Engagement die Entwicklung des Gebietes vorangetrieben haben; jenen aus der Anfangsphase bis hin zu denen, deren Untersuchungen bislang nur in Dissertationen niedergelegt sind. Ihre Namen finden sich in den Literaturzitierten wieder. Mein Dank gilt außerdem Herrn Prof. Dr. W. W. Schoeller (Bielefeld) für viele anregende und intensive Diskussionen sowie Frau D. Purschke für ihre große Hilfe bei der Abfassung dieses Manuskripts. Viele der zitierten Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie sowie den Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

Eingegangen am 23. März 1990 [A 807]

[1] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1769.

[2] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem.* 76 (1964) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 384.

- [3] G. Märkl, *Angew. Chem.* 78 (1966) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 846; K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.* 38 (1973) 1.
- [4] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 85 (1973) 586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 585.
- [5] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1966) 242; Übersicht: R. Appel, F. Knoll, *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989) 259.
- [6] $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphorane: M. Regitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed. Vol. E2* (1982); $\lambda^3\sigma^1$ -Phosphaalkine: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484; M. Regitz, *Chem. Rev.* 90 (1990) 191.
- [7] P=Si: C. N. Smit, F. M. Lock, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3011; P=Ge: J. Escudie, C. Couret, J. Satgé, M. Andrianarison, J. D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3378; P=Sn: C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, A. Raharinarina, J. D. Andriamizaka, *ibid.* 107 (1985) 8280.
- [8] P=P: M. Yoshifuji, J. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; P=As und P=Sb: A. H. Cowley, J. G. Lash, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 881.
- [9] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6817.
- [10] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 96 (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 272.
- [11] Übersicht: A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367.
- [12] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 793.
- [13] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924.
- [14] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395; E. Fluck, *Top. Curr. Chem.* 10 (1980) 193; L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Sov. Sci. Rev. Sect. B* 6 (1984) 269; B. A. Arbusov, E. N. Dianova, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 203; L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1433; *The Chemistry of Acyclic Twofold Coordinated Phosphorus Compounds*, Naukova Dumka, Kiev 1988 (in Russisch); A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* 24 (1988) 122.
- [15] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* 29 (1986) 73.
- [16] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.
- [17] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811.
- [18] O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) C3.
- [19] O. J. Scherer, W. Gläbel, *Angew. Chem.* 87 (1975) 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 629.
- [20] O. J. Scherer, W. Gläbel, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3874.
- [21] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Zh. Obshch. Khim.* 49 (1979) 1908.
- [22] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, V. I. Dzyuba, E. I. Lippmaa, M. A. Alla, *Zh. Obshch. Khim.* 50 (1980) 2621.
- [23] O. J. Scherer, H. Conrad, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 515.
- [24] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [25] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 54 (1984) 313.
- [26] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, E. O. Klebanskii, *Zh. Obshch. Khim.* 54 (1984) 1425.
- [27] E. Niecke, J. Böske, D. Gudat, M. Lysek, E. Symalla, *Nova Acta Leopold.* 264 (1985) 83.
- [28] U. Dressler, E. Niecke, S. Pohl, W. Saak, W. W. Schoeller, H.-G. Schäfer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1086.
- [29] V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 714.
- [30] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, E. O. Klebanskii, M. I. Povolotskii, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 1721.
- [31] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 2231.
- [32] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, M. I. Povolotskii, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 235.
- [33] V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 2792.
- [34] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 948.
- [35] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, V. D. Ruban, A. B. Drapailo, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 291.
- [36] M. Lysek, *Dissertation*, Universität Bielefeld 1988.
- [37] O. Altmeyer, E. Niecke, M. Nieger, T. Busch, W. W. Schoeller, D. Stalke, *Heteroat. Chem.* 1 (1990) 191.
- [38] H. Schiffner, M. Nieger, D. Gudat, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 114 (1981) 527.
- [40] S. K. Vasisht, M. Sood, P. K. Verma, T. Kaur, K. Usha, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 47 (1990) 349.
- [41] D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Organometallics* 5 (1986) 2376.

- [42] E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* 40 (1986) 202.
- [43] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1633.
- [44] D. Barion, *Dissertation*, Universität Bonn 1990.
- [45] E. Niecke, D. Gudat, M. Leuer, M. Lysek, E. Symalla, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 467.
- [46] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1715.
- [47] F. Reichert, *Dissertation*, Universität Bonn 1990.
- [48] R. Keat, D. S. Rycroft, E. Niecke, H. G. Schäfer, H. Zorn, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1665.
- [49] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 752.
- [50] M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota, N. Inamoto, S. Nagase, *Chem. Lett.* 1985, 237.
- [51] C. Lehoussé, M. Haddad, J. Barrans, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4174.
- [52] E. Niecke, D. Gudat, E. Symalla, *Angew. Chem.* 98 (1986) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 834.
- [53] O. J. Scherer, N.-T. Kulbach, W. Gläsel, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 652.
- [54] H. G. Ang, F. K. Lee, *Polyhedron* 8 (1989) 379.
- [55] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 187; L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Kirsanov, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 31; V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 691.
- [56] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 778.
- [57] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 2802; V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, L. N. Markovskii, *ibid.* 58 (1988) 948.
- [58] E. Niecke, C. Gärtner-Winkhaus, J. Hein, M. Lysek, M. Nieger, F. Reichert, *EuChem Conf.* (Paris-Palaiseau), August 1988.
- [59] E. Niecke, M. Nieger, C. Gärtner-Winkhaus, B. Kramer, *Chem. Ber.* 123 (1990) 477.
- [60] E. Niecke, O. Altmeyer, D. Barion, R. Detsch, C. Gärtner-Winkhaus, J. Hein, M. Nieger, F. Reichert, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 49/50 (1990) 321.
- [61] E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.* 123 (1990) 797.
- [62] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, G. V. Reitel, M. I. Povolotskii, A. N. Chernega, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 59 (1989) 2780.
- [63] A. M. Caminade, C. Roques, N. Dufour, D. Colombo, F. Goncé, J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 6869.
- [64] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, G. V. Reitel, M. I. Povolotskii, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 59 (1989) 2129.
- [65] F. Zurmühlen, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 83; *New J. Chem.* 13 (1989) 335.
- [66] U. Krüger, H. Pritzkow, H.-J. Grützmacher, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [67] J. Boske, E. Niecke, M. Nieger, E. Ocando-Mavarez, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 499.
- [68] Y. G. Golobov, L. I. Nesterova, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 2638.
- [69] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 385.
- [70] E. Niecke, A. Nickloweit-Lüke, R. Rüger, B. Krebs, H. Grewe, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1566.
- [71] J. Böske, E. Ocando-Mavarez, E. Niecke, J. P. Majoral, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2822.
- [72] W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 569.
- [73] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969.
- [74] D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, J. Barrans, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1371.
- [75] T.-K. Ha, M.-T. Nguyen, P. Ruelle, *Chem. Phys.* 87 (1984) 23.
- [76] M.-T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8029.
- [77] M. W. Schmidt, M. S. Gordon, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 248.
- [78] K. Ito, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* 126 (1986) 531.
- [79] M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5217.
- [80] W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 576.
- [81] W. W. Schoeller, T. Busch, E. Niecke, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1653.
- [82] A. N. Chernega, A. A. Korkin, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Obshch. Khim.* 59 (1989) 2243.
- [83] V. Galasso, *Chem. Phys.* 83 (1984) 407.
- [84] S. Elbel, A. Ellis, E. Niecke, H. Egsgaard, L. Carlsen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 879.
- [85] D. Gonbeau, J. L. Garcia, G. Pfister-Guillouzo, *Can. J. Chem.* 64 (1986) 1530.
- [86] W. W. Schoeller, T. Busch, J. Niemann, T. Dabisch, W. D. Stohrer, *Heteroat. Chem.*, im Druck.
- [87] E. Niecke, D. Gudat, W. W. Schoeller, P. Rademacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1050.
- [88] G. David, T. Busch, P. Rademacher, W. W. Schoeller, E. Niecke, unveröffentlicht.
- [89] T. Koopmans, *Physica* 1 (1934) 104.
- [90] Yu. Z. Stepanova, I. I. Patsanovskii, E. A. Ishmaeva, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 2449.
- [91] I. I. Patsanovskii, Yu. Z. Stepanova, E. A. Ishmaeva, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 60 (1990) 502; E. A. Ishmaeva, I. I. Patsanovskii, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* 49/50 (1990) 289.
- [92] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 2219.
- [93] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, V. D. Romanenko, E. O. Klebanskii, L. N. Markovskii, *Zh. Strukt. Khim.* 29 (1988) 121.
- [94] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1987, 1304.
- [95] E. Niecke, J. Hein, M. Nieger, *Organometallics* 8 (1989) 2290.
- [96] M. Nieger, *Dissertation*, Universität Bonn 1989.
- [97] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Strukt. Khim.* 28 (1987) 105.
- [98] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Strukt. Khim.* 31 (1990) 124.
- [99] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 307 (1989) 610.
- [100] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, I. E. Boldeskul, E. O. Klebanskii, V. D. Romanenko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1985, 2236; A. N. Chernega, A. A. Korkin, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 2045.
- [101] S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 687; S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1344; *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.
- [102] J. Hein, C. Gärtner-Winkhaus, M. Nieger, E. Niecke, *Heteroat. Chem.*, im Druck.
- [103] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Strukt. Khim.* 30 (1989) 105.
- [104] A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A. V. Ruban, V. D. Romanenko, *Zh. Strukt. Khim.* 31 (1990) 134.
- [105] L. N. Markovskii, A. V. Ruban, A. N. Chernega, M. I. Povolotskii, G. V. Reitel, V. D. Romanenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 306 (1989) 1137.
- [106] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1713.
- [107] D. E. C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier, Amsterdam 1974.
- [108] W. W. Schoeller (Bielefeld), persönliche Mitteilung.
- [109] E. Fluck, *Methods Stereochem. Anal.* 8 (1987) 61.
- [110] K. Barlos, G. Hübler, H. Nöth, P. Wanninger, N. Wiberg, B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* 31 (1978) 363; C. Stader, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1515.
- [111] E. Niecke, R. Kröher, *Angew. Chem.* 88 (1976) 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 692; *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 837.
- [112] D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 693.
- [113] J. Hein, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 48.
- [114] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 319; *Inorg. Chem.* 22 (1983) 547.
- [115] E. Niecke, G. Ringel, *Angew. Chem.* 89 (1977) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 486.
- [116] B. P. Roberts, K. Singh, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2 1981, 866.
- [117] C. Roques, M.-R. Mazieres, J.-P. Majoral, M. Sanchez, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 4547.
- [118] A. I. Brusilovets, *Dokl. Akad. Nauk Ukr. SSR Ser. B: Geol. Khim. Biol. Nauki* 2 (1990) 39; *Zh. Obshch. Khim.* 60 (1990) 216.
- [119] H. Binder, R. Fischer, *Chem. Ber.* 107 (1974) 205.
- [120] W. Flick, *Dissertation*, Universität Göttingen 1975.
- [121] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, N. N. Kalibabchuk, S. V. Iksanova, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 1726.
- [122] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Phosphorus Sulfur* 9 (1980) 221.
- [123] E. Niecke, G. David, S. Pohl, M. Murray, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [124] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, M. Mikolajczyk, J. Omeljanzyk, V. Perlikovska, *Zh. Obshch. Khim.* 58 (1988) 2627; M. Mikolajczyk, J. Omeljanzyk, V. Perlikovska, L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, *Phosphorus Sulfur* 36 (1988) 267.
- [125] E. Niecke, W. Bitter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 50.
- [126] E. Niecke, W. Bitter, *Chem. Ber.* 109 (1976) 415.
- [127] U. Klingebiel, P. Werner, A. Meller, *Monatsh. Chem.* 107 (1976) 939.
- [128] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2996.
- [129] O. J. Scherer, G. Schnabl, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 142.
- [130] O. J. Scherer, W. Gläsel, G. Huttner, A. Frank, P. Friedrich, *Angew. Chem.* 88 (1976) 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 700.
- [131] O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, H. Conrad, *Angew. Chem.* 95 (1983) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 404.
- [132] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. C. Wilburn, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1575.
- [133] V. D. Romanenko, V. F. Schul'gin, V. V. Skopenko, L. N. Markovskii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 808; *Zh. Obshch. Khim.* 55 (1985) 45.
- [134] a) J. P. Majoral, N. Dufour, F. Meyer, A. M. Caminade, R. Choukroun, D. Gervais, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 507; b) bei der in [134a] erwähnten Verbindung HP=N Aryl handelt es sich nach eingehenderen Untersuchungen um ein Aminochlorphosphan HP(Cl)-N(H)Aryl.

- [135] R. H. Neilson, J. S. Engenito, *Organometallics* 1 (1982) 1270.
- [136] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Synthesis* 10 (1979) 811.
- [137] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, V. I. Dzyuba, A. V. Ruban, N. N. Kalibabchuk, S. V. Iksanova, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 331.
- [138] V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 581.
- [139] A. V. Ruban, A. B. Drapailo, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 2791.
- [140] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. N. Chernega, N. Yu. Antipin, T. Yu. Struchkov, A. V. Kirsanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 293 (1987) 1394.
- [141] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1047.
- [142] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, E. O. Klebanskii, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, I. E. Boldeskul, *Zh. Obshch. Khim.* 55 (1985) 219; L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, E. O. Klebanskii, M. I. Povolotskii, A. N. Chernega, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, *ibid.* 57 (1987) 1020.
- [143] O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) C17.
- [144] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1692.
- [145] E. Niecke, D. Barion, M. Nieger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [146] R. Streubel, E. Niecke, P. Paetzold, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [147] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 86 (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 134.
- [148] E. Niecke, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 90 (1978) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 199; *Chem. Ber.* 113 (1980) 1549.
- [149] H.-G. Schäfer, *Dissertation*, Universität Bielefeld 1981.
- [150] E. Niecke, A. Seyer, D.-A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 93 (1981) 687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 675.
- [151] E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 185.
- [152] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, L. K. Polyachenko, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 693.
- [153] B.-L. Li, P. Mukherjee, R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 605; Report, TCU/DC/TR-89-02; Nr. AD-A 204049, *Gov. Rep. Announce. Index (US)* 89 (1989); *Chem. Abstr. Nr.* 932032.
- [154] E. Niecke, V. von der Gönna, M. Nieger, *Chem. Ber.* 123 (1990) 2329.
- [155] S. Pohl, E. Niecke, H.-G. Schäfer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 136.
- [156] E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 87 (1975) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 363.
- [157] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 309.
- [158] E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, M. Dartmann, *Angew. Chem.* 95 (1983) 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 552.
- [159] E. Niecke, M. Lysek, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 605.
- [160] E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 459.
- [161] D. Gudat, E. Niecke, M. Nieger, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 121 (1988) 565.
- [162] G. V. Rösenthaller, K. Sauerbrey, R. Schmutzler, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3105.
- [163] E. Niecke, R. Streubel, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1245.
- [164] E. Niecke, M. Link, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [165] P. Paetzold, C. von Plotho, E. Niecke, R. Rüger, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1678.
- [166] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, S. V. Iksanova, A. N. Chernega, I. E. Boldeskul, M. Yu. Antipin, A. A. Espenbetov, Yu. T. Struchkov, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 525.
- [167] A. Schmidpeter, T. von Criegern, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1330.
- [168] R. Appel, M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) C25.
- [169] E. Niecke, W. Flick, *J. Organomet. Chem.* 104 (1976) C23.
- [170] U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2735.
- [171] D. Fest, C. D. Habben, A. Meiler, *Chem. Ber.* 122 (1989) 861.
- [172] E. Niecke, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 92 (1980) 737; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 709.
- [173] V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1402.
- [174] V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 54 (1984) 965.
- [175] V. D. Romanenko, L. K. Polyachenko, L. N. Markovskii, *Phosphorus Sulfur* 19 (1984) 189.
- [176] E. Niecke, B. Kramer, M. Nieger, *Organometallics* 10 (1991) 10.
- [177] A. V. Ruban, V. D. Romanenko, G. V. Reitel, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 59 (1989) 2781.
- [178] P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1634.
- [179] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, G. I. Volkov, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 1668.
- [180] V. D. Romanenko, G. I. Volkov, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 926.
- [181] D. Gudat, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 10.
- [182] G. Fink, V. Möhring, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 25 (1986) 231; W. Keim, R. Appel, A. Storeck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.