

**„Synthese, Struktur und Reaktivität von Insertionsverbindungen aus  
Tris(trimethylsilyl)phosphan und alkylsubstituierten Phenylisocyanaten  
sowie deren Folgeprodukten“**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von **Hussein Jichi**  
aus Jowaya/Libanon

|                             |                      |
|-----------------------------|----------------------|
| Hauptberichter :            | Prof. Dr. G. Becker  |
| Mitberichter:               | Prof. Dr. D. Gudat   |
| Weiterer Prüfer:            | Prof. Dr. E. Roduner |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 14.10.2009           |

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
2009

*Für Verena*

## Inhaltsverzeichnis

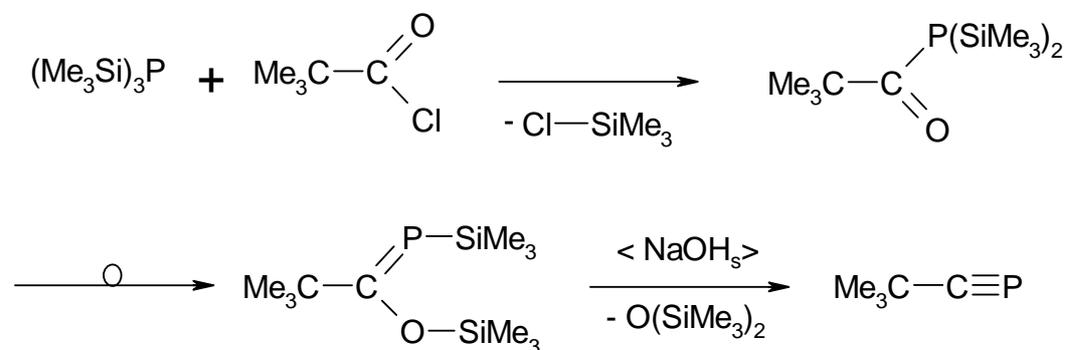
|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. EINLEITUNG .....</b>   | <b>6</b>  |
| <b>2. GANG DER UNTERSUCHUNGEN.....</b>   | <b>22</b> |
| 2.1 SUBSTITUENTENABHÄNGIGKEIT DER ACYLPHOSPHAN–PHOSPHAALKEN–<br>TAUTOMERIE.....  | 22        |
| 2.1.1 <i>Boryl-, Tetryl- und Thallyl-substituierte Alkylacylphosphane</i> .....  | 22        |
| 2.1.2 <i>Alkoxy- bzw. Aroxy-carbonyl-, Carbamoyl- und Thiocarbamoylphosphane</i> .....   | 31        |
| 2.2 REAKTION ALKYL-SUBSTITUIERTER PHENYLISOCYANATE MIT TRIS(TRIMETHYLSILYL)-<br>PHOSPHAN .....   | 33        |
| 2.2.1 <i>Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchungen</i> .....   | 33        |
| 2.2.2 <i>Frühere Arbeiten zur Umsetzung von Organylisocyanaten mit<br/>Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen</i> .....  | 36        |
| 2.3 KRISTALLSTRUKTURANALYSE AM {[N-(2,6-DIMETHYLPHENYL)IMINO]-( <b>I</b> )}, {[N-(3,4-<br>DIMETHYLPHENYL)IMINO]-( <b>II</b> )}, {[N-(3,5-DIMETHYLPHENYL)IMINO]-( <b>III</b> )} UND {[N-(2,6-<br>DIISOPROPYLPHENYL)IMINO](TRIMETHYLSILOXY)METHYL } BIS(TRIMETHYLSILYL)-<br>PHOSPHAN ( <b>1</b> )..... | 40        |
| 2.3.1 <i>Messtechnik und Strukturbestimmungen</i> .....  | 40        |
| 2.3.2 <i>Diskussion von Molekül- und Kristallstrukturen</i> .....  | 47        |
| 2.4 QUANTENCHEMISCHE BERECHNUNGEN AN EINIGEN ISOMEREN DES VON 2,6-DIMETHYL-<br>PHENYLISOCYANAT MIT TRIS(TRIMETHYLSILYL)PHOSPHAN GEBILDETEN ADDUKTS.....  | 55        |
| 2.5 TETRAMERES (DIETHYLETHER)[N-(2,6-DIMETHYLPHENYL)PHOSPHANYLCARBOXIMI-<br>DATO]NATRIUM ( <b>IV</b> ) .....   | 64        |
| 2.5.1 <i>Darstellung des Komplexes</i> .....   | 64        |
| 2.6 NATRIUMHYDROXID UND SEINE HYDRATE.....   | 65        |
| 2.7 KRISTALLDATEN, MESSTECHNIK UND STRUKTURBESTIMMUNG.....   | 70        |
| 2.7.1 <i>Molekülstruktur</i> .....   | 74        |
| 2.7.2 <i>Struktur des Anions</i> .....   | 76        |
| 2.7.3 <i>Koordinationsverhältnisse im Vierkernkomplex</i> .....  | 81        |
| 2.7.4 <i>Kristallstruktur</i> .....  | 87        |
| 2.8 QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AM ANION <b>IVa</b> UND DEM ZUGEHÖRIGEN<br>MODELLKOMPLEX <b>IVb</b> .....  | 88        |

|   |            |
|---|------------|
| 2.9 [ISOPROPYL(TRIMETHYLSILYL)AMINO]METHYLIDINPHOSPHAN ( <b>14</b> ) .....  | 91         |
| 2.9.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung .....  | 91         |
| 2.9.2 Reaktivität des [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidinphosphans ( <b>14</b> ) .....   | 94         |
| 2.9.3 Unterschiedliche Reaktivität der 2-Organyl- und der 2-Amino-1 $\lambda^3$ -phospha-<br>alkine .....   | 97         |
| 2.9.4 Ungewöhnliche Bildung von Azaphospholen .....   | 100        |
| 2.10 SYNTHESE VON KALIUM-1-AZA-3 $\lambda^3$ -PHOSPHA-3-ALLENID .....   | 101        |
| 2.10.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung .....   | 101        |
| 2.10.2 Reaktivität des Kalium-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenids .....   | 104        |
| 2.11 KRISTALLSTRUKTUR DES 1,3-BIS(DIISOPROPYLPHOSPHANYL)-2,4-BIS(ISOPROPYL-<br>IMINO)-1,3-DIPHOSPHETANS [ ${}^i\text{Pr}-\text{N}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{P}}-\text{P}^i\text{Pr}_2$ ] ( <b>V</b> ) UND DES 1,3-BIS(DI- <i>tert</i> -<br>BUTYLPHOSPHANYL)-2,4-BIS(ISOPROPYLIMINO)-1,3-DIPHOSPHETANS<br>[ ${}^i\text{Pr}-\text{N}=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{P}}-\text{P}^i\text{Bu}_2$ ] ( <b>VI</b> ) ..... | 106        |
| 2.11.1 Synthese und Kristallstrukturbestimmung .....  | 106        |
| 2.11.2 Diskussion der Molekülstrukturen .....   | 112        |
| <b>3. EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>  | <b>115</b> |
| 3.1 ALLGEMEINES UND MESSGERÄTE .....  | 115        |
| 3.2 SYNTHESE DER AUSGANGSVERBINDUNGEN .....   | 116        |
| 3.2.1 Tris(trimethylsilyl)phosphan .....  | 116        |
| 3.2.2 [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidinphosphan ( <b>14</b> ) .....  | 117        |
| 3.2.3 Kalium-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid .....   | 118        |
| 3.3 SYNTHESE NEUER VERBINDUNGEN .....   | 119        |
| 3.3.1 {[N-(2,6-Dimethylphenyl)imino]- ( <b>I</b> ), {[N-(3,4-Dimethylphenyl)imino]- ( <b>II</b> ) und<br>[N-(3,5-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)-<br>phosphan ( <b>III</b> ) .....   | 119        |
| 3.3.2 (Diethylether)[N-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]-<br>natrium ( <b>IV</b> ) .....   | 121        |
| 3.3.3 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphos-<br>phetan ( <b>V</b> ) und 1,3-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-<br>diphosphetan ( <b>VI</b> ) .....  | 122        |

|   |            |
|---|------------|
| <b>4. ZUSAMMENFASSUNG .....</b>                   | <b>124</b> |
| <b>5. SUMMARY.....</b>                            | <b>132</b> |
| <b>6. LISTE DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN .....</b> | <b>140</b> |
| <b>7. ANHANG .....</b>                            | <b>141</b> |
| 7.1 ALLGEMEINE ANGABEN .....                      | 141        |
| <b>8. LITERATUR.....</b>                          | <b>156</b> |
| <b>9. DANKSAGUNG.....</b>                         | <b>163</b> |

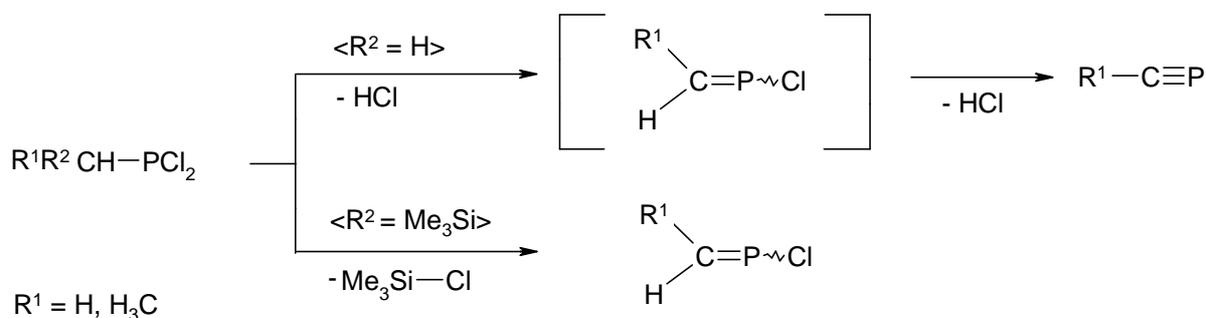
## 1. Einleitung

Nach der Entdeckung des ersten, thermisch allerdings instabilen  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$  durch GIER [1] im Jahr 1961 hat es 20 Jahre gedauert, bis mit dem *tert*-Butyl-Derivat  ${}^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$  die Synthese eines bei Zimmertemperatur stabilen Vertreters durch BECKER, GRESSER und UHL [2] gelang. Dabei setzt man zunächst Tris(trimethylsilyl)phosphan mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu dem nur unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$  längere Zeit beständigen und damit gut nachweisbaren 2,2-Dimethylpropionylbis(trimethylsilyl)phosphan um. Bei Temperaturerhöhung erfolgt dann Umlagerung in das strukturisomere [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden](trimethylsilyl)phosphan. Festes Natriumhydroxid in 1,2-Dimethoxyethan katalysiert bereits bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  die unter Eliminierung von Hexamethyldisiloxan verlaufende Bildung des  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins. Die Stabilisierung der Phosphaethinyl-Gruppe wird in den meisten der später dargestellten Verbindungen über eine sterische Abschirmung durch raumerfüllende Substituenten wie hier der *tert*-Butyl-Gruppe erreicht. Nach REGITZ und Mitarb. [3] führt man die  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin-Darstellung besser ohne Lösungsmittel zwischen  $110$  und  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durch. Die Methode eignet sich auch zur Darstellung von thermisch instabileren Vertretern mit geringer abschirmenden Organyl-Substituenten.

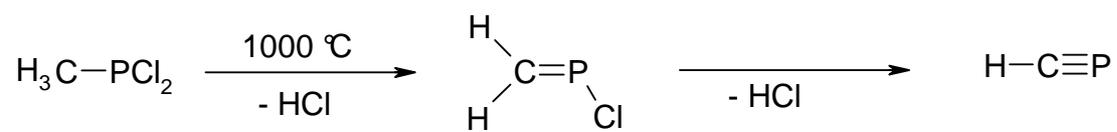


Seit diesen bahnbrechenden Arbeiten ist die Synthese weiterer  $1\lambda^3$ -Phosphaalkine mehrfach zusammenfassend beschrieben worden [4]. Insofern erübrigt sich hier eine detaillierte Beschreibung aller Darstellungsmethoden; nur die wichtigsten und vor allem die neueren Verfahren werden nachfolgend kurz vorgestellt : So führt nach einer Veröffentlichung von DENIS u. a. [5] aus dem Jahr 1986 die über eine Blitzlichtvakuumthermolyse herbeigeführte Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Alkyldichlorphosphanen zu thermisch unbeständigen Alkylidiphosphanen  $\{\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}\}$ . Die Bildung verläuft über ein intermediär auftretendes, nach Thermolyse bei etwas niedrigerer Temperatur allerdings nur für  $\text{R}^1 = \text{H}$  nachweisbares Phosphaalkin. Da sich aber die Ausbeute an  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin durch reversible Chlorwasserstoff-Addition stark erniedrigt, wurden die Thermolysegase bei Zimmertemperatur zur

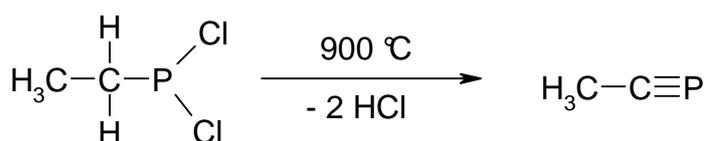
HCl-Absorption zunächst durch eine mit festem 1,3,5-Tricyclohexylhexahydro-s-triazin gefüllte Säule geleitet und dann bei  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  kondensiert. Die Autoren berichten auch, dass die jeweiligen *P*-Chlorphosphaalkene über eine thermolytische Chlortrimethylsilan-Eliminierung aus Dichlor(1-trimethylsilylalkyl)phosphanen  $\text{R}^1(\text{Me}_3\text{Si})\text{CH}-\text{PCl}_2$  ( $\text{R}^1 = \text{H}, \text{H}_3\text{C}$ ) zugänglich sind.



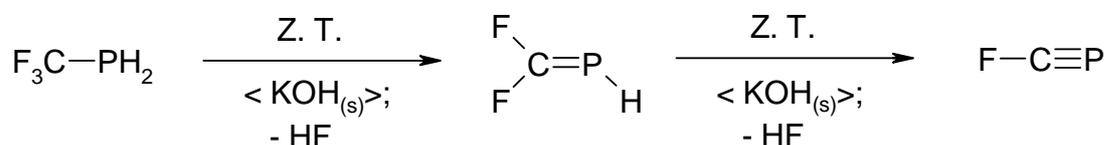
Auf ähnliche Weise war bereits die Arbeitsgruppe um NIXON und KROTO unter Einsatz entsprechender, am Phosphor halogenerter Phosphane etwa zehn Jahre zuvor zu den in jeweils nur geringer Menge erzeugten Verbindungen  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{P}$  [6]



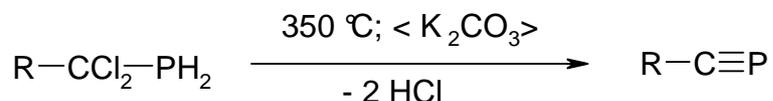
und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$  [7] gelangt.



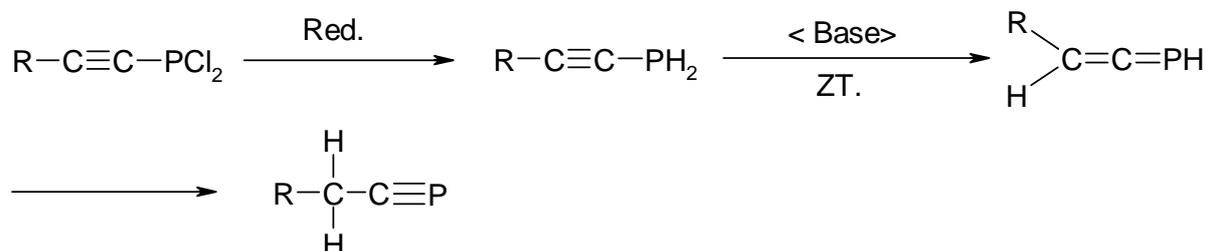
Eine Fluorwasserstoff-Eliminierung bei  $970\text{ }^{\circ}\text{C}$  in der Gasphase überführt Trifluormethylphosphan in das mikrowellenspektroskopisch charakterisierte Fluormethylidiphosphan [8]. Allerdings läuft die Reaktion beim Überleiten des Gases über festes Kaliumhydroxid bei Zimmertemperatur mit wesentlich besserer Ausbeute ab; als Zwischenverbindung lässt sich Difluormethylidenphosphan NMR-spektroskopisch nachweisen [9].



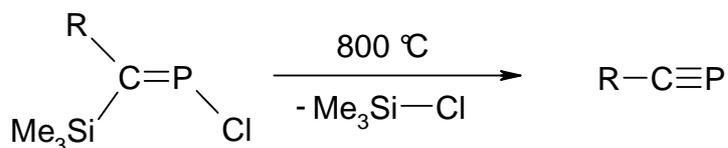
Im Fortführung ihrer Arbeiten haben auch DENIS u. a. [10] aus (1,1-Dihalogenalkyl)-phosphanen bei 350 °C unter Halogenwasserstoff-Eliminierung in Gegenwart von festem Kaliumcarbonat weitere  $1\lambda^3$ -Phosphaalkine erzeugt.



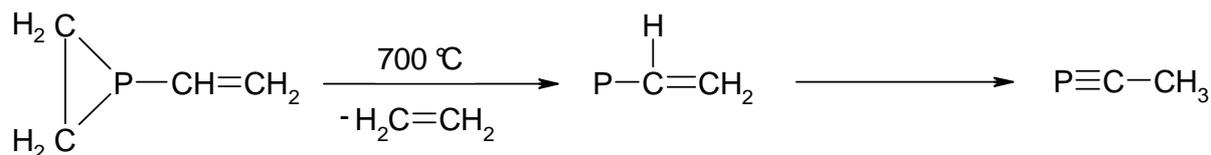
Ein weiterer, unerwarteter Zugang ergibt sich nach DENIS, GUILLEMIN et al. aus der basen-induzierten Umlagerung von Alkinylphosphanen [11].



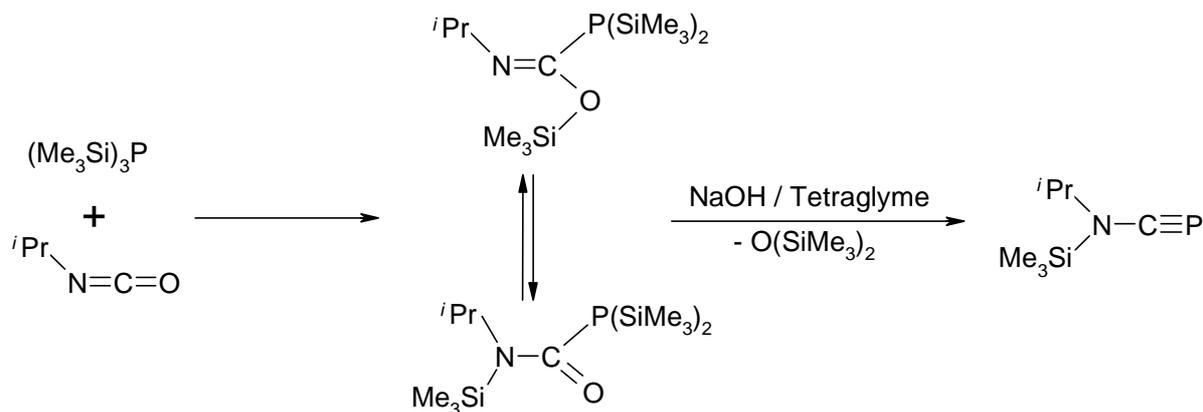
Einen etwas anderen Weg hatten zuerst APPEL, MAIER, REISENAUER u. WESTERHAUS [12] sowie APPEL u. WESTERHAUS [13] beschrieben, als sie bereits 1981 zunächst Phenylmethylidiphosphan  $\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}\equiv\text{P}$  und danach das erste triorganylsilyl-substituierte  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{P}$  pyrolytisch über eine Chlortrimethylsilan-Eliminierung in der Gasphase bei 800 °C aus Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methyliden]phosphan bzw. [Bis(trimethylsilyl)methyliden]chlorphosphan darstellten und das Trimethylsilyl-Derivat in Kooperation mit BOCK, BECKER et al. photoelektronenspektroskopisch charakterisierten [14].



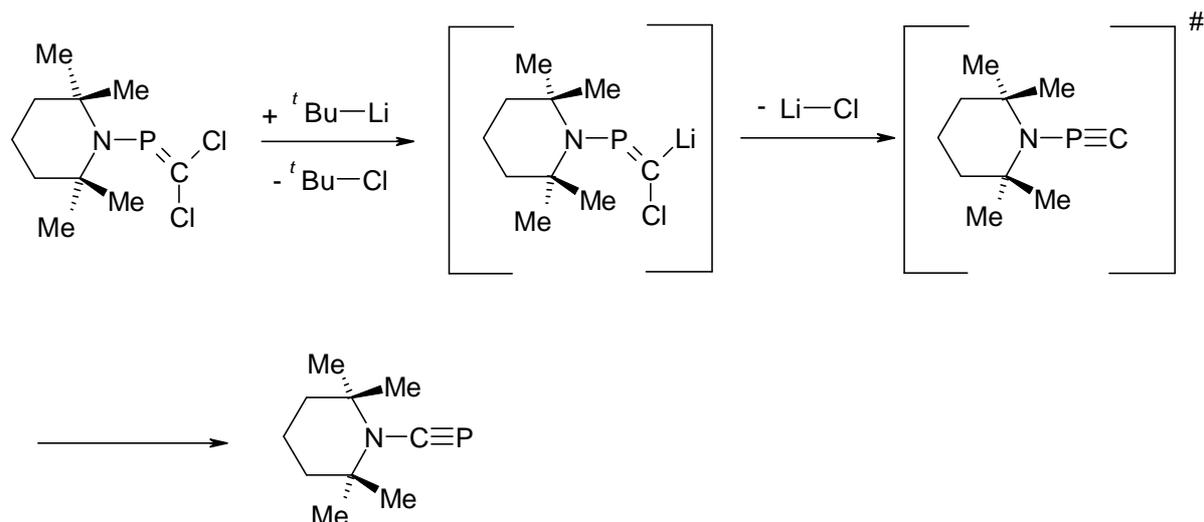
Auch die von MATHEY und Mitarb. 1992 beschriebene Thermolyse von 1-Vinylphosphiranen bei 700 °C führt über die Eliminierung von Ethern und eine anschließende Wasserstoff-Verschiebung in ähnlicher Weise zu  $1\lambda^3$ -Phosphaalkinen [15].



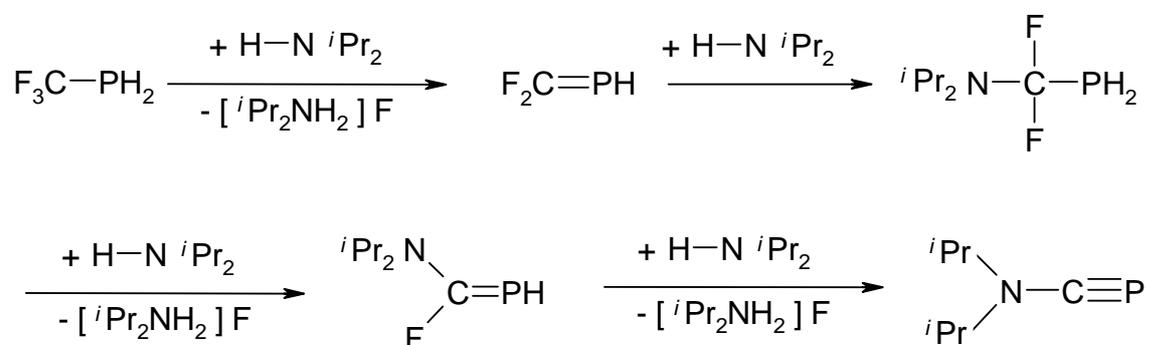
Nach den in 1989 veröffentlichten Untersuchungen von APPEL und POPPE [16] sowie nachfolgend von NIECKE et al. [17] entstehen bei der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Isopropylisocyanat unter Insertion der N=C- oder C=O-Einheit in eine der drei P-Si-Bindungen zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Bis(trimethylsilyl)phosphane; sie gehen unter Natriumhydroxid-Katalyse in Hexamethyldisiloxan und das durch Wanderung des dritten Trimethylsilyl-Substituenten zum Stickstoffatom gebildete [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidinphosphan über.



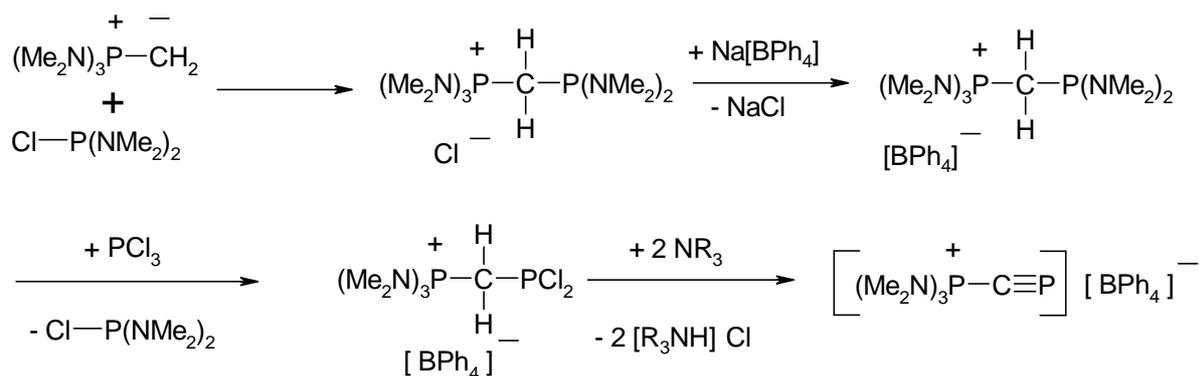
MARKOWSKII u. a. [18] ließen (Dichlormethyliden)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)phosphan mit Lithium-*tert*-butanid reagieren und konnten über eine anschließende sehr rasche Umlagerung des nur als Übergangszustand bekannten „ $\lambda^3$ -Phospha-isonitril“ in geringer Ausbeute (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)methylidinphosphan erhalten.



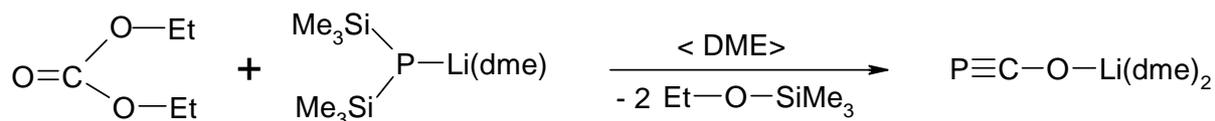
Den Bereich der diorganylamino-substituierten  $1\lambda^3$ -Phosphaalkine konnten GROBE et al. [19] 1990 durch die Darstellung des (Diisopropylamino)methylidiphosphans in spektakulärer Weise erweitern. Die Autoren setzten Diisopropylamin mit Trifluormethylphosphan um; dabei bildet sich unter insgesamt dreifacher Fluorwasserstoff-Eliminierung und Addition eines Moleküls Diisopropylamin an das intermediär gebildete  $1\lambda^3$ -Phosphaalken  $\text{HP}=\text{CF}_2$  eine wegen ihrer reaktiven  $\text{P}=\text{C}$ -Gruppe für weitere Umsetzungen geeignete und somit höchst wertvolle Verbindung.



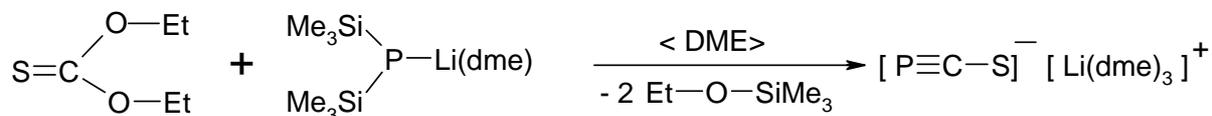
Nur ein Jahr nach Veröffentlichung des Diisopropylamino-Derivats berichteten GRÜTZMACHER und Mitarb. [20] über die Darstellung des ersten phosphonium-substituierten  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins. Von dieser Verbindung sind allerdings nur einige wenige Folgereaktionen bekannt, da sich das angegebene Verfahren offenbar nur schwierig reproduzieren lässt.



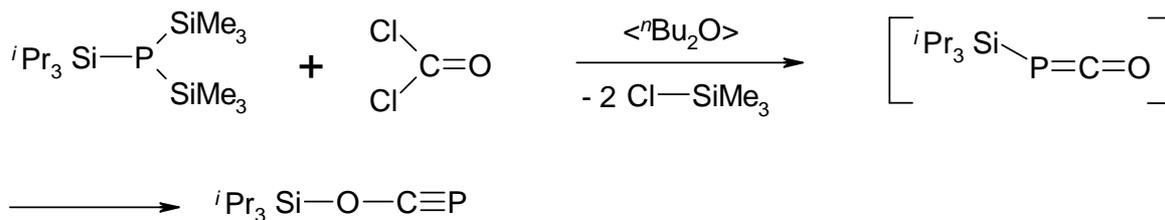
SEIDLER [21] aus dem Arbeitskreis BECKER gelang 1992 mit der Isolierung des Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxymethylidinphosphans eine völlig neue, unerwartete  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin-Synthese. Er setzte zunächst Lithium-dihydrogenphosphanid mit Dimethylcarbonat um, stellte dann aber fest, dass sich die Verbindung mit wesentlich besserer Ausbeute aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid und Diethylcarbonat unter Eliminierung von Ethoxytrimethylsilan erhalten lässt.



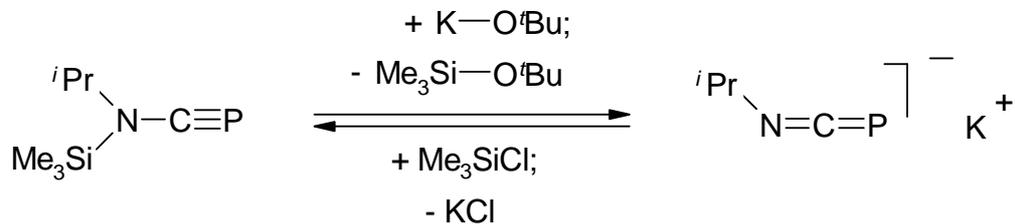
Danach wandte sich HÜBLER [22] wiederum aus der Arbeitsgruppe BECKER der Synthese entsprechender  $1\lambda^3$ -Phosphaalkine mit einem an den Kohlenstoff der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Einheit gebundenen schwereren Chalkogenatom zu und konnte Tris(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithium- $1\lambda^3$ -phosphaethinylsulfanid aus Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphanid und *O,O'*-Diethylthiocarbonat darstellen. Die Verbindung ist auch aus Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxymethylidinphosphan und Kohlenstoffdisulfid zugänglich.



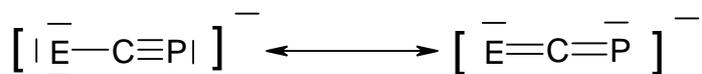
Das bislang einzige Molekülderivat des Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxy- $1\lambda^3$ -phosphaalkins konnte KRAFT [23] mit der Triisopropylsiloxy-Verbindung im Rahmen seiner Dissertation erhalten. Zur Darstellung wird Bis(trimethylsilyl)triisopropylsilylphosphan mit Phosgen in Di-*n*-butylether umgesetzt. Unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Chlortrimethylsilan entsteht wohl intermediär ein  $1\lambda^3$ -Phosphaketen, das sich unter Wanderung der Triisopropylsilyl-Gruppe vom Phosphor- zum Sauerstoffatom umlagert.



In einer 2001 erschienenen Publikation von HECKMANN, BECKER, HORNER, RICHARD, KRAFT und DVORTSAK [24] wird erstmals auf die Darstellung von Kalium-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid verwiesen. Nach den dort veröffentlichten Angaben gibt man das von APPEL und POPPE [16] synthetisierte [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidinphosphan zu einer auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung der äquivalenten Menge Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran, lässt auf Zimmertemperatur erwärmen und erhält nach Entfernen von Lösungsmittel und *tert*-Butoxytrimethylsilan im Vakuum die Verbindung als gelbes Pulver. Wie einige Zeit später berichtet [17], kann durch Reaktion mit Chlortrimethylsilan die Ausgangsverbindung zurück erhalten werden. Aus einer THF-Lösung des Kalium-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenids lässt sich durch Zugabe von [18]Krone-6 der entsprechende Kalium-Komplex isolieren; seine Struktur wurde mit Röntgenbeugungsmethoden am Einkristall bestimmt.

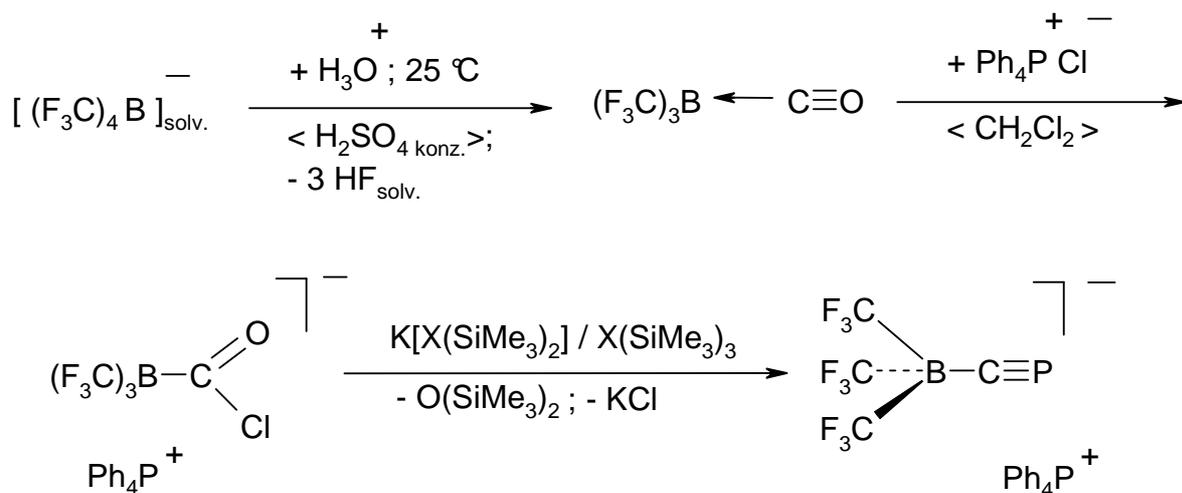


Die im Arbeitskreis BECKER synthetisierten 1 $\lambda^3$ -Phosphaalkin-Anionen  $[\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}]^-$ ,  $[\text{S}-\text{C}\equiv\text{P}]^-$  und  $[\text{}^i\text{Pr}-\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}]^-$  sind wie folgt resonanzstabilisiert :

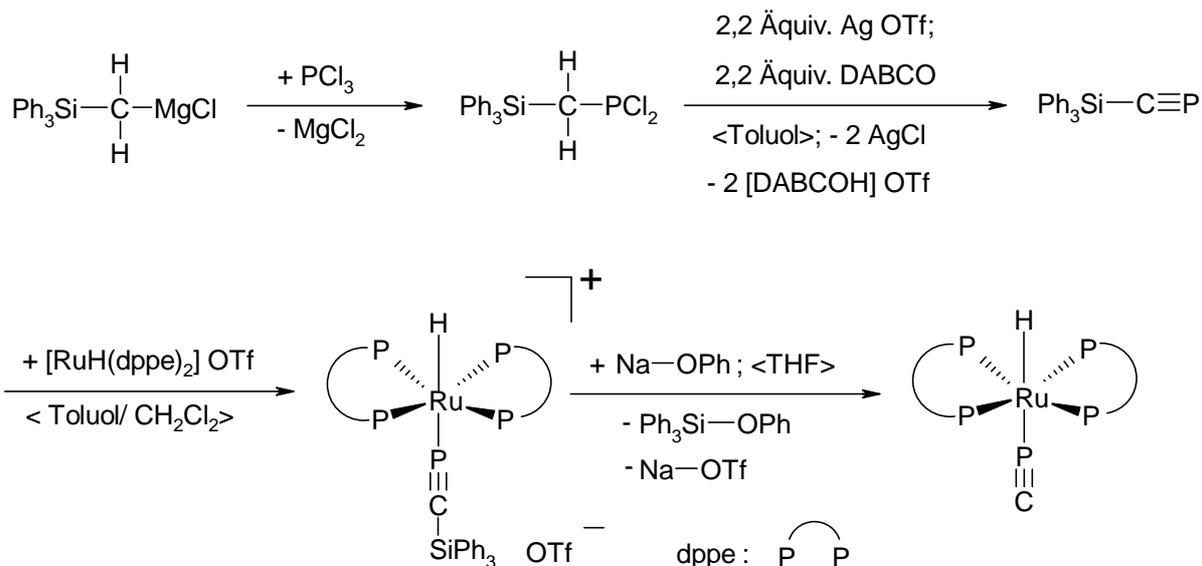


Zweifelsohne trägt ein derartiger elektronischer Effekt wesentlich zur hohen thermischen Stabilität derartiger 16-Elektronen-Spezies bei. In gleicher Weise wirkt sich auch die negative Ladung aus, denn zum Einen werden [2+2]-Cycloadditionen oder Oligomerisierungen ähnlicher Art aufgrund elektrostatischer Abstoßung kinetisch erschwert, zum Anderen ist die Anhäufung gleichartiger Ladung in den Oligomeren und Polymeren energetisch höchst ungünstig.

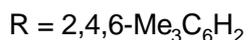
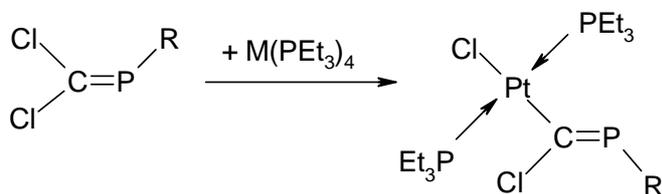
Völlig überraschend gelang FINZE, BERNHARDT, WILLNER und LEHMANN [25] vor etwa vier Jahren durch Umsetzung der aus Tris(trifluormethyl)boran-Carbonyl und beispielsweise Tetraphenylphosphoniumchlorid oder -bromid in Dichlormethan zugänglichen [25] Halogencarbonyl-Komplexe  $[(F_3C)_3BC(O)Hal]^-$  (Hal = Cl, Br) mit einem Gemisch der Verbindungen  $K[X(SiMe_3)_2]$  und  $X(SiMe_3)_3$  (X = N, P, As) in wasserfreiem Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan mit etwa 91proz. Ausbeute die Darstellung der entsprechenden Borate mit einem an Bor koordinierten  $[C\equiv N]^-$ ,  $[C\equiv P]^-$  und  $[C\equiv As]^-$ -Anion. Das angewandte Verfahren entspricht vom Prinzip her der in unserem Arbeitskreis für *tert*-Butyl- $1\lambda^3$ -phosphaalkin entwickelten Synthesemethode.



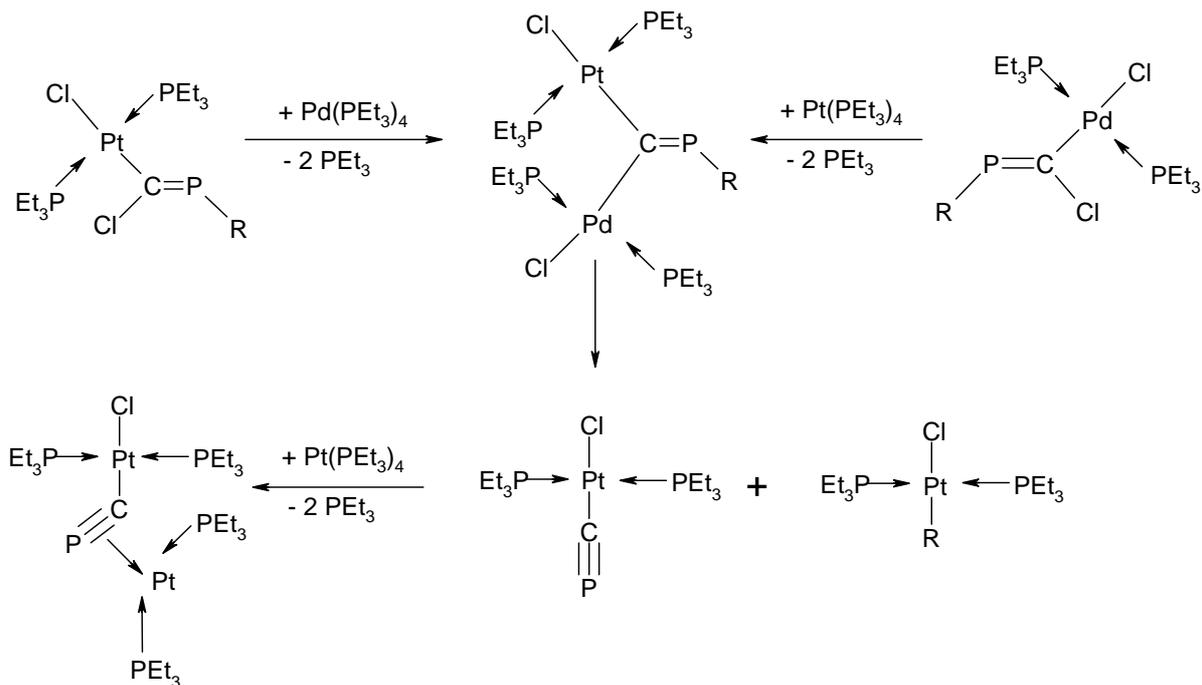
Das in dem von WILLNER et al. [25] dargestellten Komplex an das zentrale Boratom koordinierte  $[C\equiv P]^-$ -Anion konnte als isolierte Spezies in Form etwa seiner Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-Salze bisher nicht erhalten werden und stellt damit das am schwersten zu fassende  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin-Anion dar. Jedoch ermutigt die kürzlich publizierte Synthese und Charakterisierung eines von GRÜTZMACHER, CORDARO, STEIN und RÜEGGER [26] beschriebenen Übergangsmetall-Komplexes mit einem terminalen C≡P-Liganden, dem sog. Cyaphid-Liganden, zur erneuten Suche nach rein anorganischen  $[C\equiv P]^-$ -Verbindungen. Der Komplex *trans*- $[(dppe)_2Ru(H)(C\equiv P)]$  {dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan} wurde über die Spaltung der Si-P-Bindung im entsprechendem, auf nachfolgenden Weg zugänglichen kationischen  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin-Komplex *trans*- $[(dppe)_2Ru(H)(P\equiv C-SiPh_3)]^+$  durch Natrium-phenolat bei Zimmertemperatur oder darunter mit 72proz. Ausbeute synthetisiert.



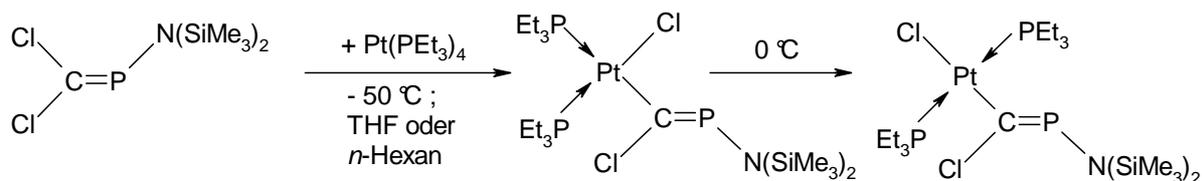
Allerdings hatten bereits zwölf Jahre zuvor JUN und ANGELICI [27] über einen Platin-Komplex mit dem von ihnen erstmals Cyaphid genannten  $\text{C}\equiv\text{P}$ -Liganden berichtet. Die recht komplizierte Reaktionsfolge beginnt mit der Umsetzung von Tetrakis(triethylphosphan)-platin oder- palladium und Dichlormethylen(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan bei Zimmertemperatur in Benzol; dabei schiebt sich eine Bis(triethylphosphan)übergangsmetall-Einheit in eine der beiden  $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindungen unter Bildung des zugehörigen *trans*-Komplexes ein.



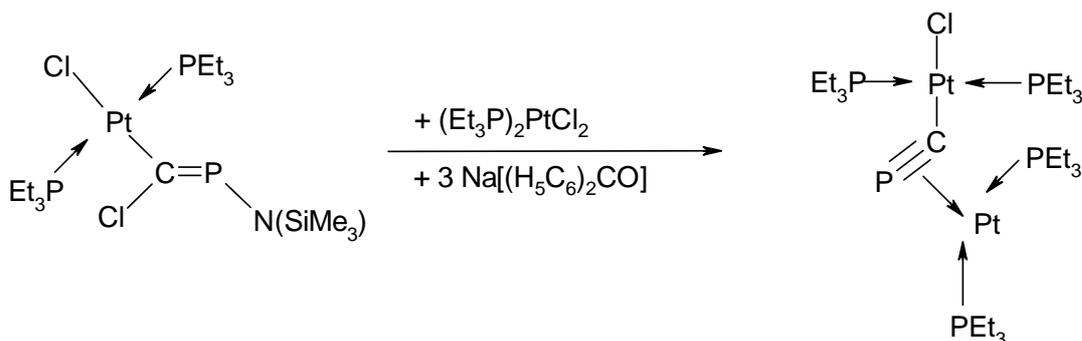
Gibt man nun zur Platin-Verbindung bei Zimmertemperatur in Benzol oder Hexan Tetrakis(triethylphosphan)palladium oder in umgekehrter Weise zur homologen Palladium-Verbindung Tetrakis(triethylphosphan)platin, so erfolgt aus dem nachfolgend angegebenen, aber lediglich postulierten gemischten Intermediat heraus der Übergang des 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten vom Phosphor- zum Palladiumatom. Während der Palladiumkomplex  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{Cl})\text{R}$  kristallin abgetrennt werden kann, muss der gleichzeitig gebildete Cyaphid-Komplex des Platins nach Addition von weiterem Tetrakis(triethylphosphan)platin durch Koordination der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Einheit an eine  $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}$ -Gruppe zusätzlich stabilisiert werden.



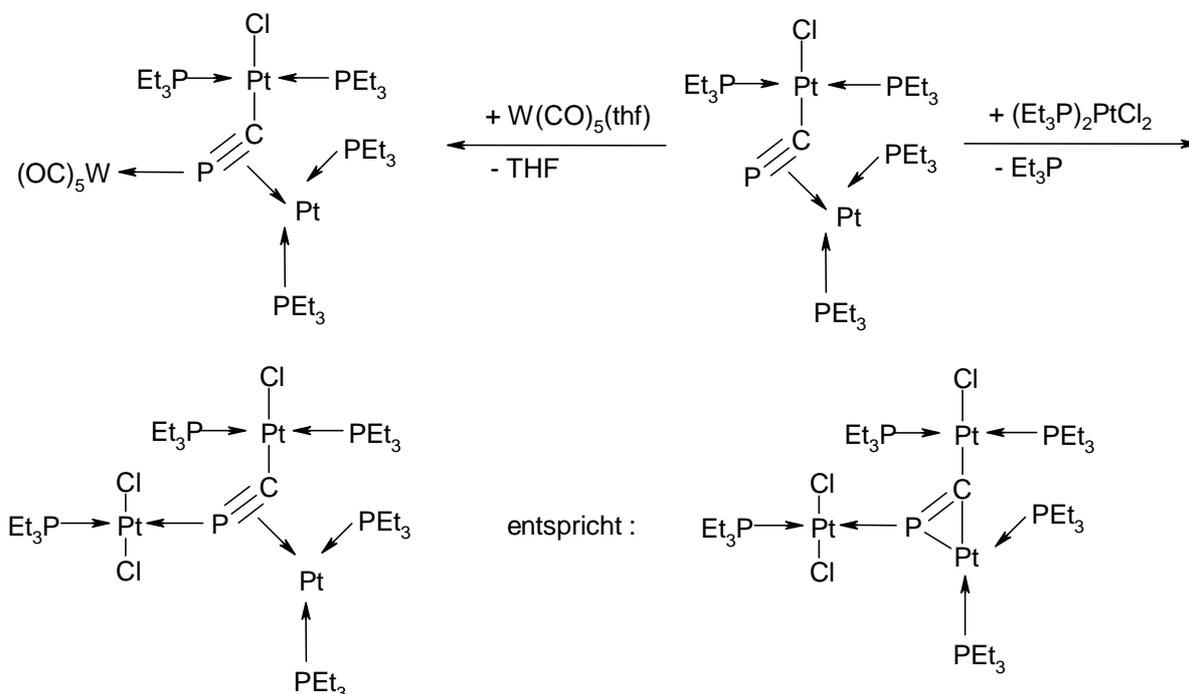
Nachfolgend haben KONZE, YOUNG und ANGELICI [28] einen weiteren, offensichtlich einfacheren Weg zum zuvor beschriebenen Platin-Komplex ausgearbeitet. Zunächst wurde Tetrakis(triethylphosphan)platin mit dem durch Austausch des 2,4,6-Trimethylphenyl-Substituenten gegen einen Bis(trimethylsilyl)amino-Rest gekennzeichneten Phosphaalken  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{P}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$  bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran oder *n*-Hexan umgesetzt. Der dabei gebildete *cis*-Komplex lagert sich dann beim Erwärmen des Ansatzes vollständig in den *trans*-Komplex um.



Die anschließende Reaktion einer Mischung aus diesem *trans*-Komplex und Bis(triethylphosphan)platindichlorid im Molverhältnis 1,05 : 1 – beide Komponenten müssen bei der Umsetzung gleichzeitig vorhanden sein – mit drei Äquivalenten des Ketyls Natriumbenzophenon in Tetrahydrofuran ergibt den gesuchten Cyaphid-Komplex mit 79proz. Ausbeute.

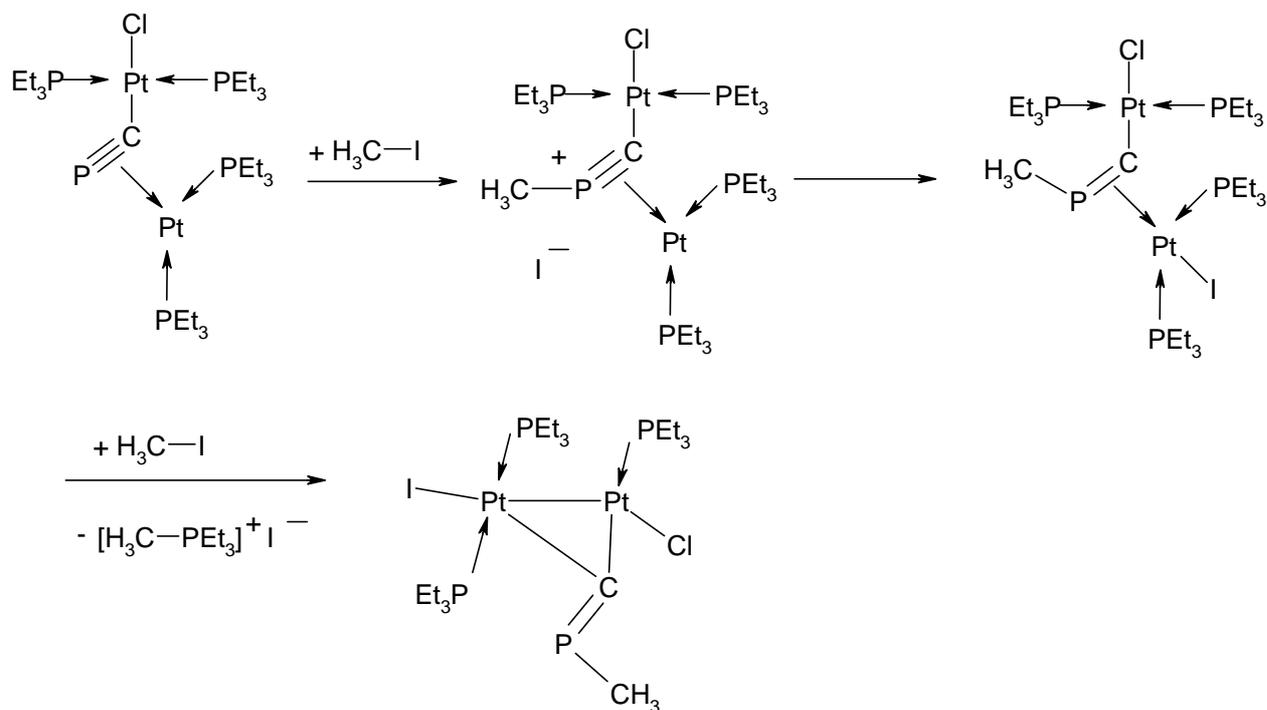


Obwohl in der Verbindung *trans*-Cl(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Pt(μ-η<sup>1</sup>,η<sup>2</sup>-C≡P)Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> der Cyaphid-Ligand über das Kohlenstoffatom und das π-System der Dreifachbindung bereits an zwei unterschiedliche Platinatome gebunden ist, steht das zunächst freie Elektronenpaar am zugehörigen Phosphoratom für eine weitere Koordination zur Verfügung. In sehr übersichtlich verlaufenden Reaktionen mit den Edukten W(CO)<sub>5</sub>(thf) und (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> bilden sich die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch eingehend und im Falle des W(CO)<sub>5</sub>-Derivates auch röntgenstrukturanalytisch untersuchten Dreikern-Komplexe. Die Einführung eines mit dem W(CO)<sub>5</sub>-Fragment dritten Metallzentrums ändert den C–P-Abstand im Cyaphid-Liganden nur unwesentlich; mit 166,3 pm entspricht er wie zuvor (166,6 pm) der durch Substituenten unbeeinflussten P=C-Bindungslänge von Phosphaalkenen.

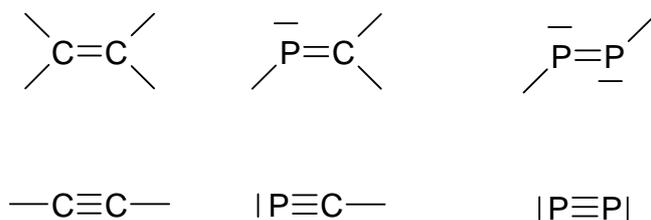


Wesentlich komplizierter verläuft die Umsetzung mit drei Äquivalenten Methyljodid in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur. Durch Addition der Methylgruppe am Phosphoratom des Cyanid-Liganden, intermediäre Bildung eines Kations und Verlust eines Triethylphosphan-Moleküls als Methyltriethylphosphonium-iodid entsteht in der Koordinationssphäre des

Übergangsmetalle der Ligand Methyl- $1\lambda^3$ -isophosphaalkin; er ist halbverbrückend (semi-bridging) an zwei über eine Pt–Pt-Bindung miteinander verknüpfte Platinatome gebunden. Allerdings sollte man darauf hinweisen, dass an diesem bislang nur als Öl anfallenden, aber dennoch höchst bemerkenswerten Komplex keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte.

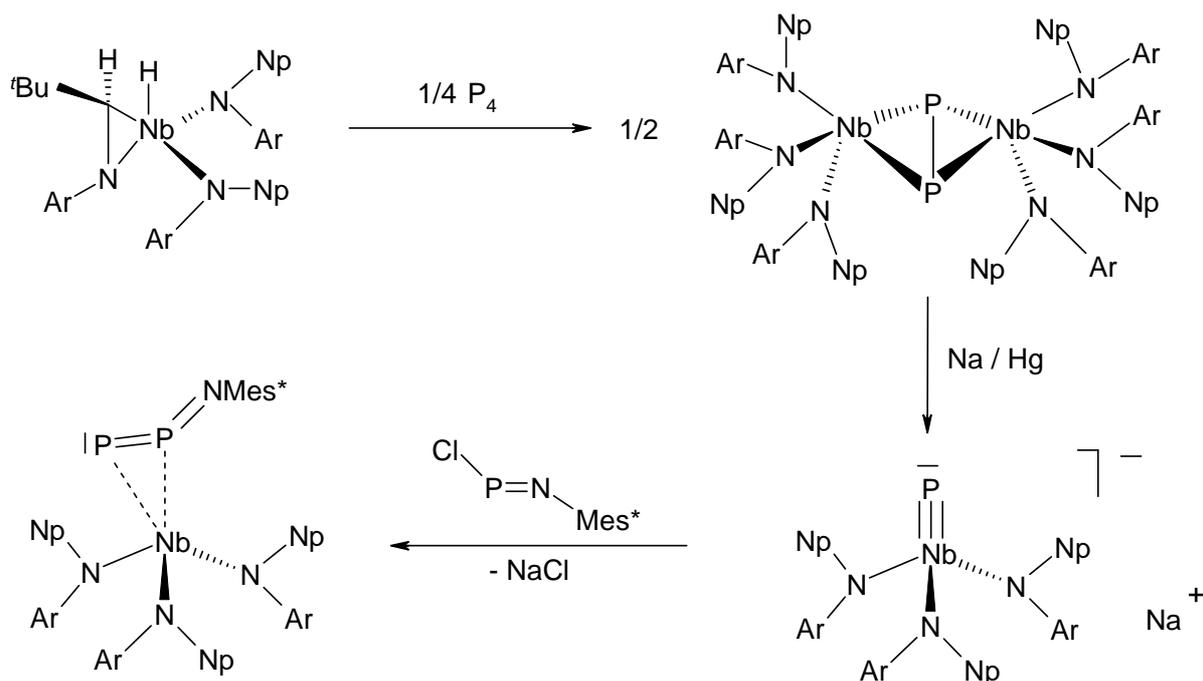


WEBER [29] hat in einem kurzen Übersichtsartikel aus dem Jahr 2007 noch einmal herausgestellt, dass aufgrund der Schrägbeziehung zwischen niederkoordiniertem Kohlenstoff und Phosphor sowie in Verbindung mit dem Isolobalprinzip Phosphaalkene und Diphosphene sowie  $1\lambda^3$ -Phosphaalkine über weite Bereiche eine den Alkenen bzw. Alkinen vergleichbare chemische Reaktivität aufweisen. Das in diesen Vergleich mit aufgenommene Diphosphor-Molekül P<sub>2</sub> ist zwar seit langem [30] als eine ab etwa 800 °C in nennenswertem Umfang durch Dissoziation von Tetraphosphor P<sub>4</sub> sich bildende Gasphasen-Spezies bekannt; seine thermische Instabilität verhinderte aber bis vor kurzem einen zwischen 0 und 100 °C leichten Zugang und damit einhergehend die Untersuchung seiner Reaktivität.



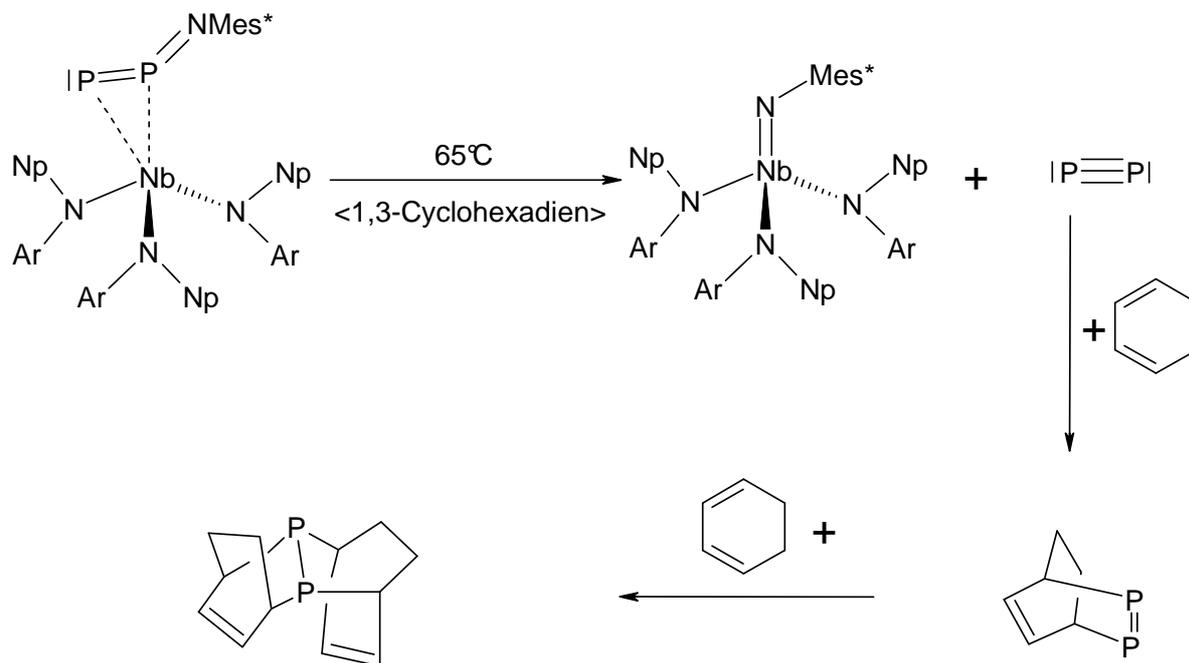
Erst durch die bahnbrechenden Arbeiten von CUMMINS et al. [31] an Amido-Verbindungen des Niobs hat sich die Situation grundlegend geändert; auf wesentliche Ergebnisse dieser Komplexchemie soll nachfolgend eingegangen werden :

Die Umsetzung von 2-*tert*-Butyl-1-(3,5-dimethylphenyl)-3,3-bis[(3,5-dimethylphenyl)neopentylamido]-3-hydrido-3-niobaaziridins, dem Strukturisomeren des entsprechenden Niob(III)-tris(diorganylamids), mit einem Vierteläquivalent an weißem Phosphor  $P_4$  ergibt zunächst unter Rückbildung des dritten (3,5-Dimethylphenyl)neopentylamido-Substituenten und Verbrückung zweier Niobatome durch eine  $P_2$ -Einheit den nachfolgend gezeigten  $\mu^2:\eta^2$ - $P_2$ -Komplex. Die anschließende Reduktion mit Natriumamalgam in Tetrahydrofuran liefert das bereits vielfältig umgesetzte Tris(diorganylamido)phosphidoniobat(V)-Anion; dessen Reaktion mit dem von NIECKE et al. bereits 1988 synthetisierten Chlor(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylimino)phosphan  $Cl\sim P=N\text{-Mes}^*$  [32] zu dem über die  $P=P$ -Gruppe an das Niobatom koordinierten  $:P=P=N\text{-Mes}^*$ -Liganden führt.

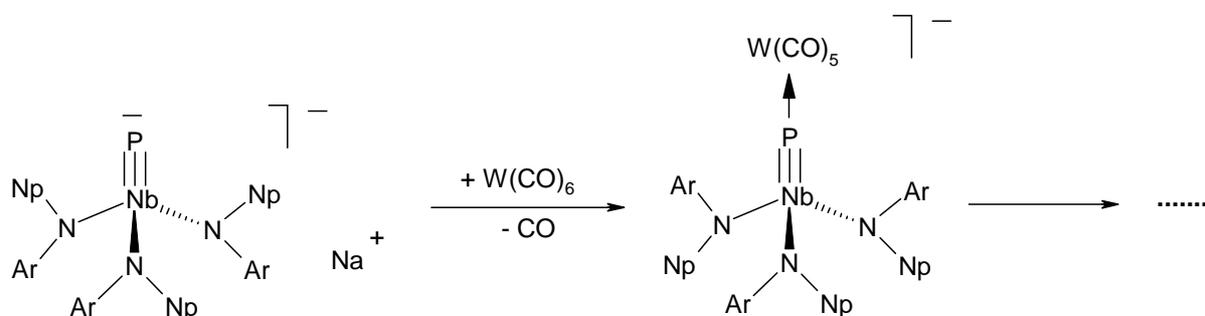


Der Ligand entspricht vom Aufbau und der Elektronenverteilung her einem *N*-Organyl- $1\lambda^3,2\lambda^5$ -diphosphaazid und zerfällt dementsprechend bei geringfügigem Erwärmen des in 1,3-Cyclohexadien gelösten Komplexes auf  $+65\text{ }^\circ\text{C}$  in der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls unter Bildung von (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylimido)tris[(3,5-dimethylphenyl)neopentylamido]niobat(V) und Diphosphor  $P_2$ . Dieses äußerst reaktive Intermediat unterliegt

einer stufenweisen, aber formal insgesamt zweifachen Diels-Alder-Reaktion unter Bildung eines bicyclischen Diphosphans.

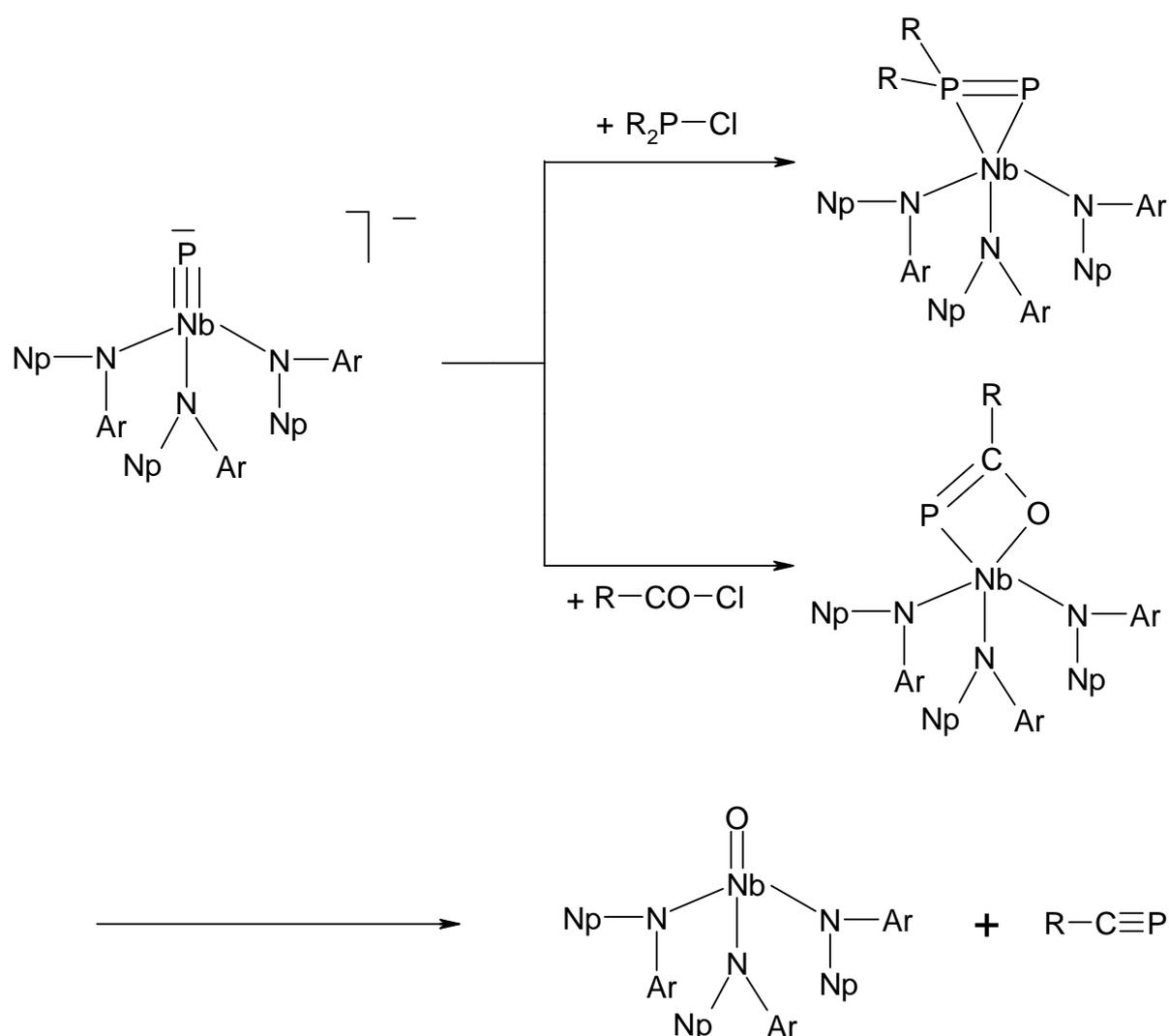


Da von den Phosphinidenen R–P her eine beachtliche thermische Stabilisierung durch Komplexierung mit dem [W(CO)<sub>5</sub>]-Fragment seit langen bekannt ist [33], wurde ein derartiger Weg auch bei der Erzeugung und beim Übertrag des P<sub>2</sub>-Teilchens beschrieben. Dabei hat man durch Reaktion des Tris(diorganylamido)phosphidoniobat(V)-Anions mit Hexacarbonylwolfram das nicht bindende Elektronenpaar am Phosphoratom der P≡Nb-Einheit zur Koordination an den [W(CO)<sub>5</sub>]-Rest genutzt, ansonsten aber in der zur beschriebenen Weise weitergearbeitet. In der Tat erfolgt nun der Übertrag des [P≡P→W(CO)<sub>5</sub>]-Moleküls bereits bei 25 °C in Diethylether auf das in nur geringem Überschuss eingesetzte 1,3-Cyclohexadien [31a].



Mit der Darstellung des an Niob koordinierten 3-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1λ<sup>3</sup>-2λ<sup>5</sup>-diphosphaazid-Liganden sind – wie bereits angemerkt – die Möglichkeiten einer

synthetischen Nutzung des Tris[(3,5-dimethylphenyl)neopentylamido]phosphidoniobat (V)-Anions bei Weitem nicht erschöpft. So wurde zunächst durch Reaktion mit einem Chlorphosphan ein koordiniertes (Diorganylphosphanyl)phosphiniden  $R_2P=P$  erzeugt. Mit Carbonsäurechloriden wie dem *tert*-Butyl-Derivat entsteht zunächst ein 1,2-Dihydro-1-oxa-2-nioba-3 $\lambda^3$ -phosphate, das beim Erwärmen auf etwa 70 °C in THF unter Bildung eines 1 $\lambda^3$ -Phosphaalkins und des zugehörigen Tris(diorganylamido)oxoniobats zerfällt.



Sicherlich werden mit Hilfe dieses Niobats noch viele spektakuläre Verbindungen darstellbar sein. So hat die Arbeitsgruppe um CUMMINS ihre Forschung inzwischen sehr erfolgreich weiterentwickelt und u. a. eine Reihe substituierter Phosphor-Homocyclen unterschiedlicher Größe dargestellt [31b, c, d, e]. Zur Zeit laufen offenbar Untersuchungen der zuvor genannten Art mit gelbem Arsen, wobei die Synthese des Clusters  $AsP_3$  gelungen ist [31f]; auch die

Erzeugung des reaktiven Intermediats  $\text{As}\equiv\text{P}$  in Lösung sowie zugehörige Folgereaktionen wurden kürzlich veröffentlicht [31g].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit standen jedoch heteroatom-substituierte  $1\lambda^3$ -Phosphaalkine im Vordergrund. In Fortführung der von HORNER [34] aus unserem Arbeitskreis durchgeführten Reaktionen wurden die Umsetzung methylsubstituierter Phenylisocyanate mit Tris(trimethylsilyl)phosphan, die Struktur und die chemischen Eigenschaften dieser Addukte sowie des bereits publizierten Kalium-1-aza- $3\lambda^3$ -phospha-3-allenids untersucht. Die unerwartete Bildung des tetrameren Komplexes (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natriums stellt dabei ein besonders erwähnenswertes Resultat dar.

## 2. Gang der Untersuchungen

### 2.1 Substituentenabhängigkeit der Acylphosphan–Phosphaalken–Tautomerie

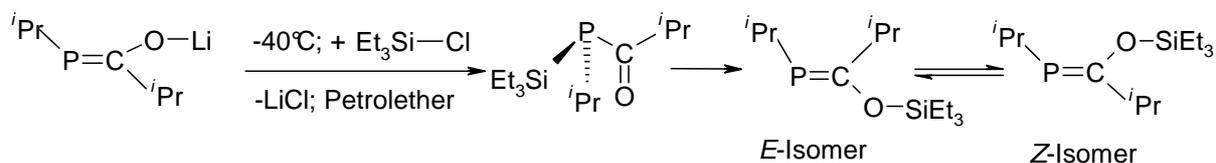
#### 2.1.1 Boryl-, Tetryl- und Thallyl-substituierte Alkylacylphosphate

Nach den von BECKER [35] vor etwas mehr als dreißig Jahren durchgeführten Untersuchungen setzen sich Organylbis(trimethylsilyl)phosphate sowie die Tris(trimethylsilyl)-Verbindung mit den Chloriden organischer Carbonsäuren unter Austausch eines Trimethylsilyl-Substituenten durch den Acylrest zu Acylorganyl(trimethylsilyl)phosphaten bzw. zum Acylbis(trimethylsilyl)-Derivat um. Der elektrophile Angriff der Carbonylgruppe erfolgt dabei am Phosphor und der zweite Trimethylsilyl-Substituent bleibt bei entsprechend niedriger Temperatur noch an dieses Atom gebunden. Erst beim vorsichtigen Erwärmen auf + 20 °C kommt es dann zu einer Verschiebung vom Phosphor- zum Sauerstoffatom und zur Bildung des 1-(Trimethylsiloxy)alkylidenphosphans mit charakteristischer P=C- Doppelbindung.

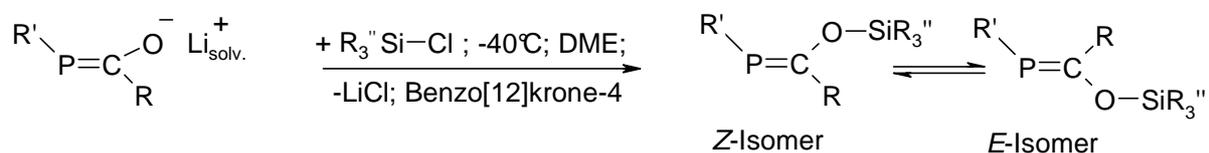
Die Stereochemie dieser Umlagerung wurde erst Jahre später von LUTSENKO, VEITS u. a. [36b,c] detailliert untersucht. Die Autoren gingen allerdings von Acylalkylphosphaten der Formel  $R-CO-P(H)-R'$  mit voluminösen Resten am Phosphor- und Carbonyl-Kohlenstoffatom aus und überführten diese Edukte mit *n*-Butyllithium zunächst in die zugehörigen Lithium-Derivate. Derartige Verbindungen liegen zwar nach Kristallstrukturanalysen von WESTERHAUSEN [37] aus der Arbeitsgruppe BECKER als Alkylidenphosphate mit einem an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe koordinierten und durch Solvens-Moleküle zusätzlich komplexierten Lithium-Kation vor; mit Chlortriorganylsilanen vermag ein derartiges ambidenten Anion aber in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel unterschiedlich zu reagieren.

Nach Angaben der zuvor genannten Autoren [36b,c] bildet sich bei –40 °C in Petrolether zunächst schnell und quantitativ das jeweilige Acylalkyl(triorganylsilyl)phosphat; es lagert sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zumeist innerhalb von ein bis zwei Stunden in die zugehörige 1-(Triorganylsiloxy)alkyliden-Verbindung um. Die in Abwesenheit von überschüssigem Chlortriorganylsilan zunächst ausschließlich zu beobachtende Bildung des *E*-Isomers spricht für eine intramolekulare Umlagerung; erst später stellt sich dann ein von den Substituenten abhängiges Gleichgewicht mit dem *Z*-Isomer ein. Zu einer derartigen  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch gut zu verfolgenden sukzessiven Bildung verschiedener Produkte

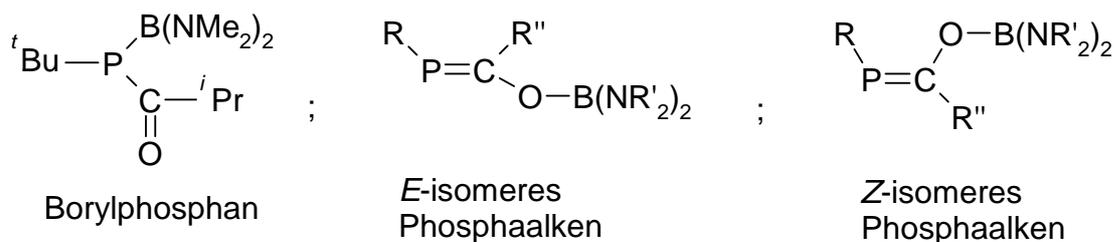
kommt es vor allem bei der Umsetzung eines leichten Überschusses an Lithium-isobutyryl-isopropylphosphanid mit Chlortriethylsilan bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Petrolether [36c].



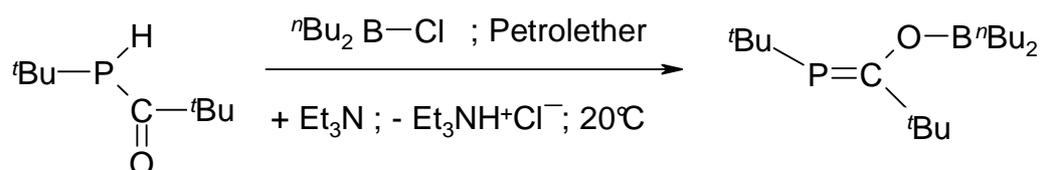
Wird die Umsetzung allerdings bei wiederum  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einem Donorsolvens wie etwa 1,2-Dimethoxyethan und in Gegenwart des Komplex-Liganden Benzo[12]krone-4 durchgeführt, so bildet sich sofort das *Z*-Isomere (1-Triorganylsiloxy)alkylidenphosphan. Offenbar liegt unter diesen Bedingungen ein solvens-getrenntes Ionenpaar vor, dessen nun freies Carbonyl-Sauerstoffatom als das im Sinne des Pearson-Konzeptes [38] harte Zentrum des ambidenten Anions für einen elektrophilen Angriff des Chlortriorganylsilans zur Verfügung steht. Erst im Nachhinein erfolgt mit der Bildung des *E*-Isomers die Einstellung des *E/Z*-Gleichgewichts; seine Lage hängt vom Triorganylsilyl-Rest sowie von den Substituenten am Phosphor- und Carbonyl-Kohlenstoffatom ab und verschiebt sich mit steigender Temperatur.



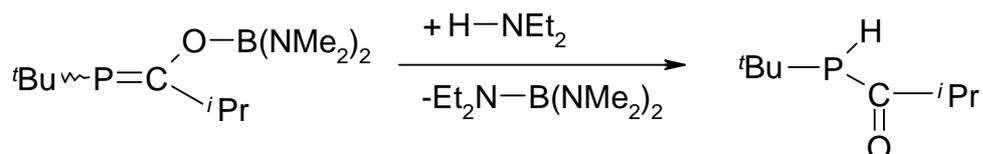
In sich eng an die zuvor geschilderten Arbeiten anschließenden Untersuchungen konnten LUTSENKO, VEITS u. a. [36a,b,d] zeigen, dass ein Austausch des Triorganylsilyl-Substituenten gegen eine Diorganylboryl- oder Bis(diorganylamino)boryl-Gruppe zu sehr ähnlichen Ergebnissen führt. Allerdings sind die durch Reaktion von Bis[bis(diorganylamino)boryl]organylphosphan  $\text{R-P[B(NR}'_2)_2]_2$  und Acylchlorid  $\text{R}''\text{CO}-\text{Cl}$  oder von Lithium-acylorganylphosphanid  $\text{R-P=C(R}'')\text{OLi}$  und Dialkyl- oder Bis(diorganylamino)-halogenboran in Petrolether bei jeweils  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  zunächst gebildeten Acylborylorganylphosphate thermisch wesentlich instabiler als die entsprechenden Triorganylsilyl-Verbindungen, so dass der NMR-spektroskopische Nachweis offenbar sehr schwierig war und nur für [Bis(dimethylamino)boryl]-*tert*-butyl-isobutyrylphosphan ein  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von  $-14\text{ ppm}$  [36d] angegeben wird.



Wie bei den 1-(Triorganylsiloxy)-Derivaten beobachtet man [36a,b,d] auch bei den 1-(Boroxy)phosphaalkenen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und den Substituenten an der P=C–O Einheit die Ausbildung von *E*- und *Z*-Isomeren. Aufgrund erhöhter Reaktivität ist das sukzessive Auftreten dieser Isomere entsprechend den zuvor für die Triorganylsilyl-Derivate angegebenen Gleichungen aber weniger eindeutig. Bemerkenswerterweise führt hier auch die Umsetzung von Acylorganylphosphanen R–P(H)CO–R'' mit einem geeigneten Borhalogenid in Gegenwart von Triethylamin zum O-boryl-substituierten Phosphaalken [36d].

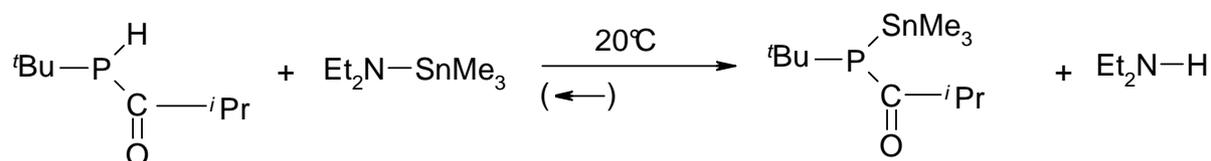


Derartige Verbindungen werden aber in Analogie zu den O-Triorganylsilyl-Derivaten mit sekundären Aminen wie Diethylamin zu den entsprechenden PH-haltigen Acylalkylphosphanen und Boryl- bzw. Triorganylsilylamin wieder abgebaut [36a,d,g].



Im Gegensatz zu den nur als Phosphaalkene thermodynamisch stabilen Diorganyl-boryl- oder Bis(diorganylamino)boryl- sowie Triorganylsilyl-substituierten Acylalkylphosphanen liegen die homologen Triorganylstannyl-Verbindungen nur als Keto-Isomere mit einer P–Sn-Bindung vor. Sie bilden sich in bekannter Weise und mit nahezu quantitativer Ausbeute, wenn die entsprechenden Lithiumphosphanide mit Halogentriorganylstannan in Petrolether oder 1,2-Dimethoxyethan umgesetzt werden [36g]. Wie die Autoren für *tert*-Butylisobutyryl(trimethylstannyl)phosphan  $\text{}^t\text{Bu}-\text{P}(\text{SnMe}_3)\text{CO-}^i\text{Pr}$  angeben, konnte selbst nach mehr als dreijährigem Aufbewahren der Verbindung bei 20 °C oder durch Erhitzen in Gegenwart eines elektrophilen Katalysators keine auch nur ansatzweise Umlagerung in das zugehörige Phosphaalken nachgewiesen werden. Ein alternativer Zugang zu dieser

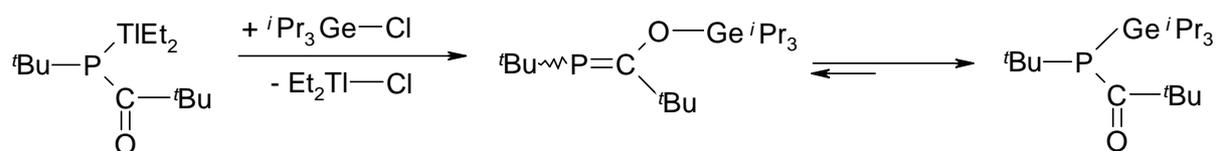
Verbindungsklasse eröffnet sich aber völlig unerwartet in der Reaktion PH-haltiger Acylalkylphosphane mit Diethyl(triorganylstannyl)amin. Folgedessen lässt sich auch die Sn–P-Bindung der Acylalkyl(triorganylstannyl)phosphane mit sekundären Aminen wie Methylanilin oder Diethylamin nicht spalten, da bei dieser Reaktion das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt.



In unserem Arbeitskreis hat zuerst DITTEN [39] im Rahmen seiner Dissertation die Reaktivität von Tris(trimethylstannyl)phosphan und -arsan gegenüber verschiedenen Acylchloriden sowie Chlorameisensäuremethylester in zumeist unpolaren Solventien bei möglichen tiefen Temperaturen untersucht. Unter Spaltung nur einer Sn–P-Bindung bilden sich neben Chlortrimethylstannan die entsprechenden Acylbis(trimethylstannyl)-Verbindungen; auch hier unterbleibt eine 1,3-Verschiebung eines weiteren, noch an das Pnikogenatom gebundenen Trimethylstannyl-Substituenten zum Sauerstoff. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse am 1-Adamantoylbis(trimethylstannyl)phosphan ordnen sich eine der beiden Sn–P-Bindungen und die Carbonylgruppe bei einem Torsionswinkel Sn–P–C–O von nur  $-1^\circ$  ekliptisch an; der gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien von 356 pm um den Faktor 0,84 auf 299,5 pm recht stark verkürzte intramolekulare Sn $\cdots$ O-Abstand weist auf eine unerwartete, offensichtlich konformationsbestimmende Stabilisierung des Moleküls hin. WUMAIER [40] hat diese Untersuchungen später wieder aufgegriffen und vor allem im strukturellen Bereich mit einigem Erfolg fortgeführt; auf Grund mangelnden präparativen Interesses mussten aber die Arbeiten ohne Abschluss beendet werden.

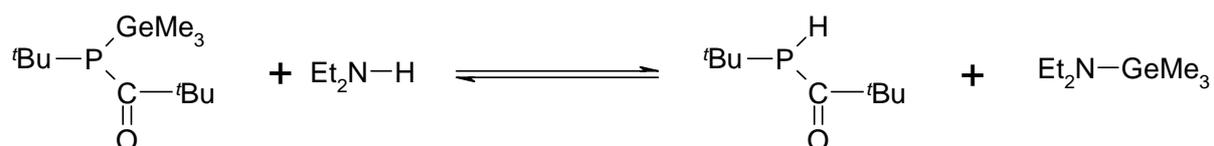
Nach Angaben von VEITS und Mitarb. [36g] setzen sich Lithiumacylalkylphosphanide mit Bromtrimethyl- oder Chlortriisopropylgerman bei unterschiedlichen Temperaturen sowohl in polaren als auch unpolaren Solventien wie etwa Petrolether oder 1,2-Dimethoxyethan zu den entsprechenden, durch eine Ge–P-Bindung charakterisierten Triorganylgermylphosphanen um. Diese Keto-Verbindungen bilden sich auch – allerdings wesentlich langsamer – bei der Umsetzung von PH-haltigen Acylalkylphosphanen und Halogentrialkylgermanen in Gegenwart von Triethylamin. Der Nachweis des von den Autoren lange Zeit intensiv gesuchten O-triorganylgermyl-substituierten Phosphaalken-Isomeren gelang aber erst nach Einsatz der weiter unten noch näher zu diskutierenden Diorganylthallylphosphane: Während bei der Reaktion von *tert*-Butyl(diethylthallyl)(2,2-dimethylpropionyl)phosphan mit Brom-

trimethylgerman noch ausschließlich die entsprechende Keto-Verbindung entsteht, führt die Umsetzung mit dem stärker abgeschirmten Chlortriisopropylgerman zum gesuchten *tert*-Butyl-[1-(triisopropylgermoxy)-2,2-dimethylpropyliden]phosphan. Auch in Gegenwart von überschüssigem Halogengerman lagert das zunächst gebildete Enol-Isomer nur sehr langsam im Laufe mehrerer Monate in die Keto-Verbindung um.

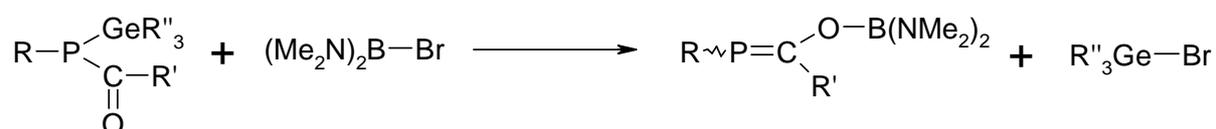


Dieses überraschende Ergebnis veranlasste die Autoren, die Reaktion von Lithium-*tert*-butyl(2,2-dimethylpropionyl)phosphanid mit Chlortriisopropylgerman in 1,2-Dimethoxyethan, nun aber in Gegenwart eines Äquivalents Komplexbildner Benzo[12]krone-4 zu wiederholen. Das 1-triisopropylgermoxy-substituierte Phosphaalken tritt jetzt allerdings zu nur 10% auf; aufgrund nachfolgender Umlagerung geht sein Gehalt dann im Laufe von zwei Wochen auf den Gleichgewichtswert von 3% zurück. Wird aber der *tert*-Butyl-Rest am Phosphoratom gegen den noch voluminöseren 1,1-Diethylpropyl-Substituenten (Et<sub>2</sub>C) und die Isobutyryl- gegen die 2,2-Dimethylpropionyl-Gruppe ausgetauscht, so ergibt die in *n*-Pentan/Diethylether unter Rückfluss durchgeführte Umsetzung des über eine Lithinierung der zugehörigen PH-Verbindung zugänglichen Lithium-acylalkylphosphanids mit Chlortriisopropylgerman neben sehr geringen Anteilen (1%) an *Z*-Isomerem Phosphaalken ein Gemisch aus 1,1-Diethylpropyl(2,2-dimethylpropionyl)(triisopropylgermyl)phosphan (Keto-Isomer) und *E*-(1,1-Diethylpropyl)[2,2-dimethyl-1-(triisopropylgermoxy)propyliden]phosphan im Molverhältnis 2:1. Die Autoren [36e] haben dann am destillierten Produkt die Abhängigkeit des Isomerengleichgewichts von der Temperatur <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-spektroskopisch untersucht.

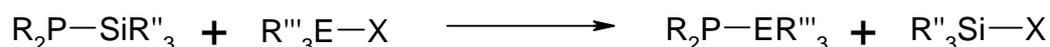
Auch bei der Reaktion von Acylalkyl(trimethylgermyl)phosphanen wie der *tert*-Butyl(2,2-dimethylpropionyl)-Verbindung mit sekundären Aminen, etwa dem Diethyl-Derivat, stellt sich – allerdings nur sehr langsam – ein Gleichgewicht ein; es wird ebenfalls erreicht, wenn man in umgekehrter Weise *tert*-Butyl(2,2-dimethylpropionyl)phosphan mit (Diethylamino)trimethylgerman {in der Literatur [36g, S. 1825] wird wohl irrtümlicherweise *Triethyl*-(diethylamino)german genannt} umsetzt.



Aufgrund einer schwachen und mehr oder minder polaren Ge-P- bzw. Sn-P-Bindung weisen Acylalkyl(triorganylgermyl)- und Acylalkyl(triorganylstannyl)phosphane eine hohe Reaktivität gegenüber recht unterschiedlichen Halogen-Verbindungen der Hauptgruppenelemente auf. So erfolgt mit beispielsweise Brombis(dimethylamino)boran unter Austausch des Triorganyl-teteryl-Substituenten die Bildung des entsprechenden 1-[Bis(dimethylamino)boroxy]phosphalkens. Dabei setzen sich die jeweiligen Triorganylstannylphosphane schneller als die entsprechenden Germyl-Derivate um; die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt drastisch mit steigendem sterischem Anspruch der Alkylgruppen im Acylalkylphosphan.

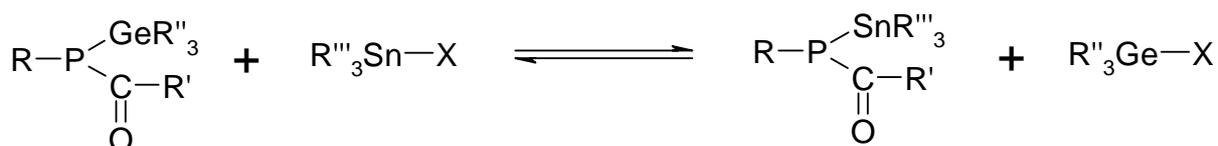


Eine analoge Umsetzung konnte auch zwischen *tert*-Butylisobutyryl(trimethylgermyl)phosphan und Iodtrimethylsilan beobachtet werden. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als Diorganyl(trimethylsilyl)phosphane mit elementorganischen Halogengermanen und stannanen in umgekehrter Weise unter Austausch der Silyl- gegen die Germyl- und Stannyl-Gruppe reagieren [41, 42].



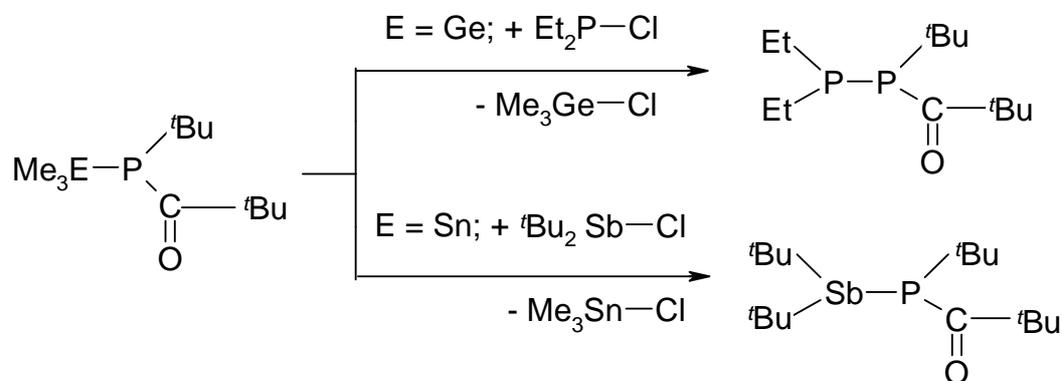
E = Ge, Sn

Bei der Umsetzung von elementorganischen Halogenstannanen mit Acylalkyl(triorganylgermyl)phosphanen kommt es zur Ausbildung von Gleichgewichten. Diese stellen sich auch ein, wenn in umgekehrter Weise der Stannyl- gegen den Germyl-Substituenten substituiert werden soll.

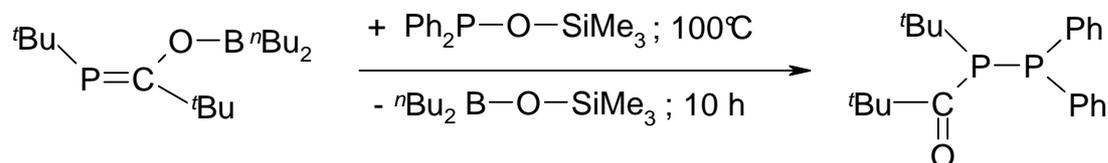


Im weiteren Verlauf ihrer umfassenden Arbeiten haben VEITS u. a. [36g] die zuvor geschilderten Untersuchungen an Acylalkyl(triorganylgermyl)- und Acylalkyl(triorganylstannyl)phosphanen um Austauschreaktionen mit verschiedenen Dialkylhalogen-Verbindungen der

Pniktogene erweitert. So bildet sich mit Chlordiethyl- und *tert*-Butyl(2,2-dimethylpropionyl)-(trimethylgermyl)phosphan nahezu quantitativ das entsprechende Diphosphan, mit dem Trimethylstannyl-Derivat und Di-*tert*-butylchlorstiban in analoger Weise das zugehörige Stibanylphosphan.



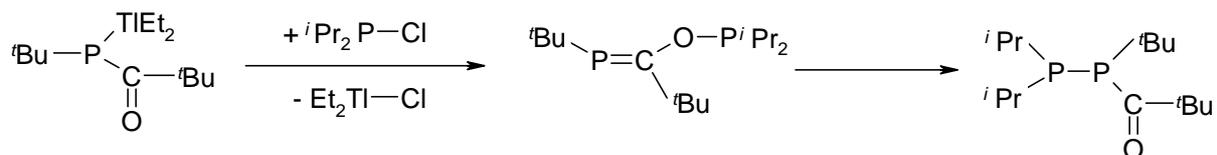
Weitere Möglichkeiten zur Synthese derartiger substituierter Monoacyldiphosphate ergeben sich in der Umsetzung von Lithium-alkylacylphosphaniden wie der 2,2-Dimethylpropionyl- und der Isobutyryl-Verbindung mit Chlorphosphanen wie etwa dem Diethyl-, Diisopropyl-, Di-*tert*-butyl-, Bis(diethylamino)- oder dem Di(*n*-butoxy)-Derivat. Auch die zehnstündige Reaktion von *tert*-Butyl-[1-(di-*n*-butylboryloxy)-2,2-dimethylpropyliden]phosphan mit Phosphinigsäure-trimethylsilylester bei 100 °C führt zum Ziel.



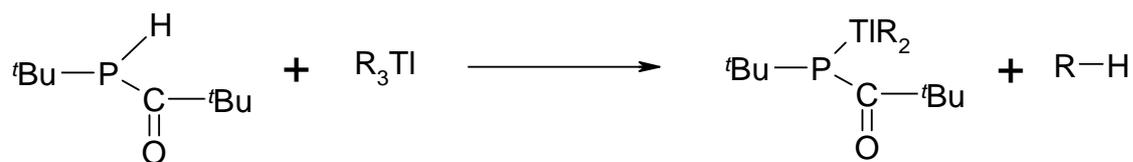
Die Autoren haben dann an diesen Diphosphanen die Spaltung der P-P-Bindung eingehend untersucht. So kommt es bei Einsatz von Chlorwasserstoff in 1,2-Dimethoxyethan oder von 2,2-Dimethylpropionylchlorid zur Bildung von Alkylacylchlorphosphanen (s. u.) [36e].

Im Vergleich hierzu äußerst bemerkenswert ist der ungewöhnliche Verlauf der mit den nachfolgend noch eingehend zu diskutierenden Acylalkyl(diethylthallyl)phosphanen durchgeführten Umsetzungen. In Analogie zu der bereits zuvor beschriebenen Chlortriisopropylgerman-Reaktion bildet sich auch mit Chlordiisopropyl- und *tert*-Butyl(2,2-dimethylpropionyl)(diethylthallyl)phosphan innerhalb von 10 bis 20 min bei 20 °C zunächst das thermodynamisch instabile, *Z*-konfigurierte [36e] Phosphaalken-Isomer mit einer an Sauerstoff gebundenen Diisopropylphosphanyl-Gruppe; in Gegenwart von überschüssigem Chlor-

diisopropylphosphan erfolgt innerhalb eines Monats Umlagerung in das zugehörige Diphosphan [36e].

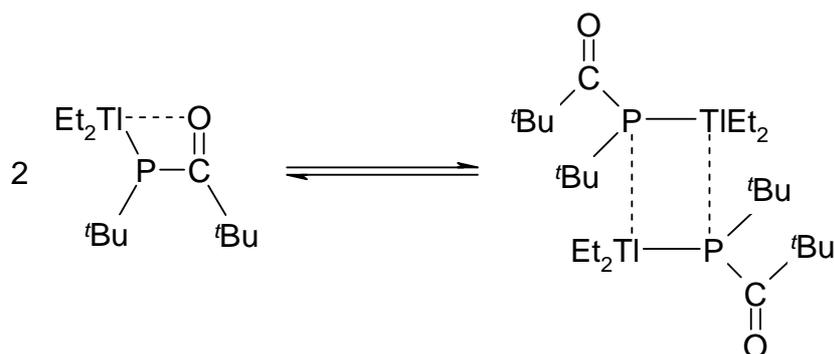


Auf der Suche nach geeigneten Acylalkylphosphan-Derivaten, die im Vergleich zu den sich bei Anwesenheit voluminöser Substituenten nur langsam umsetzenden Lithiumphosphaniden eine wesentlich höhere Reaktivität aufweisen, wandten sich NEGANOVA, VEITS u. a. [36f] den aus der Organischen Chemie [43] gut bekannten Thallyl-Verbindungen zu. Diese dann als Edukte sehr erfolgreich eingesetzten Acylalkyl(diethylthallyl)phosphane ließen sich sehr schonend bei 20 °C in weniger als zwei Tagen aus Triethylthallan und der jeweiligen PH-haltigen Acylalkyl-Verbindung synthetisieren, müssen aber wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber diffusem Tageslicht im Dunkeln gehandhabt und aufbewahrt werden.



R = Et, <sup>t</sup>Bu

Das an einer Lösung des *tert*-Butyl(2,2-dimethylpropiopyl)(diethylthallyl)phosphans in Toluol aufgenommene <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt ein durch einen noch weitgehend ungeklärten Austauschprozess stark verbreitertes Singulett. Seine Lage bei +41,5 ppm weist in Übereinstimmung mit den zugehörigen <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten des Carbonyl-Kohlenstoffatoms auf eine an Phosphor gebundene Diorganylthallyl-Gruppe und somit auf das Vorliegen eines Keto-Isomers hin. Das beim Abkühlen der Toluol-Lösung auf -70 °C zu beobachtende Auftreten eines durch eine ungewöhnlich große <sup>1</sup>J(P,Tl)-Kopplungskonstante von 3600 Hz, aber weiterhin sehr breite Resonanzen von 170 Hz gekennzeichneten 1:2:1-Triplets ist nach Ansicht der Autoren [36f] auf die Bildung eines Dimers zurückzuführen. Allerdings sind die in Lösung und im Festkörper vorliegenden Strukturen noch weitgehend unbekannt; insbesondere wäre zu klären, ob sich in Analogie zu den von DITTEN [39] untersuchten Acylbis(trimethylstannyl)phosphanen (s. o.) eine intramolekulare Tl...O-Wechselwirkung ausbildet.



Verschiedene, durch einen ungewöhnlichen Verlauf gekennzeichnete Umsetzungen der Acylalkyl(diethylthallyl)phosphane finden sich bereits in dem vorausgehenden Überblick über die bahnbrechenden und für die vorliegende Dissertation besonders relevanten Untersuchungen der VEITSSchen Arbeitsgruppe. Abschließende Untersuchungen wurden zwar von den Autoren angekündigt [36f], sind dann aber nicht publiziert worden. Eine Recherche über die Literatur der nachfolgenden Jahre führt zu lediglich drei weiteren Beiträgen: der bereits aufgeführten Veröffentlichung [36g] über triorganylgermyl-substituierte Acylalkylphosphane, dem Bericht über zwei aus den zugehörigen PH-Verbindungen mit Tetrachlormethan zugängliche Acylalkylchlorphosphane [36i] und der Kurzmitteilung über die Alkylierung oder Arylierung boryl-, thallyl- und tetryl-substituierter Acylalkylphosphane – der elektrophile Organyl-Substituent findet sich stets an das Phosphoratom gebunden [36f].

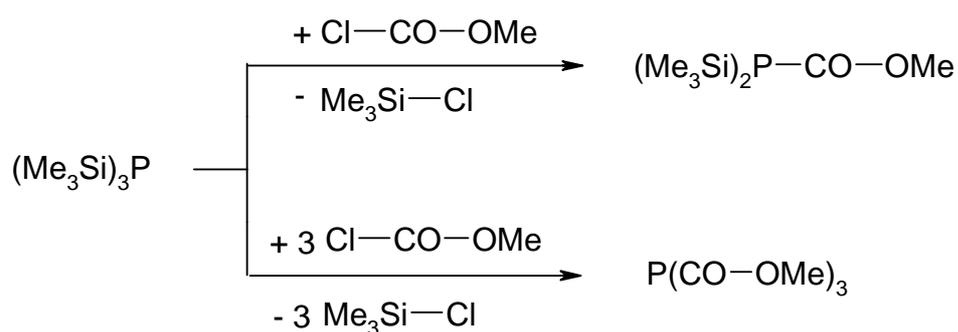
Somit lassen die bislang vorliegenden Untersuchungen eine starke Abhängigkeit der Acylphosphan-Phosphaalken-Tautomerie vom Substituenten erkennen. Ohne auf die bereits zuvor ebenfalls kurz angesprochenen Alkyl- oder Aryl-Derivate [36e], die entsprechenden Diphosphane [36e,g] und die als Edukte bei der Lithinierung verwendeten Wasserstoff-Verbindungen nochmals einzugehen, seien die wichtigsten Ergebnisse wie folgt zusammengefasst:

*Silyl- und boryl-substituierte Acylphosphane liegen als bei Zimmertemperatur stabile Phosphaalkene, stannyl- und thallyl-substituierte Acylphosphane als stabile Keto-Isomere vor; bei den Germyl-Derivaten stellen sich Gleichgewichte ein.*

## 2.1.2 Alkoxy- bzw. Aroxycarbonyl-, Carbamoyl- und Thiocarbamoyl-phosphane

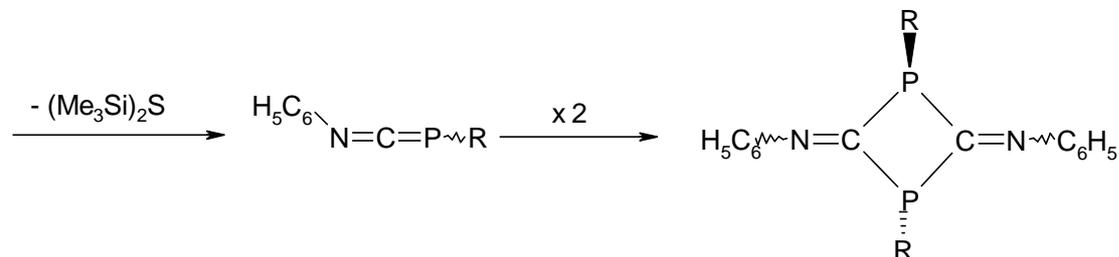
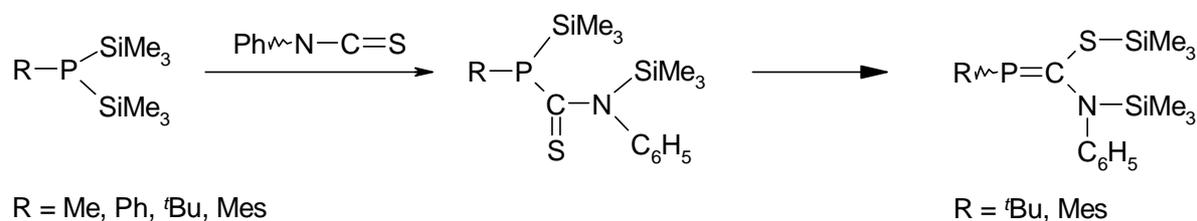
Wird nun die Reihe der einfachen Acyl-Verbindungen um Vertreter mit beispielsweise einer Carbamoyl- ( $R_2N-CO$ ), Thiocarbamoyl- ( $R_2N-CS$ ) oder Alkoxy- bzw. Aroxycarbonyl-Gruppe ( $RO-CO$ ), in der eine mehr oder minder starke mesomere Wechselwirkung zwischen der Carbonyl-Einheit als Elektronen-Akzeptor und dem benachbarten Heteroatom als Elektronen-Donator auftreten kann, erweitert, so unterbleibt auch bei den bislang ausschließlich untersuchten Silyl-Derivaten häufig, aber nicht immer die 1,3-Verschiebung des Triorganysilyl-Substituenten vom Phosphor- zum Sauerstoff- bzw. Schwefelatom und die Ausbildung einer  $P=C$ -Doppelbindung.

Einer Kurzmitteilung von PETROSYAN u. a. [44] zufolge setzt sich Tris(trimethylsilyl)-phosphan mit Chlorameisensäure-methylester im Molverhältnis 1:1 oder 1:3 in exothermer Reaktion zu Methoxycarbonylbis(trimethylsilyl)- bzw. Tris(methoxycarbonyl)phosphan um. Diese beiden Verbindungen entstehen selbst dann, wenn die beiden Edukte im Molverhältnis 1:2 unter schonenden Bedingungen in Diethylether zur Reaktion gebracht werden. Leider ließ sich aber im Arbeitskreis BECKER selbst die Synthese des heteroleptischen Phosphans  $(Me_3Si)_2P-CO-OMe$  nicht nachvollziehen, so dass eine eingehende spektroskopische und strukturelle Charakterisierung noch aussteht. Die Autoren gehen in ihren Formel aber von an Phosphor gebundenen Trimethylsilyl-Gruppen aus.



Nach Untersuchungen von BECKER, G. UHL u. a. [45] führt die Insertion der  $C=N$ -Einheit des Phenylisothiocyanats in eine der beiden  $Si-P$ -Bindungen von Methyl- oder Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan zu den entsprechenden, mit 70- bis 80proz. Ausbeute kristallin isolierten Organyl[ $(N$ -phenyl, $N$ -trimethylsilyl)thiocarbamoyl-Verbindungen. Ihre Konstitution ergibt sich eindeutig aus den  $^1H$ -,  $^{31}P$ - und  $^{29}Si$ -NMR-Spektren sowie aus der am Methyl-Derivat durchgeführten Röntgenstrukturanalyse [46], so dass *hier* das Vorliegen eines

Phosphaalkens sicher ausgeschlossen werden konnte. Wird jedoch der sterisch anspruchslose Methyl- oder Phenyl-Substituent am Phosphoratom gegen die wesentlich voluminösere *tert*-Butyl- oder 2,4,6-Trimethylphenyl-Gruppe (Mes) ausgetauscht, so folgt über die Intertion hinaus langsam eine 1,3-Verschiebung des zweiten Trimethylsilyl-Restes vom Phosphor- zum Schwefelatom. Die dabei gebildeten Phosphaalkene ließen sich zwar  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen; eine anschließende Eliminierung von Bis(trimethylsilyl)sulfan zum zugehörigen, offensichtlich sehr reaktiven und damit nicht nachweisbaren Organyl[(*N*-phenylimino)methyliden]phosphan und dessen Dimerisierung zum letztendlich gebildeten 1,3-Diorganyl-2,4-bis(*N*-phenylimino)-1,3-diphosphetan verhinderten aber eine Isolierung. Auf die hier erstmals erwähnten viergliedrigen Phosphor-Heterocyclen werden wir im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit nochmals zurückkommen.



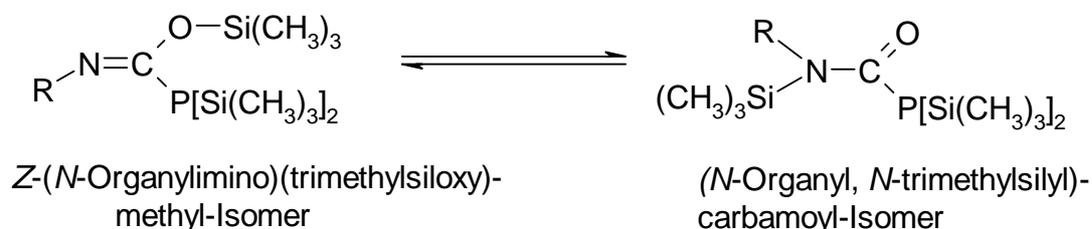
Organyl[(*N*-Organyl,*N*-trimethylsilyl)carbamoyl](trimethylsilyl)phosphanen sowie die entsprechenden Carbamoylbis(trimethylsilyl)-Derivate bilden sich bei der Reaktion von Organylisocyanaten mit Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen bzw. der Tris(trimethylsilyl)-Verbindung. Unter 1,3-Verschiebung der an Stickstoff gebundenen Trimethylsilyl-Gruppe zum Sauerstoffatom kommt es dabei zu einer Tautomerie mit den zugehörigen, kristallin isolierbaren [*N*-(Organylimo)(trimethylsilyloxy)methyl]phosphanen (s. u.); nachfolgend wird deshalb das Tautomeren-Gemisch des öfteren unter dieser Beziehung allein geführt. Diese Insertionsprodukte der Organylisocyanate sind bereits mehrfach untersucht worden, hinsichtlich Konstitution und Reaktivität bestehen aber weiterhin offene Fragen. Vor allem im Hinblick auf die Synthese von  $1\lambda^3$ -Phosphaalkinen wurde die Reaktionen nochmals aufgegriffen und zunächst die Edukte Tris(trimethylsilyl)phosphan und 2,6-Dimethylphenylisocyanat miteinander umgesetzt.

## 2.2 Reaktion alkylsubstituierter Phenylisocyanate mit Tris(trimethylsilyl)-phosphan

### 2.2.1 Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchungen

{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan **I** lässt sich aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und 2,6-Dimethylphenylisocyanat im Molverhältnis 1:1 bei Zimmertemperatur in Diethylether darstellen. Nach einwöchigem Rühren wird das Solvens bei 20 °C im Vakuum vollständig abdestilliert; zurück bleibt ein gelbes Öl. Man löst erneut in Diethylether und bewahrt den Ansatz bei –31 °C im Kühlschrank auf. Nach einem Tag haben sich, große, farblose, problemlos zu isolierende Kristalle des Adduktes abgeschieden; die Ausbeute liegt bei 87%. Die Synthese des [*N*-(3,4-Dimethylphenyl)imino]- **II** und des [*N*-(3,5-Dimethylphenyl)imino]-Derivates **III** erfolgt in analoger Weise; allerdings lassen sich große, farblose Kristalle erst nach zwei Wochen bei –31 °C erhalten.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen **I**, **II** und **III** weisen mit chemischen Verschiebungen von –112,1, –117,4 bzw. –119,8 (breit) einerseits sowie –130,7, –140,8 bzw. –143,1 ppm (breit) andererseits (Tab. 1) Singulets in zwei unterschiedlich stark zu hohem Feld verschobenen Bereichen auf. In ähnlicher Weise zeigt auch das bereits einige Zeit zuvor von HORNER [34] dargestellte {[*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan **1** zwei Singulets bei –115,6 und –135,3 ppm. Das Auftreten zweier <sup>31</sup>P-NMR-Signale lässt sich, mit dem Vorliegen des bereits zuvor angesprochenen Tautomeren-Gleichgewichts zwischen der [*N*-(Organylimino)(trimethylsiloxy)methyl]- und dem (*N*-Organyl, *N*-trimethylsilyl)carbamoyl-Isomer mit einem an Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom gebundenen Trimethylsilyl-Substituenten erklären.



Da die Annahme gerechtfertigt ist, dass sich bei Phosphan **1** wegen der sterisch äußerst anspruchsvollen 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe am Stickstoffatom das Gleichgewicht mit einem über das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zu ermittelnden Verhältnis von 10:1 sehr stark zur Seite des (*N*-Organylimino)(trimethylsiloxy)methyl-Isomers hin verschoben hat, lässt sich das

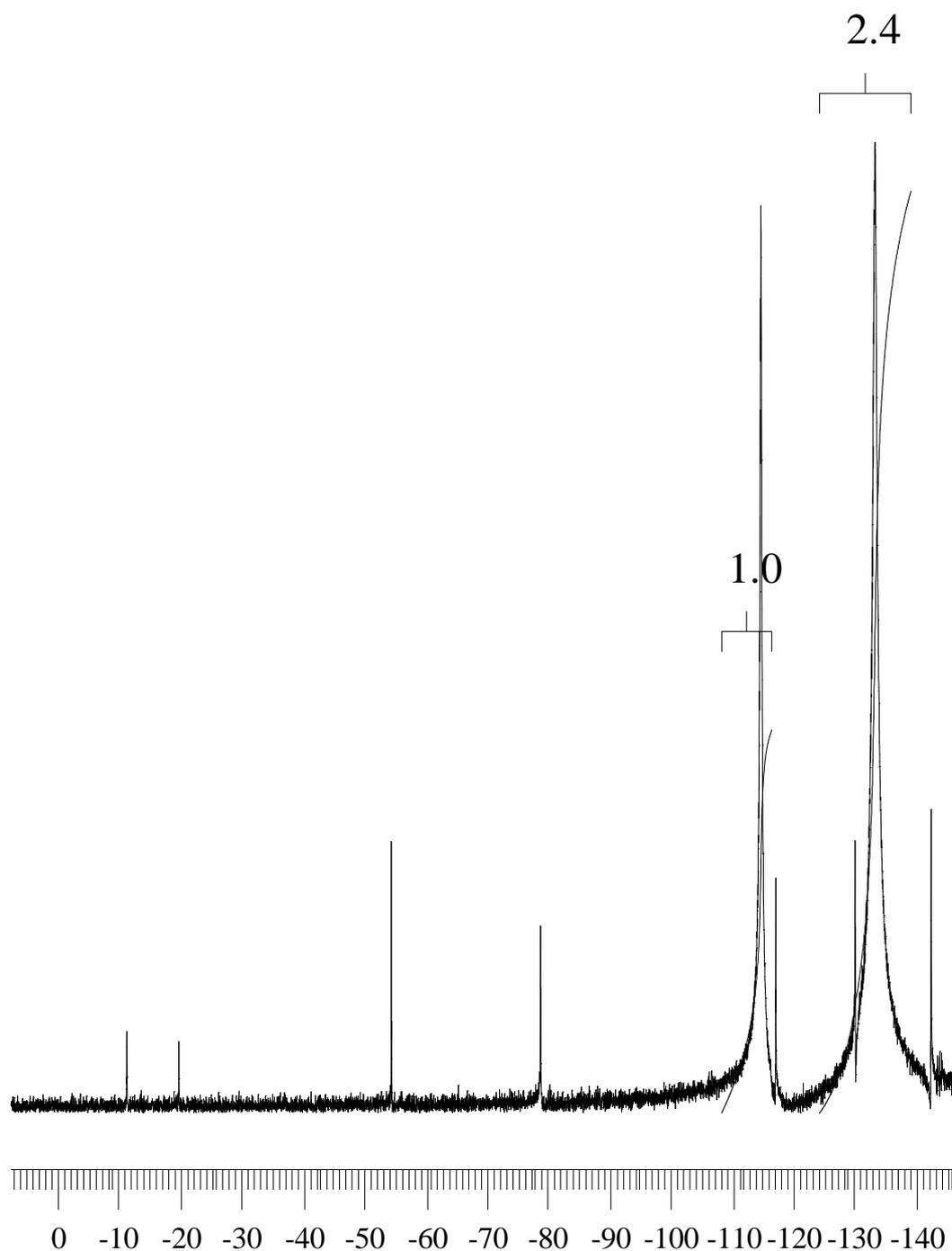
intensivere der beiden Signale bei  $-135,3$  ppm diesem Isomer und das andere bei  $-115,6$  ppm der (*N*-Organyl, *N*-trimethylsilyl)carbamoyl-Verbindung zuordnen (Tab.1). Das Vorliegen eines Alkyldenphosphans mit zwei sowohl zum Stickstoff als auch Sauerstoffatom verschobenen Trimethylsilyl-Gruppen kann zwar aufgrund von zwei um  $+70$  ppm bei sehr tiefem Feld zu beobachtenden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen geringer Intensität (Abb.1) vermutet, aber bislang nicht eindeutig nachgewiesen werden.

**Tabelle 1** Angaben zur Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit unterschiedlichen Organylisocyanaten  $\text{R}\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$

| Substituent<br>R <sup>a)</sup>                                   | Reakt.-<br>zeit | Amino:<br>Imino <sup>b)</sup> | $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR | Solvens                      | Lit.                |
|--|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| <sup>t</sup> Pr  | 3d              | 1:9                           | -123,1 ; -151,2                    | Benz.- <i>d</i> <sub>6</sub> | [16]                |
| <sup>t</sup> Bu <sup>c)</sup>                                    | 9d              | 1:1,5                         | -116,8 ; -134,3                    | Benz.- <i>d</i> <sub>6</sub> | [34]                |
| Ph   | 3d              | 1:5                           | -115,5 ; -138,6                    | Benz.- <i>d</i> <sub>6</sub> | [34]                |
| Dipp ( <b>I</b> )  | 9d              | 1:10                          | -115,6 ; -135,3                    | THF- <i>d</i> <sub>8</sub>   | [34]                |
| 2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>I</b> )   | 7d              | 1:2,4                         | -112,1 ; -130,7                    | THF- <i>d</i> <sub>8</sub>   | d. A. <sup>d)</sup> |
| 3,4-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>II</b> )  | 7d              | 1:1,3                         | -117,4 ; -140,8                    | Benz.- <i>d</i> <sub>6</sub> | d. A. <sup>d)</sup> |
| 3,5-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ( <b>III</b> ) | 7d              | 1:2,7                         | -119,8 ; -143,1                    | Benz.- <i>d</i> <sub>6</sub> | d. A. <sup>d)</sup> |

<sup>a)</sup>R=Isopropyl (<sup>t</sup>Pr), *tert*-Butyl (<sup>t</sup>Bu), Phenyl (Ph), 2,6-Diisopropylphenyl (Dipp); <sup>b)</sup>Verhältnis von (*N*-Organylimino)(trimethylsiloxy)methyl- zu (*N*-Organyl, *N*-trimethylsilyl)aminocarbonyl-Isomer (*aminocarbonyl* entspr. *carbamoyl*); <sup>c)</sup>keine Reaktion mit Trimethylsilylisocyanat [34]; <sup>d)</sup> diese Arbeit (d. A.)

Weitere Umsetzungen des Tris(trimethylsilyl)phosphans mit anderen Organylisocyanaten  $\text{R}\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$  wie dem Isopropyl-, *tert*-Butyl- und Phenyl-Derivat sind bereits vor vielen Jahren beschrieben worden [16, 34]. In Tabelle 1 sind die für eine Darstellung all dieser Produkte benötigten Reaktionszeiten von zumeist mehreren Tagen bei Zimmertemperatur, das Verhältnis von (*N*-Organylimino)(trimethylsiloxy)methyl- und (*N*-Organyl,*N*-trimethylsilyl)-carbamoyl-Isomer sowie die zugehörigen, aus Messungen und Rechnungen zugänglichen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zusammengestellt.



**Abb. 1 :**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des  $\{[N-(2,6\text{-Dimethylphenyl})\text{imino}](\text{trimethylsiloxy})\text{-methyl}\}\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{phosphans I}$  mit Integration der beiden stärksten Singulets. Die beiden wesentlich schwächeren Resonanzen bei  $-54,6$  und  $-78,9$  ppm rühren nach quantenchemische Berechnungen (s. Text) von den beiden  $E/Z$ -isomeren  $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen her; die übrigen Linien zeigen Verunreinigungen unbekannter Art an (Lösungsmittel  $d_8$ -THF).

## 2.2.2 Frühere Arbeiten zur Umsetzung von Organylisocyanaten mit Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen

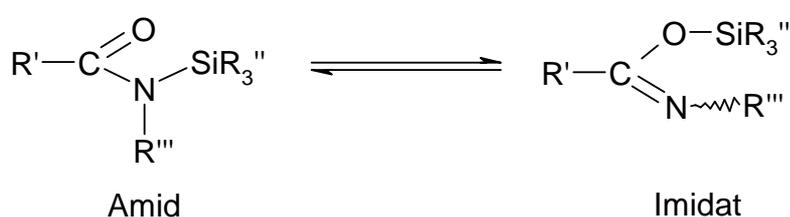
Die analogen Reaktionen der Organylbis(trimethylsilyl)phosphane mit Organylisocyanaten waren am Beispiel der beiden Phenyl-Derivate bereits Ende der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts von ITOH, FUKUI und ISHII [47] untersucht worden. Die Autoren schließen zwar aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Insertionsproduktes auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen (*N*-Phenylimino)(trimethylsiloxy)methyl- und (*N*-Phenyl,*N*-trimethylsilyl)-carbamoyl-Isomer, geben aber mit nur 2,4 Hz eine ungewöhnlich kleine  $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante an und erklären das Auftreten weiterer Signale beim Abkühlen der Proben auf  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer gehinderten Rotation des Phenyl(trimethylsilyl)phosphanyl-Substituenten um die P–C-Bindung. Diese Interpretation ist schon wegen des langen P–C-Abstandes sicherlich nicht korrekt, zumal eine planare Inversion der Phenyl-Gruppe am Stickstoffatom des (*N*-Phenylimino)(trimethylsiloxy)methyl-Isomers unbeachtet bleibt.

Diese Unstimmigkeiten in der Veröffentlichung von ITOH et al. [47] bewogen MUNDT [48] aus unserem Arbeitskreis, im Rahmen seiner Dissertation das Insertionsprodukt aus Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und Phenylisocyanat nochmals darzustellen und die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren erneut zu untersuchen. Während das an einer Toluol-Lösung bei  $+60\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen 60-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Singulett und ein Dublett mit einer  $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstanten von 4,9 Hz aufweist, zeigen sich bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  mehrere Resonanzen, die im Wesentlichen zu zwei Dubletts und zwei Singuletts zusammengefasst und somit den beiden zuvor genannten Isomeren zugeordnet werden können. Eine mit nur 2,4 Hz ungewöhnlich kleine  $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ -Kopplungskonstante ließ sich nicht beobachten. Im Rahmen einer zur Zeit durchgeführten Staatsexamensarbeit [49] soll aber die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erneut untersucht und sowohl das  $^{29}\text{Si}$ - als auch  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Übereinstimmend mit der Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zu zwei Isomeren treten im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Toluol-Lösung zwei starke, mit  $-40,6$  und  $-54,8$  ppm hochfeld verschobene Singuletts etwas unterschiedlicher Intensität auf. Bei Temperaturerhöhung lässt sich dann bei etwa  $+60\text{ }^\circ\text{C}$  Koaleszenz und bei  $+106\text{ }^\circ\text{C}$  das Auftreten nur noch eines scharfen Singuletts beobachten. Zwei weitere, allerdings um Vieles schwächere Signale bei tiefem Feld könnten jedoch von einem *E/Z*-isomeren Phosphaalken mit sowohl an Sauerstoff als auch Stickstoff gebundener Trimethylsilyl-Gruppe herrühren; mit  $\delta$ -Werten von  $+46,8$  und

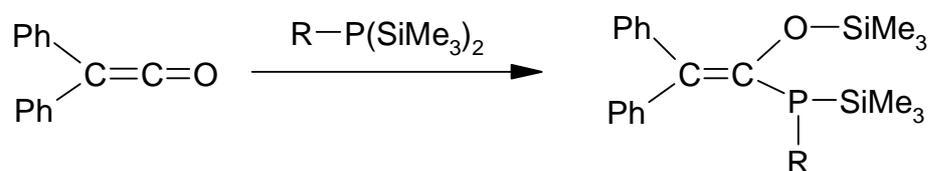
+57,5 ppm liegen sie in einem Bereich, wie er für Verbindungen mit einem an das Kohlenstoffatom der P=C-Einheit gebundenen Amino-Substituenten typisch ist. Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung gelangten einige Jahre später auch ISSLEIB, SCHMIDT und MEYER [50]. Die Autoren merken in der Publikation unter Verweis auf die Dissertation von SCHMIDT [51] zwar an, dass bei der Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und Phenylisocyanat das Verhältnis von (*N*-Phenylimino)(trimethylsiloxy)methyl- zu (*N*-Phenyl, *N*-trimethylsilyl)carbamoyl-Isomer mit den Reaktionsbedingungen variiert und dass sich die gegenseitige Umwandlung der beiden Isomere <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgen lässt. Überraschenderweise finden sich aber bei der Durchsicht der Dissertation [51] keine diesbezüglichen Angaben.

Bereits MUNDT [48] hatte versucht, durch Aufnahme von <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren weitere Informationen über die gegenseitige Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Signale zu erhalten, scheiterte jedoch an den seinerzeit noch unzureichenden Aufnahmebedingungen. Er ließ deshalb die NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf sich beruhen und wandte sich stattdessen der Kristallstrukturanalyse des aus der Reaktion von *p*-Chlorphenylisocyanat und Phenylbis(trimethylsilyl)phosphans als Festkörper isolierten [(*N*-*p*-Chlorphenylimino)(trimethylsiloxy)methyl]phenyl(trimethylsilyl)phosphans [48,52] zu. In Fortführung dieser Untersuchungen wurde dann von WESSELY [53] ebenfalls im Rahmen einer Dissertation in unserem Arbeitskreis die Reaktion des Phenylisocyanats von Phenyl- auf Ethyl-, Benzyl-, *tert*-Butyl- und 2,4,6-Trimethylphenylbis(trimethylsilyl)phosphan übertragen und an den isolierten Produkten die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren verfolgt; dabei konnten die von MUNDT [48] zuvor erzielten Ergebnisse im Wesentlichen bestätigt werden. Äußerst aufschlussreich sind aber die an *d*<sub>8</sub>-Toluol-Lösung bei -25 °C aufgenommenen <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren; sie zeigen in Bereichen um jeweils 3, 10 und 20 ppm ein Dublett mit einer zwischen 19 und 21 Hz variierenden <sup>1</sup>J<sub>P-Si</sub>-Kopplungskonstanten sowie zwei Singulets. Die Signale lassen sich zweifelsfrei zum einen der an Phosphor gebundenen und zum anderen im Vergleich mit Untersuchungen an den Amid- und Imidat-Isomeren triorganylsubstituierter Carbonsäureamide [35b, c] einer an Stickstoff bzw. an Sauerstoff gebundenen Trimethylsilyl-Gruppe zuordnen.



Da auch die von BECKER, G. UHL u. a. [45] erstmals beschriebenen, aus Phenylisothiocyanat und Methyl- oder Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan zugänglichen Organyl[(*N*-phenyl,*N*-trimethylsilyl)thiocarbamoyl]trimethylsilylphosphane bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einem Dublett um 2 und einem Singulett um 10 ppm  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale in ähnlichen Bereichen zeigen, geht mit der Bindung des Trimethylsilyl-Substituenten an Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff eine zunehmende Tieffeldverschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -Resonanz einher.

Weiterhin nach BECKER, G. UHL berichteten KOLODYAZHNYI und KUKHAR [54] 1981 über eine den zuvor beschriebenen Umsetzungen mit Organylisocyanaten analoge Reaktion des Diphenylketens mit Tris(trimethylsilyl)phosphan zum [2,2-Diphenyl-1-(trimethylsiloxy)vinyl]bis(trimethylsilyl)phosphan **2**. Da sich aber in dieser Publikation weder detaillierte spektroskopische Daten noch eine genaue Synthesevorschrift finden, hat BADER [55] aus dem Arbeitskreis BECKER diese Verbindung nochmals dargestellt und NMR-spektroskopisch und sowie röntgenstrukturanalytisch eingehend charakterisiert. In ähnlicher Weise erhielten APPEL et al. [56] [2,2-Diphenyl-1-(trimethylsiloxy)vinyl]phenyl(trimethylsilyl)phosphan **3** aus Diphenylketen und Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan.

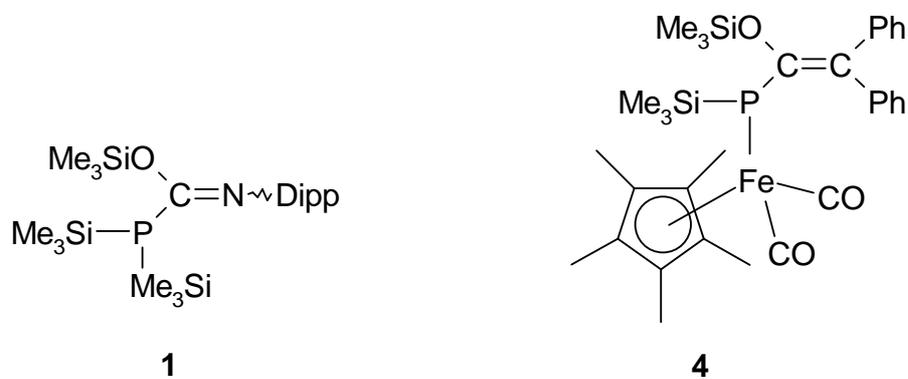


R = SiMe<sub>3</sub> (**2**) [66, 67];  
 = H<sub>5</sub>C<sub>6</sub> (**3**) [68]

**2, 3**

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **2** zeigt ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung  $\delta$  von  $-124,1$  ppm [55]; gegenüber der Resonanz des Eduktes Tris(trimethylsilyl)phosphan ( $\delta = -251,2$  ppm) ist das Signal ebenso stark zu tiefem Feld verschoben wie bei dem von HORNER [34] charakterisierten Addukt **1** ( $\delta = -135,3$  ppm). Allerdings zeigen die nach APPEL et al. zugängliche Verbindung **3** und der von WEBER und Mitarb. [57] publizierte Komplex **4** wegen des an Phosphor gebundenen Phenyl-Substituenten bzw. des Dicarboxyl( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Fragmentes mit  $-51,0$  bzw.  $-54,5$  ppm zu noch tieferem Feld verschobene  $\delta$ -Werte. Da die drei im Laufe dieser Arbeit dargestellten Addukte **I**, **II** und **III** sowie das bereits bekannte Phosphan **1** für jeweils eines der beiden Signale Hochfeld-Verschiebungen von  $-130,7$ ;  $-140,8$ ;  $-143,1$  und  $-135,3$  ppm zeigen, die

denen von Verbindung **2** mit  $\delta = -124,1$  ppm doch recht nahe kommen, erscheint eine Zuordnung zum (*N*-Organylimino)(1-trimethylsiloxy)methyl-Isomer gerechtfertigt.



## 2.3 Kristallstrukturanalyse am {[N-(2,6-Dimethylphenyl)imino]-(I), {[N-(3,4-Dimethylphenyl)imino]-(II), {[N-(3,5-Dimethylphenyl)imino]-(III) und {[N-(2,6-Diisopropylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (1)

### 2.3.1 Messtechnik und Strukturbestimmungen

Beim Abkühlen einer mäßig konzentrierten Lösung des aus dem jeweiligen *N*-(Dialkylphenyl)isocyanat und Tris(trimethylsilyl)phosphan gebildeten Addukts in Diethylether auf  $-31\text{ °C}$  scheiden sich bei den Verbindungen **I** und **1** innerhalb von 24 Stunden, bei **II** und **III** im Laufe von zwei Wochen farblose Quader mit einer für eine Kristallstrukturanalyse ausreichenden Qualität ab. Jeweils mehrere Exemplare eines Ansatzes wurden mit einem Spatel aus dem Kolben in ein mit hochviskosem Öl (Paratone N, Exxon) gefülltes Uhrglas überführt. Von diesen wählt man einen geeigneten Kristall unter dem Mikroskop aus, befestigt ihn in einem Öltröpfchen an der Spitze eines Glasfadens und bringt ihn sofort in den Kältegasstrom des Diffraktometers [58].

Den Datensätzen von Verbindung **I** und **1** zu entnehmende systematische Auslöschungen sowie das Fehlen derartiger Auslöschungen bei den Verbindungen **II** und **III** sprechen in Verbindung mit statistischen Tests zur Verteilung der E-Werte und den Abmessung der Elementarzelle eindeutig für die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14 [59]) bzw. die triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr.2 [59]); die korrekte Wahl ließ sich im Verlauf der jeweiligen Verfeinerung bestätigen. Einzelheiten zur Messung der Reflextintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tabelle 2 entnommen werden.

Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL plus [60] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor  $R_1$  [ $I > 2 \sigma(I)$ ] von 0,0990 auf 0,0580 bei Verbindung **I**, von 0,1078 auf 0,0664 bei **1**, von 0,1121 auf 0,0640 bei **II** und von 0,1344 auf 0,0563 bei **III**. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen und mit ihren isotropen U-Werten sinnvoll verfeinert werden. In der Tabelle A1, A2, A3 bzw. A4 sind die Ortskoordinaten und der Auslenkungsparameter der Atome zusammengestellt.

**Tabelle 2** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verb. **I** bis **III** und **1**Diffraktometer P2<sub>1</sub>; Wellenlänge 71,073 pm; farblose Quader

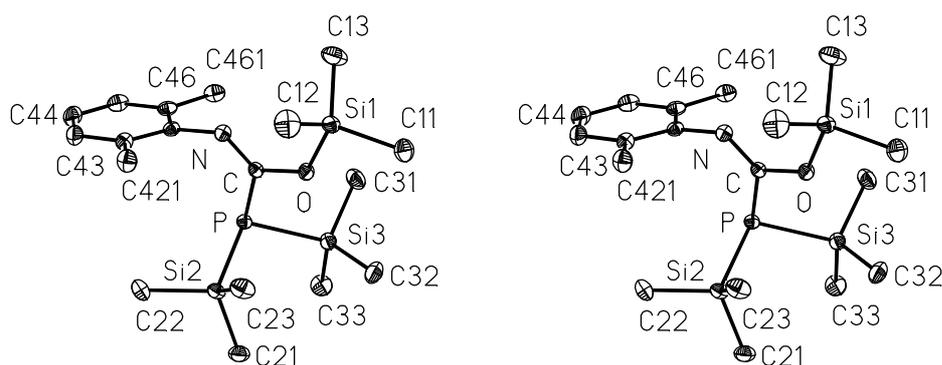
| Verbindung  | <b>I</b>  | <b>II</b>  | <b>III</b>   | <b>1</b>  |
|---|---|--|--|---|
| Empirische Formel   | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> NOPSi <sub>3</sub>              | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> NOPSi <sub>3</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> NOPSi <sub>3</sub> | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> NOPSi <sub>3</sub>              |
| Formelmasse   | 397,72  | 397,72   | 397,72   | 453,82  |
| Zersetzung (°C)   | 123   | – <sup>a)</sup>                                    | – <sup>a)</sup>                                    | 77  |
| Messtemperatur (K)  | 293 ± 2   | 293 ± 2  | 173 ± 2  | 293 ± 2   |
| Kristallabmessungen(mm)   | 0,8 x 0,6 x 0,5   | 0,9 x 0,6 x 0,4                                    | 0,8 x 0,5 x 0,5                                    | 0,8 x 0,6 x 0,4   |
| Kristallsystem  | monoklin  | triklin  | triklin  | monoklin  |
| Raumgruppe [59]<br>Systematische<br>Auslöschungen                               | P2 <sub>1</sub> /c (Nr.14);<br>h0ℓ: ℓ = 2n+1;<br>0k0: k = 2n+1. | P $\bar{1}$ (Nr.2)                                 | P $\bar{1}$ (Nr.2)                                 | P2 <sub>1</sub> /c (Nr.14);<br>h0ℓ: ℓ = 2n+1;<br>0k0: k = 2n+1. |
| Best. der Zellparam.:<br>ausgew.Refl.; 2 $\Theta$ -Ber.(°) <sup>b)</sup>        | 45; 12 → 25   | 45; 12 → 25  | 45; 12 → 25  | 45; 12 → 25   |
| Zellab.   |   |  |  |   |
| a (pm)  | 1465,5(3)   | 947,3(2)   | 980,5(2)   | 1022,8(2)   |
| b (pm)  | 1024,6(2)   | 1046,5(2)  | 1154,5(2)  | 1630,7(3)   |
| c (pm)  | 1631,6(3)   | 1308,3(3)  | 1214,7(3)  | 1793,1(4)   |
| $\alpha$ (°)  | 90  | 102,48(3)  | 99,40(2)   | 90  |
| $\beta$ (°)   | 98,66(3)  | 102,52(3)  | 94,45(2)   | 106,37(3)   |
| $\gamma$ (°)  | 90  | 93,72(3)   | 112,64(2)  | 90  |
| Volumen (10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> )                                     | 2422,1  | 1227,6   | 1237,0   | 2869,0  |
| Z   | 4   | 2  | 2  | 4   |
| Ber. Dichte (10 <sup>3</sup> kgm <sup>-3</sup> )                                | 1,091   | 1,076  | 1,068  | 1,051   |
| Berechnete Abs. koef. <sup>c)</sup><br>$\mu$ (10 <sup>3</sup> m <sup>-1</sup> ) | 0,268   | 0,264  | 0,262  | 0,233   |
| Abs. Korr. <sup>d)</sup>  | Keine   | Keine  | Psi-scan   | Keine   |
| F(000)  | 864   | 432  | 432  | 992   |
| Reflexbereich h k ℓ   | -5 ≤ h ≤ 19<br>-13 ≤ k ≤ 13<br>-21 ≤ ℓ ≤ 21                     | 0 ≤ h ≤ 12<br>-13 ≤ k ≤ 13<br>-17 ≤ ℓ ≤ 16         | -12 ≤ h ≤ 12<br>-15 ≤ k ≤ 14<br>-16 ≤ ℓ ≤ 15       | -1 ≤ h ≤ 13<br>-1 ≤ k ≤ 21<br>-23 ≤ ℓ ≤ 23                      |
| Gem. Bereich $\Theta$ (°) des<br>reziproken Raumes                              | 1,41 → 28,00  | 1,64 → 28,00                                       | 1,72 → 28,00                                       | 1,72 → 28,00  |
| Abtastmodus   | $\omega$ -scan  | $\omega$ -scan                                     | $\omega$ -scan                                     | $\omega$ -scan  |
| Abtastbreite (°) ;<br>Abtastgeschw. (deg min <sup>-1</sup> )                    | 0,8 ;<br>4 → 29   | 0,9 ;<br>7 → 29                                    | 0,8 ;<br>7 → 29                                    | 0,8 ;<br>4 → 29   |
| Gemessene Refl.   | 6070  | 6291   | 6307   | 8619  |
| Unabhängige Refl. (m)   | 5850  | 5936   | 5963   | 6929  |
| Beob. Refl. [ $I > 2 \sigma(I)$ ]   | 5015  | 4944   | 5435   | 5425  |
| Verfeinerte Parameter (n)   | 361   | 361  | 264  | 281   |
| Restraints  | 0   | 0  | 0  | 0   |
| Raumerfüllung <sup>e)</sup>   | 72 %  | 71 %   | 71%  | 72 %  |
| Gütefaktor GOF  | 1,047   | 1,045  | 1,034  | 1,060   |

| Verbindung   | I                                  | II                                 | III                                | 1                                  |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Isotrope R-Werte:<br>R1/wR2 (alle Daten)<br>R1/wR2 [ $I > 2 \sigma(I)$ ]     | 0,1111 / 0,3227<br>0,0990 / 0,3067 | 0,1277 / 0,3480<br>0,1121 / 0,3299 | 0,1416 / 0,3583<br>0,1344 / 0,3524 | 0,1296 / 0,2821<br>0,1078 / 0,2732 |
| Anisotrope R-Werte:<br>R1/wR2 (alle Daten)<br>R1/wR2 [ $I > 2 \sigma(I)$ ]   | 0,0668 / 0,2207<br>0,0580 / 0,2084 | 0,0756 / 0,2243<br>0,0640 / 0,2118 | 0,0606 / 0,1970<br>0,0563 / 0,1938 | 0,0850 / 0,2045<br>0,0664 / 0,1968 |
| Endgültige R-Werte:<br>R1/wR2 (alle Daten)<br>R1/wR2 [ $I > 2 \sigma(I)$ ]   | 0,0428 / 0,0959<br>0,0343 / 0,0882 | 0,0539 / 0,1193<br>0,0424 / 0,1083 | 0,0379 / 0,0977<br>0,0340 / 0,0939 | 0,0588 / 0,1099<br>0,0405 / 0,0988 |
| Faktoren f und g des<br>Wicht. schemas $w^{-1 f}$ )                          | f = 0,0527<br>g = 0,6972           | f = 0,0682<br>g = 0,3577           | f = 0,0572<br>g = 0,3019           | f = 0,0523<br>g = 0,8100           |
| Max. Rest-el.dichte;<br>kleinstes Minimum<br>( $10^{-30} \text{ e m}^{-3}$ ) | 0,287;<br>-0,284                   | 0,676;<br>-0,301                   | 0,432;<br>-0,225                   | 0,326;<br>-0,233                   |

<sup>a)</sup> Genauer Schmelzpunkt nicht bekannt, da unterhalb Zimmertemperatur; <sup>b)</sup> Bestimmung der Zellparameter; Zahl der ausgewählten Reflexen;  $2\Theta$ -Bereich ( $^\circ$ ); <sup>c)</sup> Absorptionskoeffizient; <sup>d)</sup> Absorptionskorrektur; <sup>e)</sup> Kitaigorodskii-Koeffizient [61]; <sup>f)</sup> Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (fP)^2 + gP$  mit  $P = \frac{1}{3} (F_o^2 + 2F_c^2)$ .

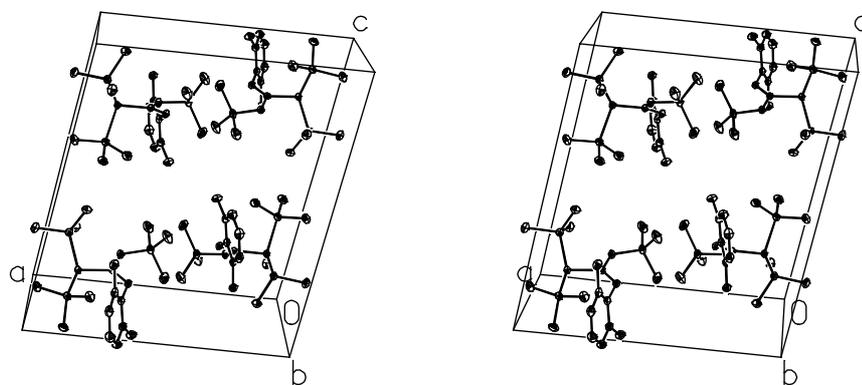
**Abbildung 2** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **I** in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome sind einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen



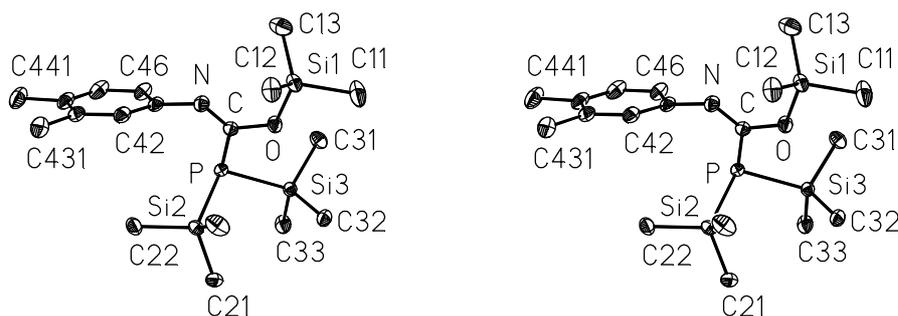
**Abbildung 3** Anordnung der Moleküle des *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **I** in der Elementarzelle

Die Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellt. Die Wasserstoffatome sind einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.



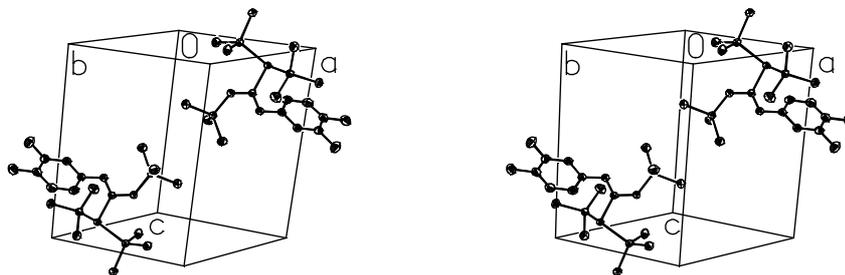
**Abbildung 4** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(3,4-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **II** in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen



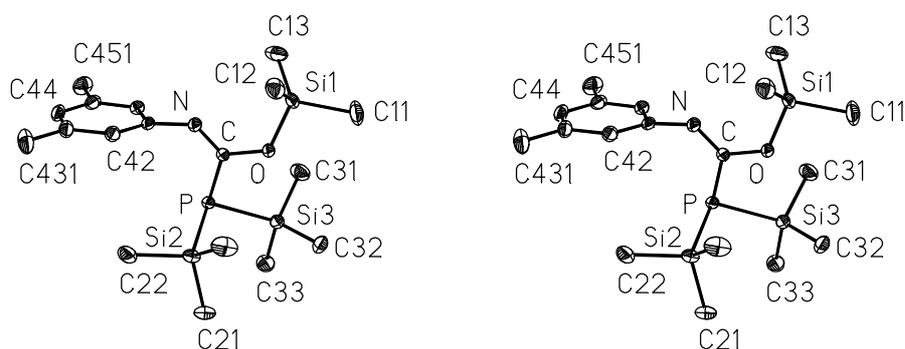
**Abbildung 5** Anordnung der Moleküle des *Z*-{[*N*-(3,4-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **II** in der Elementarzelle

Die Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellt. Die Wasserstoffatome sind einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.



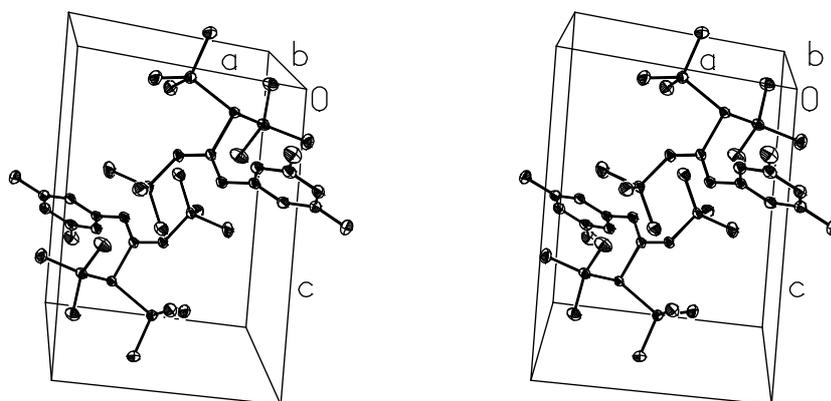
**Abbildung 6** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(3,5-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **III** in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen



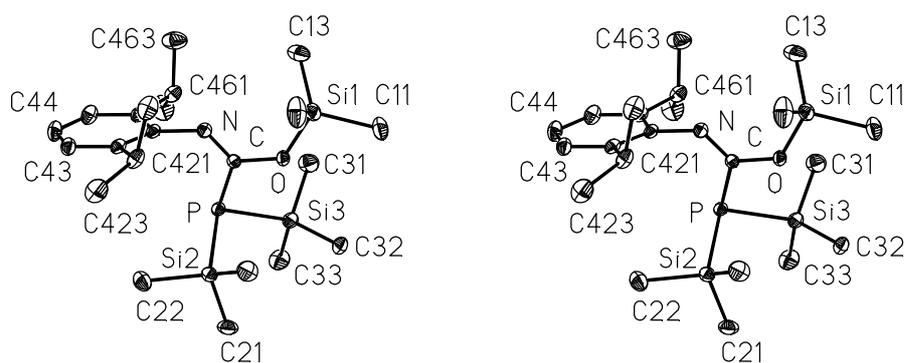
**Abbildung 7** Anordnung der Moleküle des *Z*-{[*N*-(3,5-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **III** in der Elementarzelle

Die Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellt. Die Wasserstoffatome sind einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.



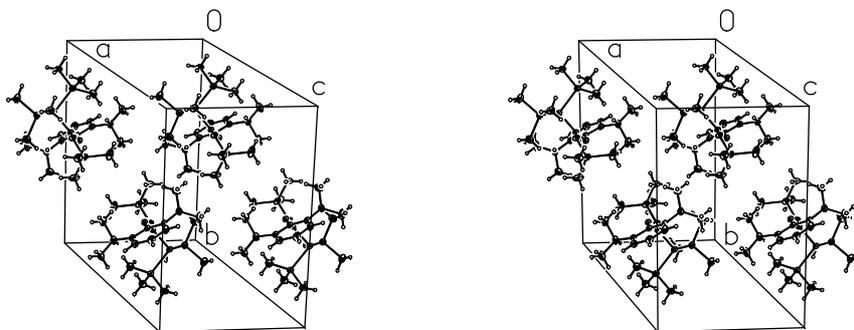
**Abbildung 8** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **1** in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen



**Abbildung 9** Anordnung der Moleküle des *Z*-{[*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans **1** in der Elementarzelle

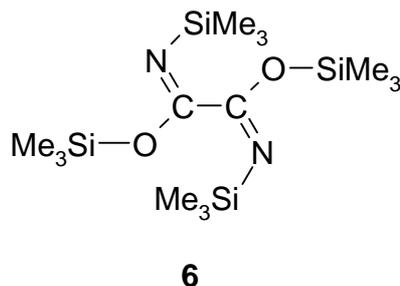
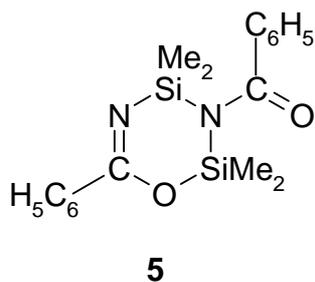
Die Abbildung wurde mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellt. Die Wasserstoffatome sind einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.

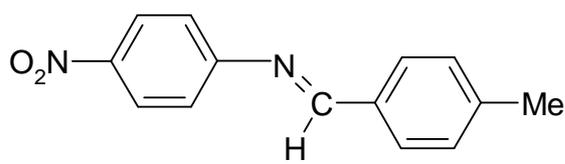


### 2.3.2 Diskussion von Molekül- und Kristallstrukturen

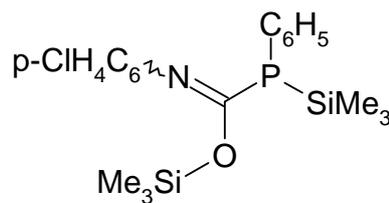
Nach den an Kristallen der Verbindungen **I**, **II** und **III** durchgeführten Röntgenstrukturanalysen hat sich von den beiden im Gleichgewicht befindlichen Tautomeren aus der auf  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Diethylether-Lösung jeweilige das {[*N*-(Dialkylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan abgeschieden. Mit einem an der  $\text{N}=\text{C}$ -Bindung *cis*-ständig angeordneten Organyl- und Bis(trimethylsilyl)phosphanyl-Substituenten weisen die Moleküle *Z*-Konfiguration (Abb. 3, 5 und 7) auf. Da ein analoges Ergebnis (Abb. 9) auch von HORNER [34] am [*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)imino]-Derivat **1** erzielt worden ist, werden die Strukturparameter dieser Verbindung in die Mittelwertbildung (Tab. 3) einbezogen und bei der Diskussion entsprechend berücksichtigt.

Der zentrale  $\text{N}=\text{C}$ -Abstand variiert bei einem Mittel von 126,7 pm (Tab. 3) nur äußerst geringfügig mit Werten zwischen 126,5 und 127,1 pm. Eine mit 127,5 pm hiervon kaum abweichende Bindungslänge ermittelten BECKER und MUNDT [52] vor etwa dreißig Jahren am ähnlichen {[*N*-(4-Chlorphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}phenyl(trimethylsilyl)phosphan **8**. Auch Phosphor-Verbindungen mit dem charakteristischen  $\text{R}\sim\text{N}=\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{SiR}'_3$ -Fragment wie das von BOER und VAN REMOORTERE [62] im Jahr 1970 publizierte 2,2,4,4-Tetramethyl-3-benzoyl-6-phenyl-2,4-disila-1,3,5-oxadiazin **5** sowie der von THEWALT und RINNE [63] untersuchte *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)oximidsäurebis(trimethylsilyl)ester **6** weisen  $\text{N}=\text{C}$ -Bindungslängen von 125,6 und 128,2 pm (Tab. 5) auf. Offenbar bleiben diese Abstände von der benachbarten Organylsiloxy-Gruppe weitgehend unbeeinflusst, denn für die Stammverbindung Methylenimin [64] und (4-Methylbenzyliden)-4-nitroanilin **7** {[65,66]; s. auch [67]-[69]} wurden mit den Methoden der Mikrowellenspektroskopie und der Röntgenstrukturanalyse Werte von 127,3 bzw. 126,9 pm ermittelt.

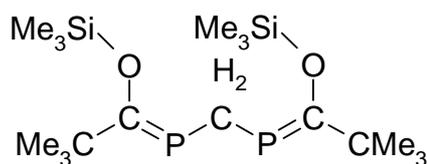




7



8



9

Auch die Länge der  $N_{sp^2}-C_{Aryl}$ -Einfachbindung entspricht bei Mittel von 141,9 pm (Tab. 3) weitgehend der Erwartung, wenn die für eine  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoff- bzw. *ipso*-Kohlenstoffatoms notwendigen Korrekturen des Standards (147 pm [70] um jeweils 2 pm vorgenommen werden. Wie die Zusammenstellung charakteristischer Beispiele in Tab. 4 zeigt, ordnet sich der zu 226,4 pm bestimmte mittlere Si–P-Abstand gut bei den mit Werten zwischen 224,1 pm im Tris(trimethylsilyl)phosphan und 227,0 pm in der entsprechenden Triisopropylsilylbis(trimethylsilyl)-Verbindung kaum variierenden Bindungslängen ein. Entsprechendes gilt, wenn man von Besonderheiten wie der starken Winkelaufweitung auf  $120^\circ$  im Tris(triisopropylsilyl)phosphan und ähnlichen Phosphanen mit sperrigen Substituenten abzieht, für den mittleren Si–P–Si-Winkel, die Werte liegen in einem mit  $103,5^\circ$  bis  $104,9^\circ$  schmalen Bereich.

Bei der Durchsicht der für die Trimethylsiloxy-Gruppe typischen Bindungsparameter fällt zunächst der auf einen Mittelwert von 135,4 pm stark verkürzte Abstand zwischen Sauerstoff- und zentralem  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoffatom auf. Gegenüber dem für eine  $C_{sp^2}-O$ -Einfachbindung angegebenen Standard von 141 pm oder dem am Methoxysilan  $H_3C-O-SiH_3$  [71] zu 141,8 pm ermittelten Wert ergibt sich eine Differenz von etwa 6 pm; in einem Bereich um 0,7 pm sehr ähnliche Werte wurden auch bei Enolethern beobachtet [72]. Im Vergleich zu einer Reihe einfacher Disiloxane wie dem Hexamethyl-Derivat  $(H_3C)_3Si-O-Si(CH_3)_3$  (163,1 [73]; 162,6 pm) und der unsubstituierten Verbindung  $H_3Si-O-SiH_3$  (163,4 pm [74]) ist der mittlere Si–O-Abstand auf 169,3 pm (Tab. 3) verlängert und liegt damit noch über dem für Hexa-*tert*-butyldisiloxan angegebenen Wert von 166,8 pm [75]

Überraschenderweise fallen einer 1999 erschienenen Publikation von BELYAKHOV, HAALAND, SHOROKOV, VOLDEN und WEST [76] zufolge die mit GED-Methoden und über Röntgenstrukturanalysen an Disiloxanen erhaltenen Si–O-Abstände in einen schmalen Bereich; die Werte variieren zwischen 158,0 und 159,2 pm für Hexafluor- und Hexachlordisiloxan sowie 166,8 pm für das bereits zuvor angesprochene Hexa-*tert*-butyl-Derivat. Die an den hier beschriebenen Addukten von Dialkylphenylisocyanaten mit Tris(trimethyl)phosphan beobachtete Verlängerung des Si–O-Abstandes (Tab. 3) ist aber nicht auf das N=C–O–Si-System beschränkt, sondern findet sich auch bei den von KOLODYAZHNYI und KUKHAR [54] erstmals beschriebenen und nochmals von BADER [55] aus unserem Arbeitskreis aus Diphenylketen und Tris(trimethylsilyl)phosphan dargestellten [2,2-Diphenyl-1-(trimethylsiloxy)inyl]bis(trimethylsilyl)phosphan (**2**) sowie der von APPEL et al. [16] auf analoge Weise mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan synthetisierten Verbindung (**3**). Da die für die C–O- und die Si–O-Bindungslänge von BADER [55] mit 137,6 bzw. 166,9 pm angegebenen und die in Tab. 3 aufgeführten Werte einander sehr ähnlich sind, kann die C=N- gegen eine C=C-Einheit ausgetauscht werden, ohne dass sich die Bindungsverhältnisse in der Trimethylsiloxy-Gruppe grundlegend ändern.

**Tabelle 3** Bindungslängen (pm) und –winkel (°) sowie Torsionswinkel, charakteristische intramolekulare Kontaktabstände und Abweichung der Atome von Ausgleichsebenen des Moleküls.

Die in Klammern angegeben Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. A1, A2, A3 und A4) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab 2). Das Vorzeichen des Torsionswinkels A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird [77]. Den intramolekularen Kontakte seien folgende van-der-Waals-Radien zum Vergleich gegenübergestellt: N 155, O 150, Si 210, CH<sub>3</sub> 200 pm [78]. Die Ausgleichsebenen werden durch die Positionen der mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Atome festgelegt.

## a) Bindungslängen

|           | <b>I</b><br>m = 2; n = 6 | <b>II</b><br>m = 3; n = 4 | <b>III</b><br>m = 3; n = 5 | <b>1</b><br>m = 2; n = 6 | <b>M.W.</b> |
|-----------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------|
| P-C       | 187,1(1)                 | 186,0(2)                  | 185,8(1)                   | 186,6(2)                 | 186,4       |
| P-Si2     | 226,1(1)                 | 226,8(1)                  | 226,3(1)                   | 226,6(1)                 | 226,4       |
| P-Si3     | 226,1(1)                 | 225,9(1)                  | 226,4(1)                   | 226,9(1)                 |             |
| C-O       | 135,4(2)                 | 135,3(1)                  | 135,4(1)                   | 135,5(2)                 | 135,4       |
| O-Si1     | 169,6(1)                 | 168,9(1)                  | 169,6(1)                   | 169,0(1)                 | 169,3       |
| C-N       | 126,5(2)                 | 127,1(1)                  | 126,6(2)                   | 126,6(1)                 | 126,7       |
| N-C41     | 141,9(2)                 | 141,5(1)                  | 141,7(2)                   | 142,5(1)                 | 141,9       |
| C41-C42   | 140,3(2)                 | 138,5(1)                  | 138,8(2)                   | 141,1(1)                 | 139,0       |
| C41-C46   | 140,7(2)                 | 138,0(1)                  | 138,7(2)                   | 140,3(1)                 |             |
| C42-C43   | 139,1(1)                 | 139,1(1)                  | 139,5(2)                   | 138,7(1)                 |             |
| C43-C44   | 137,6(1)                 | 138,8(1)                  | 138,5(1)                   | 138,1(1)                 |             |
| C44-C45   | 137,6(1)                 | 137,8(1)                  | 138,5(1)                   | 137,9(1)                 |             |
| C45-C46   | 139,2(1)                 | 139,0(1)                  | 139,3(2)                   | 139,5(1)                 |             |
| C4m-C4m1  | 150,0(1)                 | 149,3(1)                  | 151,2(1)                   | 151,9(1)                 | 150,9       |
| C4n-C4n1  | 150,3(1)                 | 151,7(1)                  | 151,0(1)                   | 151,7(1)                 |             |
| C4m1-C4m2 | -                        | -                         | -                          | 153,6(1)                 | 152,8       |
| C4m1-C4m3 | -                        | -                         | -                          | 153,0(1)                 |             |
| C4n1-C4n2 | -                        | -                         | -                          | 151,8(1)                 |             |
| C4n1-C4n3 | -                        | -                         | -                          | 152,6(1)                 |             |
| Si2-C21   | 186,9(2)                 | 186,6(1)                  | 186,6(2)                   | 186,0(1)                 | 186,7       |
| Si2-C22   | 186,5(2)                 | 185,7(1)                  | 186,5(2)                   | 186,1(1)                 |             |
| Si2-C23   | 186,6(2)                 | 186,6(1)                  | 186,4(2)                   | 186,5(1)                 |             |
| Si3-C31   | 186,8(1)                 | 185,9(1)                  | 187,0(2)                   | 186,9(1)                 |             |
| Si3-C32   | 186,9(1)                 | 186,7(1)                  | 186,9(2)                   | 186,5(1)                 |             |
| Si3-C33   | 187,4(2)                 | 187,3(1)                  | 187,1(2)                   | 187,6(1)                 |             |
| Si1-C11   | 184,6(1)                 | 185,4(1)                  | 185,4(2)                   | 185,3(1)                 | 185,0       |
| Si1-C12   | 185,2(1)                 | 185,3(1)                  | 184,8(2)                   | 184,6(1)                 |             |
| Si1-C13   | 184,3(1)                 | 184,6(1)                  | 185,3(2)                   | 184,5(1)                 |             |

## b) Bindungswinkel

|             | <b>I</b><br>m = 2; n = 6 | <b>II</b><br>m = 3; n = 4 | <b>III</b><br>m = 3; n = 5 | <b>1</b><br>m = 2; n = 6 | <b>M. W.</b> |
|-------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------|
| C-P-Si2     | 99,9(1)                  | 98,7(1)                   | 98,6(1)                    | 99,9(1)                  | 99,3         |
| C-P-Si3     | 100,4(1)                 | 102,2(1)                  | 101,2(1)                   | 100,1(1)                 | 100,0        |
| Si2-P-Si3   | 104,9(1)                 | 104,0(1)                  | 104,5(1)                   | 103,5(1)                 | 104,2        |
| P-C-O       | 114,4(1)                 | 114,2(1)                  | 114,8(1)                   | 114,0(1)                 | 114,4        |
| P-C-N       | 126,7(1)                 | 128,0(1)                  | 126,9(1)                   | 126,8(1)                 | 127,1        |
| O-C-N       | 118,9(1)                 | 117,8(1)                  | 118,3(1)                   | 119,1(1)                 | 118,5        |
| C-O-Si1     | 124,2(1)                 | 122,7(1)                  | 122,0(1)                   | 126,4(1)                 | 123,8        |
| C-N-C41     | 121,8(1)                 | 121,9(2)                  | 122,6(1)                   | 121,0(1)                 | 121,8        |
| N-C41-C42   | 117,9(1)                 | 118,6(2)                  | 119,6(1)                   | 117,8(1)                 | 118,5        |
| N-C41-C46   | 121,1(1)                 | 122,6(2)                  | 120,2(1)                   | 120,8(2)                 | 121,2        |
| C42-C41-C46 | 120,8(1)                 | 118,6(2)                  | 119,8(1)                   | 121,2(2)                 | 120,0        |
| C41-C42-C43 | 118,7(1)                 | 121,6(1)                  | 120,5(1)                   | 118,3(2)                 |              |
| C42-C43-C44 | 121,0(2)                 | 119,3(1)                  | 118,6(1)                   | 121,1(2)                 |              |
| C43-C44-C45 | 119,7(2)                 | 119,3(1)                  | 121,8(1)                   | 120,1(2)                 |              |

|                  |          |          |          |          |       |
|------------------|----------|----------|----------|----------|-------|
| C44–C45–C46      | 121,7(2) | 121,1(1) | 118,9(1) | 121,4(2) |       |
| C45–C46–C41      | 117,9(2) | 120,1(1) | 120,4(1) | 117,9(2) |       |
| C4(m-1)–C4m–C4m1 | 121,2(1) | 120,0(1) | 120,5(2) | 119,7(2) | 120,4 |
| C4(m+1)–C4m–C4m1 | 120,1(2) | 120,8(1) | 120,9(1) | 121,9(2) | 120,9 |
| C4(n-1)–C4n–C4n1 | 120,5(1) | 120,9(1) | 120,7(1) | 120,2(2) | 120,6 |
| C4(n+1)–C4n–C4n1 | –        | 119,7(1) | 120,4(2) | –        | 120,1 |
| C4(n-5)–C4n–C4n1 | 121,6(1) | –        | –        | 121,8(2) | 121,7 |
| P–Si2–C21        | 109,3(1) | 109,4(1) | 108,7(1) | 107,6(1) | 109,6 |
| P–Si2–C22        | 106,9(1) | 107,9(1) | 108,3(1) | 108,3(1) |       |
| P–Si2–C23        | 111,7(1) | 110,9(1) | 111,3(1) | 112,9(1) |       |
| P–Si3–C31        | 104,8(1) | 108,1(1) | 107,1(1) | 106,9(1) |       |
| P–Si3–C32        | 117,8(1) | 115,5(1) | 116,7(1) | 116,2(1) |       |
| P–Si3–C33        | 105,7(1) | 105,6(1) | 105,2(1) | 106,0(1) |       |
| C21–Si2–C22      | 108,0(1) | 107,6(1) | 106,8(1) | 107,5(1) | 109,4 |
| C21–Si2–C23      | 110,0(1) | 110,4(1) | 111,7(1) | 110,5(1) |       |
| C22–Si2–C23      | 111,0(1) | 110,6(1) | 109,8(1) | 110,0(1) |       |
| C31–Si3–C32      | 110,3(1) | 109,6(1) | 109,4(1) | 110,2(1) |       |
| C31–Si3–C33      | 109,4(1) | 107,5(1) | 108,9(1) | 108,0(1) |       |
| C32–Si3–C33      | 108,6(1) | 110,1(1) | 109,3(1) | 109,2(1) |       |
| O–Si1–C11        | 102,6(1) | 101,2(1) | 101,6(1) | 102,1(1) | 107,7 |
| O–Si1–C12        | 111,0(1) | 112,0(1) | 111,5(1) | 110,4(1) |       |
| O–Si1–C13        | 110,3(1) | 110,4(1) | 109,4(1) | 109,7(1) |       |
| C11–Si1–C12      | 110,0(1) | 109,6(2) | 110,1(1) | 110,3(1) | 110,0 |
| C11–Si1–C13      | 110,2(1) | 110,6(2) | 110,6(1) | 110,5(1) | 110,5 |
| C12–Si1–C13      | 112,4(1) | 112,5(2) | 113,1(1) | 113,3(1) | 112,8 |

## c) Torsionswinkel

|               | <b>I</b>  | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>1</b>  | <b>M. W.</b> |
|---------------|-----------|-----------|------------|-----------|--------------|
| C–P–Si2–C23   | – 25,5(1) | – 25,0(1) | – 28,0(1)  | – 27,0(1) | –26,4        |
| C–P–Si3–C32   | 63,4(1)   | 63,4(1)   | 64,6(1)    | 64,9(1)   | 64,1         |
| Si2–P–Si3–C31 | –162,8(1) | –162,1(1) | –160,4(1)  | –161,7(1) | –161,8       |
| Si3–P–Si2–C22 | –160,3(1) | –158,8(1) | –163,1(1)  | –162,1(1) | –161,1       |
| O–C–P–Si3     | –22,1(1)  | –5,9(1)   | –14,4(1)   | –19,4(1)  | –15,5        |
| P–C–O–Si1     | 176,6(1)  | 172,8(1)  | 163,7(1)   | 169,7(1)  | 170,7        |
| N–C–O–Si1     | –2,3(2)   | –6,6(1)   | –15,5(2)   | –7,6(1)   | –8,0         |
| C–O–Si1–C12   | 62,1(2)   | 65,9(2)   | 71,6(1)    | 69,5(2)   | 67,3         |
| P–C–N–C41     | 0,0(1)    | –2,9(1)   | –5,8(2)    | 0,9(1)    | –2,4         |
| C–N–C41–C46   | –77,0(2)  | –64,4(1)  | –75,3(2)   | –76,2(1)  | –73,2        |

## d) charakteristische intramolekulare Kontaktabstände

Den nachfolgend angegebenen Kontaktabständen seien folgende van-der-Waals Radien zum Vergleich gegenübergestellt: N 155; O 150; Si 210; C 180; CH<sub>3</sub> 200 pm [78]

|            | <b>I</b><br>p,p' = 1 | <b>II</b> | <b>III</b> | <b><u>1</u></b><br>p = 2; p' = 3 | <b>M. W.</b> |
|------------|----------------------|-----------|------------|----------------------------------|--------------|
| N··Si1     | 293,3                | 287,9     | 289,1      | 298,8                            | 292,3        |
| O··Si3     | 307,3                | 305,5     | 306,1      | 303,3                            | 305,6        |
| C11··C32   | 404,1                | 403,0     | 394,1      | 391,2                            | 398,1        |
| C12··C23   | 430,0                | 433,1     | 408,6      | 452,3                            | 431,0        |
| C13··C31   | 460,2                | 481,2     | 479,1      | 442,6                            | 465,8        |
| C12··C42p  | 407,7                | -         | -          | 381,7                            | 394,7        |
| C13··C46p' | 450,6                | -         | -          | 408,6                            | 429,6        |

e) Abweichung der Atom C<sub>pm</sub> von charakteristischen Ausgleichsebenen des Moleküls und –Winkel zwischen den Flächennormalen

Die Ausgleichsebenen werden durch die Positionen der mit Stern (\*) gekennzeichneten Atome festgelegt.

## A: Ebene des N–C–(–P)O-Gerüsts

|                 | N*   | C*   | P*   | O*   | Si1   | C11   | Si3   | C33    | C41   | C44   | Si2    |
|-----------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| <b>I</b>        | +0,3 | -0,6 | +0,2 | +0,2 | +8,2  | +4,2  | +85,8 | +107,6 | +2,3  | +2,3  | -221,4 |
| <b>II</b>       | -0,2 | +0,4 | -0,1 | -0,1 | -17,6 | -18,1 | -24,1 | -42,5  | -7,2  | -19,3 | +220,4 |
| <b>III</b>      | -0,2 | +0,5 | -0,1 | -0,2 | -40,2 | -50,3 | -56,9 | -78,8  | -13,6 | -44,5 | +223,4 |
| <b><u>1</u></b> | +0,6 | -1,6 | +0,4 | +0,5 | +23,9 | +35,7 | +79,5 | +107,2 | +3,3  | +3,3  | -221,7 |

## B: Ebene des Arenrings

|                 | C41* | C42* | C43* | C44* | C45* | C46* | N     | C421  | C461 | C423 | C462 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| <b>I</b>        | +1,7 | -1,4 | +0,4 | +0,9 | -0,6 | -0,6 | -6,0  | -10,2 | -4,4 | -    | -    |
| <b>II</b>       | -0,9 | +1,4 | -0,7 | -0,4 | +0,9 | -0,2 | +7,7  | -     | -    | -    | -    |
| <b>III</b>      | -0,4 | -0,4 | +0,6 | -0,2 | -0,7 | +0,9 | +12,4 | -     | -    | -    | -    |
| <b><u>1</u></b> | -0,9 | +1,4 | -0,8 | -0,4 | +0,9 | -0,2 | +7,8  | -11,0 | +9,9 | +7,7 | -6,6 |

## C: Winkel (°) zwischen den Flächennormalen der beiden Ebenen A und B

|          |        |           |        |            |        |                 |      |
|----------|--------|-----------|--------|------------|--------|-----------------|------|
| <b>I</b> | 106,3; | <b>II</b> | 116,4; | <b>III</b> | 103,9; | <b><u>1</u></b> | 73,7 |
|----------|--------|-----------|--------|------------|--------|-----------------|------|

**Tabelle 4** P–Si-Abstände (pm) und Si–P–Si-Winkel (°) in Tris(triorganylsilyl)phosphanen.

|   | P–SiMe <sub>3</sub> | P–SiR <sub>3</sub> | Si–P–Si           | Lit.                |
|---|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------|
| <b>I</b>  | 226,0; 226,0        | -                  | 104,9             | d. A. <sup>a)</sup> |
| <b>II</b>   | 226,7; 225,9        | -                  | 104,0             | d. A. <sup>a)</sup> |
| <b>III</b>  | 226,3; 226,4        | -                  | 104,5             | d. A. <sup>a)</sup> |
| <b>1</b>  | 226,9;226,6         | -                  | 103,5             | [34]                |
| <b>2</b>  | 225,9;226,0         | -                  | 106,8             | [55]                |
| P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                      | 224,1;224,6;224,8   | -                  | 105,8;106,5       | [79]                |
| P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                      | 224,3;224,4;224,8   | -                  | 105,8;106,0;106,7 | [80]                |
| <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> Si–P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>      | 224,6;225,6         | 227,0              | 106,5;114,7;112,1 | [81]                |
| P(SiMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>                                    | -                   | 225,7              | 104,0             | [82]                |
| Ph <sub>3</sub> Si–P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   | 226,1;225,4         | 224,3              | 106,3;106,8;108,2 | [83]                |
| (Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> Si–P(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 224,1;224,0         | 226,8              | 103,2;108,8;113,5 | [82]                |
| P(Si <sup>i</sup> Pr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                        | -                   | 226,4              | 120,0             | [84]                |

<sup>a)</sup> diese Arbeit (d. A.)

**Tabelle 5** Bindungsabstände und –winkel des Molekülfragments R–N=C–O–SiR'<sub>3</sub> aus **I** bzw. **II** und **III** im Vergleich mit den Daten ähnlicher Verbindung.

| Verbindung  | C=N    | C–O         | Si–O        | Lit.         |
|---|--------|-------------|-------------|--------------|
| <b>I</b>  | 126,47 | 135,4       | 169,6       | Diese Arbeit |
| <b>II</b>   | 127,1  | 135,3       | 168,9       | Diese Arbeit |
| <b>III</b>  | 126,6  | 135,4       | 169,5       | Diese Arbeit |
| <b>1</b>  | 126,5  | 137,6       | 169,0       | [34]         |
| <b>2</b>  | -      | 137,6       | 166,9       | [55]         |
| <b>5</b>  | 125,6  | 136,6       | 167,0       | [62]         |
| <b>6</b>  | 128,2  | 137,6       | 169,4       | [63]         |
| <b>7</b>  | 126,9  | -           | -           | [65, 66]     |
| <b>8</b>  | 127,5  | 135,5       | 170,3       | [52]         |
| <b>9</b>  | -      | 135,6;135,0 | 166,1;166,9 | [35c]        |
| H <sub>2</sub> C=NH                               | 127,3  | -           | -           | [64]         |
| HCOOSiH <sub>3</sub>                              | -      | a)          | 167,8       | [85]         |
| F <sub>3</sub> C–COOSiH <sub>3</sub>              | -      | a)          | 169,8       | [86]         |
| H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> –O–SiH <sub>3</sub> | -      | a)          | 164,8       | [85, 86]     |

a) nicht angegeben

Wie die Zusammenstellung in Tabelle 4 zeigt, sind die an Verbindung **I** bzw. **II** und **III** ermittelten Si–P-Bindungslängen mit 226,0 { 226,7 und 226,3 pm } und 226,0 { 225,9 und 226,4 pm } gegenüber den in der Literatur [79] veröffentlichten Werten für Tris(trimethylsilyl)phosphan leicht verlängert; ähnliche Parameter finden sich aber auch in allen anderen dort aufgeführten Tris(triorganylsilyl)phosphanen sowie in dem von HORNER [34] synthetisierten {[*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan **1**. Im Erwartungsbereich liegt auch der Winkel Si<sub>2</sub>–P–Si<sub>3</sub> der Verbindungen **I** bis **III** (104,9°; 104,0°; 104,5°; Tab. 3b).

## 2.4 Quantenchemische Berechnungen an einigen Isomeren des von 2,6-Dimethylphenylisocyanat mit Tris(trimethylsilyl)phosphan gebildeten Addukts

Das durch Umsetzung von 2,6-Dimethylphenylisocyanat mit Tris(trimethylsilyl)phosphan bei Zimmertemperatur in Diethylether gebildete Addukt weist ein infolge des Auftretens mehrerer Isomere und begleitender Austauschprozesse kompliziertes und damit stark temperaturabhängiges  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auf (Abb. 1). Neben der bereits zuvor aufgeführten Iminomethyl- und Carbamoyl-Verbindung, die jeweils eine sehr intensive, jedoch schon im Zimmertemperspektrum verbreiterte Resonanz bei  $-130,7$  bzw.  $-112,1$  ppm zeigen, könnten bei tiefem Feld – wie bereits in früheren Publikationen vermutet [50, 52] – die beiden um einiges schwächeren Signale eines *E*- und *Z*-isomeren Methylidenphosphans auftreten. Dieses Verbindungspaar wäre dann aus Iminomethyl- und Carbamoylphosphan durch 1,3-Verschiebung auch der zweiten Trimethylsilyl-Gruppe vom Phosphor- zum Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom entstanden. Zusätzlich muss aber beim Iminomethylphosphan auch die Ausbildung eines weiteren *E/Z*-Isomerenpaares infolge einer durch die Anwesenheit von Trimethylsilyl-Substituenten vermutlich erleichterten planaren Inversion am Stickstoffatom in Erwägung gezogen werden. Die Frage, ob darüber hinaus intramolekulare  $\text{Me}_3\text{Si}\cdots\text{O}$ - oder  $\text{Me}_3\text{Si}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen zu gehinderten Rotationen um einzelne Bindungen im  $\text{N-C(-P)O}$ -Gerüst des jeweiligen Isomers führen können, muss zunächst unbeantwortet bleiben.

Zur weiteren Klärung wurden DFT-Rechnungen auf B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>-Niveau mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] durchgeführt, so dass nicht nur ein Vergleich der auf diese Weise ermittelten Bindungslängen und –winkel mit den aus einer Röntgenstrukturanalyse bekannten Molekülparametern ermöglicht wird (Tab. 6 a und b), sondern auch die relativen Energien der unterschiedlich konfigurierten Isomere (Abb. 10) und ihrer Konformere mit hinreichender Genauigkeit zugänglich sind (Tab. 6 c und d). Aus diesen Werten lassen sich dann Rückschlüsse auf konformationsbestimmende intramolekulare Wechselwirkungen ziehen. Damit auch der Einfluss des Organyl-Substituenten am Stickstoffatom auf die relativen Energien der Isomere näherungsweise abgeschätzt werden kann, haben wir das aus *tert*-Butylisocyanat und Tris(trimethylsilyl)phosphan gebildete Addukt **I'** mit den in Abb. 11 gezeigten Molekülen in die hier allerdings nur orientierenden theoretischen Arbeiten einbezogen (Tab. 7). Wesentlich umfangreichere quantenchemische Zulassungsarbeit für das Staatsexamen [49] durchgeführt.

Beim Vergleich der am *Z*-{*N*-2,6-Dimethylphenyl}imino}(trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan experimentell über eine Röntgenstrukturanalyse zugänglichen Bindungslängen und –winkel (**I**) mit den quantenchemisch erhaltenen Werten (**Ia**) überrascht die bis auf wenige Ausnahmen ausgezeichnete Übereinstimmung nahezu aller Strukturparameter ( Tab. 6 a und b). Lediglich die beiden P–Si-Abstände werden mit 230,2 und 230,0 pm um einen Faktor von 1,018 gegenüber 226,1 pm im Festkörper zu lang berechnet; das exakt gleiche Verhältnis ergibt sich mit Längen von 172,7 (ber.) und 169,6 pm (exp.) für die Si–O-Bindung. Hinzuweisen wäre auch auf den Befund, dass die quantenchemische Rechnung die Verlängerung des P–C-Abstandes zum *sp*<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom der N=C-Gruppe, wie sie in entsprechenderweise von der P–C(O)-Bindung in Acylphosphanen seit langem bekannt ist [88], von einem zu 183 pm angegebenen Standard auf hier 188,8 pm (exp. 187,1 pm) korrekt wiedergibt. Weitere mit 1° bis 4° nennenswerte Unterschiede zwischen experimentell bestimmten und berechneten Werten treten dann nur noch bei den Bindungswinkeln am Phosphor- (C–P–Si 99,9° und 100,4° vs. 102,2° und 102,7°; Si–P–Si 104,9° vs. 106,0°) und Stickstoffatom (C–N–C41 121,8° vs. 126,1°) auf, wobei die zuletzt genannte Abweichung durchaus auf eine möglichst optimale Einpassung des vom Molekülzentrum weit nach außen weisenden 2,6-Dimethylphenyl-Substituenten in die Festkörperstruktur zurückzuführen ist.

Neben den Bindungslängen und –winkeln zeigen gänzlich unerwartet auch die experimentell bestimmte und die quantenchemisch berechnete Molekülkonformation weitestgehende Übereinstimmung (Tab. 6c). Der größte Unterschied wird beim Torsionswinkel O–C–P–Si<sub>2</sub> beobachtet, liegt mit +85,2° (exp.) gegenüber +90,5° (ber.) aber bei lediglich 5,3°, so dass ganz offensichtlich signifikante intramolekulare Wechselwirkungen die Beweglichkeit der Substituenten erheblich einschränken und so zu einer verhältnismäßig starren Molekülgestalt führen. Dementsprechend zeigt das in Abb. 2 stereoskopisch dargestellte Molekülmodell eine Reihe von Auffälligkeiten : So ordnen sich die an Sauerstoff und Phosphor gebundenen Siliciumatome Si<sub>1</sub> und Si<sub>3</sub> bei einer Abweichung von 8,2 pm, einerseits und 85,8 pm anderer-

**Tabelle 6** Gegenüberstellung der an der kristallinen Verbindung **I** röntgenstrukturanalytisch und an den Isomeren **Ia** (*Z*-Iminomethylphosphan), **Ib** (Carbamoylphosphan), **Ic** (*E*-Iminomethylphosphan) und **Id** (*E*-Methylenphosphan; *C*<sub>s</sub>) mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] quantenchemisch auf B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>-Niveau für die Gasphase ermittelten charakteristischen Strukturparameter

Die Molekülmodelle von Verbindung **I** und den Isomeren **Ia** bis **Id** sind in Abb. 2 bzw. Abb. 10 dargestellt. Man beachte, dass eine Trimethylsilyl-Gruppe im Isomer **Ib** über Si1, in **Id** über Si3 an das Stickstoffatom gebunden ist. Bei Isomer **Id** musste  $C_s$ -Symmetrie vorgegeben werden.

## a) Bindungslängen (pm)

|       | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |         | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |
|-------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| P-C   | 187,1    | 188,8     | 191,5     | 186,2     | 175,4     | C-N     | 126,5    | 127,2     | 138,0     | 127,1     | 137,0     |
| P-Si2 | 226,1    | 230,2     | 230,4     | 230,3     | 228,2     | O-Si1   | 169,6    | 172,7     | -         | 171,2     | 172,5     |
| P-Si3 | 226,1    | 230,0     | 230,6     | 230,1     | -         | N-Si1/3 | -        | -         | 183,0     | -         | 183,2     |
| C-O   | 135,4    | 135,3     | 122,8     | 136,5     | 136,3     | N-C41   | 141,9    | 141,0     | 144,5     | 141,4     | 144,3     |

## b) Bindungswinkel (°)

|           | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |             | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |
|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C-P-Si2   | 99,9     | 102,2     | 102,5     | 103,3     | 122,1     | O-C-N       | 118,9    | 118,9     | 119,4     | 125,7     | 108,3     |
| C-P-Si3   | 100,4    | 102,7     | 96,8      | 103,7     | -         | C-O-Si1     | 124,2    | 126,2     | -         | 135,9     | 134,2     |
| Si2-P-Si3 | 104,9    | 106,0     | 104,7     | 108,1     | -         | C-N-C41     | 121,8    | 126,1     | 122,8     | 125,4     | 122,1     |
| P-C-O     | 114,4    | 114,3     | 120,6     | 113,3     | 114,5     | C-N-Si1/3   | -        | -         | 115,4     | -         | 120,3     |
| P-C-N     | 126,7    | 126,8     | 119,7     | 121,0     | 137,2     | C41-N-Si1/3 | -        | -         | 121,7     | -         | 117,7     |

## c) Torsionswinkel (°)

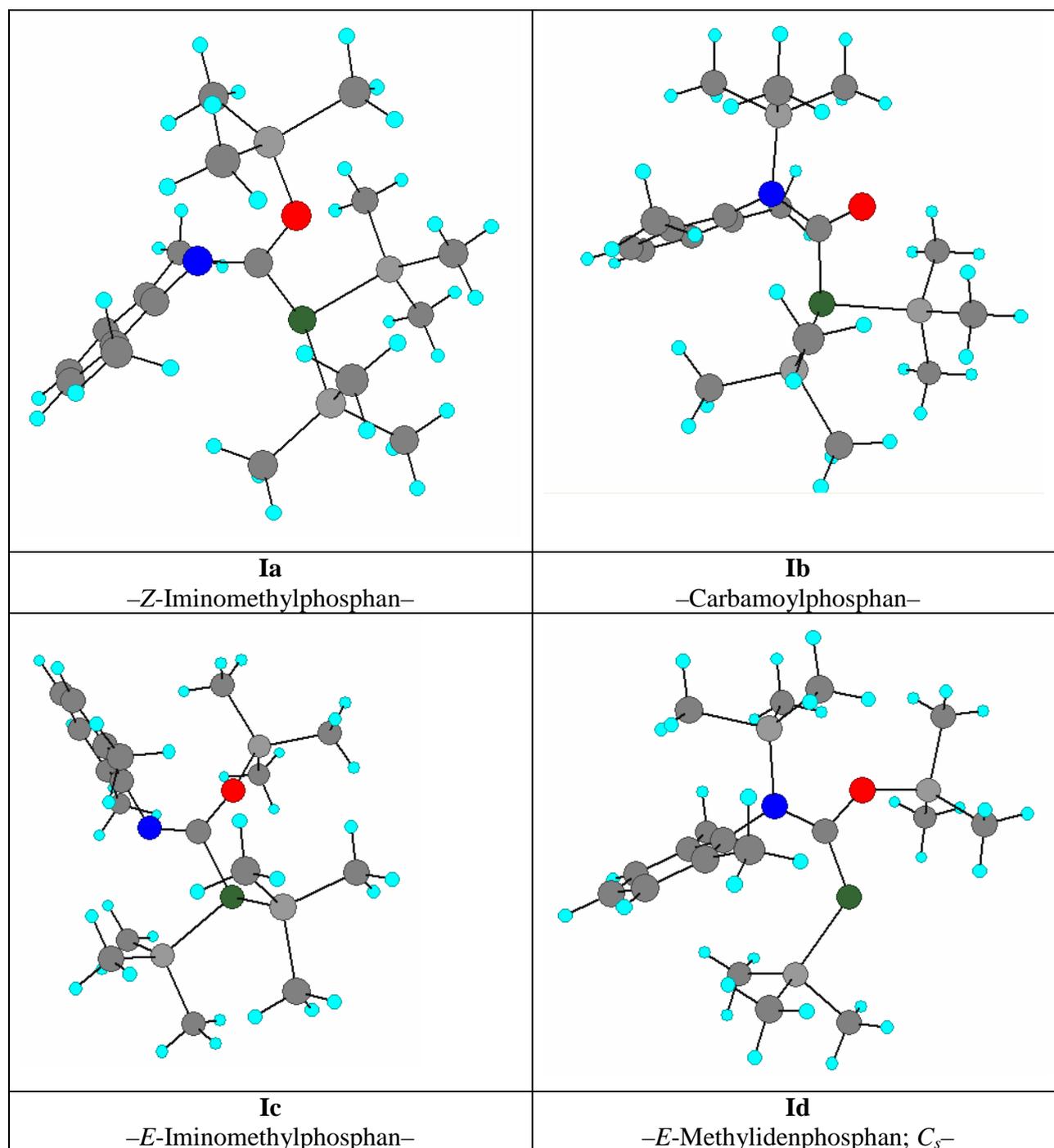
|                 | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |             | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |
|-----------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| O-C-P-Si2       | +85,2    | +90,5     | +82,5     | +168,4    | +180,0    | C-N-C41-C42 | +109,2   | +114,3    | +100,1    | +113,0    | +93,4     |
| O-C-P-Si3       | -22,0    | -19,2     | -24,2     | +55,7     | -         | N-C-O-Si1   | -2,3     | -3,0      | -         | -73,3     | +180,0    |
| C-P-Si2-C22     | +96,0    | +90,8     | +98,7     | +64,3     | +67,3     | C-O-Si1-C11 | +179,4   | -177,6    | -         | -144,7    | +180,0    |
| C-P-Si3-C32     | +63,4    | +66,7     | +64,7     | +33,6     | -         | P-C-N-C41   | 0,0      | -1,7      | +6,6      | -175,4    | 0,0       |
| C-N-Si1/3-C1/31 | -        | -         | +175,5    | -         | +180,0    | P-C-N-Si1/3 | -        | -         | -170,8    | -         | -180,0    |

d) Relative Energien (kJ mol<sup>-1</sup>)

| <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,0       | 2,2       | 10,7      | 33,9      |

## e) Intramolekulare Kontakte (pm)

|            | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |            | <b>I</b> | <b>Ia</b> | <b>Ib</b> | <b>Ic</b> | <b>Id</b> |
|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| N...Si1(O) | 293,3    | 300,3     | -         | -         | -         | O...Si1(N) | -        | -         | 283,2     | -         | -         |
| N...Si2(P) | -        | -         | -         | 329,1     | -         | O...Si3(P) | 307,3    | 316,6     | 313,9     | 346,7     | -         |
|            |          |           |           |           |           | O...Si3(N) | -        | -         | -         | -         | 273,6     |



**Abb. 10** Mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] auf B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>-Niveau ermittelte Molekülmodelle der Isomeren **Ia**, **Ib**, **Ic** und **Id** des Adduktes aus 2,6-Dimethylphenylisocyanat und Tris(trimethylsilyl)phosphan

Da sich die Zuordnung der Substituenten am N–C(–P)O-Gerüst aus einem Vergleich mit Abb. 2 sowie den in Tab. 6c aufgeführten Torsionswinkeln eindeutig ergibt, konnte auf die Nummerierung der Atome verzichtet werden.

seits in bzw. in der Nähe der von den Atomen des N–C(–P)O-Gerüsts gebildeten Ausgleichsebene (Tab. 3e) an. Ihre zugehörigen Trimethylsilyl-Substituenten zeichnen sich insofern durch die gleiche Partialkonformation aus, als beide Male zwei der drei Methylgruppen auf der Seite der vom zentralen Kohlenstoffatom C in  $\beta$ -Stellung ausgehenden C=N- bzw. C–O-Einheit liegen; diese Bindung ist dann gegenüber den beiden Si–C-Bindungen jeweils auf Lücke ausgerichtet. Unter der Annahme dass bei einem C–O–Si1-Winkel von  $124,2^\circ$  (Tab. 3b) des zum Stickstoffatom hin geneigten Trimethylsilyloxy-Substituenten das beteiligte Sauerstoffatom als Termal  $sp^2$ -hybridisiert anzusehen ist, weist eines der nicht bindenden Elektronenpaare bei einem C–O $\cdots$ Si3- und Si1–O $\cdots$ Si3-Winkel von  $82,1^\circ$  (ber.  $82,6^\circ$ ) bzw.  $148,2^\circ$  (ber.  $146,4^\circ$ ) in Richtung des Siliciumatoms Si3, während das zweite aufgrund seines  $p$ -Charakters unter Ausbildung eines Heteroallyl-Systems in Konjugation mit dem  $\pi$ -System der N=C-Bindung treten kann. Demzufolge sind die geschilderten konformativen Gegebenheiten mit signifikanten elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom und den Siliciumatomen Si1 und Si3 vereinbar; die zugehörigen Abstände zeigen mit Werten von 293,3 pm (ber. 300,3) für N $\cdots$ Si1 und 307,3 pm (ber. 316,6) für O $\cdots$ Si3 eine deutliche Verkürzung auf das 0,80- (ber. 0,82-) bzw. 0,85fache (ber. 0,88) der mit 365 und 360 pm angegebenen Summe der van-der-Waals-Radien (Si 210, N 155, O 150 pm [78]).

Über DFT-Rechnungen mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] sind jedoch nicht nur die zuvor diskutierten Molekülparameter einschließlich der Konformation, sondern auch die relativen Energien unterschiedlicher Isomere und Konformerer zugänglich. Zwar führt eine grobe Abschätzung mit den im Lehrbuch von Holleman-Wiberg [38] zusammengestellten Standard-Bindungsdissoziationsenergien für das Si–N–C=O-  $\{(335 + 305 + 729) \text{ kJ mol}^{-1}\}$  und N=C–O–Si-System  $\{(616 + 358 + 444) \text{ kJ mol}^{-1}\}$  infolge der im Vergleich mit der Si–N-stärkeren Si–O-Bindung noch zu einer gegenüber dem Carbamoylphosphan-Isomer **Ib** mit  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  (1369 vs. 1418  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) signifikanten Bevorzugung des *Z/E*-Iminomethylphosphan **Ia/Ic** (Abb. 10). Die im Programmsystem vorgesehene Berücksichtigung individueller elektronischer und sterischer Wechselwirkungen lässt aber die Energiedifferenz zwischen den Isomeren **Ia** und **Ib** auf  $2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  zurückgehen (Tab. 6 d). Dass sich in Anbetracht eines derart geringen Unterschiedes bei allen Addukten **I**, **II** und **III** des jeweiligen Dimethylphenylisocyanats mit Tris(trimethylsilyl)phosphan das energieärmere *Z*-Iminomethylphosphan-Isomer aus Diethylether kristallin abscheidet, ist sicherlich als Zufall anzusehen. Dem Carbamoylphosphan **Ib** folgt dann das mit  $10,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  nur geringfügig höher angesiedelte *E*-Iminomethylphosphan-Isomer **Ic** und schließlich das mit  $33,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  deutlich

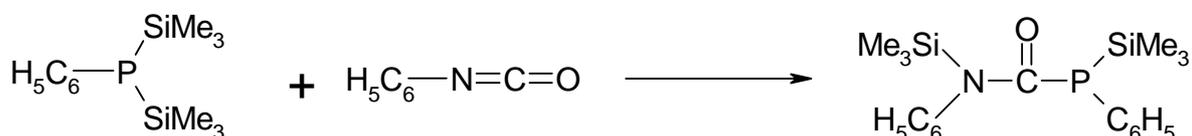
energiereichere, durch eine vorzuziehende  $C_s$ -Symmetrie charakterisierte *E*-Methylidenphosphan **Id**.

Die kritische Durchsicht charakteristischer Torsionswinkel (Tab. 6 c) sowie die in Abb. 10 wiedergegebenen Molekülmodelle führen zu der Schlussfolgerung, dass die relativen Energien der verschiedenen Isomere und Konformere von den bereits zuvor angesprochenen elektrostatischen  $N\cdots Si$ - und  $O\cdots Si$ -Wechselwirkungen deutlich mitbestimmt werden. Das energetisch am stärksten begünstigte *Z*-Iminomethylphosphan-Isomer **Ia** weist mit  $N\cdots Si1(O)$  und  $O\cdots Si3(P)$  zwei derartige und in Anbetracht recht kurzer Abstände von 300,3 und 316,6 pm (Tab. 6 e) offenbar signifikante Wechselwirkungen auf. Da jedoch im *E*-Iminomethylphosphan **Ic** der 2,6-Dimethylphenyl- und der Trimethylsiloxy-Substituent *cis*-ständig an der  $N=C$ -Bindung angeordnet sind, drückt in diesem Isomer der Arenring unter Aufweitung des  $C-O-Si1$ -Winkels auf  $135,9^\circ$  (Tab. 6 b) und gleichzeitiger Änderung des Torsionswinkels  $C-O-Si1-C11$  von  $+179,4^\circ$  in **Ia** auf hier  $-144,7^\circ$  die Trimethylsilyl-Gruppe in Richtung auf die Bis(trimethylsilyl)phosphan-Einheit weg. Diesem sterischen Druck weicht die benachbarte Trimethylsilylgruppe am Phosphor durch Herausrücken des Zentralatoms  $Si3$  aus der  $N-C(-P)O$ -Molekülebene mit einem Torsionswinkel  $O-C-P-Si3$  von  $+55,7^\circ$  aus, so dass die andersartigen Partialkonformationen und der beginnende Übergang der Hybridisierung am Sauerstoffatom von  $sp^2$  nach  $sp$  bei einem vergrößerten  $O\cdots Si3(P)$ -Abstand von nun 346,7 pm eine wesentlich geringere elektrostatische Wechselwirkung zur Folge haben. Gleichzeitig kommen aber bei einem Torsionswinkel  $O-C-P-Si2$  von  $168,4^\circ$  das Siliciumatom  $Si2$  aus der dritten Trimethylsilyl-Gruppe und das freie Elektronenpaar am  $sp^2$ -hybridisierten Stickstoff in eine günstige Position, und der zugehörige Abstand  $N\cdots Si2(P)$  erreicht mit 329,1 pm das 0,90fache der Summe der beiden van-der-Waals-Radien. Beim *E*-Methylidenphosphan **Id** trägt vor allem die gegenüber der  $N=C$ - oder  $O=C$ - schwächere  $P=C$ -Bindung zum höheren Energieinhalt bei; sicherlich wirkt sich aber die Ausbildung des mit nur 273,6 pm sehr kurzen Kontaktes  $O\cdots Si3(N)$  energetisch äußerst günstig aus. Da im Carbamoylphosphan-Isomer **Ib** die Kontaktabstände  $O\cdots Si1(N)$  und  $O\cdots Si3(P)$  mit Werten von 283,2 und 313,9 pm recht kurz sind, ist der betreffende Energiebeitrag zweifelsohne erheblich.

Von dem aus *tert*-Butylisocyanat und Tris(trimethylsilyl)phosphan zu bildenden Addukt **I<sup>f</sup>** liegen theoretische Untersuchungen bislang nur für drei besonders charakteristische Isomere – und zwar das *Z*-Iminomethylphosphan **Ia<sup>f</sup>**, das Carbamoylphosphan **Ib<sup>f</sup>** und das durch  $C_s$ -Symmetrie gekennzeichnete *E*-Methylidenphosphan **Id<sup>f</sup>** vor ( Tab. 7 u. Abb. 11 ). Allerdings soll beim Vergleich individueller Bindungslängen und –winkel sowie der Molekül-

konformationen nicht allzu sehr ins Detail gegangen, sondern lediglich auf eine recht große Ähnlichkeit mit den für die Isomeren von Addukt **I** typischen Parametern verwiesen werden. Bei den Bindungslängen des Molekülgerüsts zeigt sich in der Regel eine leichte Vergrößerung der Werte. Bei den Bindungswinkeln des Carbamoylphosphans **Ib'** fällt die gegenüber Isomer **Ib** starke Aufweitung des P–C–N-Winkels von  $119,7^\circ$  auf  $127,5^\circ$  auf, gleichzeitig verengen sich die Winkel P–C–O und O–C–N von  $120,6^\circ$  bzw.  $119,4^\circ$  auf  $115,5^\circ$  bzw.  $117,0^\circ$ . Gleichartige Veränderungen ergeben sich auch für die beiden anderen berechneten Isomere **Ia'** und **Id'**.

Die quantenchemischen Rechnungen liefern im Vergleich zum Addukt **I** wesentlich größere Unterschiede in den relativen Energien. Zwar bleibt das *Z*-Iminomethylphosphan **Ia'** die energieärmste Form; Carbamoylphosphan **Ib'** und insbesondere das  $C_s$ -symmetrische *E*-Methylidenphosphan **Id'** liegen aber mit  $40,9$  und  $118,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tab. 7 d) deutlichen darüber. Um einen besseren Einblick in die für unterschiedliche Energien verantwortlichen sterischen und elektrostatischen Wechselwirkungen zu erhalten, werden zur Zeit im Rahmen einer Zulassungsarbeit für das Staatsexamen [49] quantenchemische Rechnungen mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] an einer größeren Zahl von Isomeren und Konformeren des Adduktes aus Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und Phenylisocyanat durchgeführt. Durch Vergleich geeigneter Energiewerte sollte es möglich sein, die Stärke der intramolekularen elektrostatischen  $N \cdots Si$ - und  $O \cdots Si$ -Wechselwirkungen abzuschätzen. Überraschenderweise kristallisiert den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse zufolge auch hier nach quantenchemischen Rechnungen energieärmste Form aus; im Gegensatz zu Addukt **I** ist es jedoch das Carbamoylphosphan.



**Tabelle 7** An den Isomeren **Ia'** (*Z*-Iminomethylphosphan), **Ib'** (Carbamoylphosphan) und **Id'** (*E*-Methylidenphosphan;  $C_s$ ) des Adduktes aus *tert*-Butylisocyanat und Tris(trimethylsilyl)phosphan mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] quantenchemisch für die Gasphase ermittelte charakteristische Strukturparameter

Die zugehörigen Molekülmodelle sind in Abb. 11 dargestellt. Man beachte, dass eine Trimethylsilyl-Gruppe im Isomer **Ib'** über Si1, in **Id'** über Si3 an das Stickstoffatom gebunden ist. Bei Isomer **Id'** musste  $C_s$ -Symmetrie vorgegeben werden.

a) Bindungslängen (pm)

|       | <b>Ia'</b> | <b>Ib'</b> | <b>Id'</b> |         | <b>Ia'</b> | <b>Ib'</b> | <b>Id'</b> |
|-------|------------|------------|------------|---------|------------|------------|------------|
| P-C   | 189,7      | 191,3      | 178,3      | C-N     | 126,4      | 137,9      | 137,2      |
| P-Si2 | 229,5      | 229,6      | 228,5      | O-Si1   | 172,1      | -          | 173,5      |
| P-Si3 | 229,5      | 230,4      | -          | N-Si1/3 | -          | 186,4      | 186,1      |
| C-O   | 137,2      | 123,9      | 137,4      | N-C41   | 146,8      | 151,6      | 150,9      |

b) Bindungswinkel (°)

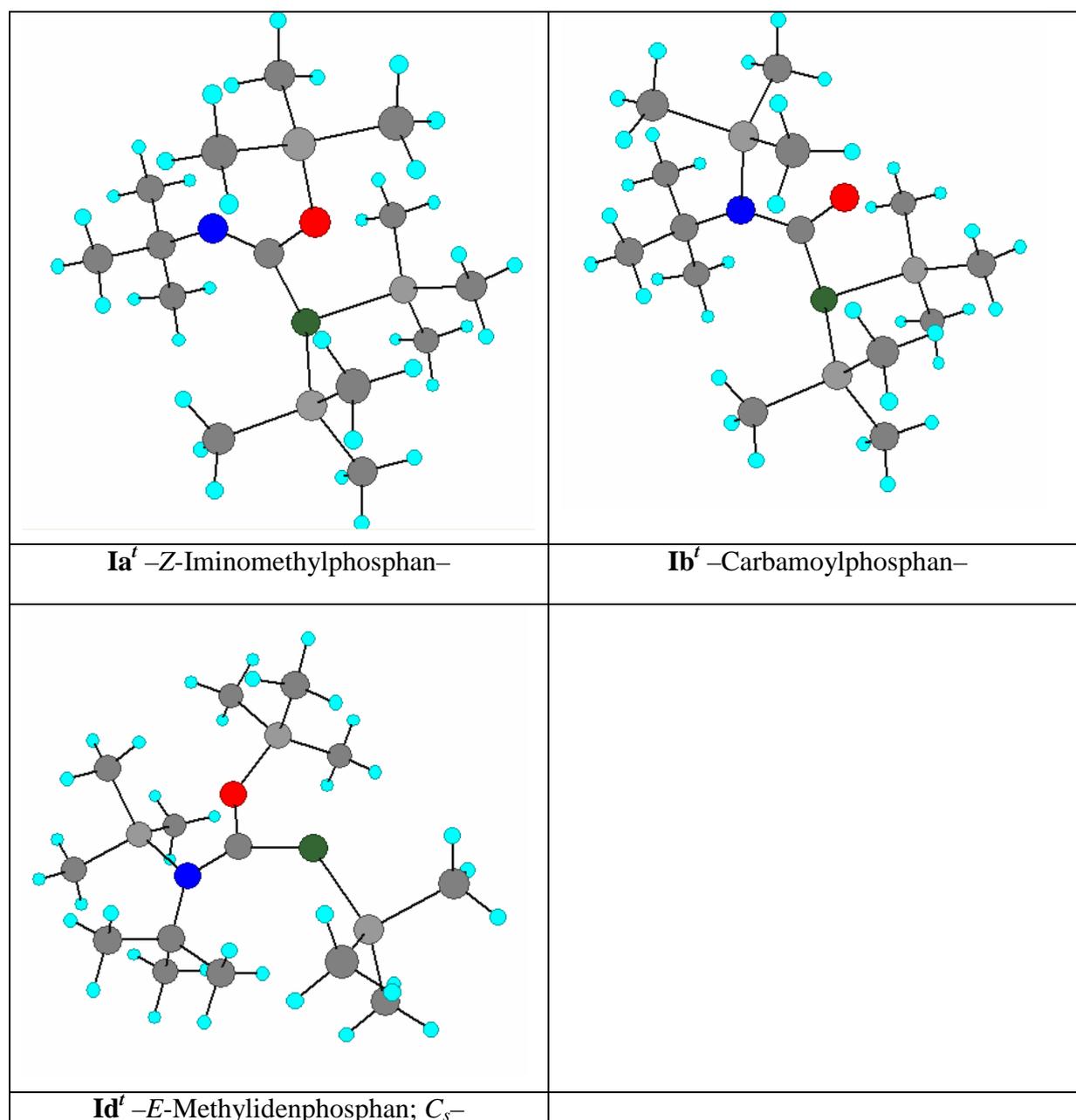
|           | <b>Ia'</b> | <b>Ib'</b> | <b>Id'</b> |             | <b>Ia'</b> | <b>Ib'</b> | <b>Id'</b> |
|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| C-P-Si2   | 100,8      | 100,5      | 130,3      | O-C-N       | 117,7      | 117,0      | 106,7      |
| C-P-Si3   | 102,1      | 98,1       | -          | C-O-Si1     | 125,1      | -          | 134,5      |
| Si2-P-Si3 | 107,0      | 105,8      | -          | C-N-C41     | 133,1      | 128,8      | 126,0      |
| P-C-O     | 111,1      | 115,5      | 107,5      | C-N-Si1/3   | -          | 106,9      | 112,7      |
| P-C-N     | 131,2      | 127,5      | 145,8      | C41-N-Si1/3 | -          | 123,3      | 121,3      |

c) Torsionswinkel (°)

|                 | <b>Ia'</b> | <b>Ib'</b> | <b>Id'</b> |             | <b>Ia'</b> | <b>Ib'</b> | <b>Id'</b> |
|-----------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| O-C-P-Si2       | +73,4      | +86,2      | +180,0     | C-N-C41-C42 | +120,0     | +125,6     | +118,7     |
| O-C-P-Si3       | -36,7      | -21,7      | -          | N-C-O-Si1   | +0,2       | -          | +180,0     |
| C-P-Si2-C22     | +74,1      | +82,1      | +67,7      | C-O-Si1-C11 | +179,6     | -          | +180,0     |
| C-P-Si3-C32     | +72,5      | +67,9      | -          | P-C-N-C41   | -1,3       | -20,6      | 0,0        |
| C-N-Si1/3-C1/31 | -          | -168,8     | +180,0     | P-C-N-Si1/3 | -          | +170,9     | +180,0     |

d) Relative Energien (kJ mol<sup>-1</sup>)

| <b>Ia'</b> | <b>Ib'</b> | <b>Id'</b> |
|------------|------------|------------|
| 0,0        | 40,9       | 118,2      |



**Abb. 11** Mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] auf B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>-Niveau ermittelte Molekülmodelle der Isomeren **Ia'** (Z-Iminomethylphosphan), **Ib'** (Carbamoylphosphan) und **Id'** (E-Methylidenphosphan;  $C_s$ -Symmetrie) des Adduktes aus *tert*-Butylisocyanat und Tris(trimethylsilyl)phosphan

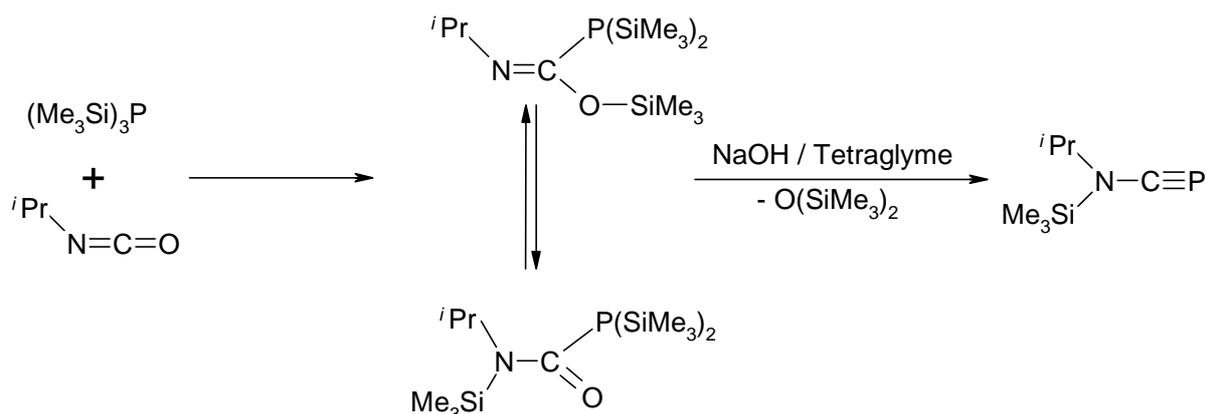
Isomer **Ic'** (E-Iminomethylphosphan) wurde bislang nicht berechnet. Da sich die Zuordnung der Substituenten am N–C–(–P)O-Gerüst aus einem Vergleich mit den in Tab. 7c) aufgeführten Torsionswinkeln eindeutig ergibt, konnte auf die Nummerierung der Atome verzichtet werden.

## 2.5 Tetrameres (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natrium (IV)

### 2.5.1 Darstellung des Komplexes

Durch Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Isopropylisocyanat, nachfolgende Eliminierung von Hexamethyldisiloxan unter Natriumhydroxid-Katalyse und anschließende 1,3-Verschiebung des dritten Trimethylsilyl-Substituenten vom Phosphor- zum Stickstoffatom konnten erstmals APPEL und POPPE 1989 sowie im Anschluss daran NIECKE, STREUBEL, NIEGER und STALKE [16] [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidiphosphan synthetisieren. Vor einigen Jahren gelang dann BECKER, HORNER u. a., diese Verbindung mit Kalium-*tert*-butanolat in das Kalium-Derivat zu überführen; es scheidet sich nach Zugabe des Liganden [18]Krone-6 kristallin ab [17].

In Analogie zu dieser Reaktionsfolge setzten auch wir {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsilyloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**I**) mit katalytischen Mengen festen Natriumhydroxids um. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte jedoch mit zahlreichen Signalen einen recht uneinheitlichen, bislang nicht in Einzelheiten geklärten Reaktionsverlauf; allerdings ließ sich Verbindung **I** nicht mehr nachweisen. Auch das [*N*-(3,4-Dimethylphenyl)imino]- **II** und das [*N*-(3,5-Dimethylphenyl)imino]-Derivat **III** sowie Verbindung **37** lieferten gleichfalls enttäuschende Ergebnisse.



Völlig überraschend führte aber dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zufolge die Umsetzung von Verbindung **I** mit einem *großen Überschuss* an kommerziell erhältlichen Natriumhydroxid-Plätzchen (p. a., MERCK, Darmstadt) zu einem einheitlichen Produkt **IV**, während die nur geringfügig modifizierten Derivate **II** und **III** sowie Verbindung **1** auch mit einem Überschuss an Natriumhydroxid genauso unübersichtlich wie mit katalytischen Mengen

reagierten. Die neue Verbindung **IV** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $-148,0$  ppm. Bei  $^1\text{H}$ -gekoppelter Messung spaltet das Signal zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstanten von  $207,5$  Hz auf; deshalb muss es von einer  $\text{PH}_2$ -Gruppe herrühren. Die demzufolge eingetretene Substitution der beiden Trimethylsilyl-Gruppen am Phosphor durch Wasserstoff kann nur über eine schonende Hydrolyse durch das im verwendeten hygroskopischen Natriumhydroxid vorhandene Wasser verursacht worden sein. Derartige Reaktionen unter Nutzung des an ein Metallkation komplex gebundenen oder in die Kristallstruktur eingebauten Wassers sind seit langem bekannt. Als wichtigstes Beispiel sei hier nur die großtechnisch durchgeführte Umwandlung von Hexamethyldialan(6) mit wasserhaltigem Aluminiumsulfat  $\{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}\}$  in das bei der Ziegler-Natta-Polymerisation benötigte Methylalumoxan (MAO) genannt [89].

Zur Bestätigung unserer Hypothese wurde die Reaktion mit der gleichen Menge Natriumhydroxid, das zuvor im Vakuum bei laufender Öldiffusionspumpe geschmolzen und unter Schutzgas abgekühlt worden war, wiederholt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Produkts zeigte nun mit zahlreichen Signalen wieder einen uneinheitlichen Verlauf an. Die somit nachgewiesene Beteiligung von Hydrat-Wasser veranlasste uns zu einer Literaturrecherche über die Kristallchemie des Natriumhydroxids und seiner Hydrate; das Ergebnis sei nachfolgend zusammengefasst. Dabei sind ternäre Hydroxide des Natriums mit anderen Metallen sowie deren Hydrate nicht einbezogen; die Literaturangaben beschränken sich in der Regel auf die jeweils jüngsten Publikationen.

## 2.6 Natriumhydroxid und seine Hydrate

Nach Phasenuntersuchungen von SEIDEL [90] aus der Arbeitsgruppe MOOTZ existieren im System Natriumhydroxid – Wasser die stabilen Hydrate  $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1; 2; 2,5; 3,5; 4$  ( $\alpha$ -Modifikation);  $5,25$  und  $7$ ); zusätzlich lässt sich die metastabile Phase  $\beta$ - $[\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$  herstellen. Von den übrigen, in Gmelins Handbuch [91] erwähnten Verbindungen konnte lediglich das metastabile Trihydrat  $\text{NaOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  von RÜTTER [92] aus der gleichen Arbeitsgruppe bestätigt werden. Die bisher in der Reihe der Hydrate publizierten Kristallstrukturen wurden, soweit gut bestimmte Wasserstoff-Lagen vorlagen, kürzlich von RUSTAD u. a. zusammengestellt und im Vergleich zu den Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen eingehend diskutiert [93].

SEIDEL und RÜTTER haben in ihren unter der Anleitung von MOOTZ durchgeführten Dissertationen [90, 92] die Kristallstrukturen mehrerer Natriumhydroxid-Hydrate bestimmt

und dabei auftretende Zusammenhänge auch im Vergleich mit den Hydraten anderer Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Hydroxide sowie des Tetramethylammonium-Hydroxids herausgearbeitet. Dabei ließen sich immer wieder folgende Gesetzmäßigkeiten beobachten:

Die in der Regel als charakteristische Baugruppen vorliegenden  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$ -Oktaeder sind aufgrund einer verhältnismäßig starken Ion-Dipol-Wechselwirkung weniger stark verzerrt als die durch schwächere Wasserstoff-Brückenbindungen zusammengehaltenen, in der Regel ebenfalls oktaedrischen Koordinationssphären  $[\text{HO}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$  der betreffenden anionischen Teilstruktur. Die Koordinationspolyeder von Kationen und Anionen sind jeweils unter sich oder auch untereinander über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen zu dreidimensionalen Anordnungen zusammengefügt. Darüber hinaus werden in sämtlichen Hydraten des Natriumhydroxids die Wasser-Moleküle und die Hydroxid-Ionen in unendliche Netzwerke von Wasserstoff-Brückenbindungen eingebunden; diese dehnen sich beim Monohydrat über eine, bei den höheren Stufen über drei Dimensionen aus. Bei einem Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- \leq 2$  herrschen hierbei  $[\text{HO}-\text{H}\cdot\text{OH}]^-$ -Brücken vor; bei höheren Wassergehalten kommt es auch zur Ausbildung von Einheiten des Typs  $\text{HO}-\text{H}\cdot\text{OH}_2$ . Die Wasser-Moleküle sind weit überwiegend wie im Eis tetraedrisch koordiniert, in Einzelfällen beobachtet man aber auch dreifach bis sogar sechsfach koordinierte Wasser-Moleküle, jedoch keine gegabelten Wasserstoff-Brücken. In oktaedrischer Umgebung fungieren die Hydroxid-Anionen nicht nur als Akzeptoren von Wasserstoff-Brückenbindungen, sondern treten darüber hinaus auch als Donatoren in schwachen und ansonsten seltenen  $[\text{O}-\text{H}\cdot\text{OH}_2]^-$ -Brücken mit O·O-Abständen größer 310 pm auf.

Nachfolgend sollen nun die einzelnen Phasen kurz beschrieben werden:

- **NaOH.** Die Strukturchemie der bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken auftretenden Modifikationen des wasserfreien Natriumhydroxids wurde von BECK und LEDERER [94] zusammenfassend beschrieben. Die Verbindung liegt bei Zimmertemperatur in der  $\alpha$ -Modifikation vor; sie kristallisiert im *anti*-Thalliumiodid-Typ mit antiparallel ausgerichteten Hydroxid-Ionen. Bei +245 bzw. +297 °C erfolgt eine sukzessive Umwandlungen in die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Modifikation; letztere schmilzt dann schließlich bei 321 °C [95].

Während die  $\beta$ -Form noch als eine verzerrte Variante der  $\alpha$ -Modifikation mit statistischer Fehlordnung der Hydroxid-Dipole in zwei unterschiedlichen Orientierungen angesehen werden kann, kommt es in der wenig unterhalb des Schmelzpunktes

stabilen  $\gamma$ -Form zu einem grundsätzlich anderen, steinsalz-artigen Aufbau mit dynamischer Rotationsfehlordnung der Hydroxid-Ionen. In keiner der aufgeführten Modifikationen finden sich Wasserstoff-Brückenbindungen. Bemerkenswerterweise wandelt sich die deuterierte Verbindung NaOD, die bei geringfügig abweichenden Umwandlungstemperaturen ansonsten analoge Strukturen aufweist, bei  $-120\text{ }^\circ\text{C}$  in eine Tieftemperaturform mit O–D·O-Brücken um; hierzu ist beim Hydrogen-Derivat bis herab zu  $-267\text{ }^\circ\text{C}$  keine entsprechende Phase bekannt.

Erhöht man bei Zimmertemperatur den Druck auf 0,9 GPa, so tritt ein Übergang zu der in einer verzerrten Variante des Nickelarsenid-/Nickelsulfid-Typs kristallisierenden NaOH-II-Phase ein; allerdings ließen sich die Wasserstoff-Positionen bisher nicht experimentell bestimmen. Oberhalb  $+90\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine zweite, zum Steinsalz-Typ gehörende Hochdruckmodifikation (NaOH-III) beobachtet; im Unterschied zu der bei Normaldruck oberhalb  $+297\text{ }^\circ\text{C}$  stabilen  $\gamma$ -Form ist jedoch die Orientierung der Hydroxid-Anionen vermutlich *statistisch* fehlgeordnet.

— **NaOH · H<sub>2</sub>O**. Nach den in Gmelins Handbuch zusammengestellten Angaben kristallisiert das neben der wasserfreien Verbindung im Handel ebenfalls erhältliche Monohydrat (Schmp.<sub>kongruent</sub>  $+65\text{ }^\circ\text{C}$  [90]) aus wässrigen Lösungen mit NaOH-Gehalten von 51 bis 74 Gew.-% bei Temperaturen zwischen 12 und 62  $^\circ\text{C}$  aus; es entsteht auch, wenn Natriumhydroxid feuchter Luft ausgesetzt wird.

Da die Anzahl der Hydratwasser-Moleküle zur Ausbildung von  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$ -Oktaedern nicht ausreicht, baut sich die Kristallstruktur der Verbindung [93, 96] aus Oktaederschichten  $\overset{2}{\infty}[\text{Na}(\text{OH})_{3/3}(\text{OH}_2)_{3/3}]$  auf. In diesen wird jedes Natrium-Kation verzerrt von den Sauerstoffatomen aus je drei Hydroxid-Anionen sowie drei Wassermolekülen koordiniert, so dass sich aus derartigen Sicht ein enger Bezug zum Cadmiumdiodid- bzw. dem Brucit-Typ (Magnesiumdihydroxid-Typ) [93] ergibt. Ein Unterschied besteht aber insofern, als die Oktaederschichten wie beim  $\gamma$ -Aluminiumtrihydroxid-Typ gestapelt sind und die Sauerstoffatome somit trigonale Prismen aufspannen [96]. Dabei kommt es bei einem O·O-Abstand von 318 pm zur Ausbildung von schwachen, ansonsten bevorzugt in oktaedrischer Umgebung beobachteten (s. o.)  $[\text{O}-\text{H}\cdot\text{OH}_2]^-$ -Brücken.

- **NaOH · 2 H<sub>2</sub>O** (Schmp.<sub>inkongruent</sub> +13 °C; unterer Zersetzungspunkt +6 °C [90]). Aufgrund des sehr engen Existenzbereichs konnte SEIDEL kein Pulverdiagramm erhalten.
  
- **NaOH · 2,5 H<sub>2</sub>O** (Schmp.<sub>kongruent</sub> +7 °C [90]). Bei der Röntgenstrukturanalyse dieses Hydrats beobachtete SEIDEL Überstruktur-Reflexe, konnte aber nur die gemittelte Struktur, die sog. Substruktur, mit drei kristallographisch unabhängigen Formeleinheiten bestimmen. Aufgrund der unbekanntenen Wasserstoff- und der nur unzureichend ermittelbaren Sauerstoff-Lagen ist eine zweifelsfreie Unterscheidung zwischen Wasser-Molekülen und Hydroxid-Anionen nicht möglich; SEIDEL geht aber davon aus, dass in Analogie zu anderen kristallinen Hydroxid-Hydraten die Natrium-Kationen ausschließlich von Wasser-Molekülen umgeben sind. Da jeweils ein Sauerstoffatom pro Formeleinheit nicht an Natrium koordiniert, wäre dieses dem Hydroxid-Anion zuzuordnen.  
 Unter diesen Vorbehalten baut sich die gemittelte Kristallstruktur aus zwei Typen linearer, parallel verlaufender Ketten von kantenverknüpften Oktaedern der kristallchemischen Formel  $\frac{1}{\infty} [Z(OH_2)_{6/2}]$  (s. u.) auf. Im ersten Typ sind alle Oktaederzentren (Z) mit Natrium-Kationen besetzt, beim zweiten wechseln sich Natrium-Kationen und Hydroxid-Anionen ab. Die Ketten werden dann über gemeinsame Oktaederkanten zu gewellten Schichten und diese weiter über gemeinsame Ecken zum Raumnetz verknüpft. In einem Teil der dabei gebildeten, stärker verzerrt oktaedrischen Hohlräume befinden sich die noch verbleibenden Hydroxid-Anionen.
  
- **NaOH · 3 H<sub>2</sub>O**. Von dem beim langsamen Abkühlen entsprechend zusammengesetzter Lösungen erhältlichen, metastabilen Trihydrat [91] konnte RÜTTER in seiner Dissertation [92] zwar den Schmelzpunkt zu +2,6 °C bestimmen, aber von dieser Phase weder ein Pulver-Diffraktogramm noch geeignete Einkristalle für weiterführende Untersuchungen erhalten.
  
- **NaOH · 3,5 H<sub>2</sub>O**. (Schmp.<sub>kongruent</sub> +15,9 °C [92]). In der Kristallstruktur dieses Hydrats [92, 93, 97] treten Ketten aus  $[Na(OH_2)_6]^+$ -Oktaedern auf, die in charakteristischer Weise abwechselnd über gemeinsame Flächen und gemeinsame Kanten nach  $\frac{1}{\infty} [(H_2O)_{3/2}(H_2O)Na(H_2O)_2Na(H_2O)(H_2O)_{3/2}]$  kondensiert sind. Bei deren

Bündelung im Kristall werden von den Wasser-Molekülen weitere oktaedrische Lücken aufgespannt; in deren Zentren befinden sich die Hydroxid-Anionen.

- **$\alpha$ -NaOH · 4 H<sub>2</sub>O**. Die stabile  $\alpha$ -Modifikation schmilzt bei +5,10 °C inkongruent unter Zerfall in das Hydrat NaOH · 3,5 H<sub>2</sub>O und eine Flüssigphase [90, 98]). Ihr Aufbau [90, 93] ist insofern ungewöhnlich, als hier das Natrium-Kation lediglich an fünf Wasser-Moleküle koordiniert. Die nur wenig verzerrten trigonalen Bipyramiden sind zunächst über eine jeweils gemeinsame meridionale Kante zu Paaren und diese wiederum über jeweils zwei gemeinsame äquatoriale Ecken entsprechend  ${}^1_{\infty}[(\text{H}_2\text{O})_{2/2}(\text{H}_2\text{O})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}(\text{OH}_2)(\text{OH}_2)_{2/2}]$  zu Doppelketten verknüpft. Ein Molekül des Hydratwassers ist demzufolge nicht an das Natrium-Kation koordiniert, sondern gehört zur wiederum verzerrt oktaedrischen Koordinationssphäre des Hydroxid-Anions.
  
- **$\beta$ -NaOH · 4 H<sub>2</sub>O**. Die metastabile  $\beta$ -Phase kristallisiert bei –8 °C aus und schmilzt bei –1,83 °C [90, 98]. Ihre Kristallstruktur [90, 93, 98] weist keine Symmetriebeziehung zur stabilen  $\alpha$ -Modifikation auf. Vielmehr wird sie charakterisiert durch Ketten von verhältnismäßig stark verzerrten, entsprechend  ${}^1_{\infty}[(\text{H}_2\text{O})_{6/2}\text{Na}]^+$  flächenverknüpften Oktaedern, so dass wiederum ein Wasser-Molekül nicht an das Kation gebunden ist. In der Koordinationssphäre des Anions spannen die Sauerstoffatome der Wasser-Moleküle eine stark verzerrte tetragonale Pyramide auf, die erst bei Hinzunahme einer nach den üblichen Abstandskriterien nicht als Brückenbindung zu wertenden  $[\text{O}-\text{H}\cdot\text{OH}_2]^-$ -Anordnung mit einem O··O-Abstand von 354,1 pm zum stark verzerrten Oktaeder ergänzt wird. Bemerkenswerterweise ist im Widerspruch zur Ostwald-Vollmer-Regel die röntgenographisch bestimmte Dichte der stabilen  $\alpha$ -Modifikation geringer als die der metastabilen  $\beta$ -Phase.
  
- **NaOH · 5,25 H<sub>2</sub>O**. (Schmp.<sub>inkongruent</sub> –18 °C [90]). Diese Verbindung wird in der älteren Literatur [91] noch als Pentahydrat beschrieben. Nach den Untersuchungen von SEIDEL enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle acht Formeleinheiten; wegen schlechter Kristallqualität konnte aber die Struktur bisher nur mit eingeschränkter Genauigkeit verfeinert werden. Obwohl dabei die Lagen der Wasserstoffatome unbestimmt blieben und zwei der Sauerstoffatome fehlgeordnet erscheinen, ließen sich doch sämtliche Sauerstoffatome nach plausiblen Kriterien acht

Hydroxid-Anionen sowie 42 Wasser-Molekülen zuordnen. Von diesen nehmen lediglich 32 an der verzerrt oktaedrischen Koordination der Natrium-Kationen teil; die Oktaeder von sieben Kationen sind dabei nach  $\frac{1}{\infty} [(H_2O)_{4/2}Na(OH_2)_2]$  zu *trans*-kantenverknüpften Ketten mit einer Translationseinheit von sieben Gliedern kondensiert. Das Oktaeder des verbleibenden achten Kations verknüpft diese Ketten über gegenüberliegende, gemeinsame Ecken weiter leiterartig zu Paaren, wobei zwischen den Sprossen abwechselnd Abschnitte von drei und zwei Kettengliedern frei bleiben. Bei sämtlichen acht unabhängigen Hydroxid-Anionen wird eine oktaedrische Koordination durch Wasser-Moleküle beobachtet.

- **NaOH · 7 H<sub>2</sub>O**. (Schmp.<sub>inkongruent</sub> −24 °C [90]). In der wasserreichsten kristallinen Phase des Systems Natriumhydroxid–Wasser treten wiederum nach  $\frac{1}{\infty} [(H_2O)_{4/2}Na(OH_2)_2]$  *trans*-kantenverknüpfte Ketten von  $[Na(OH_2)_6]^+$ -Oktaedern auf [93, 97], so dass drei Wasser-Moleküle je Formeleinheit nicht an Natrium koordinieren. Die verzerrt oktaedrischen Koordinationssphären der Hydroxid-Anionen sind über gemeinsame Kanten zu Paaren verknüpft.

Aus obiger Zusammenstellung geht hervor, dass allein das Monohydrat als Reaktionspartner in der von uns beobachteten Umsetzung des {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**I**) mit überschüssigem festem Natriumhydroxid in Betracht kommt. Dabei kann die Koordination des Hydrat-Wassers an das Natrium-Kation als Erklärung für seine schonende Hydrolyse-Aktivität herangezogen werden.

## 2.7 Kristalldaten, Messtechnik und Strukturbestimmung

Eine Lösung von {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**I**) in Diethylether wurde bei Zimmertemperatur mit einem etwa 20fachen Überschuss an festen, nicht vorbehandelten Natriumhydroxid-Plätzchen (p. a., MERCK, Darmstadt) umgesetzt und der nach Filtration des Ansatzes und Entfernen sämtlicher flüchtiger Anteile im Vakuum verbleibende ölige Rückstand mit Diethylether aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich im Kühlschrank bei −31 °C ein zunächst feinkristalliner Niederschlag ab; er wurde abgetrennt und erneut in wenig Diethylether gelöst. Die sich beim Abkühlen dieser Lösung auf −31 °C abscheidenden Kristalle hatten die für eine Röntgenstrukturanalyse erforderliche Größe und Qualität.

Mehrere Exemplare wurden mit Hilfe eines Spatels aus dem Kolben in ein mit hochviskosem Öl (Paratone N, Exxon) gefülltes Uhrglas überführt. Ein unter dem Mikroskop ausgewählter Kristall wurde dann im Öltröpfchen an der Spitze eines Glasfadens befestigt und sofort in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht [58]. Dem Datensatz entnommene systematische Auslöschungen und statistische Tests zur Verteilung der E-Werte in Verbindung mit der Metrik der Elementarzelle wiesen eindeutig auf die tetragonale Raumgruppe  $P4_2/n$  (Nr. 86 [59]) hin; die korrekte Wahl ließ sich im Verlauf der Verfeinerung bestätigen. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tabelle 8 entnommen werden.

Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL plus [60] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst. Die einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese entnommenen Positionen der Wasserstoffatome konnten zusammen mit deren isotropen Auslenkungsparametern sinnvoll verfeinert werden. In Tabelle A5 sind die Orts- und Auslenkungsparameter der Atome, in Tabelle 8 die Bindungslängen und -winkel sowie charakteristische Torsionswinkel zusammengestellt.

**Tabelle 8** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung des tetrameren Komplexes **IV**  
Diffraktometer P2<sub>1</sub>; Wellenlänge 71,073 pm; farbloses Stäbchen

|   |   |
|---|---|
| Empirische Formel des Tetramers   | $C_{52}H_{84}N_4Na_4O_8P_4$                                       |
| Formelmasse   | 1109,11   |
| Zers.temp. (°C); Messtemp. (K)  | 130; 293 ± 2  |
| Kristallabmessungen (mm)  | 0,55 x 0,15 x 0,12  |
| Kristallsystem  | tetragonal  |
| Raumgruppe [59]; system. Auslöschungen  | $P4_2/n$ (Nr. 86); $hk0:h+k = 2n+1$ ; $00\ell:\ell = 2n+1$        |
| Best. der Zellparameter :<br>ausgewählte Reflexe; 2 $\theta$ -Bereich (°)           | 45; 12 → 25   |
| Zellabmessungen a (pm); c (pm)  | 1567,0(2); 1269,1(3)  |
| Volumen ( $10^{-30} m^3$ ); Z   | 3116; 2 Tetramere   |
| Ber. Dichte ( $10^3 kg m^{-3}$ )  | 1,114   |
| Berechneter Absorp. Koeffizient<br>$\mu$ ( $10^3 m^{-1}$ ); keine Absorp. Korrektur | 0,190   |
| F(000)  | 1120  |
| Reflexbereich h k $\ell$  | $0 \leq h \leq 18$ ; $-1 \leq k \leq 18$ ; $-1 \leq \ell \leq 15$ |
| Gem. Bereich $\Theta$ (°) des reziproken Raumes                                     | 1,62 → 28,00  |
| Abtastmodus u. -breite (°)  | $\omega$ -scan; 0,8   |
| Abtastgeschwindigkeit (deg min <sup>-1</sup> )                                      | 4 → 29  |
| Gemessene u. unabhängige Reflexe (m)  | 3639; 3477  |
| Beobachtete Reflexe [ $I > 2 \sigma(I)$ ]   | 2746  |

|  |                          |
|--|--------------------------|
| Verfeinerte Parameter (n); Restraints  | 247; 0                   |
| Raumerfüllung <sup>a)</sup>  | 76 %                     |
| Gütefaktor GOF   | 1,057                    |
| Endgültige R-Werte:<br>R1/wR2 (alle Daten)   | 0,1441 / 0,1245          |
| R1/wR2 [ I > 2 σ(I) ]  | 0,0622 / 0,0985          |
| Faktoren f und g des<br>Wichtungsschemas w <sup>-1</sup> <sup>b)</sup>                 | f = 0,0220<br>g = 0,2540 |
| Max. Restelektronendichte;<br>kleinstes Minimum (10 <sup>-30</sup> e m <sup>-3</sup> ) | 0,20; -0,235             |

<sup>a)</sup> Kitaigorodskii-Koeffizient [61]; <sup>b)</sup> Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (fP)^2 + gP$  mit  $P = \frac{1}{3} (F_o^2 + 2F_c^2)$ .

**Tabelle 9** Bindungslängen (pm) und –winkel (°), Torsionswinkel (°), Abweichung (pm) der Atome von den beiden charakteristischen Ausgleichsebenen des Anions sowie relevante Kontaktabstände (pm) im tetrameren (Diethylether)[N-(2,6-dimethylphenyl)phosphanyl-carboximidato]natrium (**IV**)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. A5) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab. 8). Das Vorzeichen des Torsionswinkels A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird [77]. Die Lagen der mit # gekennzeichneten Atome berechnen sich über folgende Symmetrieoperationen aus den Koordinaten von Tabelle **A5**:

#1:  $(-y + 1/2, x, -z + 1/2)$ ,  $\bar{4}^3(+)$   $\equiv$   $\bar{4}^1(-)$ ; #2:  $(-x + 1/2, -y + 1/2, z)$ ,  $\bar{4}^2$ ; #3:  $(y, -x + 1/2, -z + 1/2)$ ,  $\bar{4}^1(+)$   $\equiv$   $\bar{4}^3(-)$  < Ursprung der Elementarzelle in  $\bar{1}$  auf  $n$ , in der Position  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  von  $\bar{4}$ , Ursprungswahl 2 >

a) Bindungslängen

|        |          |                       |          |                      |          |
|--------|----------|-----------------------|----------|----------------------|----------|
| P–C    | 187,7(4) | O–Na <sup>a)</sup>    | 232,2(3) | C1–C2 <sup>d)</sup>  | 139,8(5) |
| C–O    | 129,8(4) | O–Na#3 <sup>a)</sup>  | 234,5(3) | C1–C6 <sup>d)</sup>  | 140,1(5) |
| C–N    | 128,9(5) | O–Na#2                | 255,7(3) | C2–C3 <sup>d)</sup>  | 139,8(6) |
| N–C1   | 142,5(5) | Na–O13                | 232,8(3) | C3–C4 <sup>d)</sup>  | 138,2(6) |
| P–H1   | 127(6)   | O13–C12 <sup>b)</sup> | 143,1(5) | C4–C5 <sup>d)</sup>  | 137,3(6) |
| P–H2   | 129(7)   | O13–C14 <sup>b)</sup> | 144,8(5) | C5–C6 <sup>d)</sup>  | 139,4(6) |
| N–Na#2 | 244,7(3) | C11–C12 <sup>c)</sup> | 148,3(8) | C2–C21 <sup>e)</sup> | 151,3(6) |
|        |          | C14–C15 <sup>c)</sup> | 148,9(7) | C6–C61 <sup>e)</sup> | 150,9(7) |

Mittelwerte: <sup>a)</sup>(O–Na)<sub>unverbr.</sub> 233,4; <sup>b)</sup>(O–C)<sub>Ether</sub> 144,0; <sup>c)</sup>(C–C)<sub>Ether</sub> 148,6; <sup>d)</sup>(C–C)<sub>Phenyl</sub> 139,1; <sup>e)</sup>(C<sub>Phenyl</sub>–CH<sub>3</sub>) 151,1

## b) Bindungswinkel

|  |          |                            |          |                         |          |
|--|----------|----------------------------|----------|-------------------------|----------|
| P–C–O <sup>a)</sup>  | 114,5(3) | Na–O–Na#2                  | 95,6(1)  | C–O–Na                  | 138,7(2) |
| P–C–N <sup>a)</sup>  | 123,0(3) | Na–O–Na#3                  | 89,8(1)  | C–O–Na#2                | 88,2(2)  |
| O–C–N <sup>a)</sup>  | 122,4(4) | Na#2–O–Na#3                | 84,3(1)  | C–O–Na#3                | 131,4(2) |
| C–P–H1   | 98(3)    | Na–O13–C12 <sup>c)d)</sup> | 122,8(3) | O–Na–O13                | 108,7(1) |
| C–P–H2   | 106(3)   | Na–O13–C14 <sup>c)d)</sup> | 123,4(3) | O–Na–O#1                | 95,6(1)  |
| H1–P–H2  | 103(4)   | C12–O13–C14 <sup>c)</sup>  | 113,8(4) | O–Na–O#2                | 83,2(1)  |
| C–N–C1 <sup>b)</sup>   | 119,0(3) | O13–C12–C11 <sup>e)</sup>  | 109,2(4) | O–Na–N#2                | 119,4(1) |
| C–N–Na#2 <sup>b)</sup>   | 93,3(2)  | O13–C14–C15 <sup>e)</sup>  | 112,3(4) | O13–Na–O#1              | 102,8(2) |
| C1–N–Na#2 <sup>b)</sup>  | 144,4(3) |                            |          | O13–Na–O#2              | 161,7(1) |
|  |          |                            |          | O13–Na–N#2              | 107,9(1) |
|  |          |                            |          | O#1–Na–O#2              | 89,6(1)  |
|  |          |                            |          | O#1–Na–N#2              | 120,9(1) |
|  |          |                            |          | O#2–Na–N#2              | 53,8(1)  |
| N–C1–C2 <sup>f)</sup>  | 119,9(3) | C2–C3–C4 <sup>g)</sup>     | 121,2(4) | C1–C2–C21 <sup>h)</sup> | 120,9(4) |
| N–C1–C6 <sup>f)</sup>  | 120,2(4) | C3–C4–C5 <sup>g)</sup>     | 119,5(4) | C3–C2–C21 <sup>h)</sup> | 120,2(4) |
| C2–C1–C6 <sup>g)</sup>   | 119,8(4) | C4–C5–C6 <sup>g)</sup>     | 120,9(4) | C5–C6–C61 <sup>h)</sup> | 121,0(4) |
| C1–C2–C3 <sup>g)</sup>   | 118,9(4) | C5–C6–C1 <sup>g)</sup>     | 119,5(4) | C1–C6–C61 <sup>h)</sup> | 119,5(4) |
| Winkelsumme <sup>a)</sup> am Atom C 359,9°; <sup>b)</sup> am Atom N 356,7°; <sup>c)</sup> am Atom O13 360,0;   |          |                            |          |                         |          |
| Mittelwerte: <sup>d)</sup> (Na–O–C) <sub>Ether</sub> 123,1; <sup>e)</sup> (O–C–C) <sub>Ether</sub> 110,8; <sup>f)</sup> (N–C–C) <sub>Phenyl</sub> 120,1; |          |                            |          |                         |          |
| <sup>g)</sup> (C–C–C) <sub>Phenyl</sub> 120,0; <sup>h)</sup> (C–C–CH <sub>3</sub> ) <sub>Phenyl</sub> 120,4  |          |                            |          |                         |          |

## c) Charakteristische Torsionswinkel

|            |        |              |       |                |        |
|------------|--------|--------------|-------|----------------|--------|
| P–C–O–Na   | –65,2  | C–N–C1–C2    | 92,5  | O–Na–O13–C12   | 171,7  |
| P–C–O–Na#2 | –161,6 | Na#2–N–C1–C2 | –60,1 | O–Na–O13–C14   | –6,2   |
| P–C–O–Na#3 | 117,6  | P–C–N–Na#2   | 160,6 | Na–O13–C12–C11 | –5,4   |
| N–C–O–Na   | 111,5  | O–C–N–Na#2   | –15,8 | Na–O13–C14–C15 | –105,0 |
| N–C–O–Na#3 | –65,8  | C–O–Na–O13   | 83,4  |                |        |

d) Abweichung verschiedener Atome von den beiden charakteristischen Ausgleichsebenen im *N*-(2,6-Dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato-Anion

Die jeweilige Ausgleichsebene wird durch die Positionen der mit einem Stern (\*) gekennzeichneten Atome festgelegt.

A : O–C(–P)=N–C1-Gerüst

|      |      |      |      |      |      |       |       |       |      |       |
|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| O*   | C*   | P*   | N*   | C1*  | C4   | H1    | H2    | Na    | Na#2 | O13#2 |
| ±0,0 | -1,6 | +0,7 | +1,8 | -0,8 | -6,7 | -70,8 | -78,3 | 142,4 | 75,9 | 133,4 |

B : Phenyl-Substituent

|      |     |     |      |     |     |     |     |      |        |        |        |
|------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|--------|--------|--------|
| C1*  | C2* | C3* | C4*  | C5* | C6* | C21 | C61 | N    | C      | O      | P      |
| -2,3 | 1,6 | 0,0 | -1,0 | 0,3 | 1,3 | 6,3 | 1,1 | -3,9 | -117,4 | -126,7 | -282,1 |

C : Winkel A/B 88,7°

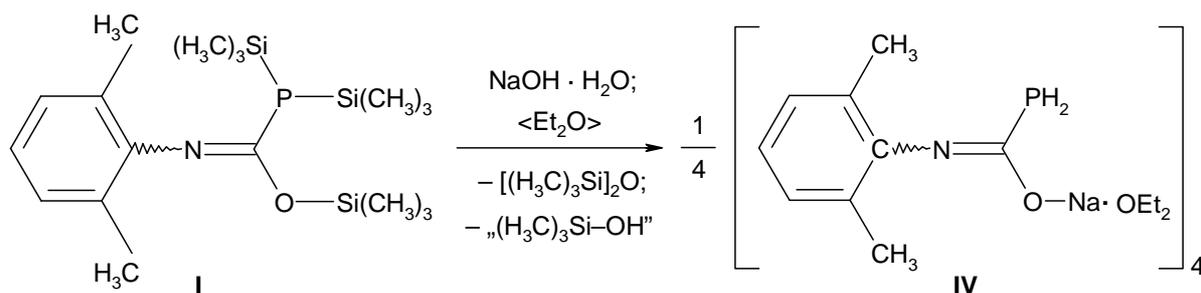
e) Charakteristische Kontaktabstände <sup>a)</sup>

|        |       |        |     |          |     |          |     |
|--------|-------|--------|-----|----------|-----|----------|-----|
| N··O   | 226,7 | O··O#1 | 346 | Na··Na#1 | 329 | O13··O#1 | 365 |
| O··O13 | 377   | O··O#2 | 324 | Na··Na#2 | 362 | O13··N#2 | 386 |

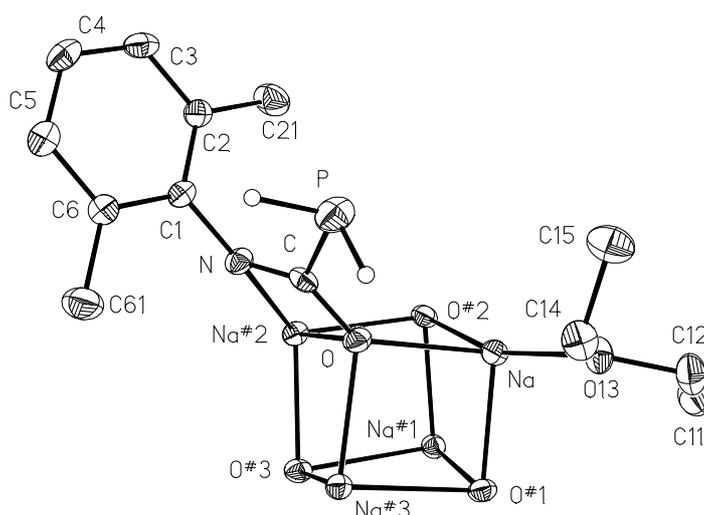
<sup>a)</sup> vdW-Radien : N 155, O 150, Na<sup>+</sup> 230 [78]

## 2.7.1 Molekülstruktur

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen die bereits aus dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum abgeleitete Schlussfolgerung, dass {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**I**) in der Umsetzung mit überschüssigem festem Natriumhydroxid der Hydrolyse unterworfen und metalliert worden ist. Statt der beiden Trimethylsilyl-Gruppen sind nun zwei Wasserstoffatome an den Phosphor gebunden, ein sowohl an das Sauerstoff- als auch Stickstoffatom des O–C(–P)=N-Gerüsts koordiniertes Natrium-Kation ersetzt den dritten Trimethylsilyl-Substituenten aus der Siloxy-Einheit.



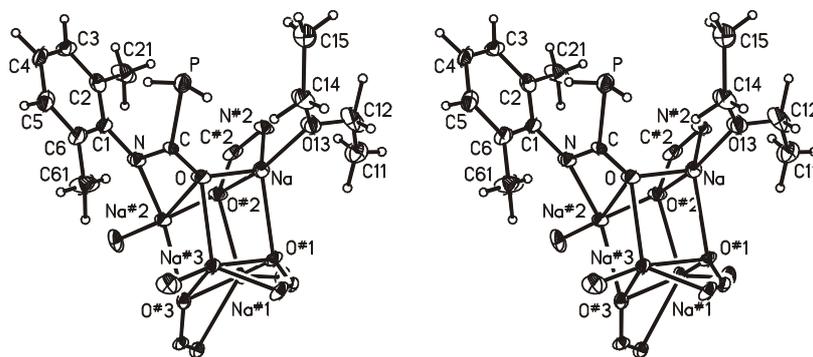
Das resultierende (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natrium (**IV**) liegt im Kristall als Tetrameres mit einer verzerrt würfelförmigen, cuban- oder steinsalzartigen  $\text{Na}_4\text{O}_4$ -Anordnung vor. Zusätzlich wird jedes Alkalimetall-Kation vom Sauerstoffatom eines Diethylether-Moleküls koordiniert. Das tetramere Molekül (Ionenpaar) besetzt eine zweizählige Punktlage mit der Eigensymmetrie  $\bar{4}$  und der Wyckoff-Bezeichnung *a*; deshalb enthält die asymmetrische Einheit der Elementarzelle lediglich eine monomere Einheit. Diese wurde so gewählt, dass Anion und Kation über den kürzesten Abstand O–Na von 232,2 pm (Tab. 9) verbunden sind (Abb. 12). Allerdings geht mit dieser Wahl das unmittelbare Bild der Koordination des substituierten Carboximidato-Anions als ein über Sauerstoff- und Stickstoffatom zweizähliger Chelatligand an nur ein Natrium-Kation (Na#2) verloren.



**Abbildung 12** Molekülstruktur des tetrameren (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natriums (**IV**)

In der mit dem Modul XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Zeichnung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30% skaliert. Der besseren Übersicht wegen beschränkt sich die Darstellung im Wesentlichen auf die in Tab. A5 aufgeführten Atome einer monomeren Einheit; dabei sind die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome nicht abgebildet und die Erweiterung zum Tetrameren wird durch Wiedergabe des verzerrten  $\text{Na}_4\text{O}_4$ -Kubus lediglich angedeutet. Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome findet sich in den Erläuterungen zu Tab. 9.

Weitere Sauerstoff-Natrium-Abstände im verzerrten Würfel sind O–Na#3 ( $\cong$ Na–O#1) mit 234,5 und O–Na#2 ( $\cong$ Na–O#2) mit 255,7 pm. Durch die Bindung Na–O13 zum Sauerstoffatom eines Diethylether-Moleküls (232,8 pm) sowie der Koordination eines im Tetramer benachbarten Anions über einen Na–N#2- ( $\cong$ N–Na#2) Abstand von 244,7 pm erreicht das Natrium-Kation insgesamt die Koordinationszahl fünf. Die hierbei geschlossenen viergliedrigen Chelatringe sind der 4-Symmetrie entsprechend versetzt an vier Würfelkanten ankondensiert (Abb. 13; Schema C).



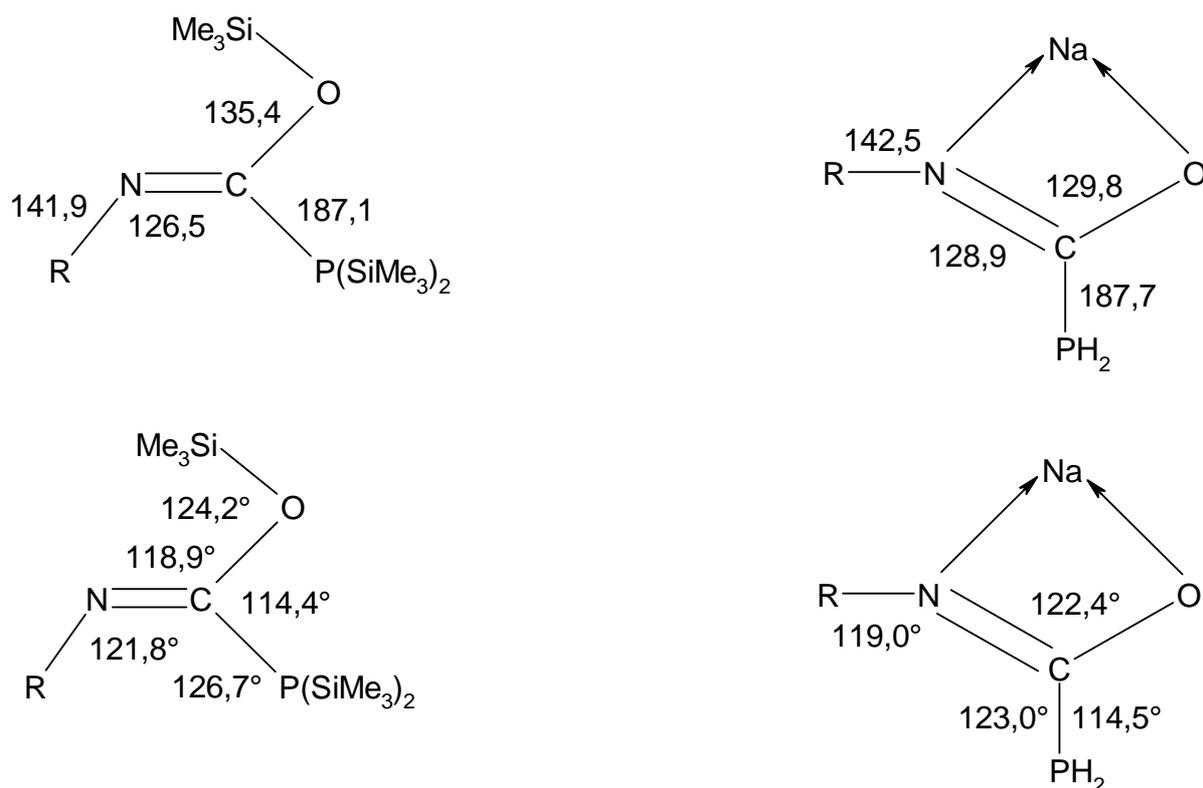
**Abbildung 13** Molekülstruktur des tetrameren (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natriums (**IV**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Modul XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten stereoskopischen Zeichnung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30% skaliert. Zur Wahrung der Übersicht ist in Anlehnung an Abb. 12 lediglich eine monomere Einheit des Vierkernkomplexes vollständig wiedergegeben; ansonsten bleibt die Darstellung auf die Atome des zentralen, verzerrt würfelförmigen Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Gerüsts und seiner unmittelbaren Nachbarn beschränkt. Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome findet sich in den Erläuterungen zu Tab. 9.

### 2.7.2 Struktur des Anions

Da sowohl von der Ausgangsverbindung *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsilyloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**I**) als auch dem über hydrolytische Spaltung aller Si–E-Bindungen (E = P und O bzw. N) und nachfolgende Metallierung gebildeten Natrium-Komplex **IV** genaue Strukturdaten vorliegen, bietet sich nun die günstige Gelegenheit, den Einfluss von Trimethylsilyl-Gruppe und fünffach koordiniertem Natrium-Kation (s. u.) auf

das O–C(–P)=N-Grundgerüst von Molekül und Ionenpaar herauszuarbeiten. Wie den in Schema A gegenübergestellten Bindungslängen und –winkeln zu entnehmen ist, erfährt der C–O-Abstand die stärkste Änderung. Er verringert sich bei Werten von 135,4 pm im Trimethylsiloxy-Derivat **I** und 129,8 pm im tetrameren Natrium-Komplex **IV** um 5,6 pm, während im Gegenzug hierzu die Länge der C–N-Bindung deutlich geringer um nur 2,4 pm von 126,5 auf 128,9 pm zunimmt. Vom Austausch fast unbeeinflusst bleiben die zu 187,1 und 187,7 sowie 141,9 und 142,5 pm bestimmten P–C- bzw. N–C<sub>Phenyl</sub>-Abstände.



**Schema A** Vergleich von Bindungslängen (pm) und –winkeln im O–C(–P)=N-Grundgerüst des *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**I**) und des Chelatkomplexes Tetrakis[(diethylether){*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanyl-carboximidato}natrium] (**IV**)

Bei den Bindungswinkeln lässt sich zunächst die Verkleinerung der Winkel C=N–C<sub>Phenyl</sub> und P–C=N von 121,8° auf 119,0° bzw. 126,7° auf 123,0° als Folge des Austausches der voluminösen Trimethylsilyl-Substituenten am Phosphor gegen Wasserstoffatome gut verstehen. Überraschend ist jedoch, dass sich der O–C=N-Wert trotz einer in Lösung um die C–O-Bindung zweifelsohne weitgehend frei beweglichen und damit im Festkörper nahezu beliebig einrastbaren Trimethylsilyl-Gruppe nur unbedeutend von 118,9° im Molekül auf

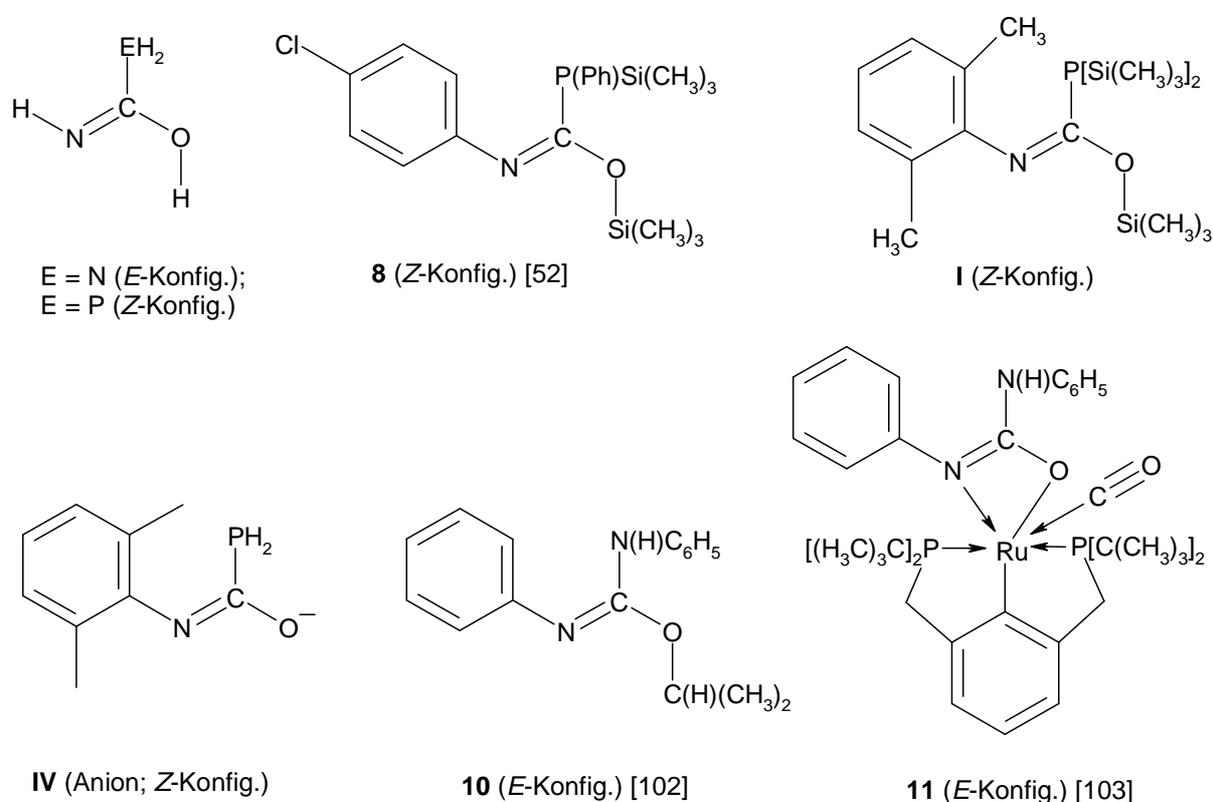
122,4° im Chelat-Komplex, also um nur 3,5° vergrößert hat. Die große Ähnlichkeit in der Anordnung von Trimethylsilyl-Substituent und koordiniertem Natrium-Kation an der O=C=N-Einheit mit einer bei Nichtbeachtung der N→Na-Koordination beide Male Z-konfigurierten N=C-Bindung veranlassten uns, die Verbindungen **I**, **II**, **III** und **1** hinsichtlich eines intramolekularen N··Si-Kontaktes zu überprüfen.

In der Tat werden Abstände in einem Bereich ermittelt, der mit 293, 288, 289 und 299 pm dem nur 0,789- bis 0,819fachen der Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium (210 pm) und Stickstoff (155 pm [78]) entspricht. Ähnliche Werte treten bei gleichartiger Anordnung auch im weiter unten angesprochenen Z-{*N*-(4-Chlorphenyl)imino}(trimethylsiloxy)methyl}phenyl(trimethylsilyl)phosphan **8** (292 pm [52]) und in dem von THEWALT und RINNE [63] veröffentlichten *N, N'*-Bis(trimethylsilyl)oximidsäure-bis(trimethylsilyl)ester **6** (295 pm) auf. Der für eine koordinative N→Si-Bindung typische Abstand, wie er beispielsweise mit 197,4 und 198,0 pm für pentameres *N,N*-Dimethylsilylamin [(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N–SiH<sub>3</sub>]<sub>5</sub> publiziert worden ist [99], wird jedoch bei weitem nicht erreicht. Nach Tab. 3 kommt es aber zumindest bei den in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Verbindungen zu einer geringfügigen, aber dennoch deutlichen und als Zeichen für eine beginnende Koordination zu wertenden Aufweitung eines der drei O–Si–CH<sub>3</sub>-Winkel (O–Si1–C12 : 110,4→112,0°; Tab. 3).

Mit 128,9 pm übertrifft der am Chelatkomplex **IV** bestimmte C–N-Abstand nur geringfügig den für eine isolierte Doppelbindung des Typs C<sub>Aryl</sub>–C=N–C<sub>sp3</sub> angegebenen Standard von 127,9 pm [100]. Insofern dürfte sich in diesem Heteroallyl-Anion die negative Ladung im Wesentlichen am Sauerstoff- und nicht am Stickstoffatom konzentrieren. Dadurch fällt die zugehörige C–O-Einfachbindungslänge mit 129,8 pm in den für Carbonsäuren des Typs C<sub>sp3</sub>–C(=O)–OH charakteristischen C–O(H)-Bereich (Standard 130,8 pm [100, 100a]); die Verkürzung geht jedoch wegen der zusätzlichen elektrostatischen Anziehung in der bereits à priori polaren C–O-Einheit noch über diesen Wert hinaus. Erwartungsgemäß liegen die Atome des O–C(–P)=N-Grundgerüsts mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom des 2,6-Dimethylphenyl-Substituenten und dem fünffach koordinierten Natrium-Kation in einer Ebene (Tab. 9 d). Aufgrund der zuvor diskutierten Strukturparameter ist die Einordnung des tetrameren Komplexes (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]-natrium (**IV**) als Derivat der Monophosphacarbamimidsäure H<sub>2</sub>P–C(=NH)–OH (Schema B; E=P) eindeutig gerechtfertigt.

Bereits vor fast 30 Jahren wurde mit dem Z-{*N*-(4-Chlorphenyl)imino}(trimethylsiloxy)methyl}phenyl(trimethylsilyl)phosphan **8** ein Derivat der Monophosphacarbamimidsäure erstmals röntgenstrukturanalytisch untersucht [52]. Mit den Arbeiten von HORNER [34] an

der aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und 2,6-Diisopropylphenylisocyanat dargestellten, Z-konfigurierten Verbindung **1** und den im Rahmen der vorliegenden Dissertation beschriebenen, auf analoge Weise zugänglichen Z-[N-(Dimethylphenyl)imino]methylphosphanen **I** bis **III** sind nun die Molekülparameter von vier weiteren Beispielen bekannt. In diesem Zusammenhang ist allerdings darauf hinzuweisen, dass sich das bereits publizierte Z-{N-[4-(Chlorphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}phenyl(trimethylsilyl)phosphan **8** [52] hinsichtlich seines zu 185,0 bzw. 127,5 pm bestimmten P–C<sub>Methyl</sub>- und C=N-Abstandes etwas von den nur unwesentlich variierenden und deshalb lediglich als Mittel zu 186,4 und 126,7 pm (Tab. 3) angegebenen Werten der übrigen vier Verbindungen unterscheidet; die Längen der C–O-Bindung entsprechen demgegenüber mit 135,5 und 135,4 pm einander völlig (s. u.).



### Schema B Konfiguration der Carbamimidsäure **10** und ausgewählter Derivate

Grundkörper der zuvor genannten Verbindungen und des Natrium-Komplexes **IV** ist die Carbamimidsäure  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{=NH})\text{OH}$  (Schema B; E = N); sie stellt das unter 1,3-Verschiebung eines Wasserstoffatoms vom Stickstoff zum Sauerstoff gebildete Tautomer des Harnstoffs dar und wird deshalb auch Pseudo- oder Isoharnstoff genannt. Dementsprechend konnte sie vor kurzem durch Photolyse von Harnstoff in einer Argon-Matrix erstmals dargestellt werden. Nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen [101] ordnen sich die Substituenten an

der C=N-Bindung mit *E*-Konfiguration an, so dass wie in obigen, aufgrund des Phosphoratoms nun *Z*-konfigurierten Trimethylsilyl-Derivaten und im Natrium-Komplex **IV** der Vektor des nicht bindenden Elektronenpaar am Stickstoff und das Sauerstoffatom am Kohlenstoff auf der gleichen Seite liegen. Wie zuvor angedeutet, gilt hinsichtlich der *E/Z*-Nomenklatur zu beachten, dass mit dem formalen Austausch des Amid-Stickstoffatoms gegen Phosphor konventionsgemäß ein Wechsel der Bezugsgruppe am Kohlenstoffatom verbunden ist und sich der Stereo-Deskriptor von *E* nach *Z* ändern muss (Schema B).

Quantenchemischen Rechnungen an der Stammverbindung  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})\text{OH}$  [101] zufolge stellt die *E*-Konfiguration das energetische Minimum dar; beim Monophospha-Derivat  $\text{H}_2\text{P}-\text{C}(=\text{NH})\text{OH}$  stehen vergleichbare Untersuchungen bislang noch aus. Entsprechende Berechnungen unseres Arbeitskreises am {[*N*-Phenylimino](trimethylsiloxy)methyl}phenyl-(trimethylsilyl)phosphan sowie am {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino]- und {[*N*-*tert*-Butylimino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan führen zum analogen Ergebnis einer gegenüber der *E*-Form bevorzugten energetisch bedingten Stabilität des *Z*-Isomers (s.o.)

Von dem an beiden Stickstoffatomen der Carbamimidsäure mit je einer Phenyl-Gruppe substituierten Derivat wurden etwa gleichzeitig mit der Darstellung des Grundkörpers das *O*-Isopropyl-Derivat **10** [102] (Schema B) sowie der Ruthenium-Komplex **11** mit dem Anion als Ligand [103] röntgenstrukturanalytisch charakterisiert; die Längen der C=N-Bindungen betragen 126,6 bzw. 131,7 pm, die C–O-Abstände 134,3 bzw. 127,4 pm. Die Struktur eines Komplexes, in dem ein planares Tetrachloroplatin(IV)-Fragment *trans*-ständig von zwei neutralen, am Amid-Stickstoffatom zweifach methylierten Carbamimidsäure-Liganden einzähnig über das Stickstoffatom der jeweiligen NH-Gruppe koordiniert ist, wurde ebenfalls beschrieben [104]. Eine äußerst lange C–OH-Bindung von 165,1(13) pm und ein sehr kurzer C=NH-Abstand von nur 114,6(9) pm deuten aber zusammen mit fehlordnungsbedingt nicht lokalisierten Kristallwasser-Molekülen auf eine fehlerbehaftete Strukturbestimmung hin, so dass diese Verbindung nicht in die Diskussion einbezogen werden kann.

Mit einem Wert von 187,7(4) pm ist der P–C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Abstand im Anion des Phosphanyl-carboximidats **IV** gegenüber einem Mittel von 183,6 pm, wie er für Bindungen zwischen dreifach koordinierten Phosphoratomen und den *sp*<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen von Aryl-Resten tabelliert ist [100], deutlich verlängert. Zum Teil noch größere Bindungslängen von bis zu 192,2(5) pm wurden an Acylphosphanen beobachtet {[105] u. zit. Lit.}. Für diese Verbindungsklasse ließ sich kürzlich mit quantenchemischen Untersuchungen nachweisen, dass die Verlängerung auf hyperkonjugativen Wechselwirkungen beruht, bei denen es durch

Verlagerung von Elektronendichte aus einem nichtbindenden Elektronenpaar am Sauerstoffatom in unbesetzte, antibindende Orbitale des Typs  $\sigma^*(\text{C-P})$  zu einer Schwächung der Bindung zwischen Carbonyl-Kohlenstoffatom und Phosphor bei gleichzeitiger Verstärkung der C=O-Doppelbindung kommt [88b]. Aus Analogiegründen ist die Annahme gerechtfertigt, dass im Chelatkomplex **IV** vergleichbare Wechselwirkungen zwischen P- $C_{sp^2}$ -Einfach- und C=N-Doppelbindung auftreten; quantenchemische Rechnungen obiger Art stehen aber noch aus.

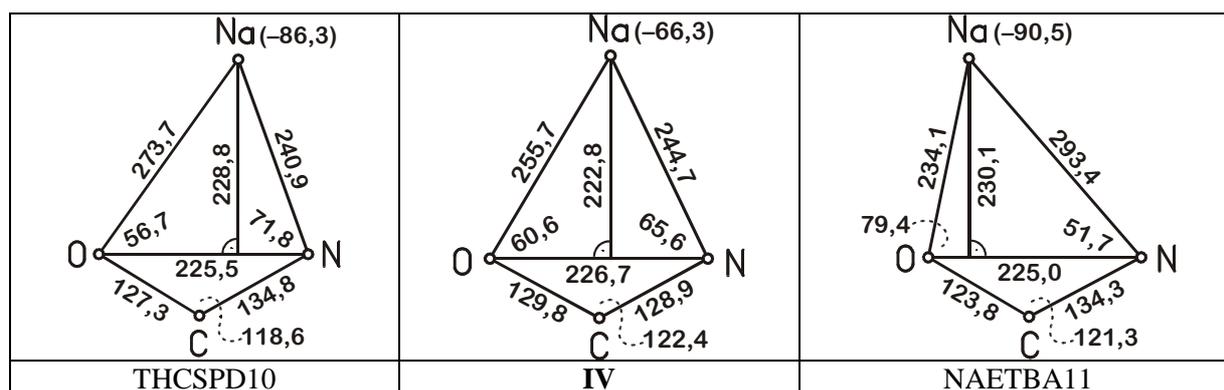
### 2.7.3 Koordinationsverhältnisse im Vierkernkomplex

Im tetrameren (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natrium (**IV**) treten infolge Wechselwirkung zwischen den beiden äußeren Atomen der  $[\text{N}::\text{C}::\text{O}]^-$ -Anionen



und den Natrium-Kationen viergliedrige Chelatringe auf (Abb. 12 und 13). Wenn auch eine Sichtung der in der Datenbank CSD [106] (Stand Nov. 2007) gespeicherten Strukturen eine nur geringe Zahl von Komplexen des Natriums mit diesem anionischen Chelatliganden ergab, so ermöglichen doch die in Tab. 10 zusammengestellten charakteristischen Parameter in Verbindung mit den in Abb. 14 dargestellten Geometrien zweier ausgewählter Chelatringe einen guten Vergleich mit den an Komplex **IV** ermittelten Daten :

Zunächst beobachtet man in allen viergliedrigen Ringen einen nur geringfügig von 222,2 pm im Komplex MEBARB10 (Tab. 10) auf 226,7 pm in Verbindung **IV** ansteigenden, bei einem Chelat „Biss“ genannten intramolekularen O··N-Abstand. Die weitgehende Konstanz dieser Werte ist zum Einen eine Folge der sich von 123,8 pm im Komplex NAETBA11 (Abb. 14) über 127,3 pm in THCSPD10 auf 129,8 pm in Verbindung **IV** vergrößernden  $\text{C}::\text{O}$ -Bindungslänge und einer gleichzeitigen Verkürzung des benachbarten  $\text{C}::\text{N}$ -Abstandes von 134,3 bzw. 134,8 auf 128,9 pm. Zum Anderen geht mit diesen gegenläufigen Änderungen eine Aufweitung des  $\text{N}::\text{C}::\text{O}$ -Winkels von  $118,6^\circ$  in THCSPD10 über  $121,3^\circ$  in NAETBA11 auf  $122,4^\circ$  in Verbindung **IV** einher. Darüber hinaus sollte ein Herausrücken des Natrium-Kations um  $-86,3$  und  $-90,5$  sowie nur  $-66,3$  pm bei Verbindung **IV** aus der von den Atomen der  $[\text{N}::\text{C}::\text{O}]^-$ -Einheit jeweils gebildeten Ebene und somit die Faltung des viergliedrigen Chelatringes um  $22,2^\circ$ ,  $23,2^\circ$  und  $17,3^\circ$  an der O··N-Verbindungsline zur Verkleinerung der Winkel  $\text{C}::\text{O}-\text{Na}$  und  $\text{C}::\text{N}-\text{Na}$  (Tab. 10) beitragen; Details sind aber wegen sich überlagernder, gegenläufiger (s. u.) Effekte kaum auszumachen.



**Abb. 14** Geometrien ausgewählter Chelatringe

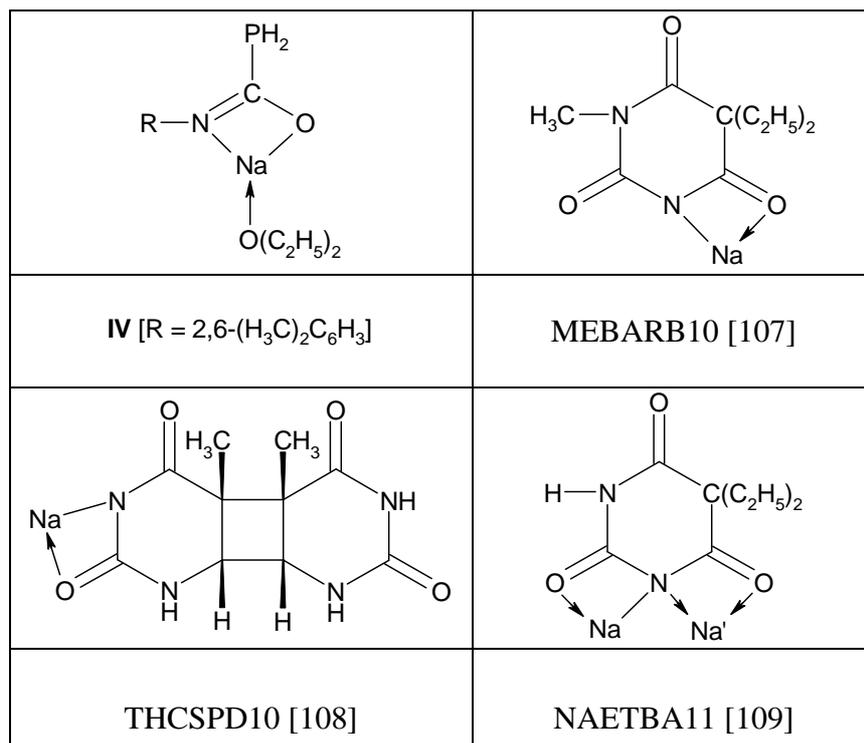
Die viergliedrigen Chelatringe sind maßstabgetreu als Parallelprojektionen auf die von den drei Atomen O, C und N aufgespannten Ebenen dargestellt. Neben charakteristischen Abständen (pm) und Winkeln ( $^{\circ}$ ) sind auch die Abweichungen (pm) der Natrium-Positionen von den erwähnten Ebenen eingetragen; die negativen Vorzeichen deuten an, dass die Kationen jeweils unterhalb der Papierebene liegen.

**Tabelle 10** Charakteristische Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in Komplexen des Natriums mit einer anionischen  $[N=C=O]^{-}$ -Chelatligand-Einheit

Der Datenbank CSD [106] entnommene Verbindungen sind mit dem dort verwendeten Referenz-Code bezeichnet; die jeweilige Konstitution ist Fußnote <sup>a)</sup> zu entnehmen. Die Natrium-Kationen werden durch zusätzliche, in den Valenzstrichformeln nicht gezeigte Koordination an Sauerstoffatome aus benachbarten Einheiten, zum Teil auch aus Hydratwasser, abgesättigt.

| Verb. <sup>a)</sup> | Chelatring |                     |                        |                    |                     |        |        |                       | KN              |
|---------------------|------------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------|--------|-----------------------|-----------------|
|                     | N–Na       | O–Na <sup>b)</sup>  | $\Sigma$ <sup>c)</sup> | O··N <sup>d)</sup> | N=C=O <sup>e)</sup> | C=N–Na | C=O–Na | Na/O··N <sup>f)</sup> |                 |
| <b>IV</b>           | 244,7      | 255,7               | 500,4                  | 226,7              | 122,4               | 93,3   | 88,2   | 222,8                 | 5 <sup>h)</sup> |
| MEBARB10            | 242,1      | 256,8               | 498,9                  | 222,2              | 119,2               | 94,5   | 90,5   | 222,8                 | 5 <sup>h)</sup> |
| THCSPD10            | 240,9      | 273,7               | 514,6                  | 225,5              | 118,6               | 99,5   | 86,5   | 228,8                 | 6 <sup>h)</sup> |
| NAETBA11            | 293,4      | 234,1 <sup>g)</sup> | 527,5                  | 225,0              | 121,3               | 78,0   | 107,6  | 230,1                 | 6 <sup>h)</sup> |
|                     | 280,5      | 235,4 <sup>g)</sup> | 515,9                  | 222,6              | 118,9               | 83,5   | 107,1  | 227,9                 |                 |

<sup>a)</sup>Konstitution der Chelatkomplexe auf nachfolgender Seite; <sup>b)</sup>weitere O–Na-Abstände in **IV** : 232,2 u. 234,5 (Anionen), 232,8 (Diethylether); in MEBARB10 : 230,3 u. 232,9 sowie 234,8 (Anionen) <sup>g)</sup>; in THCSPD10 : 224,2 u. 245,9 sowie 247,1 (Anionen); 244,8 (Wasser); in NAETBA11 : 231,5 u. 232,3 (Anionen) <sup>g)</sup>; <sup>c)</sup>Summe der Abstände N–Na und O–Na; <sup>d)</sup>Biss des Chelatliganden; <sup>e)</sup>Winkel am Kohlenstoffatom des viergliedrigen Chelatringes; <sup>f)</sup>Abstand des Natrium-Kations von der O··N-Diagonale; <sup>g)</sup>Koordination unterschiedlicher Sauerstoffatome aus den Anionen; <sup>h)</sup>Koordinationszahl KN.



Im Gegensatz zu diesen eher als geringfügig zu wertenden Änderungen im Ligandenteil des viergliedrigen Chelatrings variiert die Form des von den Atomen O und N des Anions und dem Natrium-Kation aufgespannten Dreiecks erheblich. Wie den beiden in Abb. 14 als Extrema dargestellten Beispielen THCSPD10 und NAETBA11 zu entnehmen ist, kann das Kation sowohl mit dem Stickstoff- als auch dem Sauerstoffatom verstärkt wechselwirken; in Verbindung **IV** nimmt es demgegenüber eine mittlere Position ein. Hinzuweisen sei aber beim Komplex NAETBA11 auf die Besonderheit, dass ein von zwei Carbonylgruppen flankiertes anionisches Stickstoffatom an zwei sich ganz offensichtlich abstoßende Natrium-Kationen koordiniert (Tab. 10, Fußnote <sup>a</sup>).

Rückt das Natrium-Kation von den beiden an THCSPD10 und NAETBA11 ermittelten Extrempositionen in die für Verbindung **IV** charakteristische mittlere Position, so verringert sich sein Abstand zur O··N-Verbindungsline von 228,8 bzw. 230,1 pm geringfügig auf 222,8 pm. Damit einhergehend gleichen sich die Kontakte O–Na und N–Na in ihrer Länge weitgehend an, so dass an Verbindung **IV** statt stark unterschiedlicher Abstände von 273,7 und 240,9 einerseits sowie 234,1 und 293,4 pm andererseits nur noch ein mittleres Wertepaar von 255,7 und 244,7 pm ermittelt wurde. Trotz dieser mittleren Position des Natrium-Kations, in der darüber hinaus die Summe aus O–Na- und N–Na-Abstand für die drei in Abb. 14 dargestellten Komplexe ein Minimum ergibt (vgl. Tab. 10), bleibt aber der Natrium-Sauerstoff-Kontakt O–Na#2 mit allerdings dreifach metallkoordinierten Sauerstoffatomen die

mit 255,7 pm bei weitem längste Na–O–Bindung im  $\text{Na}_4\text{O}_4$ -Kubus des Vierkernkomplexes (Tab. 9).

Die Verschiebung des Natrium-Kations in die mittlere Position hat im Ligandenteil des viergliedrigen Chelatringes eine Angleichung der beiden Bindungslängen C=O und C=N auf 129,8 und 128,9 pm zur Folge. Geht man aber von hier aus wieder zu den Extrempositionen von THCSPD10 und NAETBA11 zurück, so lässt sich beide Male eine wenn auch unterschiedlich stark Verkürzung des C=O- auf 127,3 und 123,8 pm und eine etwa gleich große Verlängerung des C=N-Abstandes auf 134,8 und 134,3 pm feststellen (Abb. 14). Entgegen der Erwartung spiegelt sich also die durch einen kürzeren N–Na- oder O–Na-Kontakt induzierte Verschiebung negativer Ladung zum jeweiligen Heteroatom des Liganden unter Bevorzugung einer der beiden zuvor gezeigten mesomeren Grenzstrukturen in den Bindungslängen nicht wieder. Allerdings bleibt zu beachten, dass die diskutierten Abstände vom gesamten, aber nicht im Detail analysierbaren elektronischen und strukturellen Umfeld des Chelatliganden erheblich beeinflusst sind. Zum besseren Verständnis wurde deshalb das dem Komplex **IV** zugrunde liegende Anion **IVa** und ein um das Kation  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_3]^+$  erweitertes Ionenpaar **IVb** quantenchemisch untersucht. Die Ergebnisse werden in Anschluss an die Kristallstruktur diskutiert.

Die Bindungswinkel am fünffach koordinierten Natrium-Kation (Tab. 9b) lassen nicht ohne weiteres eine Entscheidung zu, ob das von den Atomen O, O#1, O#2, O13 und N#2 aufgespannte Polyeder eher dem Prototyp einer trigonalen Bipyramide nahe kommt oder besser als quadratische Pyramide anzusprechen ist. Beim Vergleich mit den von ZEMANN auf Grundlage eines elektrostatischen Modells für die quadratische Pyramide berechneten und in Tab. 11 übernommenen Idealwerten [110] müssen deshalb mehrere Möglichkeiten in Betracht gezogen werden. Wie man aufgrund der im Cubagerüst und in den viergliedrigen Chelatringen erzwungenen sterischen Restriktionen erwartet, sind die mittleren relativen Abweichungen  $R$  in allen Fällen verhältnismäßig hoch; mit rund 0,127 setzt sich aber die trigonal-bipyramidale Beschreibung geringfügig von zwei annähernd gleichwertigen quadratisch-pyramidalen Aufstellungen ( $R \approx 0,153$ ) ab.

**Tabelle 11** Koordinationspolyeder des Natrium-Kations

Den im Vierkernkomplex **IV** beobachteten Bindungswinkeln am Natrium-Kation sind die für eine trigonal-bipyramidale (tbp) sowie zwei unterschiedliche quadratisch-pyramidale Beschreibungen (qp1, qp2) charakteristischen Idealwerte [110] zugeordnet. Die für die Identifizierung und Orientierung des jeweiligen Polyeders wichtigen axialen bzw. apikalen Ligand-Atome sind in der Kopfzeile mit aufgeführt. Die mittlere relative Abweichung  $R$  [110] ergibt sich als Quotient der jeweils aufsummierten Differenzbeträge und Idealwerte.

| Winkel     | Wert  | Idealwert tbp<br>O13/O#2 axial | /Δ/ tbp       | Idealwert qp1<br>mit O#1 apikal | /Δ/ qp1       | Idealwert qp2<br>mit O apikal | /Δ/ qp2       |
|------------|-------|--------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|-------------------------------|---------------|
| O–Na–O13   | 108,7 | 90,0                           | 18,7          | 86,6                            | 22,1          | 104,1                         | 4,6           |
| O13–Na–O#1 | 102,8 | 90,0                           | 12,8          | 104,1                           | 1,3           | 86,6                          | 16,2          |
| O13–Na–N#2 | 107,9 | 90,0                           | 17,9          | 86,6                            | 21,3          | 86,6                          | 21,3          |
| O–Na–O#2   | 83,2  | 90,0                           | 6,8           | 86,6                            | 3,4           | 104,1                         | 20,9          |
| O#1–Na–O#2 | 89,6  | 90,0                           | 0,4           | 104,1                           | 14,5          | 86,6                          | 3,0           |
| O#2–Na–N#2 | 53,8  | 90,0                           | 36,2          | 86,6                            | 32,8          | 86,6                          | 32,8          |
| O–Na–O#1   | 95,6  | 120,0                          | 24,4          | 104,1                           | 8,5           | 104,1                         | 8,5           |
| O–Na–N#2   | 119,4 | 120,0                          | 0,6           | 151,9                           | 32,5          | 104,1                         | 15,3          |
| O#1–Na–N#2 | 120,9 | 120,0                          | 0,9           | 104,1                           | 16,8          | 151,9                         | 31,0          |
| O13–Na–O#2 | 161,7 | 180,0                          | 18,3          | 151,9                           | 9,8           | 151,9                         | 9,8           |
| <b>R</b>   |       |                                | <b>0,1269</b> |                                 | <b>0,1528</b> |                               | <b>0,1532</b> |

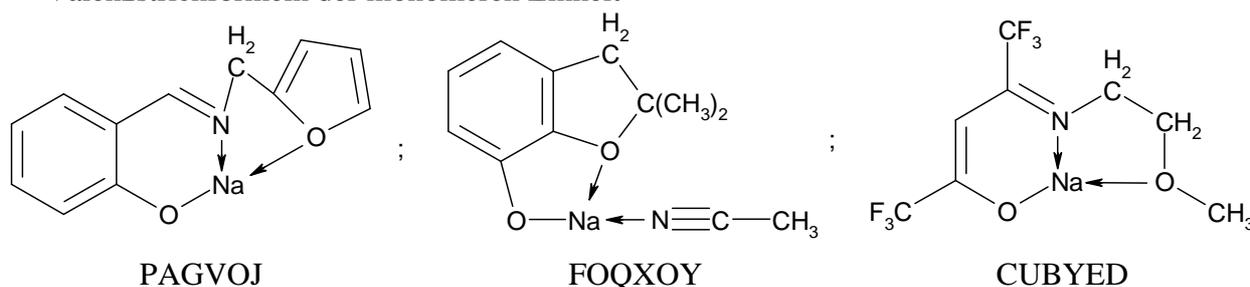
Die Datenbank CSD [106] enthält eine große Zahl von Kristallstrukturen mit verzerrt cubanartigen  $\text{Na}_4\text{O}_4$ -Anordnungen, die verschiedentlich über gemeinsame Flächen und/oder Kanten zu Doppel-, Dreifach- oder Vierfach-Würfeln kondensiert sind. Von den einfacheren Strukturen mit einem isolierten  $\text{Na}_4\text{O}_4$ -Kubus seien hier die Verbindungen  $[\text{Na}_4\{\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4(\text{OH}_2)_3]$  {Na–O-Abstände im Kubus : 225,6 u. 225,7 pm mit dreifach sowie 226,8 bis 230,8 pm mit vierfach koordiniertem  $\text{Na}^+$ -Kation} [111],  $[\text{Na}_4(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_4\{\text{OC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2\}_4]$  {Na–O-Abstände im Kubus 227,7 bis 231,5 pm} [112] und  $[\text{Na}_4\{\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_4\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3\}_4]\cdot\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3]$  [113] genannt. Für einen Vergleich mit dem von uns untersuchten Phosphanylcarboximidat **IV** wählen wir aber lediglich solche Beispiele aus, bei denen das Natrium-Kation wie im Chelatkomplex **IV** fünffach von vier Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom koordiniert wird. In Tab. 12 sind die gemittelten O··Na-Abstände im jeweiligen Cubangerüst sowie die Längen der radial nach außen gerichteten zusätzlichen O··Na- und N··Na-Bindungen aufgeführt.

**Tabelle 12** Gemittelte O·Na- und N·Na-Abstände (pm) in ausgewählten Vierkernkomplexen des Natriums mit einem Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Cubangerüst

Die der Literatur entnommenen Verbindungen werden mit dem Referenz-Code der Datenbank CSD [106] bezeichnet; ihre Konstitution ist Fußnote <sup>a)</sup> zu entnehmen. Bei Mittelung von mehr als zwei Einzelwerten sind jeweils in Klammern die nach [114] berechneten Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle angegeben.

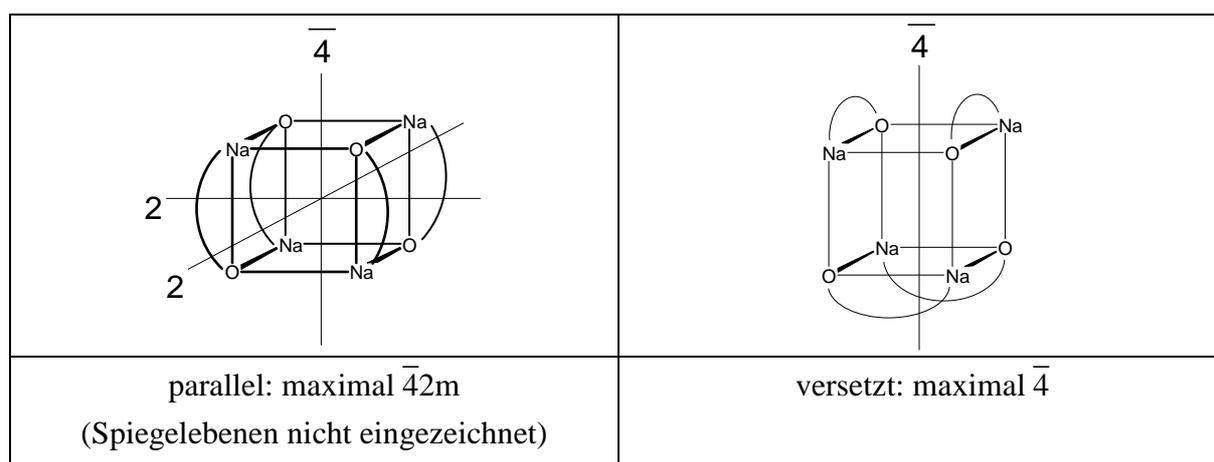
| Verbindung <sup>a)</sup> | O·Na <sub>Cuban</sub> | O·Na <sub>radial</sub> | N·Na <sub>radial</sub> | Lit.         |
|--------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|--------------|
| PAGVOJ                   | 232,0                 | 251,8                  | 239,5                  | [115]        |
| FOQXOY                   | 232,1                 | 238,1                  | 248,6                  | [116]        |
| CUBYED                   | 237,2                 | 237,5                  | 244,0                  | [117]        |
| <b>IV</b>                | 240,8                 | 232,8                  | 244,7                  | diese Arbeit |

<sup>a)</sup> Valenzstrichformeln der monomeren Einheit



Aufgrund der bereits erwähnten sehr langen Würfelkante O–Na#2 von 255,7 pm (Tab. 9) weist das von uns untersuchte Phosphanylcarboximidat **IV** den mit 240,8 pm größten Mittelwert im Cubangerüst auf (Tab. 12). Dem Konzept der Bindungswerten [118] zufolge sollte aber die Summe der Valenzen der von den vier Natrium-Kationen ausgehenden Bindungen in etwa gleichbleibend der Summe der Ladungen (4,0) entsprechen. Insofern überrascht nicht, dass beim Komplex **IV** das im Käfig zu verzeichnende Defizit über die Verstärkung einer radialen Bindung, – und zwar zum Diethylether-Liganden – ausgeglichen wird. In den Vierkernkomplexen PAGVOJ und FOQXOY mit im Mittel deutlich kürzeren Bindungen im Cubangerüst ist demgegenüber der mittlere radiale O·Na-Abstand mit 251,8 pm bzw. der mittlere radiale N·Na-Abstand mit 248,6 pm ausnehmend lang, während das Iminoenolat CUBYED ein im Hinblick auf die drei betrachteten Bindungstypen insgesamt ausgeglichenes Profil aufweist.

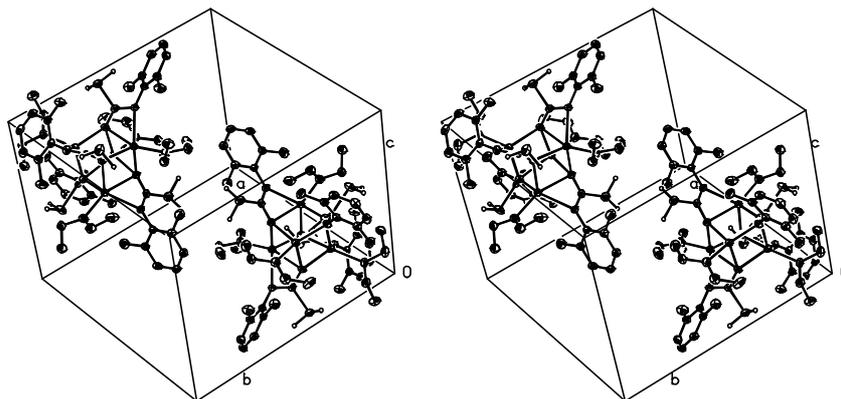
Von den in Tab. 12 aufgeführten Vierkernkomplexen weist lediglich die von uns untersuchte Verbindung **IV** die unerwartet hohe Symmetrie  $\bar{4}$  ( $S_4$ ) auf; bei den übrigen Vertretern besetzt das tetramere Aggregat eine allgemeine Lage der jeweiligen Raumgruppe. FISCHER, GÖHRLS und WALTHER [115] haben darauf hingewiesen, dass für die Anordnung der Chelatringe am würfelförmigen  $\text{Na}_4\text{O}_4$ -Grundgerüst grundsätzlich zwei unterschiedliche Möglichkeiten bestehen (Schema C). In der ersten sind die Ringe an vier parallele Würfelkanten ankondensiert, so dass mit  $\bar{4}2m$  ( $D_{2d}$ ) eine noch höhere Symmetrie ermöglicht wird, während bei der zweiten Variante vier zur tatsächlich oder angenähert vorhandenen vierzähligen Drehinversionsachse senkrecht ausgerichtete Würfelkanten unter Beachtung dieser Symmetrie in alternierenden Paaren überbrückt werden. Beim tetrameren Phosphanylcarboximidat **IV** ist wie bei den übrigen in Tab. 12 aufgeführten Verbindungen die versetzte Anordnung verwirklicht (vgl. Abb. 13).



**Schema C** Möglichkeiten der Anordnung von Chelatringen am  $\text{Na}_4\text{O}_4$ -Gerüst

### 2.7.4 Kristallstruktur

Die Anordnung der beiden zur Elementarzelle gehörenden Einheiten ( $Z = 2$ ) ist in Abb. 15 dargestellt. Dabei besetzen die Schwerpunkte des tetrameren Phosphanylcarboximidats **IV** die Positionen  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  und  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ . Nähert man die Vierkernkomplexe durch Kugeln an, so ergibt sich der für eine innenzentrierte Struktur charakteristische Translationsvektor  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ . Da die tetragonale Elementarzelle mit einem  $c/a$ -Verhältnis von rund 0,81 deutlich von einer kubischen Metrik abweicht, folgt somit die Anordnung der Moleküle einem tetragonal gestauchten Wolfram-Typ.



**Abbildung 15** Anordnung der beiden Tetrameren (**IV**) in der Elementarzelle

Die stereoskopische Abbildung wurde mit dem Modul XP des Programmpaketes SHELXTL [60] erstellt. Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

## 2.8 Quantenchemische Untersuchungen am Anion **IVa** und dem zugehörigen Modellkomplex **IVb**

Die mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] zunächst am isolierten *N*-(2,6-Dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato-Anion **IVa** durchgeführten DFT-Berechnungen liefern einige überraschende Ergebnisse. Wie den in Tab. 13 zusammengestellten charakteristischen Daten zu entnehmen ist, hat sich der P–C-Abstand zwischen der einfach negativ geladenen  $[N=C=O]^-$ -Einheit und der Phosphanyl-Gruppe auf einen unerwartet großen Wert von 196,7 pm verlängert. Da er bei Berücksichtigung des auch in seinem  $[Na(OH_2)_3]^+$ -Komplex **IVb** in etwa *trans*-ständigen Natrium-Kationen (Abb. 16) wieder deutlich auf 189,3 pm zurückgeht und damit der am Festkörper **IV** röntgenstrukturanalytisch zu 187,7 pm (Tab. 9) ermittelten Bindungslänge entspricht, dürfte sich hier die vor einiger Zeit von TSIPIS [88b] publizierte und bereits ausführlich diskutierte hyperkonjugative Wechselwirkung besonders stark auswirken. Dabei kommt es durch eine im gasförmigen Anion **IVa** wohl stärkere Verschiebung von Elektronendichte aus einem nicht bindenden Elektronenpaar am teilweise negativ geladenen Sauerstoffatom in ein unbesetztes antibindendes Orbital vom Typ  $\sigma^*(C-P)$  zu einer Schwächung der C–P- bei gleichzeitiger Verstärkung der C–O-Bindung. Letztere nähert sich mit einem zu 124,0 pm berechneten Wert der für eine isolierte Carbonylgruppe typischen C=O-Bindungslänge von 120 bis 121 pm.

**Tabelle 13** Am Anion **IVa** und am Modellkomplex **IVb** für die Gasphase mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau ermittelte charakteristische Strukturparameter

Zum besseren Vergleich sind die für **IVa** und **IVb** typischen Werte durch Schrägstrich getrennt einander gegenübergestellt.

a) Bindungslängen **IVa** / **IVb**

|     |             |        |             |        |             |      |       |       |       |
|-----|-------------|--------|-------------|--------|-------------|------|-------|-------|-------|
| P–C | 196,7/189,3 | N–C1   | 137,7/140,8 | C1–C6  | 142,3/141,6 | N–Na | 240,2 | Na–O1 | 231,6 |
| C–N | 131,1/130,5 | C1–C2  | 142,3/141,6 | C6–C61 | 150,7/150,9 | O–Na | 295,2 | Na–O2 | 230,2 |
| C–O | 124,0/128,3 | C2–C21 | 150,9/150,9 | O··N   | 229,5/226,7 |      |       | Na–O3 | 230,9 |

b) Bindungswinkel **IVa** / **IVb**

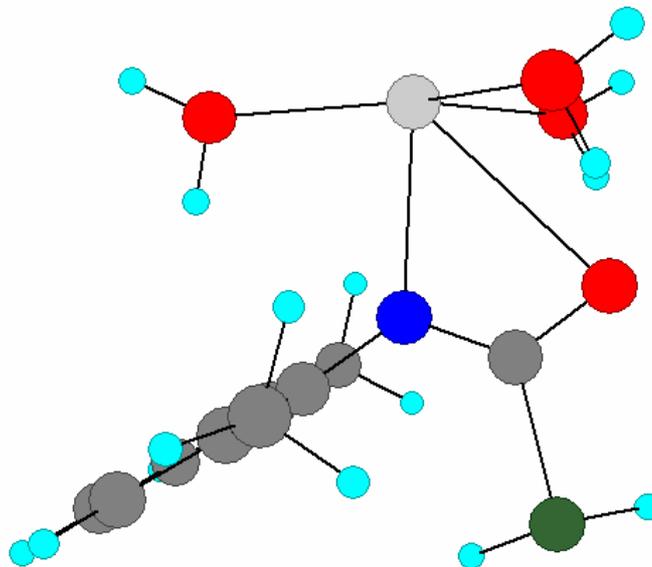
|        |             |          |             |         |      |          |       |
|--------|-------------|----------|-------------|---------|------|----------|-------|
| P–C–O  | 112,0/113,6 | N–C1–C2  | 121,4/120,2 | C–O–Na  | 81,9 | O1–Na–O2 | 131,8 |
| P–C–N  | 119,7/123,8 | N–C1–C6  | 119,8/119,5 | N–Na–O1 | 84,4 | O1–Na–O3 | 133,7 |
| N–C–O  | 128,3/122,4 | C2–C1–C6 | 118,4/120,0 | N–Na–O2 | 91,3 | O2–Na–O3 | 94,3  |
| C–N–C1 | 126,8/124,8 | C–N–Na   | -/106,9     | N–Na–O3 | 91,4 | C–Na–O   | 48,8  |

c) Torsionswinkel **IVa** / **IVb**

|           |             |           |        |           |               |
|-----------|-------------|-----------|--------|-----------|---------------|
| C–N–C1–C2 | 82,4/ 89,1  | C–N–Na–O1 | -178,3 | C–N–C1–C2 | 82,4/ 89,1    |
| N–C–P–H   | 133,2/135,8 | C–N–Na–O2 | -46,8  | C–N–C1–C6 | -104,6/ -97,6 |
|           | -48,5/-48,7 | C–N–Na–O3 | 47,5   |           |               |

Demgegenüber wurde am zugehörigen Modellkomplex **IVb** mit einem über Sauerstoff und Stickstoff an das  $[\text{Na}(\text{OH}_2)_3]^+$ -Kation koordinierten anionischen *N*-(2,6-Dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato-Liganden ein wieder auf 128,3 pm verlängerter C–O-Abstand berechnet. Wie in der Festkörperstruktur der tetrameren Verbindung **IV** selbst (C≡O 129,8; C≡N 128,9 pm; Tab. 9) gleichen sich C≡O und C≡N-Bindungslänge auf 128,3 und 130,5 pm weitgehend an. Der N≡C=O-Winkel und der Biss O··N verringern sich von 128,3° im gasförmigen Anion **IVa** auf 122,4° im Modellkomplex **IVb** bzw. von 229,5 auf 226,7 pm (Tab. 10). Überraschenderweise zeigt aber Modellkomplex **IVb** ein stark zum Stickstoffatom hin verschobenes Natrium-Kation (Abb. 16), so dass ähnlich dem Komplex THCSPD10 (N–Na 240,9; O–Na 273,7; Abb. 14) mit 240,2 und 295,2 pm stark voneinander abweichende Abstände zwischen dem Metallkation und den beiden Heteroatomen N und O des Chelatliganden auftreten. Bislang unverstanden bleibt, warum der N–Na-Vektor mit den drei koordinativen Na–OH<sub>2</sub>-Vektoren Winkel nahe 90° bildet (Tab. 13b) und warum die drei Wasser-Moleküle mit dem zentralen Natrium-Kation annähernd in einer Ebene liegen. Man

hat den Eindruck, dass Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Chelatliganden und je einem Wasserstoffatom der drei Wasser-Moleküle die Koordinationssphäre am Metall-Kation in der beschriebenen Weise verzerren.



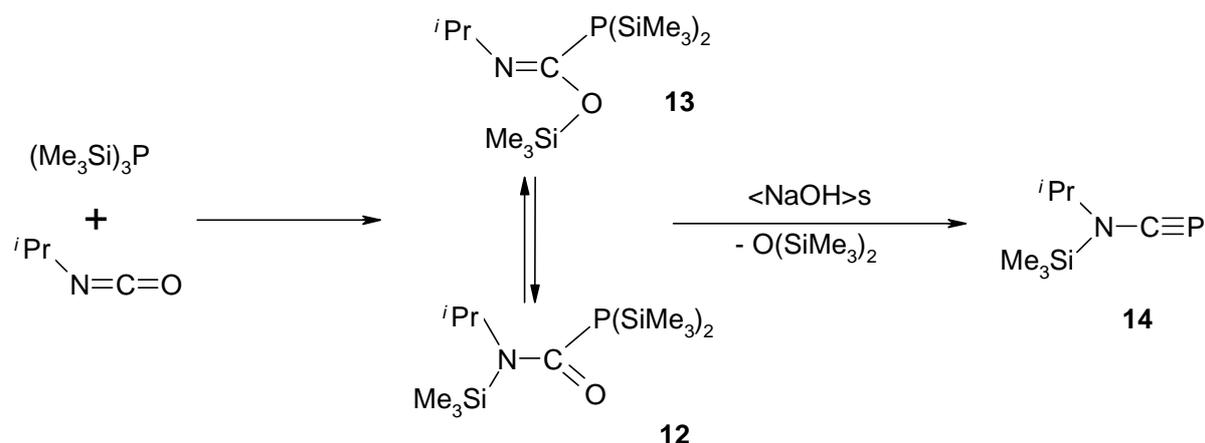
**Abb. 16** Auf B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>-Niveau mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] ermittelte Struktur des Modellkomplexes Triaqua{*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato}natrium **IVb**

Die Zuordnung der Atome ergibt sich durch Vergleich mit Abb. 12 und den Daten von Tab. 13; isofern konnte auf eine detaillierte Kennzeichnung verzichtet werden.

## 2.9 [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidinphosphan (14)

### 2.9.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

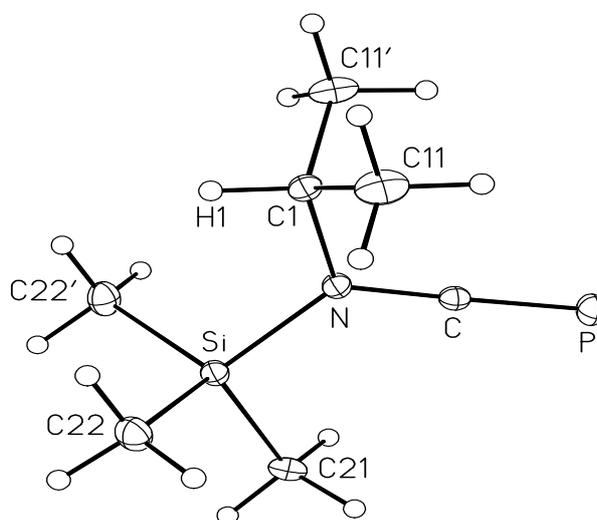
Setzt man nach Untersuchungen von APPEL u. POPPE [16] sowie nachfolgend NIECKE u. a. [17] Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Isopropylisocyanat in 1,2-Dimethoxyethan um, so bildet sich ein im Wesentlichen aus den beiden Isomeren **12** und **13** zusammengesetztes Produkt. Dessen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum [16] zeigt im Verhältnis 1:9 zwei bei Zimmertemperatur bereits verbreiterte Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von  $-123,1$  und  $-151,2$  ppm. Das zentrale  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom lässt sich im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum über ein Dublett bei  $\delta=160,1$  ppm mit einer  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplungskonstanten von  $43,2$  Hz nachweisen; die chem. Verschiebung des Kohlenstoffatoms von Isomer **12** ist noch nicht bekannt.



Durch Zugabe von wenig festem Natriumhydroxid in Tetraethylenglycoldimethylether (Tetraglyme) oder von Zink(II)chlorid in Abwesenheit eines Lösungsmittels [17] entsteht unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan das thermisch stabile aminosubstituierte  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin **14**. Mechanistisch kann die Bildung von **14** aus den Isomeren **12** und **13** unter der Annahme, dass intermediär das nicht fassbare 1-Aza- $1\lambda^3$ -phosphaallen  $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{P}=\text{C}=\text{N}-\text{CHMe}_2]$  auftritt, gedeutet werden. Die Zwischenverbindung lagert sehr schnell in das  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin um; Analogien sind aus der Carbodiimid-Chemie bekannt [119]. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **14** zeigt ein Singulett bei  $\delta= -140$  ppm; das Kohlenstoffatom der  $\text{P}=\text{C}$ -Einheit wird im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Dublett ( $^1J_{\text{CP}} =$

18,3 Hz) bei  $\delta=154$  ppm beobachtet. Im IR-Spektrum tritt eine starke Absorption bei  $1533\text{ cm}^{-1}$  auf; sie wird der  $\text{P}\equiv\text{C}$  Valenzschwingung zugeordnet. Für die Verbindungen  ${}^t\text{Bu}-\text{C}\equiv\text{P}$  und  $\text{F}-\text{C}\equiv\text{P}$  werden entsprechende charakteristische IR-Absorptionen bei  $1533$  bzw.  $1660\text{ cm}^{-1}$  angegeben [8, 9, 2].

Das  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist für den Trimethylsilyl-Substituenten ein Singulett bei  $\delta=0,04$  ppm auf. Das Methin-Wasserstoffatom der Isopropylgruppe ist durch Kopplung mit dem Phosphoratom und den Methylgruppen zu einem Dublett ( ${}^4J_{\text{HP}}=2,8$  Hz) von Septetts ( ${}^3J_{\text{HH}}=6,6$  Hz) bei  $\delta=2,7$  ppm aufgespalten; die Methylreste ergeben ein Dublett ( ${}^3J_{\text{HH}}=6,6$  Hz) bei  $\delta=1,3$  ppm.



**Abbildung 17** Molekülstruktur des [isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidene phosphans (**14**) im Kristall. Die Struktur wurde der Veröffentlichung von HORNER [17] entnommen.

Wie die Röntgenstrukturanalyse an einem bei tiefer Temperatur aus der Schmelze des bei Zimmertemperatur flüssigen  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins **14** gezogenen Einkristall (monoklin,  $P2_1/m$ ,  $a = 728,5(3)$ ,  $b = 1006,7(4)$ ,  $c = 810,3(2)$  pm;  $\beta = 112,21(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 173(2)$  K) zeigt, liegen im Festkörper Neutramoleküle vor (Abb. 17) [17]. Mit einem Winkel von  $178,68(10)^\circ$  am mittleren Kohlenstoffatom C ist das  $\text{P}-\text{C}-\text{N}$  Gerüst erwartungsgemäß nahezu linear und zeigt hinsichtlich charakteristischer Parameter große Ähnlichkeiten mit entsprechenden Werten des 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)- $1\lambda^3$ -phosphaalkins **15**  $\{178,9(1)^\circ\}$  [120] und des 2-Diisopropylamino- $1\lambda^3$ -phosphaalkins **16**  $\{179,2(2)^\circ\}$  [19b]. Der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Abstand von Verbindung

**14** beträgt 155,78(4) pm; identische Werte von 155,9(2) bzw. 155,2(2) pm wurden für die beiden anderen aminosubstituierten  $1\lambda^3$ -Phosphaalkine ermittelt. Diese Abstände sind um etwa 1 pm länger als die für das *tert*-Butyl-Derivat  $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$  mit 153,6(2) und 154,2(2) pm [121] angegebenen Werte. Ein ähnlicher Unterschied ergibt sich auch gegenüber der unsubstituierten Verbindung  $\text{P}\equiv\text{CH}$  {154,21(5) [122]} sowie deren Derivaten  $\text{P}\equiv\text{CMe}$  {154,4(4) [7b]} und  $\text{P}\equiv\text{CF}$  {154,1(5) pm [123]}.

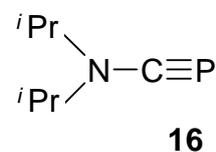
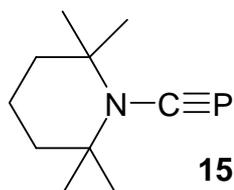
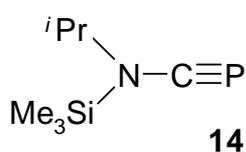
Das Stickstoffatom ist mit einer Winkelsumme von  $360,0^\circ$  [17] trigonal planar koordiniert und an unterschiedlich hybridisierte Kohlenstoffatome aus dem Isopropylrest und der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Gruppe gebunden. Der  $\text{N-C(P)}$ -Abstand ist im Vergleich zum  $\text{N}(sp^2)\text{-C}(sp)$ -Standard von 140 pm [19b, 124] sehr stark auf 131,5(2) pm verkürzt und entspricht den in den beiden anderen  $1\lambda^3$ -Phosphaalkinen **15** und **16** ermittelten Bindungslängen von 131,6(2) und 131,2(3) pm (Tab. 14). Aus der Verkürzung dieser Bindung, der Aufweitung des  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Abstandes und der trigonal planaren Umgebung des Stickstoffatoms lassen sich starke elektronische Wechselwirkungen zwischen dem  $2p$ -Orbital am Stickstoff und dem  $(p-p)\pi$ -System der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Gruppe des  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins **14** ableiten. Offenbar ist diese Wechselwirkung für die thermische Stabilität der Verbindung von erheblicher Bedeutung. Hinzu kommt, dass der Trimethylsilyl-Substituent die Ladungsdichte am Stickstoffatom zu erhöhen und damit die Rückbindung in das  $\text{P}\equiv\text{C}$ - $\pi$ -System zu verstärken vermag.

**Tabelle 14** Vergleich von Bindungslängen (pm) und -winkeln ( $^\circ$ ) in den  $1\lambda^3$ -Phosphaalkinen **14**, **15** und **16**

|           | P-C   | N-C   | N-C(1) | N-C(2) | N-Si  |
|-----------|-------|-------|--------|--------|-------|
| <b>14</b> | 155,8 | 131,5 | 149,9  | -      | 177,4 |
| <b>15</b> | 155,9 | 131,6 | 151,3  | 151,3  | -     |
| <b>16</b> | 155,2 | 131,2 | 148,0  | 148,5  | -     |

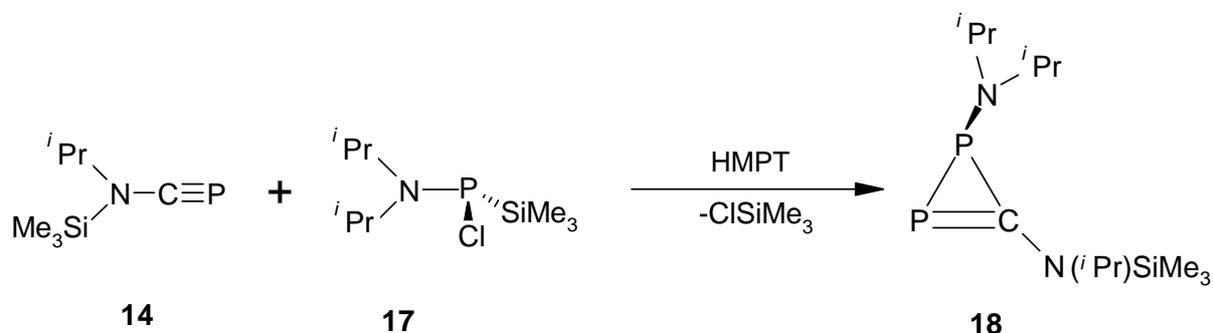
  

|           | P-C-N | C(1) -N-C | C(2) -N-C | C(1)-N-Si | Lit.  |
|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|-------|
| <b>14</b> | 178,6 | 117,0     | -         | 123,4     | [17]  |
| <b>15</b> | 178,9 | 116,4     | 115,0     | -         | [120] |
| <b>16</b> | 179,2 | 120,9     | 120,1     | -         | [19b] |

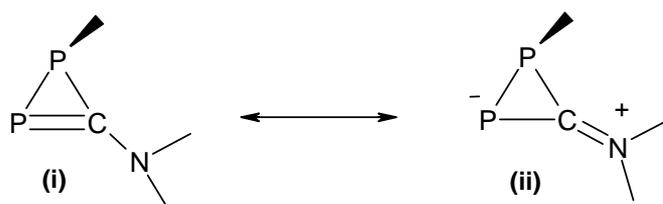


## 2.9.2 Reaktivität des [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methyldinphosphans (14)

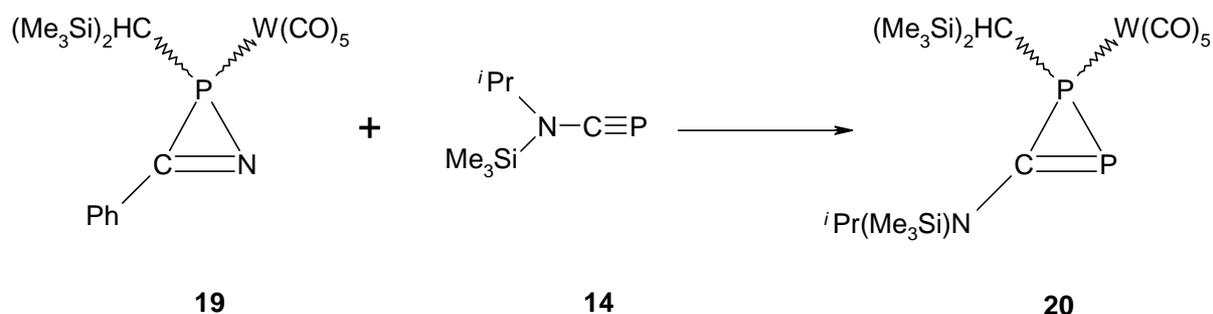
Erstaunlicherweise sind bislang nur einige wenige Umsetzungen mit dem  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin **14** beschrieben worden. Zu erwarten sind aber erhebliche Unterschiede zur gut bekannten Reaktivität des *tert*-Butyl-Derivates  $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$  [125]. So bildet sich nach Untersuchungen von NIECKE u. a. [126] aus dem funktionalisierten Aminophosphan **17** und dem  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin **14** unter schonenden Bedienung das 1*H*-Diphosphiren **18**; es wird als extrem luftempfindliche, tiefrote Flüssigkeit erhalten.



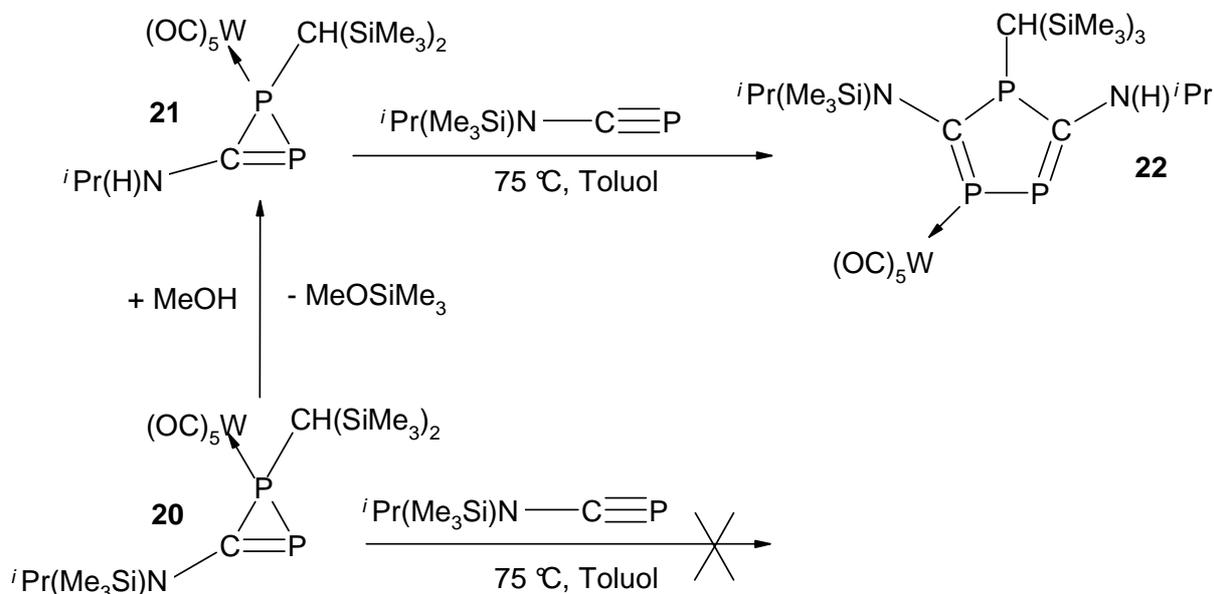
Das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **18** zu beobachtende Auftreten von zwei Signalpaaren mit einem Intensitätsverhältnis von 3:1 im Aminophosphan-Bereich bei  $\delta = -118,7$  und  $-116,3$  ppm sprechen für das Vorliegen von Diastereomeren. Dementsprechend zeigt das  $\sigma^2$ -Phosphoratom zwei Dubletts bei  $\delta = 14,9$  ( $^1J_{\text{PP}}$  104,8; Hauptisomer) und  $\delta = 4,6$  ppm ( $^1J_{\text{PP}}$  108,8; Nebenisomer). In Verbindung **18** muss zur Beschreibung des Grundzustandes neben der Strukturformel (i) auch die Grenzstruktur (ii) herangezogen werden. Eine derartige Beteiligung von (ii) hat eine gehinderte Rotation um die exocyclische C–N-Bindung zur Folge und kann das Auftreten der beiden Diastereomeren erklären.



Weiterhin erhielten STREUBEL und Mitarb. [127] durch thermische Spaltung des 2*H*-Azaphosphiren-Komplexes **19** [128] in Gegenwart des  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins **14** das 1*H*-Diphosphiren **20**.

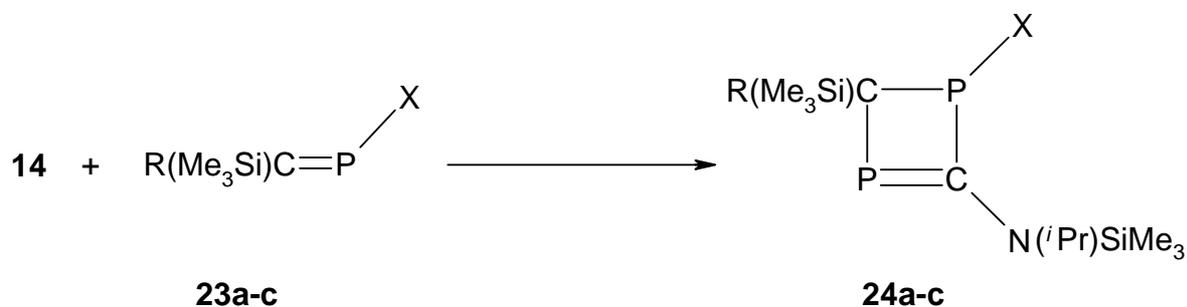


Die thermisch induzierte, regiospezifische Insertion des  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins **14** in die P-P-Bindung des über eine Methanolyse von Produkt **20** gebildeten 1*H*-Diphosphirens **21** [127] führt dann zum ersten 1,3,4-Triphosphol-Komplex **22** [129].

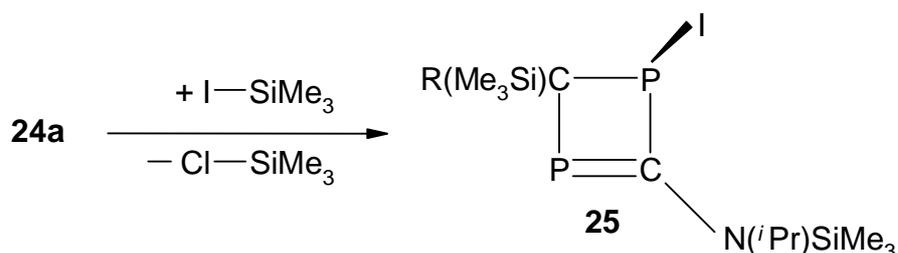


Cyclodimerisation zwischen einem  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin und einem  $1\lambda^3$ -Phosphaalken wird beobachtet, wenn man bei Zimmertemperatur Verbindung **14** mit [Bis(trimethylsilyl)methyliden]chlor- (**23a**) [13], [Bis(trimethylsilyl)methyliden]brom- (**23b**) [130] oder Chlor[phenyl-

(trimethylsilyl)methyliden]phosphan (**23c**) [12b] umgesetzt. Dabei bilden sich die 1,3-Dihydrodiphosphate **24a-c** [131]; die Umwandlung von Verbindung **24a** in das Iod-Derivat **25** wird mit Iodtrimethylsilan erreicht.

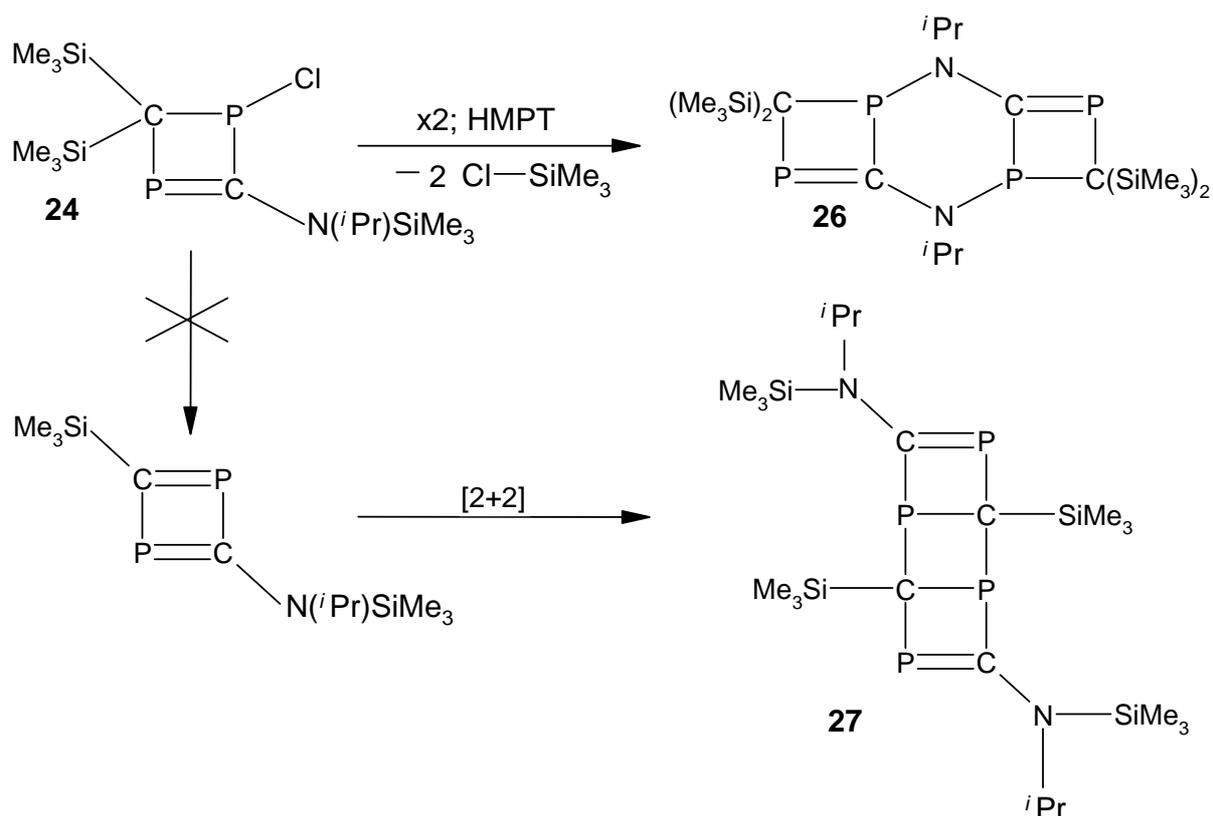


**a** : R = Me<sub>3</sub>Si; X = Cl; **b** : R = Me<sub>3</sub>Si; X = Cl; **c** : R = H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>; X = Cl



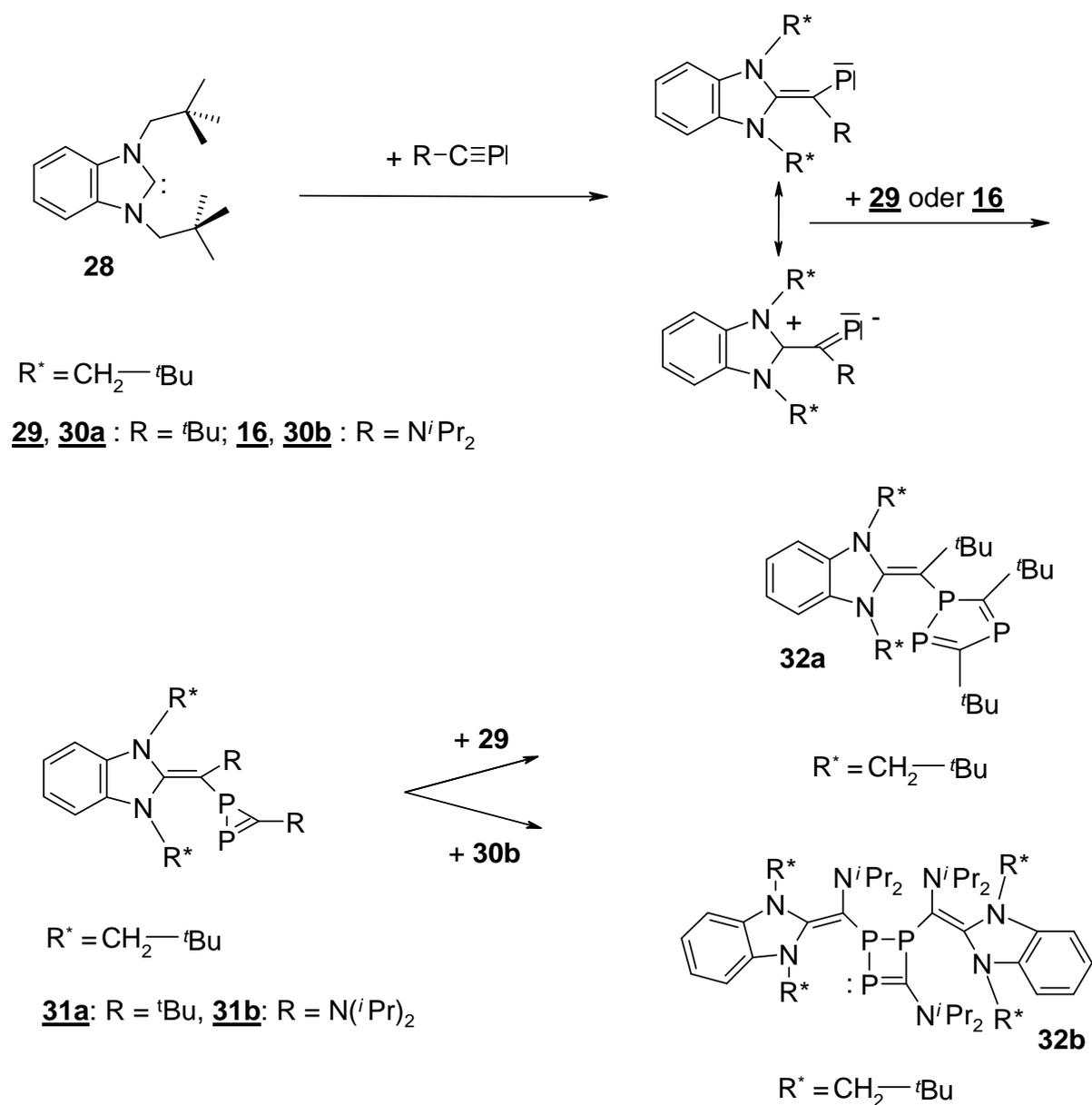
R = Me<sub>3</sub>Si

Erhitzt man eine Pentan-Lösung von Verbindung **24a** in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), so verschwindet unter Eliminierung von Chlortrimethylsilan die rote Farbe der Ausgangsverbindung. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **26** zeigt zwei chemische nicht äquivalente Phosphoratome, von denen nur eines eine zu Verbindung **24a** analoge chemische Verschiebung (δ = 28,4 ppm; J<sub>PP</sub> = 77,4 Hz) besitzt. Aus zwei Molekülen **24a** hat sich also unter Eliminierung von zwei Äquivalenten Chlortrimethylsilan Verbindung **26** gebildet. Das Auftreten des durch eine Leiterstruktur gekennzeichneten Produktes **27** wird nicht beobachtet [131].



### 2.9.3 Unterschiedliche Reaktivität der 2-Organyl- und der 2-Amino- $1\lambda^3$ -phosphaalkine

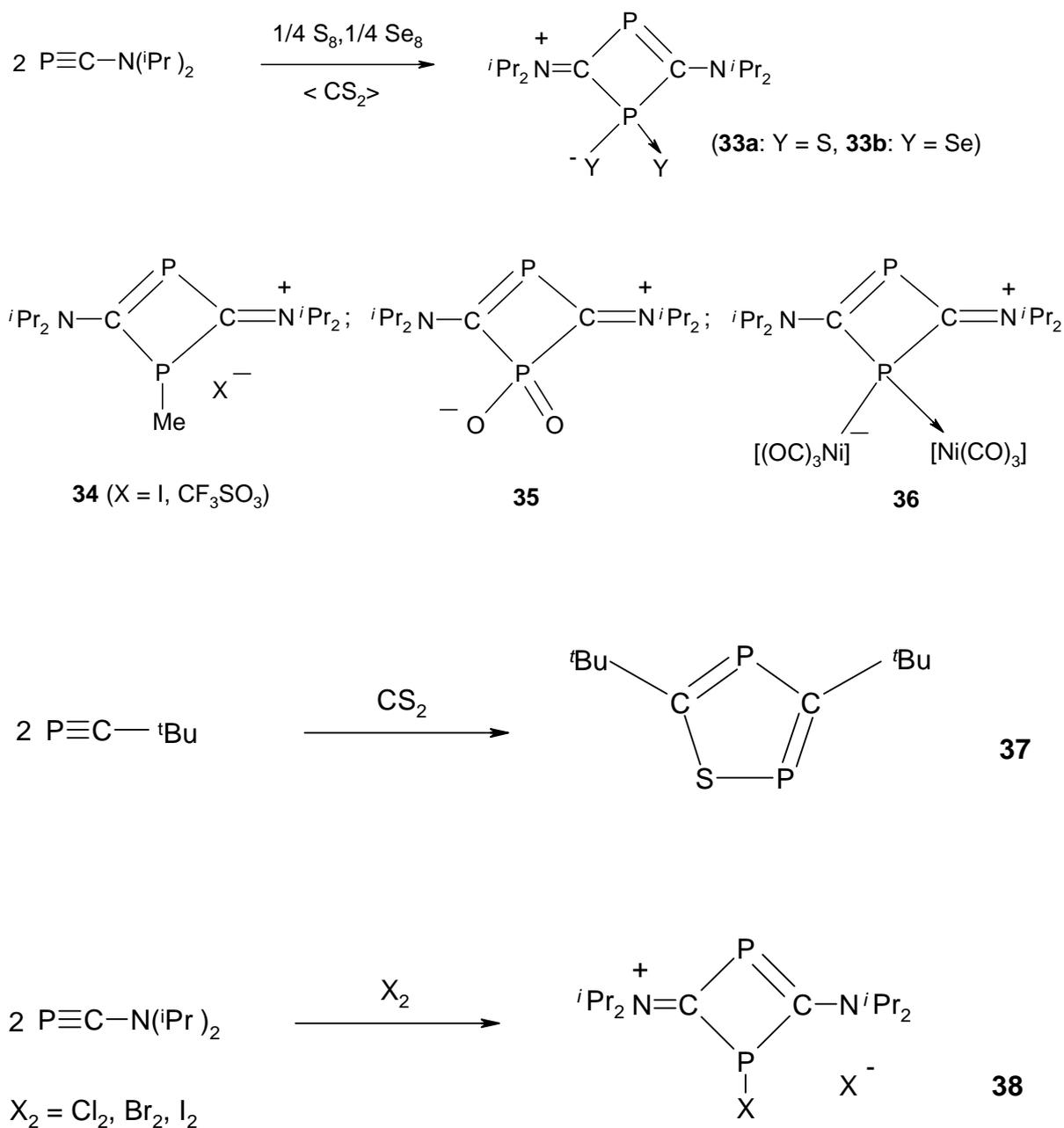
Vergleichende Untersuchungen zur bereits in Abschnitt 2.9.2 angesprochenen unterschiedlichen Reaktivität von organyl- und aminosubstituierten  $1\lambda^3$ -Phosphaalkinen stammen u. a. aus den Jahren 2000 und 2001; sie gehen auf HAHN, WÜRTHWEIN und Mitarb. [132] zurück. In Abhängigkeit vom verwendeten  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin ließen sich entweder ein unbekanntes  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphosphol oder ein  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphospheten isolieren. So entsteht bei der Umsetzung des bei Zimmertemperatur beständigen benzenellierten Carbens *N,N'*-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-yliden (**28**) [133] mit dem  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin  $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$  (**29**) in Benzol das kristallin erhaltene  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphosphol **32a**. Die zugehörigen Kopplungen, insbesondere der charakteristisch große  $^1J(\text{P1},\text{P2})$ -Wert von 528,1 Hz, stimmen mit den für das einfach bis(trimethylsilyl)methyl-substituierte  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphosphol  $\text{P}_3\text{C}_2^t\text{Bu}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ) publizierten [134] Angaben sehr gut überein. 2-Diisopropylamino- $1\lambda^3$ -phosphaalkin (**16**) verhält sich jedoch trotz ähnlicher Reaktionsführung dem Carben **28** gegenüber gänzlich anders. Nach vollständiger Umsetzung kristallisiert das luftempfindliche  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphospheten **32b** als einziges Produkt aus [142].



Auch die den Untersuchungen von HAHN et al. [132] vorausgehenden Arbeiten von GROBE, LE VAN, KREBS u. a. [135] hatten eine unterschiedliche Reaktivität der 2-Organyl- und der 2-Amino-1 $\lambda^3$ -phosphaalkine gegenüber Chalkogenen und Halogenen [135] ergeben:

Bei der Umsetzung  $\text{P}\equiv\text{C}-\text{N}^i\text{Pr}_2$  (**16**) mit Schwefel oder Selen im Molverhältnis 1:1 in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bilden sich die 1,3-Diphosphetene **33a** bzw. **33b** in Form gelboranger Kristalle. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist das  $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphoratom ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 96,9 (**33a**) bzw. 92,1 ppm (**33b**) auf, während das entsprechende Signal des  $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphoratoms bei 86,8 (**33a**) bzw. 53,6 ppm (**33b**) beobachtet wird; die  $^2J(\text{P,P})$ -Kopplungskonstante beträgt 18,2 bzw. 22,4 Hz. Diese

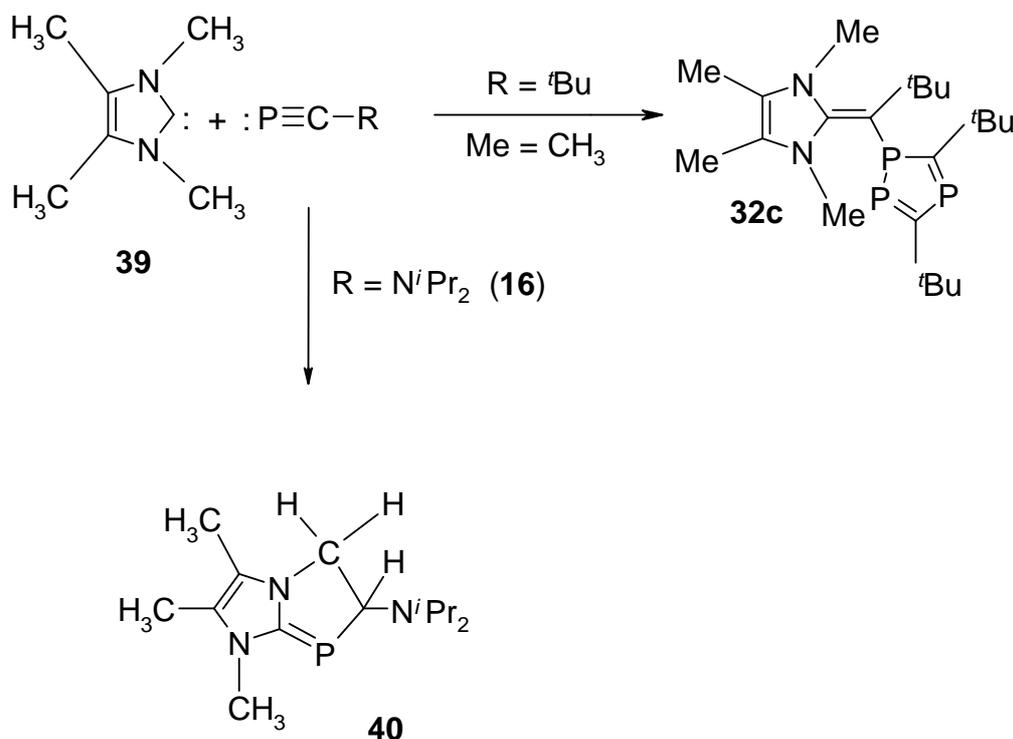
beiden Werte stimmen gut mit den Daten der Verbindungen **34** [136], **35** [137] und **36** [138] überein. Das 2-Organyl-1- $\lambda^3$ -phosphaalkin  ${}^t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$  setzt sich mit Schwefel und Selen nicht um, reagiert aber bei Zimmertemperatur mit Kohlenstoffdisulfid. Dabei entsteht das 3,5-Di-*tert*-butyl-1-thia-2,4-diphosphol **37** [139]. Bei der Umsetzung des 2-Amino-1 $\lambda^3$ -phosphaalkins **16** mit den Halogenen Chlor, Brom und Iod erhält man die entsprechende Diphosphetenium-Salze **38**; beim *tert*-Butyl-Derivat  ${}^t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$  kommt es hingegen zu einer Spaltung der P=C-Bindung und der Bildung von  $\text{PX}_3$  und  ${}^t\text{Bu-CX}_3$ .



## 2.9.4 Ungewöhnliche Bildung von Azaphospholen

Bei ersten Studien zur Reaktivität von *N*-heterocyclischen Carbenen [140] gegenüber  $1\lambda^3$ -Phosphaalkinen hatten HAHN, LE VAN, WÜRTHWEIN u. a. gefunden, dass sich die benzanellierte Verbindung *N,N'*-Bis(2,2-dimethylpropyl)benzimidazolin-2-yliden **28** [133] mit dem *tert*-Butyl-Derivat  $\text{P}\equiv\text{C}-t\text{Bu}$  (**29**) quantitativ zum  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphosphol **32a** und mit der Diisopropylamino-Verbindung  $\text{P}\equiv\text{C}-\text{N}^i\text{Pr}_2$  (**16**) zum  $1\lambda^3,2\lambda^3,3\lambda^3$ -Triphospheten **32b** umsetzt [132] ( s. Kap. 2.9.3). Parallel hierzu hatten NIXON et al. [141] das  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphosphol **32c** durch Reaktion des Arduengo-Carbens **39** mit dem  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin  $\text{P}\equiv\text{C}-t\text{Bu}$  erhalten.

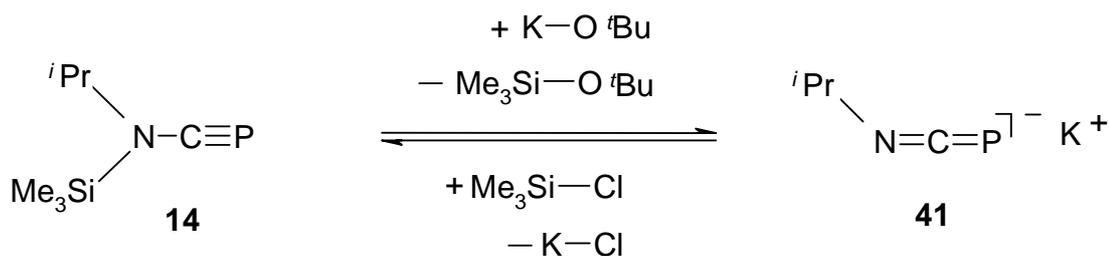
In nachfolgenden Studien [142] untersuchten auch sie die Reaktivität des  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins **16** gegenüber dem *N*-heterocyclischen Arduengo-Carben **39** und stellten fest, dass unter Insertion des vormals *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatoms aus dem  $1\lambda^3$ -Phosphaalkins **16** in eine der C–H-Bindungen einer Methylgruppe am Stickstoffatom der Bicyclus **40** mit nahezu quantitativer Ausbeute gebildet wird. Darüber hinaus konnten sie die Reaktion des Arduengo-Carbens **39** mit dem *tert*-Butyl-Derivat **29** in Toluol bei Zimmertemperatur zum bekannten, bereits von NIXON et al. dargestellten [141]  $1\lambda^3,2\lambda^3,4\lambda^3$ -Triphosphol **32c** als Hauptprodukt bestätigen.



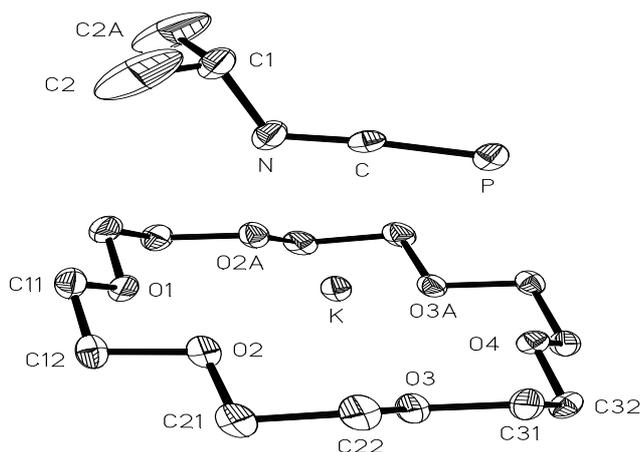
## 2.10 Synthese von Kalium-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid

### 2.10.1 Darstellung und strukturelle Charakterisierung

Gibt man 2-[Isopropyl(trimethyl)amino]-1 $\lambda^3$ -phosphaalkin (**14**) bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  zur Lösung eines Äquivalents Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran und entfernt nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel sowie gebildetes *tert*-Butoxytrimethylsilan, so verbleibt Kalium-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid als gelbes Pulver (**41**) [17]. Das an einer THF- $d_8$ -Lösung aufgenommene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei  $-228,4\text{ ppm}$ . Diese im Vergleich mit dem Edukt **14** ( $-137,6\text{ ppm}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  [143]) starke Hochfeld-Verschiebung des Signals deutet auf eine negative Ladung am Phosphoratom hin.



Zur weiteren Charakterisierung wurde die THF-Lösung des 1-Aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenids **41** von BECKER, HORNER et al. [17] mit einem Äquivalent des Komplex-Liganden [18]Krone-6 versetzt. Nach einer Woche bei  $5\text{ }^\circ\text{C}$  hatte sich Komplex **42** in Form gelber Kristalle abgeschieden; bei den NMR-Daten ergab sich kein Unterschied zum Ausgangsprodukt **41**. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse (orthorhombisch,  $\text{Pmn}2_1$ ,  $a = 1436,55(19)\text{ pm}$ ,  $b = 887,15(12)\text{ pm}$ ,  $c = 846,47(16)\text{ pm}$ ,  $V = 1,0788(3)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu = 0,348\text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 173(2)\text{ K}$ ) am Komplex **42** liegen die Atome der  $\text{N}=\text{C}=\text{P}$ -Einheit mit der CH-Gruppe des Isopropyl-Substituenten, das Kalium-Kation und die Sauerstoffatome O1 und O4 des Liganden auf einer Spiegelebene. Das Kalium-Kation befindet sich  $589\text{ pm}$  über der Ebene des Kronenethers; der  $\text{N}-\text{C}-\text{P}$ -Winkel zeigt mit  $174,8^\circ$  eine nur geringfügige Abweichung von der Linearität.



**Abbildung 18** Molekülstruktur des [[(18)Krone-6]kalium]-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenids (**42**) im Kristall. Die Abbildung wurde der Veröffentlichung von HORNER et al. [17] entnommen.

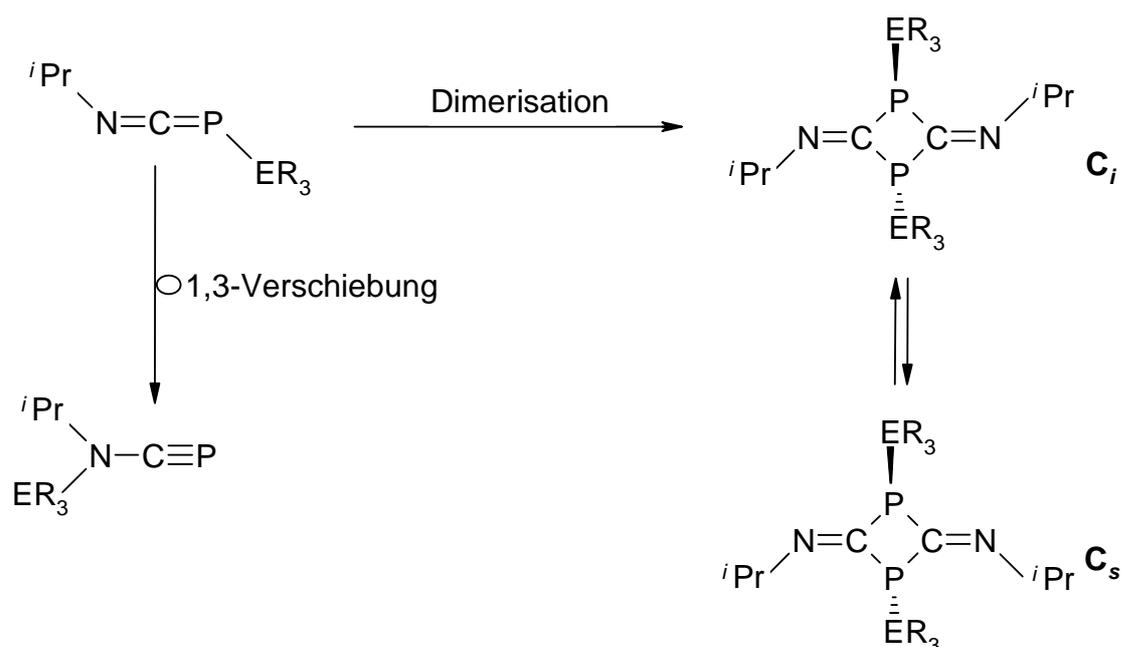
Die Elektronenverteilung im Anion von Verbindung **41** kann durch Resonanz zwischen zwei mesomeren Grenzformeln wiedergegeben werden. Ist die negative Ladung dem Stickstoff zugeordnet, kann das Anion als Phosphanitrilamid angesprochen werden, bei Lokalisierung am Phosphor handelt es sich um ein Iminomethylidenphosphanid (1-Aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid). Da Stickstoff eine höhere Elektronegativität als Phosphor (N 3,07; P 2,06 [144]) aufweist, sollte die Phosphanitrilamid-Formel begünstigt sein; dem steht die energetisch ungünstige Ausbildung einer P=C-Dreifachbindung gegenüber. Weiterhin konkurrieren auch das Vorliegen der schwächeren N–C-Einfachbindung (Bindungsenergie 304,7 kJ mol<sup>-1</sup>) und der stärkeren N=C-Doppelbindung (615,3 kJ mol<sup>-1</sup> [145]) miteinander. Zur weiteren Klärung wurden das IR-Spektrum und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse herangezogen.



Komplex **42** weist eine der C–N-Valenzschwingung zuzuordnende IR-Absorption bei 1734 cm<sup>-1</sup> auf; dieser Wert fällt in einen mit Angaben von 1588 [16], 1608 [18] und 1642 cm<sup>-1</sup> [19] für Verbindungen der Formel RR'N–C≡P typischen Bereich, liegt aber unterhalb der Werte (1830 bis 1915 cm<sup>-1</sup>) [146] von Verbindungen des Typs RN=C=PR'. Der an Komplex **42** ermittelte P–C-Abstand ist mit 160,3 pm, länger als die entsprechende Bindungslänge (155,8 pm) der Ausgangsverbindung **14**, aber kürzer als die P–C-Bindung in den 1-Aza-3 $\lambda^3$ -phosphaallenenen Mes\*–N=C=P–Ph (165,1 pm [147]; Mes\*: 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) und

Mes\*-N=C=P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Cl (164,2 pm [148]). Im Gegensatz zu diesen Änderungen hat sich die N-C-Bindung des Komplexes **42** mit 124,8 pm gegenüber Verbindung **14** (131,5 pm) verkürzt und gegenüber den beiden 1-Aza-3λ<sup>3</sup>-phosphaallenen Mes\*-N=C=P-Ph (120,9 pm) und Mes\*-N=C=P-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-Cl (121,4 pm) verlängert. Damit bestätigt der Vergleich von IR-Absorptionen und Bindungslängen, dass die Bindungssituation im Anion des Komplexes **42** nur über eine Mesomerie zwischen N-C≡P- und N=C=P- Form beschrieben werden kann.

Moleküle mit einer N=C=P-Einheit zeigen eine von den Substituenten an Phosphor- und Stickstoffatom abhängige Stabilität. Bei der Dimerisation bleibt die N=C-Bindung erhalten, während die C=P-Doppel- in eine C-P-Einfachbindung übergeht. Da sich das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des monomeren Anions von Verbindung **41** über Monate hinweg nicht ändert, weist das 1-Aza-3λ<sup>3</sup>-phosphaallenid-System eine außerordentlich hohe thermische Stabilität auf. Sie dürfte auf die Anionenladung und eine damit verbundene starke Coulombsche Abstoßung bei der Annäherung zwei derartiger Teilchen zurückzuführen sein.

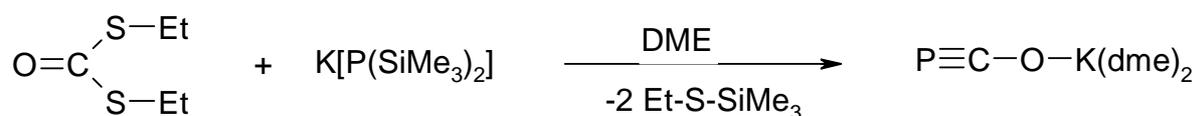


#### Stabilisierung der 1-Aza-3λ<sup>3</sup>-phosphaallene

Die Synthese von Verbindung **41** aus 1λ<sup>3</sup>-Phosphaalkin **14** und Kalium-*tert*-butanolat findet ihr Analogon in früheren Untersuchungen der Arbeitsgruppe BECKER. So gelang zunächst KRAFT [81] durch Reaktion von Bis(1,2-dimethoxyethan-*O,O'*)lithoxymethylidinphosphan (**43**) mit Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur die Darstellung des Kalium-Derivats KOCP (**44**).



Zur übersichtlicheren und eleganteren, vor allem aber lithiumfreien Darstellung dieser Verbindung wurde dann von RICHARD [80] die Reaktion des Kalium-bis(trimethylsilyl)phosphanids mit *S,S'*-Diethyldithiocarbonat herangezogen [80]. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Ansatzes zeigt sich nur ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -390,3$  ppm; dieser stark negative Wert steht mit den Angaben von KRAFT [81] in Einklang.

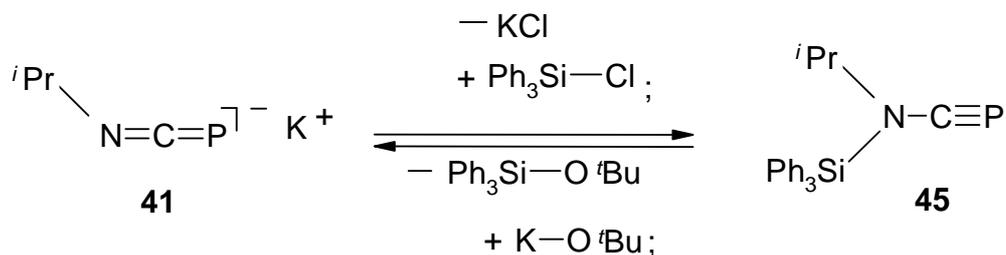


Das Kalium-Derivat liegt im Festkörper als Komplex  $[(\text{dme})_2\text{K}]-\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}$  vor. Nach Zugabe der äquimolaren Menge [18]Krone-6 kristallisieren im Laufe von drei bis vier Tagen bei  $-12$  °C nahezu farblose Quader der Verbindung  $[[18]\text{Krone-6}]\text{K}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{P}$  aus. Im Vergleich zum Komplex  $[[18]\text{Krone-6}]\text{kalium}-1\text{-isopropyl-1-aza-}3\lambda^3\text{-phospha-3-allenid}$  (**42**) zeigt die Verbindung eine mit 342,4 gegenüber 340,3 pm nur geringfügige Vergrößerung des K·P-Abstandes um 2,1 pm.

### 2.10.2 Reaktivität des Kalium-1-aza- $3\lambda^3$ -phospha-3-allenids

Das ambidente 1-Aza- $3\lambda^3$ -phospha-3-allenid-Anion weist mit einem im Sinne des Pearson-Konzeptes weichen Phosphor- und demgegenüber härteren Stickstoffatom zwei Zentren unterschiedlicher Reaktivität auf. Setzt man insofern nach BECKER, HORNER et al. [17] mit der äquivalenten Menge des harten Elektrophils Chlortrimethylsilan um, so erfolgt ein Angriff am Stickstoffatom und nach Abtrennung des gebildeten Kaliumchlorids erhält man [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]- $1\lambda^3$ -phosphaalkin (**14**) zurück [17]. Mit Chlortriphenylsilan lässt sich das ähnliche Triphenylsilyl-Derivat darstellen; ein Vergleich charakteristischer NMR-Parameter sowie der  $\text{P}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung mit den für Verbindung **14** typischen, nachfolgend in Klammern wiedergegebenen Daten bestätigt die Knüpfung einer N-Si-Bindung:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$   $-129,5$  ( $-137,6$ );  $^3J_{\text{PSi}} = 3,1$  ( $3,5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $154,1$  ppm ( $153,9$ );  $^1J_{\text{CP}} = 21,4$  Hz ( $18,2$ );  $\nu(\text{C}\equiv\text{P})$   $1588$   $\text{cm}^{-1}$  ( $1533$ ). Auch der Triphenylsilyl-Substituent lässt sich durch Reaktion mit

Kalium-*tert*-butanolat unter Bildung des 1-Isopropyl-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid-Anions wieder entfernen.



Mit weichen Elektrophilen wie den Chlortriorganylstannanen erfolgt demgegenüber ein Angriff am Phosphoratom. So konnte HORNER [17] durch Umsetzung mit Chlortrimethylstannan bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran [(Isopropylimino)methyliden](trimethylstannyl)phosphan  $\textit{iPr}-\text{N}=\text{C}=\text{P}-\text{SnMe}_3$  als thermisch instabile, äußerst reaktive Verbindung darstellen und über ihr charakteristisches, von  $^{29}\text{Si}$  und  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten begleitetes  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal bei  $-267,9\text{ ppm}$  identifizieren. Auch das mit Chlortriphenylstannan zugängliche Triphenylstannyl-Derivat zeigt eine stark reduzierte thermische Beständigkeit; beim Versuch einer Isolierung kommt es unter Bildung von 2,4-Bis(isopropylimino)-1,3-bis(triphenylstannyl)-1,3-diphosphetan zur Dimerisierung an der C=P-Bindung. Allerdings sind hier die Arbeiten noch nicht abgeschlossen; auf die Ergebnisse einer an diesem Heterocyclus durchgeführten Röntgenstrukturanalyse wird im nachfolgenden Kapitel kurz eingegangen. Parallel zu den Arbeiten von HORNER [17] sollte nun im Rahmen der vorliegenden Dissertation die Reaktivität des 1-Isopropyl-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid-Anions gegenüber Chlordiorganylphosphanen untersucht werden.

**2.11 Kristallstruktur des 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans [ $\overset{|}{i}\text{Pr}-\text{N}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{P}}-\overset{|}{i}\text{Pr}_2$ ]<sub>2</sub> (V) und des 1,3-Bis(di-tert-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans [ $\overset{|}{i}\text{Pr}-\text{N}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{P}}-\overset{|}{\text{t}}\text{Bu}_2$ ]<sub>2</sub> (VI)**

**2.11.1 Synthese und Kristallstrukturbestimmung**

Zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von Chlordiisopropylphosphan in Toluol gibt man unter Rühren die äquivalente Menge Kalium-1-isopropyl-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid in Tetrahydrofuran, lässt den Ansatz sich über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmen, filtriert ausgefallenes Kaliumchlorid ab und entfernt das Solvens bei  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum. Der als gelbliches Pulver verbleibende Rückstand wird in Toluol gelöst, nach einer Woche bei  $-31\text{ }^\circ\text{C}$  haben sich farblose Kristalle abgeschieden. Verbindung **VI** ist auf ähnliche Weise zugänglich; aber erst nach zwei Monaten bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  konnten in sehr geringer Menge farblose Kristalle erhalten werden.

Die mit  $\Theta$ -Werten von 34 zentrierten Reflexen im Bereich  $12 \leq \Theta \leq 25^\circ$  bestimmten und verfeinerten Zellparameter beider Verbindungen sind in Tabelle **15** zusammengestellt. Fehlende systematische Auslöschungen und statistische Tests zur Verteilung der E-Werte sowie die Metrik der jeweiligen Elementarzelle sprechen eindeutig für die triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2 [59]); die korrekte Wahl ließ sich im Verlauf der Verfeinerungen bestätigen. Weitere Einzelheiten zur Messung der Reflextintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich ebenfalls in Tabelle **15**.

Das Phasenproblem wurde mit Hilfe der im Programmsystem SHELXTL plus [60] vorgesehenen statistischen Methoden gelöst. Durch Einführung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome sank der Gütefaktor R1 bei Verbindung **V** von 0,0853 auf 0,0614, bei Verbindung **VI** von 0,1260 auf 0,1223. In diesem Stadium der Verfeinerung wurden die Positionen aller Wasserstoffatome und ihre zugehörigen isotropen U-Werte nach den im Programmsystem vorgesehenen Methoden berechnet. In Tabelle A6 sind für Verbindung **V**, in A7 für Verbindung **VI** die Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter der Atome, in Tabelle **16** die Bindungslängen und -winkel sowie die Torsionswinkel zusammengestellt.

**Tabelle 15** Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verb. **V** und **VI**  
 Diffraktometer P2<sub>1</sub>; Wellenlänge 71,073 pm; farblose Quader

| Verbindung   | <b>V</b>  | <b>VI</b>   |
|--|---|---|
| Empirische Formel  | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> |
| Formelmasse  | 434,44  | 490,54  |
| Zersetzung ab (°C)   | 120   | 126   |
| Messtemperatur (K)   | 293 ± 2   | 293 ± 2   |
| Kristallabmessungen  | 0,5 x 0,4 x 0,1   | 0,1 x 0,05 x 0,05   |
| Kristallsystem   | triklin   | triklin   |
| Raumgruppe [59]<br>Systematische Auslöschungen               | $P\bar{1}$ (Nr.2)   | $P\bar{1}$ (Nr.2)   |
| Best. der Zellparam.: ausgew.Refl.; 2 $\Theta$ -Ber.(°)      | 45; 12 → 25   | 45; 12 → 25   |
| Zellab.  |   |   |
| a (pm)   | 8350,9(17)  | 7976(2)   |
| b (pm)   | 9424,4(19)  | 8575(2)   |
| c (pm)   | 9955(2)   | 11036(3)  |
| $\alpha$ (°)   | 65,55(3)  | 91,28(15)   |
| $\beta$ (°)  | 67,43(3)  | 101,83(19)  |
| $\gamma$ (°)   | 70,59(3)  | 104,54(14)  |
| Volumen (10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup> )                  | 644,5(2)  | 712,9(3)  |
| Z  | 1   | 1   |
| Ber. Dichte (10 <sup>3</sup> kgm <sup>-3</sup> )             | 1,119   | 1,143   |
| Ber. Abs. koeff.<br>$\mu$ (10 <sup>3</sup> m <sup>-1</sup> ) | 0,300   | 0,279   |
| Abs. korr.   | Keine   | Keine   |
| F(000)   | 236   | 268   |
| Reflexbereich h k $\ell$                                     | -11 ≤ h ≤ 10<br>-11 ≤ k ≤ 12<br>-12 ≤ $\ell$ ≤ 13             | -8 ≤ h ≤ 10<br>-11 ≤ k ≤ 11<br>-13 ≤ $\ell$ ≤ 14              |
| Gem. Bereich $\Theta$ (°) des reziproken Raumes              | 2,35 → 28,04  | 3,78 → 28,28  |
| Abtastmodus  | $\omega$ -scan  | $\omega$ -scan  |
| Abtastbreite (°) ;<br>Abtastgeschw. (deg min <sup>-1</sup> ) | 0,8 ;<br>4 → 29   | 0,9 ;<br>7 → 29   |
| Gemessene Refl.  | 3322  | 6021  |
| Unabhängige Refl. (m)  | 3111  | 3115  |
| Beob. Refl. [ $I > 2 \sigma(I)$ ]                            | 2743  | 2750  |
| Verfeinerte Parameter (n)                                    | 202   | 208   |
| Restraints   | 0   | 0   |
| Raumerfüllung (%) <sup>a)</sup>                              | 72  | 71  |
| Gütefaktor GOF   | 1,147   | 1,041   |

| Verbindung   | <b>V</b>                           | <b>VI</b>                          |
|--|------------------------------------|------------------------------------|
| Isotrope R-Werte:<br>R1/wR2 (alle Daten)<br>R1/wR2 [ $I > 2 \sigma(I)$ ]     | 0,0933 / 0,2962<br>0,0853 / 0,2852 | 0,2257 / 0,2748<br>0,1260 / 0,2445 |
| Anisotrope R-Werte:<br>R1/wR2 (alle Daten)<br>R1/wR2 [ $I > 2 \sigma(I)$ ]   | 0,0684 / 0,2515<br>0,0614 / 0,2415 | 0,2214 / 0,2653<br>0,1223 / 0,2362 |
| Endgültige R-Werte:<br>R1/wR2 (alle Daten)<br>R1/wR2 [ $I > 2 \sigma(I)$ ]   | 0,0389 / 0,0902<br>0,0326 / 0,0866 | 0,2009 / 0,2070<br>0,1002 / 0,1720 |
| Faktoren f und g des Wicht. schemas $w^{-1}$ <sup>b)</sup>                   | f = 0,0424<br>g = 0,23             | f = 0,0560<br>g = 0,92             |
| Max. Rest-el.dichte;<br>kleinstes Minimum<br>( $10^{-30} \text{ e m}^{-3}$ ) | 0,385;<br>-0,225                   | 0,556;<br>-0,546                   |

<sup>a)</sup> Kitaigorodskii-Koeffizient [61]; <sup>b)</sup> Wichtungsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (f P)^2 + gP$  mit  $P = \frac{1}{3} (F_o^2 + 2F_c^2)$ .

**Tabelle 16** Bindungslängen (pm) und –winkel ( $^\circ$ ), Torsionswinkel ( $^\circ$ ), Abweichung der Atome von der Ausgleichsebene des jeweiligen 1,3-Diphosphetan-Ringes sowie einige charakteristische Kontaktabstände (pm) im 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)- (**V**) und 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetan (**VI**)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten ( Tab. A6 und A7) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten (Tab. 15). Das Vorzeichen des Torsionswinkels A–B–C–D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A–B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C–D zur Deckung gebracht wird [77]. Die Lage der mit (') gekennzeichneten Atome berechnet sich in den 1,3-Diphosphetanen **V** und **VI** über die Inversion ( $-x, -y, -z$ ) bzw. ( $-x, -y+1, -z$ ) aus den Koordinaten von Tabelle A6 und A7.

## a) Bindungslängen

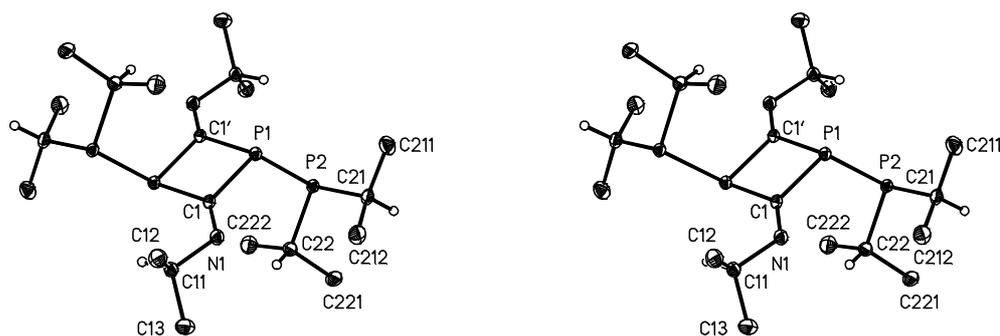
|         | V        | VI       | M.W.  |          | V        | VI       | M.W.  |
|---------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|-------|
| P1-C1   | 184,9(2) | 185,2(6) | 186,3 | P2-C21   | 186,8(2) | 190,5(5) | 188,1 |
| P1-C1'  | 186,8(2) | 188,2(5) | -     | P2-C22   | 186,0(2) | 189,2(6) | -     |
| C1-N1   | 126,4(2) | 125,7(7) | 126,1 | C21-C211 | 152,4(2) | 153,2(8) | 152,9 |
| N1-C11  | 147,6(2) | 146,8(7) | 147,2 | C21-C212 | 153,0(2) | 151,4(8) | -     |
| C11-C12 | 152,4(2) | 152,3(8) | 151,9 | C21-C213 | -        | 153,6(8) |       |
| C11-C13 | 151,8(2) | 151,2(8) | -     | C22-C221 | 153,4(2) | 153,0(8) | -     |
| P1-P2   | 220,0(1) | 219,4(2) | 219,7 | C22-C222 | 152,7(2) | 153,5(8) | -     |
|         |          |          |       | C22-C223 | -        | 152,5(8) | -     |

## b) Bindungswinkel

|            | V        | VI       |               | V        | VI       |
|------------|----------|----------|---------------|----------|----------|
| C1-P1-C1'  | 82,5(1)  | 83,4(3)  | P2-C21-C211   | 109,7(1) | 104,7(4) |
| P1-C1-P1'  | 97,5(1)  | 96,6(3)  | P2-C21-C212   | 115,6(1) | 116,4(4) |
| C1-P1-P2   | 113,3(1) | 117,5(2) | P2-C21-C213   | -        | 108,7(4) |
| C1'-P1-P2  | 107,7(1) | 119,2(4) | P2-C22-C221   | 108,7(1) | 107,0(4) |
| C1-N1-C11  | 118,2(1) | 128,4(4) | P2-C22-C222   | 109,0(1) | 106,3(4) |
| N1-C1-P1   | 128,0(1) | 109,4(5) | P2-C22-C223   | -        | 116,5(4) |
| N1-C1-P1'  | 134,5(1) | 108,8(5) | C211-C21-C212 | 111,0(2) | 109,0(5) |
| N1-C11-C12 | 108,0(1) | 98,2(2)  | C211-C21-C213 | -        | 107,8(5) |
| N1-C11-C13 | 108,9(1) | 111,5(2) | C212-C21-C213 | -        | 109,8(5) |
| P1-P2-C21  | 99,5(1)  | 111,2(2) | C221-C22-C222 | 110,8(2) | 106,8(5) |
| P1-P2-C22  | 105,4(1) |          | C221-C22-C223 | -        | 109,4(5) |
| C21-P2-C22 | 103,7(1) |          | C222-C22-C223 | -        | 110,3(5) |

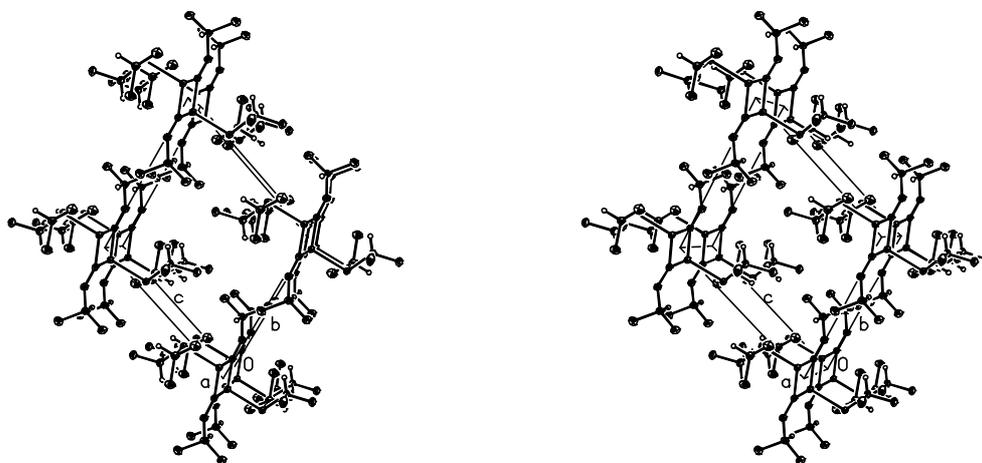
## c) Torsionswinkel

|               | V      | VI     |                | V      | VI     |
|---------------|--------|--------|----------------|--------|--------|
| P1-C1-N1-C11  | +174,7 | +177,3 | P1-P2-C21-C211 | -64,8  | -70,3  |
| C1-N1-C11-C12 | -112,0 | -102,6 | P1-P2-C21-C212 | +61,7  | +50,1  |
| N1-C1-P1-P2   | +72,0  | +67,2  | P1-P2-C22-C221 | -161,0 | +167,0 |
| C1-P1-P2-C21  | -94,9  | -94,5  | P1-P2-C22-C222 | +78,1  | +53,1  |
| C1-P1-P2-C22  | +12,3  | +22,2  |                |        |        |



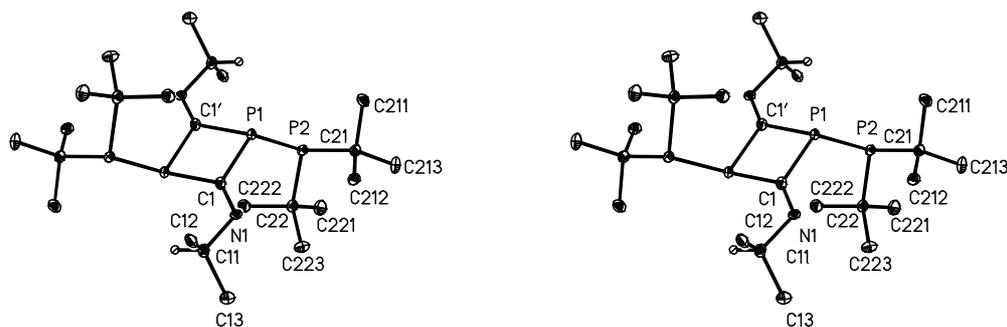
**Abbildung 19** Molekülstruktur des 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans (V) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30% skaliert. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen, die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.



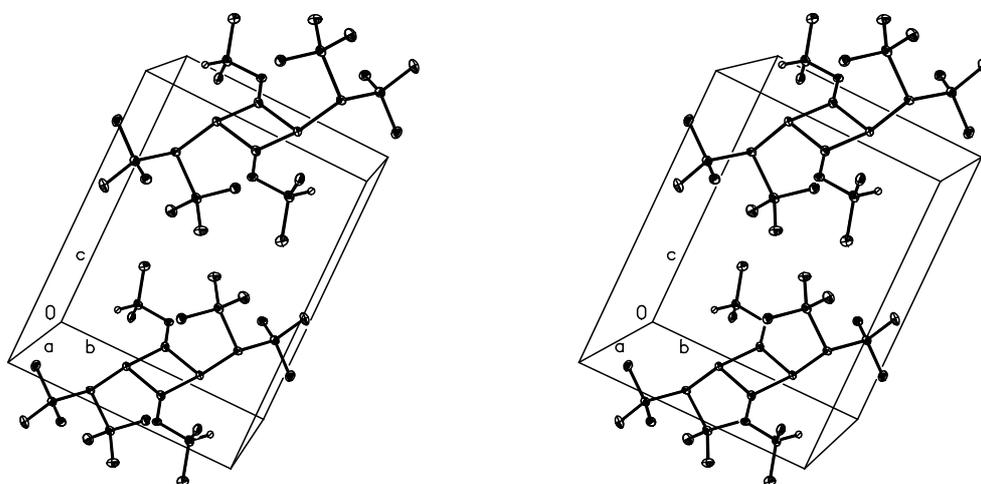
**Abbildung 20** Anordnung der Moleküle des 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans (V) in der Elementarzelle

Die Abbildung wurden mit dem Zeichenprogramm XP des Programmpaketes SHELXTL plus [60] erstellt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht wiedergegeben.



**Abbildung 21** Molekülstruktur des 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans (**VI**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30% skaliert. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen, die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.

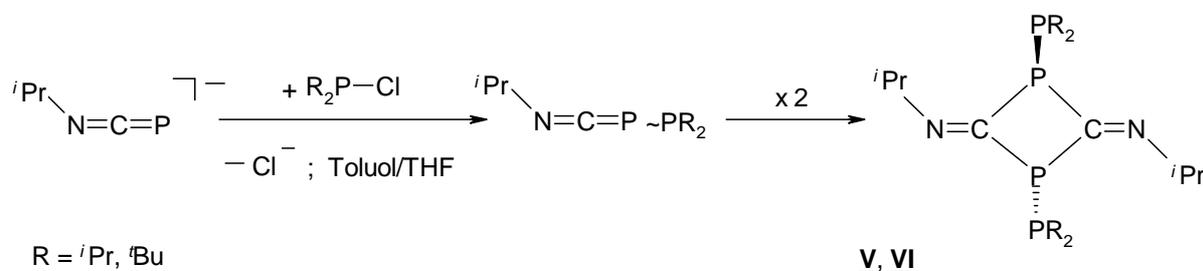


**Abbildung 22** Anordnung der Moleküle des 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans (**VI**) in der Elementarzelle

Die Abbildung wurden mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellt. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.

## 2.11.2 Diskussion der Molekülstrukturen

Nach den Ergebnissen der beiden Röntgenstrukturanalysen (Abb. 19 bis 22) ist in Analogie zu den Umsetzungen der Chlortriorganylstannane auch mit Chlordiisopropyl- und Di-*tert*-butylchlorphosphan ein elektrophiler Angriff am Phosphoratom, dem weichen Zentrum des ambidenten 1-Isopropyl-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid-Anions, erfolgt. Allerdings reicht die sterische Abschirmung der zentralen N=C=P-Einheit durch den Isopropyl- und den jeweiligen Diorganylphosphanyl-Substituenten für den Nachweis oder gar eine Isolierung des wohl zunächst gebildeten *P*-[(Isopropylimino)methyliden]-*P'*,*P'*-diorganyldiphosphans wiederum nicht aus, so dass entsprechend einer inzwischen größeren Zahl ähnlicher Vertreter [2+2]-Cyclodimerisierung an der P=C-Doppelbindung zu einem 2,4-Bis(organylimino)-1,3-diphosphetan eingetreten ist.



Für diese Heterocyklen charakteristische Molekülparameter sind in Tab. 17 zum Vergleich mit entsprechenden Werten der Verbindungen **V** und **VI** zusammengestellt. Allerdings wurden nicht nur die Daten der im Festkörper zentrosymmetrischen 1,3-Diphosphetane mit je zwei zueinander *trans*-ständigen Substituenten an den beiden Phosphor- und Stickstoffatomen – ihr Konfiguration wäre vorteilhaft mit (*P,P'*-*E*)/(*N,N'*-*E*) anzugeben – ausgewertet, sondern auch die asymmetrischen Heterocyklen **51** und **52** mit aufgenommen. Der von WEBER, LENTZ u. a. [149] beschriebene Dicarboxyl ( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Komplex **51** bildet sich bei der Reaktion des Diphosphens [(OC)<sub>2</sub>( $\eta^5$ -Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>)Fe]P=P-Mes\* mit 2-Methylphenylisonitril. Nach Untersuchungen von GLUECK, RHEINGOLD et al. [150] dimerisiert [(*N*-Phenylimino)methyliden](2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan langsam zum symmetrischen 1,3-Diphosphetan **49**, während unter der Katalyse von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium der asymmetrische, aus nur einem Phosphor- und einem Stickstoffatom sowie zwei Kohlenstoffatomen aufgebaute Heterocyclus **52** mit exocyclischen (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)phosphanyliden-Substituenten entsteht.

Erstaunlicherweise variieren die in den 1,3-Diphosphetanen sowie den asymmetrischen Verbindungen **51** und **52** angetroffenen Bindungslängen und –winkel nur geringfügig. Der endocyclische P–C Abstand ist mit Werten zwischen 181,3 und 185,2 pm jeweils kürzer,

wenn die nach außen weisende C=N-Einheit *E*-Konfiguration aufweist; bei *Z*-Anordnung trifft man in einem Bereich von 182,9 bis 188,2 pm den jeweils größeren Wert (Ausnahme **51**, rechte Spalte) an. In gleicher Weise unterscheiden sich die exocyclischen Winkel P–C<sub>end</sub>=N (125,3° bis 128,5°) und P'–C<sub>end</sub>=N (134,6° bis 139,3°) um jeweils etwa 5° bis 10°. Die N=C<sub>end</sub>-Bindung zeigt mit Längen zwischen 125,7 und 129 pm eine nur geringfügige Schwankung. Erwartungsgemäß trifft man den größeren endocyclischen Winkel P–C<sub>end</sub>–P' mit Werten zwischen 94,5° und 98,9° am Kohlenstoff- und den kleineren Winkel C<sub>end</sub>–P–C'<sub>end</sub> mit Werten zwischen 81,1° und 85,5° am Phosphoratom an; dabei sind die gegenüber Kohlenstoff größeren Phosphoratome für die Verzerrung des viergliedrigen Rings verantwortlich.

Da von Verbindung **V** und **VI** bislang nur einige wenige Kristalle isoliert werden konnten, stehen weitergehende Untersuchungen und Charakterisierungen noch aus. Diese Arbeiten waren in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht durchzuführen.

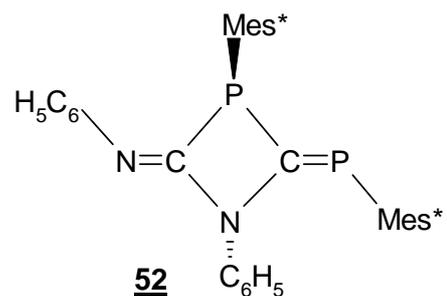
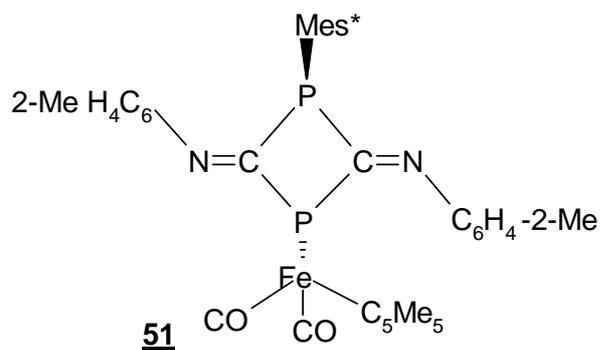
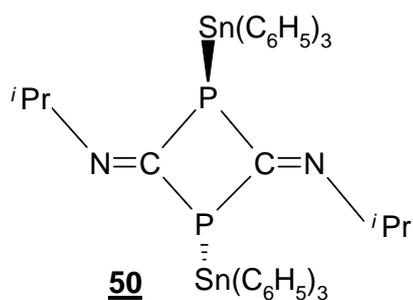
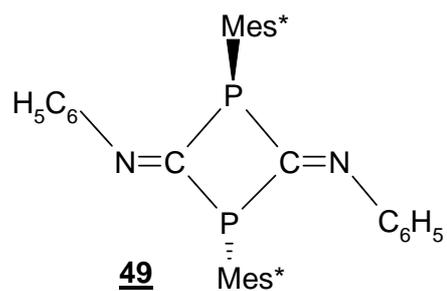
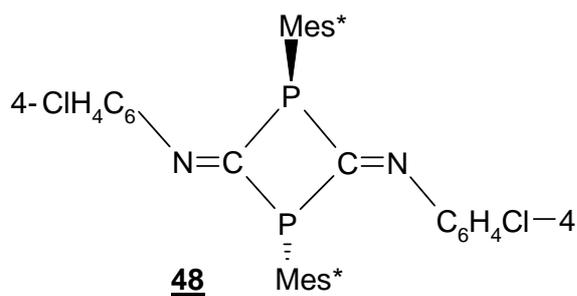
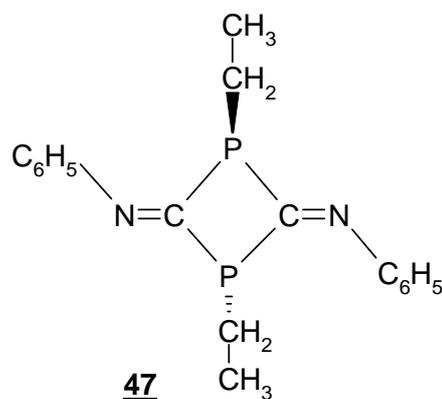
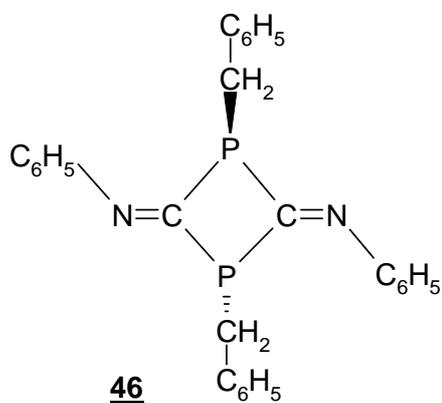
**Tabelle 17** Charakteristische Bindungslängen (pm) und –winkel (°) der 1,3-Bis(diorganylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetane **V** und **VI** im Vergleich mit Molekülparametern aus den ähnlichen Heterocyclen **46** bis **52**

Die Verbindungen **V** und **VI** sowie **46** bis **52** weisen *E*-Konfiguration der jeweiligen Substituenten an den beiden gegenüberliegenden Stickstoff- und Phosphoratomen auf.

|                                       | <b>V</b> | <b>VI</b> | <b>46</b> <sup>b)</sup> | <b>47</b> | <b>48</b> <sup>c)</sup> | <b>49</b> | <b>50</b> | <b>51</b> <sup>d)</sup> |       | <b>52</b> <sup>e)</sup> |
|---------------------------------------|----------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|-------------------------|-------|-------------------------|
| P–C <sub>end</sub>                    | 184,9    | 185,2     | 184,1                   | 182,8     | 181,3                   | 182,5     | 184,3     | 183,7                   | 182,1 | 183,7                   |
| P–C' <sub>end</sub>                   | 186,8    | 188,2     | 186,0                   | 185,2     | 182,9                   | 183,3     | 187,6     | 186,3                   | 181,4 | -                       |
| N=C <sub>end</sub>                    | 126,4    | 125,7     | 126,7                   | 126,9     | 128,2                   | 127,4     | 125,7     | 127                     | 129   | 127,8                   |
| C <sub>end</sub> –P–C' <sub>end</sub> | 82,5     | 83,4      | 81,8                    | 81,2      | 85,5                    | 85,1      | 81,1      | 82,2                    | 84,0  | 73,2                    |
| P–C <sub>end</sub> –P'                | 97,5     | 96,6      | 98,2                    | 98,8      | 94,5                    | 94,9      | 98,9      | 95,8                    | 97,0  | -                       |
| P–C <sub>end</sub> =N                 | 128,0    | 128,4     | 126,1                   | 125,9     | 125,8                   | 126,9     | 128,5     | 125,3                   | 126,8 | -                       |
| P'–C <sub>end</sub> =N                | 134,5    | 134,8     | 135,5                   | 134,6     | 139,3                   | 138,2     | 132,5     | 137,6                   | 137,6 | 142,4                   |
| Literatur                             | [d.A.]   | [d.A.]    | [151]                   | [151]     | [148]                   | [150]     | [34]      | [149]                   |       | [150]                   |

<sup>a)</sup>Formeln der zum Vergleich aufgeführten Verbindungen **46** bis **52** auf der nachfolgenden Seite 114; <sup>b)</sup>Mittelwerte aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen; <sup>c)</sup>Mes\* = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; <sup>d)</sup>Molekülparameter im  $[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -substituierten Teil des

1,3-Diphosphetan-Heterocyclus links, im (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-substituierten rechts;  
<sup>e</sup>)Werte nur für den P–C=N-Teil des Moleküls; Umgebung des dreifach koordinierten Stickstoffatoms nicht bekannt



### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1 Allgemeines und Messgeräte

Alle Arbeiten wurden wegen extremer Hydrolyseempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von getrocknetem Reinstargon (BTS-Katalysator,  $P_4O_{10}$  auf Glaswolle) durchgeführt, die verwendeten Glasgeräte bei einem Druck von  $10^{-3}$  mbar evakuiert und anschließend mit Argon gefüllt. Die Absolutierung von Lösungsmitteln wie *n*-Pentan oder *n*-Hexan erfolgte über Lithiumalalanat; Diethylether, Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan sowie Benzol und Toluol wurden über Natrium/Benzophenon bzw. Natrium unter Rückfluss erhitzt, abdestilliert und mit Argon gesättigt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen Geräte der Firma Bruker Analytische Messtechnik GmbH mit folgenden Einstrahlfrequenzen zur Verfügung:

|                                   |                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $^1\text{H-NMR}$ : 250,133 MHz    | $^1\text{H-NMR}$ : 400,132 MHz    |
| $^{13}\text{C-NMR}$ : 62,903 MHz  | $^{13}\text{C-NMR}$ : 100,625 MHz |
| $^{29}\text{Si-NMR}$ : 49,690 MHz | $^{29}\text{Si-NMR}$ : 79,494 MHz |
| $^{31}\text{P-NMR}$ : 101,254 MHz | $^{31}\text{P-NMR}$ : 161,976 MHz |
| $^{15}\text{N-NMR}$ : 40,551 MHz  |                                   |

Negative  $\delta$ -Werte geben Hochfeld- und positive  $\delta$ -Werte Tieffeldverschiebungen an; Kopplungskonstanten sind nur vom Betrag her aufgeführt. Zur Beschreibung der Signalfeinstruktur werden folgende Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m).

Im Allgemeinen erfolgt die Aufnahme der Spektren bei einer Temperatur von 300 K, zusätzlich wurden Messungen bei 253 K vorgenommen. Die jeweiligen chemischen Verschiebungen sind auf folgenden Standard bezogen:

|                        |   |
|------------------------|---|
| $^1\text{H-NMR}$ :     | ext. Standard: Tetramethylsilan (TMS) mit $\delta = 0,00$ ppm;<br>Tetrahydrofuran- <i>d</i> 8 mit $\delta = 1,73$ ppm;<br>Benzol- <i>d</i> 6 mit $\delta = 7,15$ ppm  |
| $^{13}\text{C-NMR}$ :  | ext. Standard: Tetramethylsilan (TMS) mit $\delta = 0,00$ ppm;<br>Tetrahydrofuran- <i>d</i> 8 mit $\delta = 25,3$ ppm;<br>Benzol- <i>d</i> 6 mit $\delta = 128,0$ ppm |
| $^{29}\text{Si-NMR}$ : | Tetramethylsilan mit $\delta = 0,00$ ppm;   |
| $^{31}\text{P-NMR}$ :  | 85proz. wässrige $\text{H}_3\text{PO}_4$ mit $\delta = 0,00$ ppm  |

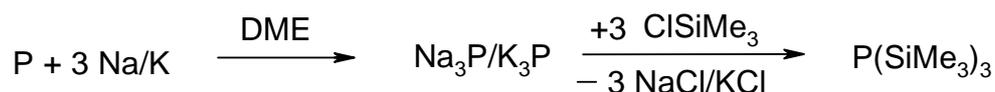
Für die Schmelzpunktsbestimmung wurde eine Apparatur der Firma Büchi Labortechnik AG, Flawil (Schweiz) benutzt; die Messung erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren unter Argon. Für die Aufnahme der Infrarotspektren stand das Perkin-Elmer-IR-Spektrometer Paragon 1000 PC zur Verfügung. Bei Verreibungen kristalliner Verbindungen sind stets die Nujolbanden mit aufgeführt. Die Intensität der Schwingungsbanden wurde abgeschätzt und durch folgende Abkürzungen charakterisiert : vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit.

Die Elementaranalysen führte Frau B. Förtsch am Perkin-Elmer Series II Analyzer 2400 durch. Die zur Strukturbestimmung benötigten Datensätze wurden an einem automatisch gesteuerten Vierkreisdiffraktometer P2<sub>1</sub> der Firma Syntex, Cupertino (USA) bzw. P4 der Firma Siemens, Madison (USA) gesammelt. Die Berechnungen erfolgten an einem Personal-Computer des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart mit dem Programmsystem SHELXTL Plus [60], Bruker AXS, Madison, Wisconsin (USA).

## 3.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

### 3.2.1 Tris(trimethylsilyl)phosphan

Nach einer Vorschrift von BECKER et al. [152] wird die dreifache Menge Natrium/Kalium-Legierung mit einer auf 60 °C erwärmten Emulsion von Phosphor in 1,2-Dimethoxyethan umgesetzt. Nach 24stündigem Erwärmen unter Rückfluß tropft man langsam einen geringen Überschuss an Chlortrimethylsilan zu und erhitzt den Ansatz einen weiteren Tag. Der gebildete Niederschlag wird über eine Umkehrfritte abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen. Nach anschließender fraktionierender Destillation erhält man Tris(trimethylsilyl)phosphan als farblose, sich an der Luft entzündende Flüssigkeit (Sdp. 63-65 °C, Ausbeute 60 %).



NMR-Spektren:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR :  $\delta = -251,6$  ppm

$^1\text{H}$ - NMR :

$\delta = 0,28$  ppm (d;  $^3J_{\text{PH}} = 5,5$  Hz;  $^2J_{\text{SiH}} = 49,3$  Hz;  $^1J_{\text{CH}} = 119,8$  Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR :

$\delta = 4,41$  ppm (d;  $^2J_{\text{CP}} = 11,3$  Hz)

$^{29}\text{Si}$ -NMR

$\delta = 2,77$  ppm (dm;  $^1J_{\text{SiP}} = 33,6$  Hz)

### 3.2.2 [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidinphosphan (14)

Nach APPEL und POPPE [16] sowie nachfolgend NIECKE u. a. [17] werden Lösungen äquivalenter Mengen an Tris(trimethylsilyl)phosphan und Isopropylisocyanat in Diethylether bei Zimmertemperatur über drei bis fünf Tage hinweg umgesetzt. Nach Entfernen des Solvens bei Unterdruck wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert; dabei geht eine farblose, selbstentzündliche Flüssigkeit über.

Zu einer Lösung der so erhaltenen Flüssigkeit in Tetraglyme gibt man fein gemörstertes NaOH; dabei färbt sich der Ansatz langsam tiefrot. Die bei Zimmertemperatur flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum in eine auf  $-78$  °C gekühlte Falle umkondensiert, aus der sich [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methylidinphosphan durch wiederholtes Umkondensieren rein isolieren lässt. Ausbeute 56 %

NMR-Spektren:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR :  $\delta = -140$  ppm

$^1\text{H}$ - NMR :

$\delta = 0,04$  (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1,13 (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,6$  Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2,7 (d sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,6$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 2,8$  Hz, NCH)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR :**

$\delta = -1,47$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $21,06$  (s,  $(\text{CH}_3)_2$ );  $48,62$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6,6$  Hz, NCH);  $153,9$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 18,31$  Hz, PC)

**IR-Spektrum :**

$2930$  (s),  $1588$ (vs),  $1251$   $\text{cm}^{-1}$ (vs)

Kryoskopische Molmassenbestimmung in Benzol : 169

**Charakteristische Molekülmasse** aus dem Massenspektrum (Anregungsenergie 70 eV, Quelltemperatur 150 °C):

$m/e = 173,0789$  ( $\text{M}^+$ )

**3.2.3 Kalium-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenid**

Entsprechend der Vorschrift von BECKER, HORNER u. a. [17] gibt man zu einer auf  $-50$  °C gekühlten Lösung von Kalium-*tert*-butanolat (0,565 g; 5,035 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran tropfenweise die äquivalente Menge [Isopropyl(trimethylsilyl)amino]methyldinphosphan. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des gebildeten *tert*-Butoxytrimethylsilans bleibt ein gelbes Pulver zurück.

Zersetzungspunkt: 168 °C

NMR-Spektren:

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR :**  $\delta = -228,4$  ppm

**$^1\text{H}$ - NMR :**

$\delta = 1,06$  (d, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,4$  Hz,  $(\text{CH}_3)_2$ );  $3,27$  (sept, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,4$  Hz, NCH)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR :**

$\delta = 24,6$  (s,  $(\text{CH}_3)_2$ );  $51,6$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 9,9$  Hz, NCH);  $177,9$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 47,8$  Hz, CP)

### 3.3 Synthese neuer Verbindungen

#### 3.3.1 {[N-(2,6-Dimethylphenyl)imino]- (I), {[N-(3,4-Dimethylphenyl)imino]- (II) und {[N-(3,5-Dimethylphenyl)imino]}(trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (III)

Eine Lösung von 9,15 g (36,6 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan und jeweils 5,38 g (36,6 mmol) 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- oder 3,5-Dimethylphenylisocyanat wird in 30 ml Diethylether eine Woche lang bei Zimmertemperatur gerührt. Beim Abkühlen einer derartigen, mäßig konzentrierten Lösung des aus dem jeweiligen *N*-(Dialkylphenyl)isocyanat und Tris(trimethylsilyl)phosphan gebildeten Addukts auf  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  scheiden sich bei Verbindung **I** innerhalb von 24 Stunden, bei **II** und **III** im Laufe von zwei Wochen farblose Quader mit einer für eine Kristallstrukturanalyse ausreichenden Qualität ab.

#### Verbindung I

Ausbeute: 87 %

Zersetzungspunkt:  $123\text{ }^{\circ}\text{C}$

Elementaranalyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NOPSi}_3$  gef. C 53,67; H 9,20; N 3,56

ber. C 54,35; H 9,24; N 3,52

NMR-Spektren (s. Kap. 2.2.1):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR :  $\delta = -112,1; -130,7$  ppm (s. Tab. 1, S. 33)

$^1\text{H}$ - NMR :

$\delta = 0,37$  (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $0,28$  (d, 18H,  $^3J_{\text{HP}} = 4,3$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $2,15$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $6,7$  bis  $7,01$  ppm (m, 3H, Ar-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR :

$\delta = 5,8$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $7,06$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11,7$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $24,7$  (d,  $^5J_{\text{CP}} = 5,2$  Hz, *ortho*- $\text{CH}_3$ );  $128,4$  ppm (s, *ortho*-C);  $132,7$  (s, *para*-C);  $142,3$  (s, *meta*-C);  $152,1$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7,1$  Hz, *ipso*-C);  $170,0$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 50,4$  Hz, PC)

IR-Spektrum (Nujolverreibung):

$1605$  s,  $1588$  s,  $1462$  s,  $1376$  m,  $1309$  w,  $1249$  m,  $1222$  m,  $1192$  m,  $1153$  s,  $954$  w,  $846$  br s,  $761$  m,  $721$  m,  $626$  m,  $573$  w,  $448$  w,  $427$  w  $\text{cm}^{-1}$

**Verbindung II**

Ausbeute: 47%

Elementaranalyse: C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>NOPSi<sub>3</sub> gef. C 53,62; H 9,22; N 3,54

ber. C 54,35; H 9,24; N 3,52

NMR-Spektren (s. Kap. 2.2.1):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- NMR : δ = -117,4; -140,8 ppm (s. Tab. 1, S. 33)<sup>1</sup>H- NMR :δ = 0,23 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0,19 (d, 18H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 4,5 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,04 (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>);  
2,05 (s, 3H, Aryl-CH<sub>3</sub>); 6,6 bis 6,9 ppm (m, 3H, Aryl-H)<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- NMR :δ = 0,8 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12,0 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 19,4 (s, Aryl-CH<sub>3</sub>); 19,9 (s, Aryl-CH<sub>3</sub>);  
120,0 (s, *ortho*-C); 123,6 (s, *para*-C); 136,4; 142,3 (s, *meta*-C); 146,7 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5,9 Hz,  
*ipso*-C); 164,3 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 48,9 Hz, PC)**IR-Spektrum** (Nujolverreibung):1597 s, 1462 s, 1376 m, 1309 w, 1249 m, 1198 m, 1170 m, 1148 s, 848 br s, 722 m, 692 w,  
625 w cm<sup>-1</sup>**Verbindung III**

Ausbeute: 34%

Elementaranalyse: C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>NOPSi<sub>3</sub> gef. C 53,89; H 8,54; N 3,59

ber. C 54,35; H 9,24; N 3,52

NMR-Spektren (s. Kap. 2.2.1):

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- NMR : δ = -119,8; -143,1 ppm (s. Tab. 1, S. 33)<sup>1</sup>H- NMR :δ = 0,34 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0,27 (d, 18H, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 4,2 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2,13 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6,62 (s,  
1H, *para*-Aryl-H); 6,7 ppm (s, 2H, *ortho*-Aryl-H)

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - NMR :**

$\delta = 0,58$  (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $1,9$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 11,4$  Hz,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $21,2$  (s, *meta*-Aryl- $\text{CH}_3$ );  $120,7$  (s, *ortho*-Aryl-H);  $127,3$  (s, *para*-Aryl-H);  $138,1$  (s, *meta*-C);  $149,1$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5,2$  Hz, *ipso*-C);  $164,6$  ppm (d,  $^1J_{\text{CP}} = 46,9$  Hz, PC)

**IR-Spektrum** (Nujolverreibung):

$1612$  s,  $1461$  s,  $1376$  m,  $1318$  m,  $1251$  w,  $1199$  w,  $1180$  w,  $1142$  m,  $1055$  m,  $957$  w,  $841$  br s,  $758$  m,  $722$  m,  $689$  m,  $545$  w,  $422$  w  $\text{cm}^{-1}$

**3.3.2 (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natrium (IV)**

Man versetzt bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2 g (5 mmol) Insertionsverbindung **I** in 20 ml Diethylether mit einem Überschuss von 4 g kommerziell erhältlichem, pulverisiertem, nicht weiter vorbehandeltem Natriumhydroxid (p. a., MERCK, Darmstadt) im Molverhältnis von etwa 1:20; in nachfolgender Reaktion entsteht das Carboximidat **IV**. Der Überschuss an NaOH wird von der gelblichen Lösung abfiltriert, das Produkt verbleibt in Lösung. Man entfernt nun alle flüchtigen Anteile im Vakuum, nimmt den öligen, gelblichen Rückstand wieder mit Diethylether auf und stellt die Lösung bei  $-31$  °C in den Kühlschrank. Nach etwa einem Tag erhält man für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

Ausbeute: 83 %

Zersetzungspunkt:  $130$  °C

Elementaranalyse des diethylether-haltigen Komplexes:

$\text{C}_{52}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_8\text{P}_4$  (1109,11 g/mol) gef. C 59,78; H 7,30; N 4,18

ber. C 56,31; H 7,63; N 5,05

NMR-Spektren (Lösungsmittel  $d_8$ -THF):

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR :  $\delta = -148,0$  ppm

**<sup>1</sup>H-NMR :**

$\delta$  = 1,4 (q, 2H, CH<sub>2</sub> (Et<sub>2</sub>O)); 3,7 (t, 3H, CH<sub>3</sub> (Et<sub>2</sub>O)); 2,5 (s, 6H, *ortho*-Aryl-CH<sub>3</sub>); 3,38 (d, 2H, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 207,5 Hz, PH<sub>2</sub>); 7,03 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, Aryl-H); 7,22 ppm (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,4 Hz, Aryl-H)

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR :**

$\delta$  = 20,5 (s, CH<sub>3</sub> (Et<sub>2</sub>O)); 71,2 (s, CH<sub>2</sub> (Et<sub>2</sub>O)); 24,22 (d, <sup>5</sup>J<sub>CP</sub> = 2,7 Hz, *ortho*-Aryl-CH<sub>3</sub>); 127,2 (s, C<sub>Aryl</sub>); 133,3 (s, C<sub>Aryl</sub>); 135,9 (s, C<sub>Aryl</sub>); 155,7 (s, *ipso*-C); 177,9 ppm (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 13,9 Hz, PC)

**IR-Spektrum** (Nujolverreibung):

2922 vs br (Nujol), 2312 m, 1711 w br, 1655 w, 1536 m, 1463 vs br (Nujol), 1377 vs br (Nujol), 1188 m, 1122 m, 1071 m, 890 m, 844 w, 614 m, 563 m, 539 m, 491 m

### 3.3.3 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetan (V) und 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetan (VI)

Zu einer auf –80 °C gekühlten Lösung von Chlordiisopropylphosphan (3,66 mmol) in 10 ml Toluol gibt man unter Rühren die äquivalente Menge Kalium-1-isopropyl-1-aza-3λ<sup>3</sup>-phospho-3-allenid (3,66 mmol) in 10 ml Tetrahydrofuran, lässt unter Rühren des Ansatzes über Nacht auf Zimmertemperatur erwärmen und entfernt dann unter Vakuum alle flüchtigen Anteile. Das verbleibende gelbe Öl wird wieder in 10 ml Toluol gelöst; nach einer Woche bei –31 °C haben sich farblose Kristalle abgeschieden. Auf ähnliche Weise erhält man Verbindung **VI**; hier bilden sich aber erst im Laufe von zwei Monaten bei –60 °C einige wenige farblose Kristalle.

Zersetzungspunkt von Verb. **V**: 120 °C

Zersetzungspunkt von Verb. **VI**: 126 °C

Elementaranalyse von Verb. **V**:  $C_{20}H_{42}N_2P_4$  (434,44 g/mol)

gef. C 55,51; H 9,50; N 6,36

ber. C 55,28; H 9,74; N 6,44

Elementaranalyse von Verb. **VI**:  $C_{24}H_{50}N_2P_4$  (490,54 g/mol)

gef. C 58,91; H 10,22; N 5,71

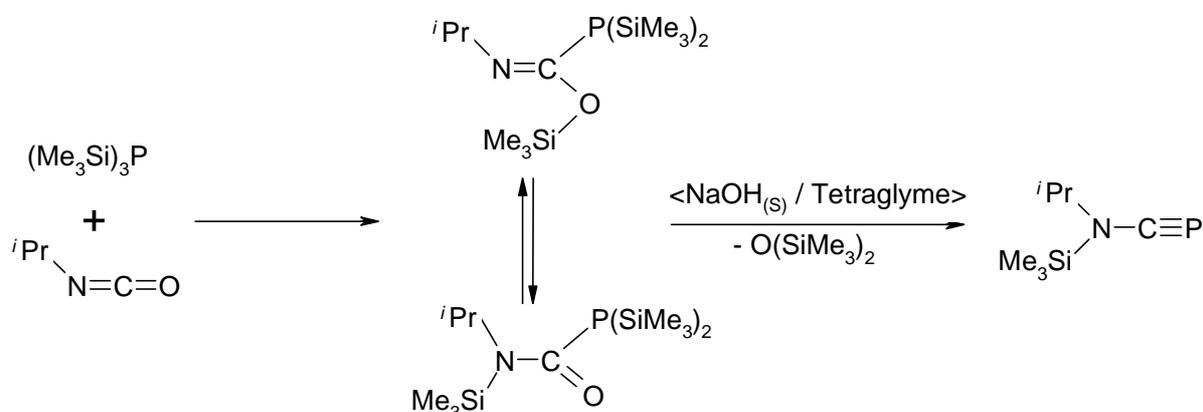
ber. C 58,75; H 10,27; N 5,70

NMR-Spektren:

Eine Aufnahme von NMR-Spektren war wegen der geringen Substanzmenge, verbunden mit einer hohen Zersetzlichkeit der Verbindungen, bislang nicht möglich.

## 4. Zusammenfassung

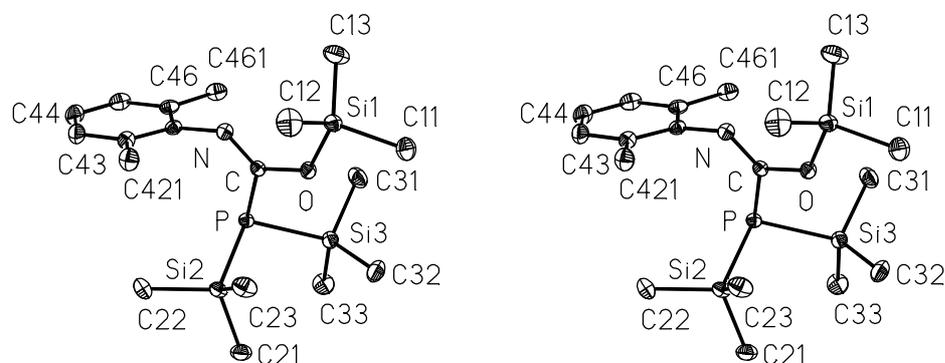
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Umsetzungen zwischen Organylisocyanaten und Tris(trimethylsilyl)phosphan sowie den daraus zugänglichen Insertionsprodukten (Addukten) und einigen Folgereaktionen. Die durch Insertion gebildeten Phosphate beanspruchen besonderes Interesse, denn nach den bereits 1989 veröffentlichten Untersuchungen von APPEL und POPPE [16] sowie nachfolgend von NIECKE et al. [17] ist aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und Isopropylisocyanat unter Addition, nachfolgender NaOH-katalysierter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan und Verschiebung des dritten Trimethylsilyl-Substituenten vom Phosphor- zum Stickstoffatom das thermisch stabile aminosubstituierte  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}$  zugänglich.



Ziel war nun, diese Reaktion auf alkylsubstituierte Phenylisocyanate zu übertragen und auch hier zu versuchen, Hexamethyldisiloxan abzuspalten. Parallel zu diesen Untersuchungen zeigte sich jedoch in unserer Arbeitsgruppe, dass die gebildeten Insertionsverbindungen aufgrund von Verschiebungen des Trimethylsilyl-Substituenten nicht nur zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatom, sondern in geringem Umfang auch vom Phosphor zum Stickstoff oder Sauerstoff in einem von insgesamt fünf Isomeren gebildeten Gleichgewicht vorliegen [49]. Besonders stark vertreten sind dabei das *Z*-[(*N*-Organylimino)(trimethylsiloxy)methyl]- und das [(*N*-Organyl, *N*-trimethylsilyl)carbamoyl]bis(trimethylsilyl)phosphan; in geringem Umfang liegen auch das *E*-[(*N*-Organylimino)(trimethylsiloxy)methyl]-Isomer und die beiden *E/Z*-isomeren  $1\lambda^3$ -Phosphaalkene  $[\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}](\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  vor.



Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen kristallisieren die hier diskutierten Addukte der *N*-(Dialkylphenyl)isocyanate  $R-N=C=O$  mit Tris(trimethylsilyl)phosphan als *Z*-{[*N*-(Dialkylphenylimino)(trimethylsiloxy)methyl]bis(trimethylsilyl)phosphane **I** ( $R = 2,6$ -Dimethylphenyl), **II** ( $R = 3,4$ -Dimethylphenyl), **III** ( $R = 3,5$ -Dimethylphenyl) und **1** ( $R = 2,6$ -Diisopropylphenyl) aus (Abb. 1). Bemerkenswerterweise gelang WACKER [49] im Rahmen seiner Zulassungsarbeit zum Staatsexamen die Isolierung des aus Phenylisocyanat und Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan gebildeten Adduktes als kristallines *Carbamoyl-Isomer*, während BECKER und MUNDT [52] schon vor längerer Zeit aus der entsprechenden Reaktion mit *p*-Chlorphenylisocyanat das *Z*-Iminomethyl-Isomer hatten isolieren und strukturell charakterisieren können.



**Abbildung 1** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**I**) in stereoskopischer Darstellung

Die an den *Z*-(*N*-Dialkylphenylimino)(trimethylsiloxy)methyl-Isomeren **I**, **II**, **III** und **1** ermittelten Molekülparameter (Tab. 1) entsprechen weitgehend der Erwartung. So variiert mit Werten zwischen 126,5 und 127,1 pm der zentrale  $N=C$ -Abstand bei einem Mittel von 126,7 pm nur äußerst geringfügig. Eine mit 127,5 pm hiervon kaum abweichende Bindungslänge ermittelten BECKER und MUNDT [52] vor etwa dreißig Jahren am bereits erwähnten *Z*-{[*N*-(4-Chlorphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}phenyl(trimethylsilyl)phosphan. Auch die Länge der  $N_{sp^2}-C_{Aryl}$ -Einfachbindung entspricht bei einem Mittel von 141,9 pm (Tab. 1) weitgehend der Erwartung, wenn die für eine  $sp^2$ -Hybridisierung des Stickstoff- bzw. *ipso*-Kohlenstoffatoms notwendigen Korrekturen des Standards (147 pm [76]) um jeweils 2 pm vorgenommen werden. Auch der zu 226,4 pm bestimmte mittlere Si-P-Abstand ordnet sich gut bei den mit Werten zwischen 224,1 pm im Tris(trimethylsilyl)phosphan [79] und 227,0 pm in der entsprechenden (Triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl)-Verbindung [81] kaum variierenden Bindungslängen ein.

**Tabelle 1** Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in den Verbindungen **I**, **II**, **III** und **1**

## a) Bindungslängen

|       | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>1</b> | <b>M.W.</b> |
|-------|----------|-----------|------------|----------|-------------|
| P–C   | 187,1(1) | 186,0(2)  | 185,8(1)   | 186,6(2) | 186,4       |
| P–Si2 | 226,1(1) | 226,8(1)  | 226,3(1)   | 226,6(1) | 226,4       |
| P–Si3 | 226,1(1) | 225,9(1)  | 226,4(1)   | 226,9(1) |             |
| C–O   | 135,4(2) | 135,3(1)  | 135,4(1)   | 135,5(2) | 135,4       |
| O–Si1 | 169,6(1) | 168,9(1)  | 169,6(1)   | 169,0(1) | 169,3       |
| C–N   | 126,5(2) | 127,1(1)  | 126,6(2)   | 126,6(1) | 126,7       |
| N–C41 | 141,9(2) | 141,5(1)  | 141,7(2)   | 142,5(1) | 141,9       |

## b) Bindungswinkel

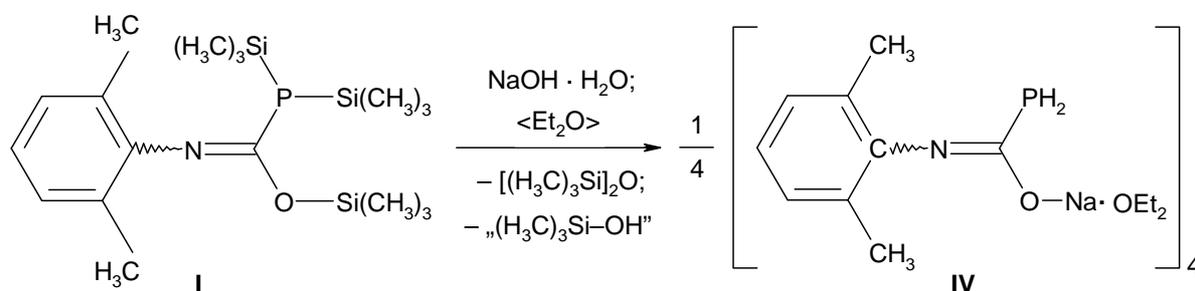
|           | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>1</b> | <b>M. W.</b> |
|-----------|----------|-----------|------------|----------|--------------|
| C–P–Si2   | 99,9(1)  | 98,7(1)   | 98,6(1)    | 99,9(1)  | 99,3         |
| C–P–Si3   | 100,4(1) | 102,2(1)  | 101,2(1)   | 100,1(1) | 100,0        |
| Si2–P–Si3 | 104,9(1) | 104,0(1)  | 104,5(1)   | 103,5(1) | 104,2        |
| P–C–O     | 114,4(1) | 114,2(1)  | 114,8(1)   | 114,0(1) | 114,4        |
| P–C–N     | 126,7(1) | 128,0(1)  | 126,9(1)   | 126,8(1) | 127,1        |
| O–C–N     | 118,9(1) | 117,8(1)  | 118,3(1)   | 119,1(1) | 118,5        |
| C–O–Si1   | 124,2(1) | 122,7(1)  | 122,0(1)   | 126,4(1) | 123,8        |

Zur weiteren Klärung des am Addukt aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und 2,6-Dimethylphenylisocyanat (**I**) beobachteten Isomeren-Gleichgewichts wurden mit dem Programmsystem *Gaussian 03* [87] quantenchemische Berechnungen auf B3LYP/6-311++G<sup>\*\*</sup>-Niveau durchgeführt. Sie ergaben nicht nur mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse weitestgehend übereinstimmende, selbst im Bereich der Torsionswinkel noch ähnliche Molekülparameter, sondern für die unterschiedlichen Isomeren auch die jeweiligen Gesamtenergien. Am absoluten Nullpunkt in der Gasphase thermodynamisch am stabilsten ist das als Referenzverbindung zugrunde liegende *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (0,0 kJ mol<sup>-1</sup>). Dann folgt mit nur 2,2 kJ mol<sup>-1</sup> das daraus durch Wanderung des Trimethylsilyl-Substituenten vom Sauerstoff- zum günstig angeordneten Stickstoffatom hervorgegangene Carbamoylphosphan **Ib** und danach mit 10,7 kJ mol<sup>-1</sup> das sich von der Referenzverbindung nur in der Konfiguration an der N=C-Doppelbindung unterscheidende *E*-Iminomethylphosphan **Ic**. Eine etwas höhere Gesamtenergie von 33,9 kJ mol<sup>-1</sup> weist schließlich das durch eine P=C-Einheit charakterisierte *E*-Methylenphosphan **Id** (1λ<sup>3</sup>-Phosphaalken) mit vorzugebender C<sub>s</sub>-Symmetrie auf.

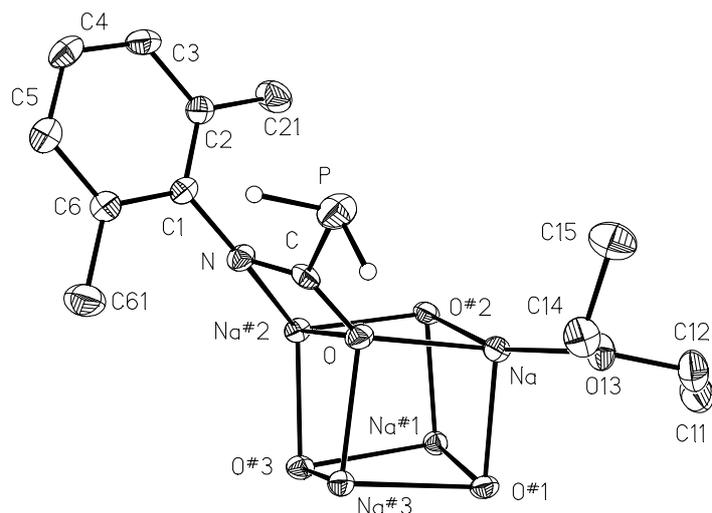
Die parallel zur vorliegenden Arbeit von WACKER, BANI FWAZ und GUDAT [49] am Addukt aus Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan und Phenylisocyanat durchgeführten 2D-NMR-Untersuchungen ergaben aufgrund charakteristischer Kopplungskonstanten und chemischer Verschiebungen den eindeutigen Nachweis, dass das zugehörige *E*- und *Z*-isomere  $1\lambda^3$ -Phosphaalken zu geringen Anteilen am Isomeren-Gleichgewicht beteiligt sind. Insofern nehmen die von Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen oder der Tris(trimethylsilyl)-Verbindung mit Organylisocyanaten gebildeten Addukte eine Sonderstellung ein, als sie zwischen den thermisch instabilen Acyl(trimethylsilyl)phosphanen und den zugehörigen 1-(Trimethylsiloxy)alkyliden-Isomeren, den  $1\lambda^3$ -Phosphaalkenen, vermitteln. Zur Verdeutlichung dieser Sonderstellung sind die vor allem aus dem Arbeitskreis von VEITS und LUTSENKO [36] stammenden, aber in zumeist russischen Journalen veröffentlichten und damit schwieriger zugänglichen Ergebnisse über die Substituentenabhängigkeit der Acylphosphan- $1\lambda^3$ -Phosphaalken-Isomerie ausführlich beschrieben.

Nach Darstellung der Insertionsverbindungen wurde das {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino]-(trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**I**) enthaltende Isomerengemisch mit katalytischen Mengen festen Natriumhydroxids versetzt. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte jedoch mit zahlreichen Signalen einen recht uneinheitlichen, bislang nicht in Einzelheiten geklärten Reaktionsverlauf; allerdings ließ sich Verbindung **I** nicht mehr nachweisen. Auch die Umsetzungen der Gemische mit dem [*N*-(3,4-Dimethylphenyl)imino]- (**II**) und dem [*N*-(3,5-Dimethylphenyl)imino]-Derivat **III** sowie mit Verbindung **1** lieferten gleichfalls enttäuschende Ergebnisse. Völlig überraschend führte aber dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zufolge die Umsetzung des Bis(trimethylsilyl)phosphans **I** und seiner Isomeren mit einem *großen, etwa 20fachen Überschuss* an kommerziell erhältlichen, nicht vorbehandelten Natriumhydroxid-Plätzchen zu einem einheitlichen Produkt **IV**, während die Gemische mit den nur geringfügig modifizierten Derivaten **II** und **III** sowie Verbindung **1** auch mit einem Überschuss an Natriumhydroxid genauso unübersichtlich wie mit katalytischen Mengen reagierten. Nach Aussage des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums enthält die neue Verbindung **IV** keine Trimethylsilyl-Gruppen mehr; im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt sich ein Singulett bei  $-146,3$  ppm. Bei  $^1\text{H}$ -gekoppelter Messung spaltet dieses Signal zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstanten von  $207,6$  Hz auf; deshalb muss es von einer  $\text{PH}_2$ -Gruppe herrühren.

Nach Umsetzung des {[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**I**) enthaltenden Gemisches in Diethylether bei Zimmertemperatur sowie nachfolgender Filtration des Ansatzes und Entfernen sämtlicher flüchtiger Anteile im Vakuum wurde der verbleibende ölige Rückstand wieder mit Diethylether aufgenommen. Aus dieser Lösung schied sich im Kühlschrank bei  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein zunächst feinkristalliner Niederschlag ab; er wurde abgetrennt und erneut in wenig Diethylether gelöst. Die sich beim Abkühlen dieser Lösung auf wiederum  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  abscheidenden, farblosen Kristalle hatten die für eine Röntgenstrukturanalyse erforderliche Qualität.



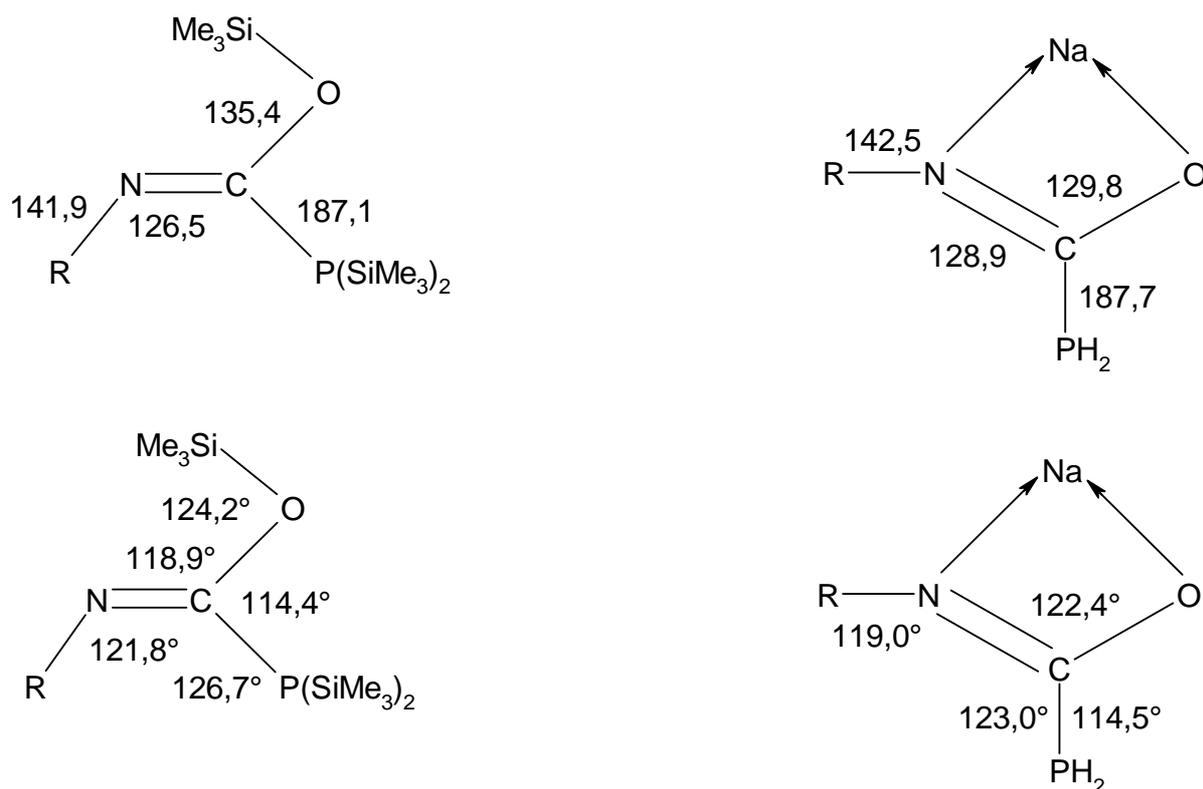
Die Strukturbestimmung bestätigt die Ergebnisse NMR-spektroskopischer Untersuchungen. Die beiden an Phosphor gebundenen Trimethylsilyl-Gruppen sind durch Wasserstoffatome ersetzt worden; an Sauerstoff ist nun ein durch ein Diethylether-Molekül komplexiertes Natrium-Kation koordiniert. Die über die schonende Hydrolyse mit einem Salzhydrat gebildete Verbindung **IV** weist somit (Diethylether)natrium-[*N*-(2,6-dimethylphenylimino)]-phosphanylmethanolat {(Diethylether)[*N*-2,6-dimethylphenyl]phosphanylcarboximidato}-natrium} als monomere Einheit auf; vier derartige Einheiten bauen dann einen Kubus mit Natrium-Kationen und Methanolsauerstoff-Anionen in alternierender Anordnung auf. Raumgruppenbedingt zeigt das Tetramer als charakteristisches Symmetrieelement eine vierzählige Drehinversionsachse (Abb. 1).



**Abbildung 2** Molekülstruktur des tetrameren (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natriums (**IV**)

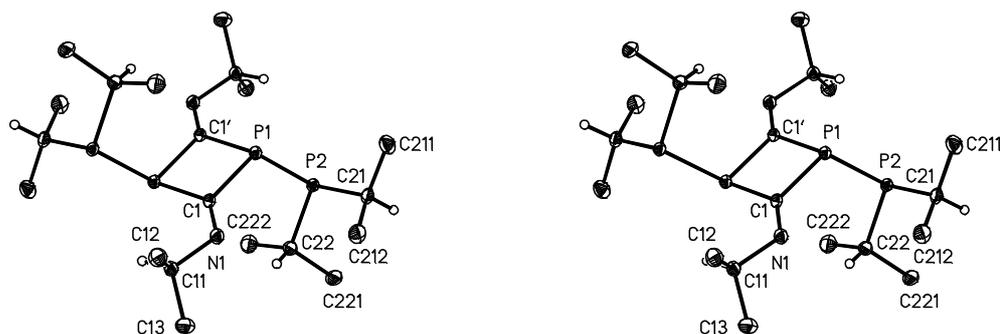
Der besseren Übersicht wegen beschränkt sich die Darstellung im Wesentlichen auf die Atome einer monomeren Einheit.

Wie den in Schema **A** für die Ausgangsverbindung *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsilyloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphan (**I**) und das Folgeprodukt Tetrakis[(diethylether){*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato}natrium] (**IV**) gegenübergestellten Bindungslängen und –winkeln zu entnehmen ist, erfährt der C–O-Abstand bei der Umwandlung die stärkste Änderung. Er verringert sich mit Werten von 135,4 pm im Trimethylsilyloxy-Derivat **I** und 129,8 pm im tetrameren Natrium-Komplex **IV** um 5,6 pm, während im Gegenzug hierzu die Länge der C–N-Bindung deutlich geringer um nur 2,4 pm von 126,5 auf 128,9 pm zunimmt. Vom Austausch fast unbeeinflusst bleiben die zu 187,1 und 187,7 sowie 141,9 und 142,5 pm bestimmten P–C- bzw. N–C<sub>Phenyl</sub>-Abstände. Bei den Bindungswinkeln lässt sich zunächst die Verkleinerung der Winkel C=N–C<sub>Phenyl</sub> und P–C=N von 121,8° auf 119,0° bzw. 126,7° auf 123,0° als Folge des Austausches der voluminösen Trimethylsilyl-Substituenten am Phosphor gegen Wasserstoffatome gut verstehen. Demgegenüber vergrößert sich der O–C=N-Winkel von 118,9° auf 122,4°. Bemerkenswerterweise ist sowohl die Trimethylsilyl-Gruppe mit einem positivierten Silicium-Zentrum in **I** als auch das Natrium-Kation in **IV** gleichartig zum elektronegativen Stickstoffatom mit seinem freien Elektronenpaar hin ausgelenkt.



**Schema A** Vergleich von Bindungslängen (pm) und –winkeln im O–C(–P)=N-Grundgerüst des *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsilyloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**I**) und des Chelatkomplexes Tetrakis[(diethylether){*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanyl-carboximidato}natrium] (**IV**)

Nachdem vor einigen Jahren BECKER, HORNER u. a. [17] das thermisch stabile aminosubstituierte  $1\lambda^3$ -Phosphaalkin  ${}^i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}$  durch Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat in das Kalium-Derivat überführen und durch Zugabe des Liganden [18]Krone-6 kristallin isolieren konnten, lagen Untersuchungen zu Klärung der Reaktivität des ambidenten  $[\text{}^i\text{Pr}\sim\text{N}=\text{C}=\text{P}]^-$ -Anions nahe. So konnten die Autoren zeigen, dass die Umsetzung mit harten Elektrophilen wie den Chlortriorganylsilanen am Stickstoff-, mit weichen Elektrophilen wie den Chlortriorganylstannanen am Phosphoratom erfolgt. Nun sollte das Verhalten von Chlordiorganylphosphanen untersucht werden. Gibt man beispielsweise zu einer auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von Chlordiisopropylphosphan in Toluol unter Rühren die äquivalente Menge Kalium-1-isopropyl-1-aza- $3\lambda^3$ -phospha-3-allenid in Tetrahydrofuran, so lässt sich nach der üblichen Aufarbeitung des Ansatzes Produkt **V** aus Toluol innerhalb einer Woche bei  $-31\text{ }^\circ\text{C}$  in Form farbloser Kristalle erhalten. Auf ähnliche Weise wurde Verbindung **VI** isoliert; hier aber scheiden sich erst innerhalb von zwei Monaten bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  wenige farblose Kristalle ab.



**Abbildung 3** Molekülstruktur des 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans (**V**) in stereoskopischer Darstellung

Abb. 3 und Tabelle 2 geben die Ergebnisse der beiden Röntgenstrukturanalysen (Raumgruppe  $P-1$ ;  $Z = 1$ ) wieder. Wie bei der Umsetzung mit Chlortriphenylstannan ist auch hier ein elektrophiler Angriff am Phosphoratom des 1-Aza- $3\lambda^3$ -phospha-3-allenid-Anions erfolgt, so dass sich beide Male eine P–P-Bindung ausgebildet hat. Isoliert wurde aber nicht das zugehörige  $P$ -[ $N$ -(Isopropylimino)methyliden]- $P',P'$ -diorganyldiphosphan, sondern die wegen mangelnder sterischer Abschirmung gebildeten 1,3-Diphosphetane **V** und **VI**. Die in diesen Verbindungen angetroffenen Bindungslängen und –winkel zeigen die von anderen Derivaten aus der Literatur her bekannten Werte, so dass sich eine weitergehende Diskussion erübrigt. Bei Fortführung dieser Untersuchungen wäre es wichtig, die für eine Stabilisierung des Monomeren verantwortlichen sterischen und elektronischen Gründe herauszuarbeiten.

**Tabelle 2** Charakteristische Strukturparameter im 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)- (**V**) und 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetan (**VI**)

a) Bindungslängen

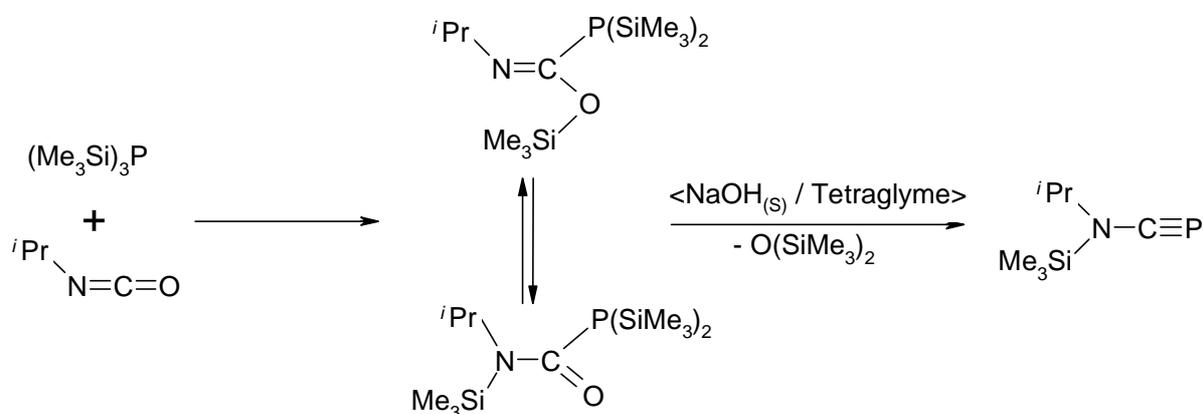
|        | <b>V</b> | <b>VI</b> | <b>M.W.</b> |        | <b>V</b> | <b>VI</b> | <b>M.W.</b> |
|--------|----------|-----------|-------------|--------|----------|-----------|-------------|
| P1–C1  | 184,9(2) | 185,2(6)  | 186,3       | P2–C21 | 186,8(2) | 190,5(5)  | 188,1       |
| P1–C1' | 186,8(2) | 188,2(5)  | -           | P2–C22 | 186,0(2) | 189,2(6)  | -           |
| C1–N1  | 126,4(2) | 125,7(7)  | 126,1       |        |          |           |             |

b) Bindungswinkel

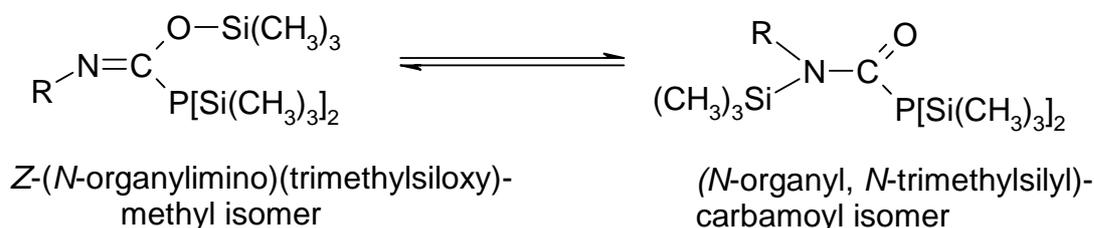
|           | <b>V</b> | <b>VI</b> | <b>M.W.</b> |            | <b>V</b> | <b>VI</b> | <b>M.W.</b> |
|-----------|----------|-----------|-------------|------------|----------|-----------|-------------|
| C1–P1–C1' | 82,5(7)  | 83,4(3)   | 82,9        | P1–P2–C21  | 99,5(6)  | 98,2(2)   | 98,9        |
| P1–C1–P1' | 97,5(7)  | 96,6(3)   | 97,0        | P1–P2–C22  | 105,4(6) | 111,5(2)  | 108,5       |
| C1–P1–P2  | 113,3(5) | 117,5(2)  | 115,4       | C21–P2–C22 | 103,7(8) | 111,2(2)  | 107,5       |

## 5. Summary

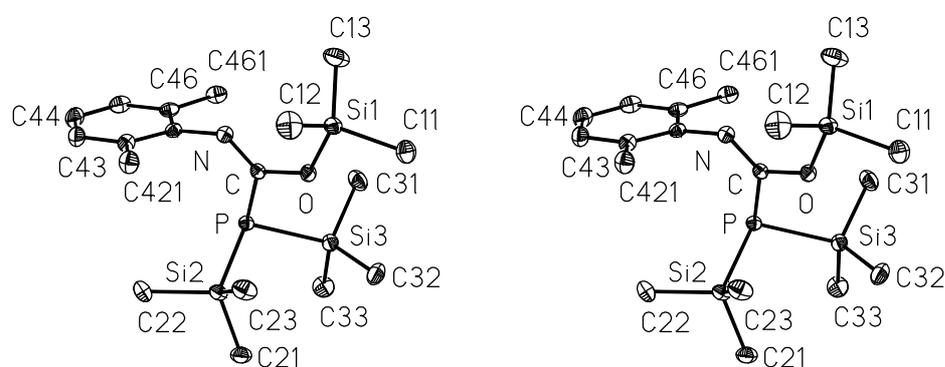
In this thesis reactions of organylisocyanates with tris(trimethylsilyl)phosphane and subsequent studies of the adducts thus formed in high yields are described. The insertion products are of special interest as according to investigations published by APPEL and POPPE [16] already in 1989 and later on again by NIECKE et al. [17], the thermally stable amino substituted  $1\lambda^3$ -phosphaalkyne  $i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}$  becomes accessible by an insertion reaction of tris(trimethylsilyl)phosphane and isopropylisocyanate, followed by a subsequent NaOH catalysed elimination of hexamethyldisiloxane and a migration of the third trimethylsilyl group from phosphorus to nitrogen.



The aim was now to transfer this reaction to alkyl substituted phenylisocyanates and to try an analogous elimination of hexamethyldisiloxane. Parallel to these investigations a coworker of our group detected that the trimethylsilyl substituents shift not only between oxygen and nitrogen but to a, however, substantially smaller extent also from phosphorus to nitrogen or oxygen, so that the insertion compounds set up an equilibrium in which a total of five isomers takes part [49]. Thereby the *Z*-[(*N*-organylimino)(trimethylsiloxy)methyl- and the [(*N*-organyl, *N*-trimethylsilyl)carbamoyl]bis(trimethylsilyl)phosphane predominate; to a relatively low amount the *E*-[(*N*-organylimino)(trimethylsiloxy)methyl isomer and both the *E/Z* isomeric  $1\lambda^3$ -phosphaalkenes  $[\text{R}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}](\text{Me}_3\text{Si}-\text{O})\text{C}=\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$  are also present.



X-ray structure analyses reveal that the adducts of *N*-dialkylphenylisocyanate  $R-N=C=O$  with tris(trimethylsilyl)phosphane crystallize as *Z*-[*N*-dialkylphenylimino](trimethylsiloxy)-methyl]bis(trimethylsilyl)phosphanes **I** ( $R = 2,6$ -dimethylphenyl), **II** ( $R = 3,4$ -dimethylphenyl), **III** ( $R = 3,5$ -dimethylphenyl) and **1** ( $R = 2,6$ -isopropylphenyl) (figure 1). Remarkably, WACKER [49] succeeded in the isolation of the crystalline carbamoyl isomer by reacting phenylisocyanate with phenylbis(trimethylsilyl)phosphane, whereas BECKER and MUNDT [52] had been able to obtain the *Z*-iminomethyl isomer from a corresponding reaction with *p*-chlorophenylisocyanate and to characterise the insertion compound structurally about thirty years ago.



**Figure 1** Stereoscopic representation of a molecular model of *Z*-{[*N*-(2,6-dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphane (**I**)

The molecular parameters of the *Z*-(*N*-dialkylphenylimino)(trimethylsiloxy)methyl isomers **I**, **II**, **III**, and **1** (Table 1) agree very well with expected values. Thus the central  $N=C$  distance (126.5 to 127.1 pm) varies at an average of 126.7 only very slightly. BECKER and MUNDT [52] had reported a very similar  $N=C$  bond length of 127.5 pm for {[*N*-(4-chlorophenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}phenyl(trimethylsilyl)phosphane. The length of the  $N_{sp^2}-C_{Aryl}$  single bond (mean 141.9 pm, Table 1) also falls into the expected range if necessary corrections of the standard value for a  $sp^2$  hybridization of the nitrogen and the *ipso* carbon atom are taken into consideration. Even the average Si–P distance (226.4 pm) tallies very well with values determined on tris(trimethylsilyl)phosphane (224.1 pm [79]) and the corresponding (triisopropylsilyl)bis(trimethylsilyl) compound (227.0 pm [81]).

**Table 1** Bond lengths (pm) and bond angles (°) of compounds **I**, **II**, **III**, and **1**

## a) Bond lengths

|       | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>1</b> | mean  |
|-------|----------|-----------|------------|----------|-------|
| P–C   | 187.1(1) | 186.0(2)  | 185.8(1)   | 186.6(2) | 186.4 |
| P–Si2 | 226.1(1) | 226.8(1)  | 226.3(1)   | 226.6(1) | 226.4 |
| P–Si3 | 226.1(1) | 225.9(1)  | 226.4(1)   | 226.9(1) | 226.4 |
| C–O   | 135.4(2) | 135.3(1)  | 135.4(1)   | 135.5(2) | 135.4 |
| O–Si1 | 169.6(1) | 168.9(1)  | 169.6(1)   | 169.0(1) | 169.3 |
| C–N   | 126.5(2) | 127.1(1)  | 126.6(2)   | 126.6(1) | 126.7 |
| N–C41 | 141.9(2) | 141.5(1)  | 141.7(2)   | 142.5(1) | 141.9 |

## b) Bond angle

|           | <b>I</b> | <b>II</b> | <b>III</b> | <b>1</b> | mean  |
|-----------|----------|-----------|------------|----------|-------|
| C–P–Si2   | 99.9(1)  | 98.7(1)   | 98.6(1)    | 99.9(1)  | 99.3  |
| C–P–Si3   | 100.4(1) | 102.2(1)  | 101.2(1)   | 100.1(1) | 100.0 |
| Si2–P–Si3 | 104.9(1) | 104.0(1)  | 104.5(1)   | 103.5(1) | 104.2 |
| P–C–O     | 114.4(1) | 114.2(1)  | 114.8(1)   | 114.0(1) | 114.4 |
| P–C–N     | 126.7(1) | 128.0(1)  | 126.9(1)   | 126.8(1) | 127.1 |
| O–C–N     | 118.9(1) | 117.8(1)  | 118.3(1)   | 119.1(1) | 118.5 |
| C–O–Si1   | 124.2(1) | 122.7(1)  | 122.0(1)   | 126.4(1) | 123.8 |

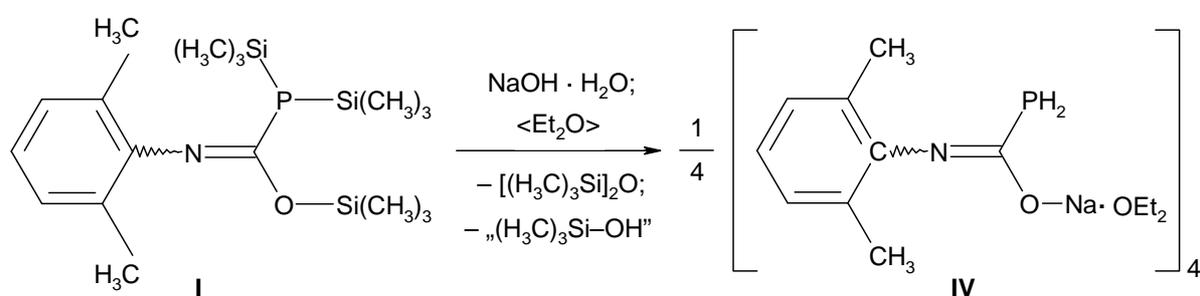
For a better understanding of the equilibrium which is set up by the isomers formed from tris(trimethylsilyl)phosphane and 2,6-dimethylphenylisocyanate (**I**), quantum chemical calculations at B3LYP/6-311++G\*\* level were carried out with the program system *Gaussian 03* [87]. These calculations not only showed molecular parameters fully consistent with the results of the X-ray structure analysis even for the torsion angles but also gave total energies for all isomers. At 0 K in the gas phase the isomer *Z*-{[*N*-(2,6-dimethylphenyl)imino]-(trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphane (0.0 kJ mol<sup>-1</sup>) proved to be the thermodynamically most stable compound and was taken as a reference. It is followed by the carbamoylphosphane **II** (2.2 kJ mol<sup>-1</sup>) formed by migration of the trimethylsilyl substituent from oxygen to the suitably placed nitrogen atom (figure 2) and the *E*-iminomethylphosphane **III** (10.7 kJ mol<sup>-1</sup>) which differs from the reference compound in the configuration at the N=C double bond only. A substantially higher total energy of 33.9 kJ mol<sup>-1</sup> is finally obtained for the *C<sub>s</sub>* symmetrical *E*-methylidene phosphane **1**, a 1λ<sup>3</sup>-phosphaalkene with a P=C unit.

Supplementary 2D NMR investigations of WACKER, BANI FWAZ and GUDAT [49] on the adduct of phenylbis(trimethylsilyl)phosphane with phenylisocyanate led to characteristic coupling constants and chemical shifts values, from which unambiguously can be derived that the afore mentioned *E*- and *Z*- 1λ<sup>3</sup>-phosphaalkenes make indeed a small contribution to the isomer equilibrium. As a consequence these adducts formed from organylbis(trimethylsilyl)phosphanes or tris(trimethylsilyl)phosphane with organylisocyanates are of special

importance as they mediate between the thermally instable acyl(trimethylsilyl)phosphanes and the corresponding 1-(trimethylsiloxy)alkylidene isomers ( $1\lambda^3$ -phosphaalkenes). In order to emphasize this special position, the substituent dependency of acylphosphane– $1\lambda^3$ -phosphaalkene isomerism as investigated especially by the group of VEITS and LUTSENKO [36] but mostly published in less relevant Russian journals is described in detail.

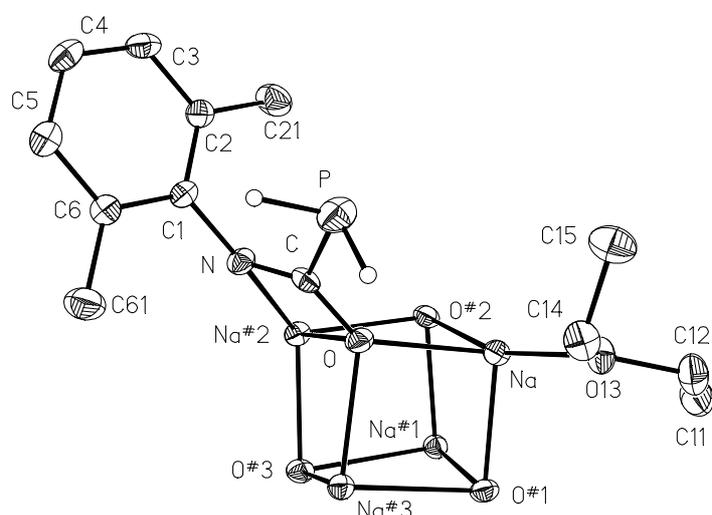
After an isolation of the insertions products, catalytic amounts of solid sodium hydroxide were added to the mixture of isomers containing {[*N*-(2,6-dimethylphenyl)imino]- (trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphane (**I**). Unfortunately, the  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the supernatant liquid showed numerous signals indicating a quite inhomogeneous reaction course which is not understood in detail as yet. Compound **I**, however, could no longer be detected. Furthermore, the results of reacting mixtures comprising the [*N*-(3,4-dimethylphenyl)imino]- (**II**) and [*N*-(3,5-dimethylphenyl)imino] derivative (**III**) as well as compound **1** in an analogous way were also highly disappointing.

Very surprising, however, was the NMR spectroscopic observation that a homogeneous product **IV** was formed on reacting compound **I** and its tautomers with a *huge, about 20-times excess* of commercial, unpretreated sodium hydroxide pellets. In contrast to this result, the reactions of mixtures comprising the only marginally modified derivatives **II** and **III** or compound **1** remain unclear – no matter if excess sodium hydroxide or catalytic quantities are used. According to the  $^1\text{H}$  NMR spectrum the new compound **IV** does not contain trimethylsilyl groups anymore. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum shows a singlet at  $-146.3$  ppm; allowing  $^1\text{H}$  coupling the signal splits to a triplet with a  $^1J(\text{P,H})$  coupling constant of  $207.6$  Hz originating from a  $\text{PH}_2$  group.



A structure analysis on colorless crystals obtained at  $-31$  °C from diethylether as a solvent confirms the results of the NMR spectroscopic measurements. Both the trimethylsilyl groups

at phosphorus have been replaced by hydrogen atoms, a sodium cation complexed by one diethylether molecule is coordinated to the oxygen atom. Compound **IV** unintentionally obtained by a mild hydrolysis with a salt hydrate thus turns out to be (diethylether)sodium [*N*-(2,6-dimethylphenylimino)]phosphanylmethanolate {(diethylether)[*N*-2,6-dimethylphenyl]-phosphanylcarboximidato] sodium}; four monomeric units form a cube with sodium cations and oxygen anions of the methanolate groups in an alternating arrangement. The monomers are symmetry related (space group  $P4_2/n$ ) and the tetramer exhibits a four-fold screw axis as characteristic symmetry element (figure 2).

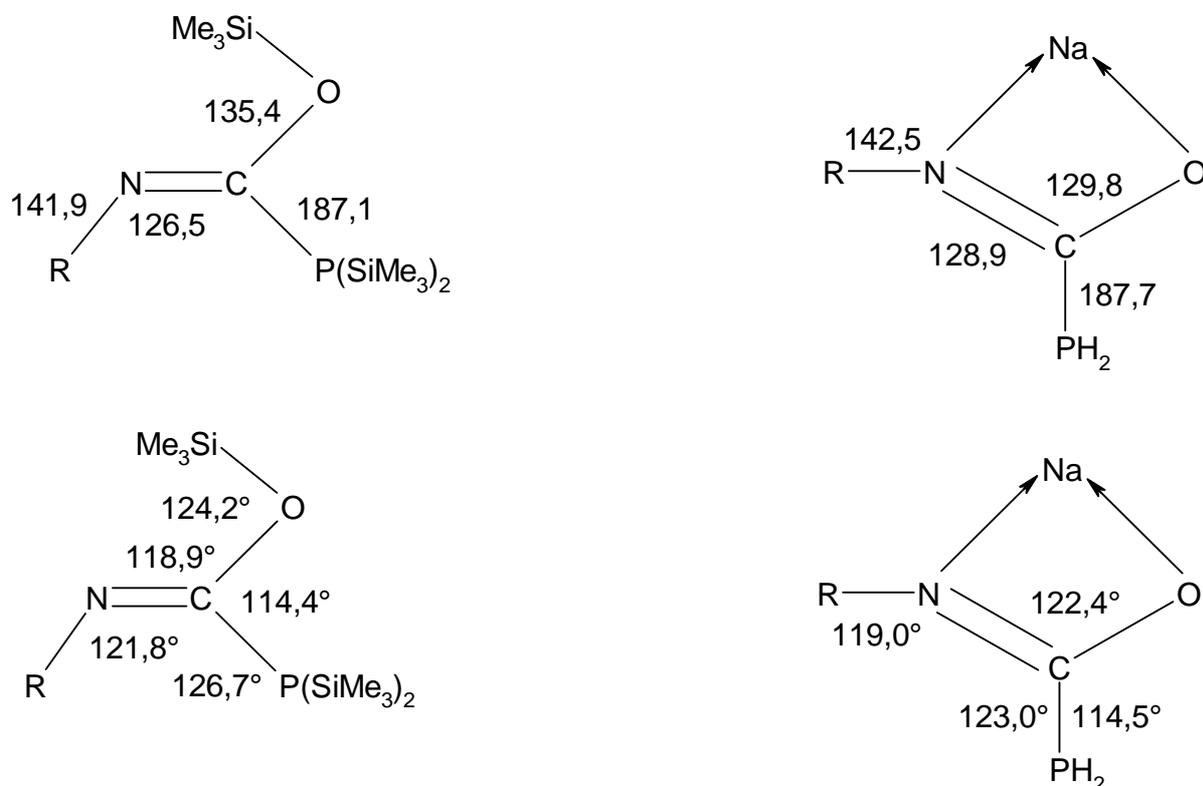


**Figure 2** Molecular model of tetrameric (diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboxidato] sodium (**IV**)

Apart from the  $\text{PH}_2$  group, the non-hydrogen atoms of the monomeric unit and the symmetry related atoms of the cube are shown for clarity only.

As can be deduced from comparing bond lengths and bond angles of the starting compound *Z*-{[*N*-(2,6-dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)phosphane (**I**) and its reaction product tetrakis[(diethylether){*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato}sodium] (**IV**) (Diagram **A**) the C–O distance changes most by replacing the *O*-trimethylsilyl group for sodium. It decreases from 135.4 pm in the trimethylsiloxy compound **I** to 129.8 pm in the tetrameric sodium complex **IV** (diff. 5.6 pm), whereas the increase of the C–N bond length is considerably smaller (126.5 vs. 128.9 pm, diff. 2.4 pm). The P–C (187.1 and 187.7) and the N– $C_{\text{phenyl}}$  distances (141.9 and 142.5 pm) are almost not

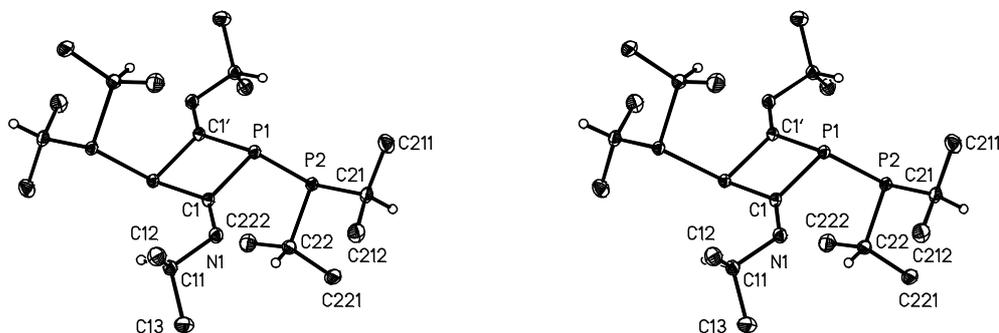
influenced by the exchange. The decrease in the bond angles  $C=N-C_{phenyl}$  and  $N=C-P$  from  $121.8^\circ$  to  $119.0^\circ$  and  $126.7^\circ$  to  $123.0^\circ$ , respectively, is definitely a consequence of replacing the voluminous trimethylsilyl substituents at phosphorus for hydrogen atoms. Parallel to these alterations the  $N=C-O$  angle increases from  $118.9^\circ$  to  $122.4^\circ$ . Remarkably, the trimethylsilyl group of compound **I** with its positively charged silicon centre as well as the sodium cation in complex **IV** are tilted in the same direction towards the lone pair of the electronegative nitrogen atom.



**Diagram A** Comparison of bond lengths (pm) and bond angles ( $^\circ$ ) in the  $O-C(-P)=N$  skeleton of  $Z$ -{[ $N$ -(2,6-dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)methyl}bis(trimethylsilyl)-phosphane (**I**) and the chelate complex tetrakis[(diethylether){ $N$ -(2,6-dimethylphenyl)-phosphanylcarboximidato} sodium] (**IV**)

After BECKER, HORNER et al. [17] had been able to transform the thermally stable amino substituted  $1\lambda^3$ -phosphaalkyne  ${}^i\text{Pr}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{C}\equiv\text{P}$  to its potassium derivative by reacting it with potassium *tert*-butanolate and to obtain single crystals for an X-ray structure analysis by adding the ligand [18]crown-6 to a solution of the product, it was obvious that investigations should be carried out to clarify the reactivity of the ambident  $[{}^i\text{Pr}-\text{N}=\text{C}=\text{P}]^-$  anion. The authors had already shown that in reactions with hard electrophiles such as

chlorotriorganylsilanes an electrophilic attack at nitrogen occurs, whereas soft electrophiles such as chlorotriorganylstannanes attack the phosphorus atom.



**Figure 3** Stereoscopic representation of a molecular model of 1,3-bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetane (**V**)

Next to these studies the chemical behaviour of chlorodiorganylphosphanes was to be investigated. When, for example, an equivalent amount of potassium 1-isopropyl-1-aza-3 $\lambda^3$ -phospha-3-allenide  $K[{}^i\text{Pr}\sim\text{N}=\text{C}=\text{P}]$  in tetrahydrofuran is added to a stirred solution of chlorodiisopropylphosphane in toluene at  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  and the reaction mixture is worked up as usually, one isolates a yellow oily residue first. Redissolving it in toluene and cooling the solution to  $-31\text{ }^\circ\text{C}$  furnishes colorless crystals of compound **V** within a week. The di-*tert*-butylphosphanyl derivative **VI** was synthesized in a similar way but only a few colourless crystals were obtained within two months at  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Table 2** Characteristic structure parameters of 1,3-bis(diisopropylphosphanyl)- (**V**) and 1,3-bis(di-*tert*-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetane (**VI**)

a) Bond lengths

|        | <b>V</b> | <b>VI</b> | mean  |        | <b>V</b> | <b>VI</b> | mean  |
|--------|----------|-----------|-------|--------|----------|-----------|-------|
| P1–C1  | 184.9(2) | 185.2(6)  | 186.3 | P2–C21 | 186.8(2) | 190.5(5)  | 188.1 |
| P1–C1' | 186.8(2) | 188.2(5)  | -     | P2–C22 | 186.0(2) | 189.2(6)  | -     |
| C1–N1  | 126.4(2) | 125.7(7)  | 126.1 |        |          |           |       |

b) Bond angles

|           | <b>V</b> | <b>VI</b> | mean  |            | <b>V</b> | <b>VI</b> | mean  |
|-----------|----------|-----------|-------|------------|----------|-----------|-------|
| C1–P1–C1' | 82.5(7)  | 83.4(3)   | 82.9  | P1–P2–C21  | 99.5(6)  | 98.2(2)   | 98.9  |
| P1–C1–P1' | 97.5(7)  | 96.6(3)   | 97.0  | P1–P2–C22  | 105.4(6) | 111.5(2)  | 108.5 |
| C1–P1–P2  | 113.3(5) | 117.5(2)  | 115.4 | C21–P2–C22 | 103.7(8) | 111.2(2)  | 107.5 |

Figure 3 and Table 2 show the results of both the X-ray structure analyses (space group  $P-1$ ;  $Z = 1$ ). As in the reaction with chlorotriphenylstannane an electrophilic attack at the phosphorus atom of the 1-aza- $\lambda^3$ -phospha-3-allenide anion takes place resulting in the formation of a P–P bond. The expected  $P$ -[ $N$ -(isopropylimino)methylidene]- $P'$ , $P'$ -diorganyl-diphosphane, however, cannot be isolated due to a lack of steric shielding, a dimerization to give the 1,3-diphosphetanes **V** and **VI** rather occurs. Bond lengths and bond angles agree well with those known from the literature, therefore a discussion is considered unnecessary. An important aim of further investigations will be to work out the sterical and electronic conditions responsible for the stabilisation and isolation of the monomer.

## 6. Liste der verwendeten Abkürzungen

Me: Methyl

Et: Ethyl

<sup>i</sup>Pr: Isopropyl

<sup>t</sup>Bu: *tert*-Butyl

Ph: Phenyl

Dipp: 2,6-Diisopropylphenyl

dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan

OEt<sub>2</sub>: Diethylether

DME: 1,2-Dimethoxyethan

THF: Tetrahydrofuran

$\eta^5$ -cp\*:  $\eta^5$ -1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl

Cy: Cyclohexyl

Mes: 2,4,6-Trimethylphenyl

Mes\*: 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

HMPT: Hexamethylphosphorsäuretriamid

DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

OTf: Trifluormethansulfonat

Abb.: Abbildung

Tab.: Tabelle

## 7. Anhang

### 7.1 Allgemeine Angaben

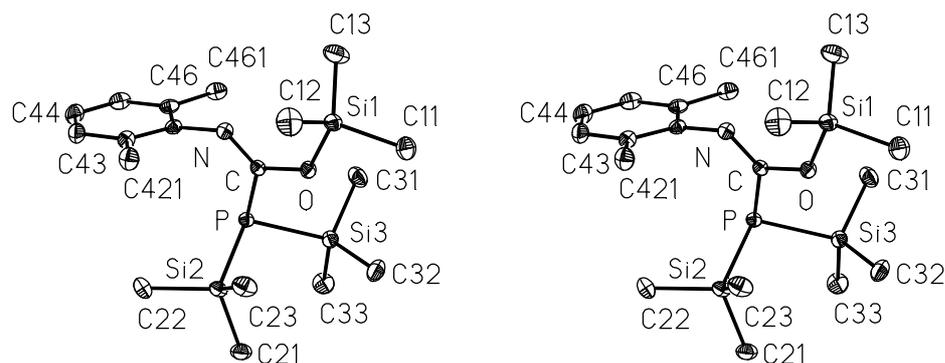
Aufnahme der Reflexintensitäten an den automatisch gesteuerten Vierkreisdiffraktometern P2<sub>1</sub> der Firma Syntex, Cupertino (USA) sowie P4 der Firma Siemens Analyticals, Madison (USA); MoK $\alpha$ -Strahlung mit Graphit-Monochromator; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch zwei Reflexe in einem Intervall von je 98 Reflexen; Registrierung des Untergrundes zu Beginn und am Ende der Messung mit einer der halben Messzeit entsprechenden Dauer. Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur unter Anwendung direkter Methoden mit den Programmsystemen SHELXTL Plus [60] und SHELXTL Version 5.1 [153], Angabe der Gütefaktoren  $wR_2$  und  $R_1$  für Messwerte mit  $F > 2\sigma(F_0)$ ; falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren der schwereren Atome nach Cromer und Mann [154], für das Wasserstoffatom nach Stewart, Davidson und Simpson [155]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion  $\Sigma[w(F_0 - |F_c|)^2]$  (SHELXTL Plus) bzw.  $\Sigma[w(F_0^2 - |F_c^2|)^2]$  (SHELXTL Version 5.1); Berechnung der Gütefaktoren nach folgenden Formeln:

$$wR = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum wF_0^2}} \qquad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

$$R = R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \qquad GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(n - p)}}$$

n: Zahl der Reflexe; p: Zahl der Parameter

Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  ( $10^{-23} \text{ m}^2$ ) beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ ; der äquivalente isotrope  $U_{eq}$ -Wert berechnet sich als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.



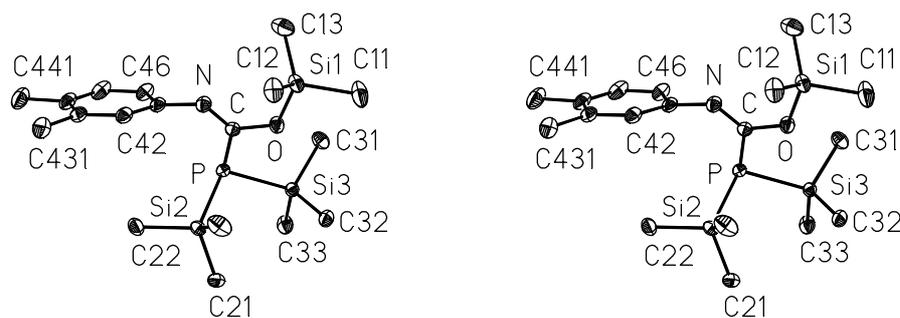
**Abbildung 1** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)-methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**I**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome sind einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

**Tabelle A1** Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atom ist Abb. 1 zu entnehmen.

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P    | 8548(1)             | 186(1)              | 2344(1)             | 23(1)           | 20(1)           | 24(1)           | 26(1)           | -3(1)           | 5(1)            | -1(1)           |
| Si1  | 6049(1)             | -1673(1)            | 2955(1)             | 30(1)           | 26(1)           | 26(1)           | 39(1)           | -5(1)           | 11(1)           | 0(1)            |
| Si2  | 8667(1)             | -919(1)             | 1165(1)             | 29(1)           | 31(1)           | 30(1)           | 29(1)           | -3(1)           | 11(1)           | -3(1)           |
| Si3  | 9203(1)             | -1135(1)            | 3378(1)             | 31(1)           | 24(1)           | 36(1)           | 31(1)           | 0(1)            | 2(1)            | 5(1)            |
| O    | 7114(1)             | -1221(1)            | 2773(1)             | 28(1)           | 24(1)           | 26(1)           | 35(1)           | -3(1)           | 7(1)            | 6(1)            |
| N    | 6637(1)             | 677(1)              | 2150(1)             | 26(1)           | 22(1)           | 26(1)           | 30(1)           | -3(1)           | 2(1)            | 1(1)            |
| C    | 7297(1)             | -88(1)              | 2403(1)             | 23(1)           | 23(1)           | 23(1)           | 24(1)           | -4(1)           | 4(1)            | -1(1)           |
| C11  | 6267(2)             | -3283(2)            | 3453(2)             | 54(1)           | 59(1)           | 37(1)           | 73(2)           | -3(1)           | 30(1)           | 16(1)           |
| C12  | 5244(2)             | -1847(3)            | 1971(2)             | 55(1)           | 37(1)           | 62(1)           | 62(1)           | -21(1)          | -4(1)           | 1(1)            |
| C13  | 5621(2)             | -519(2)             | 3676(2)             | 57(1)           | 62(1)           | 45(1)           | 73(2)           | -5(1)           | 41(1)           | -10(1)          |
| C21  | 9847(1)             | -1646(2)            | 1245(1)             | 42(1)           | 39(1)           | 41(1)           | 49(1)           | 4(1)            | 19(1)           | -3(1)           |
| C22  | 8537(2)             | 301(2)              | 308(1)              | 46(1)           | 54(1)           | 53(1)           | 32(1)           | 0(1)            | 15(1)           | 7(1)            |
| C23  | 7776(1)             | -2227(2)            | 961(1)              | 45(1)           | 48(1)           | 41(1)           | 47(1)           | -12(1)          | 13(1)           | -17(1)          |
| C31  | 8787(1)             | -497(2)             | 4328(1)             | 46(1)           | 46(1)           | 65(1)           | 28(1)           | -1(1)           | 6(1)            | 4(1)            |
| C32  | 8975(1)             | -2926(2)            | 3268(2)             | 46(1)           | 43(1)           | 35(1)           | 59(1)           | 5(1)            | 6(1)            | 13(1)           |
| C33  | 10477(1)            | -854(2)             | 3462(1)             | 48(1)           | 27(1)           | 65(1)           | 50(1)           | -2(1)           | -1(1)           | 3(1)            |
| C41  | 6784(1)             | 1892(1)             | 1773(1)             | 25(1)           | 19(1)           | 24(1)           | 33(1)           | 0(1)            | 5(1)            | 0(1)            |
| C42  | 6483(1)             | 2021(1)             | 920(1)              | 30(1)           | 28(1)           | 28(1)           | 34(1)           | -1(1)           | 3(1)            | 1(1)            |
| C421 | 6037(1)             | 904(2)              | 416(1)              | 40(1)           | 46(1)           | 39(1)           | 33(1)           | -5(1)           | -4(1)           | -3(1)           |
| C43  | 6585(1)             | 3222(2)             | 546(1)              | 39(1)           | 43(1)           | 37(1)           | 38(1)           | 2(1)            | 7(1)            | 9(1)            |
| C44  | 6947(1)             | 4278(2)             | 1004(1)             | 43(1)           | 45(1)           | 29(1)           | 56(1)           | -2(1)           | 13(1)           | 9(1)            |
| C45  | 7210(1)             | 4152(2)             | 1845(1)             | 37(1)           | 30(1)           | 27(1)           | 56(1)           | -5(1)           | 9(1)            | -7(1)           |
| C46  | 7136(1)             | 2971(1)             | 2252(1)             | 29(1)           | 20(1)           | 29(1)           | 38(1)           | -1(1)           | 5(1)            | -7(1)           |
| C461 | 7416(1)             | 2870(2)             | 3174(1)             | 38(1)           | 34(1)           | 40(1)           | 38(1)           | 0(1)            | 0(1)            | -12(1)          |

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| H111 | 5740(20)            | -3640(30)           | 3610(18)            | 84(9)           | H311 | 9113(19)            | -950(30)            | 4777(17)            | 73(8)           |
| H112 | 6630(20)            | -3230(30)           | 3955(19)            | 81(9)           | H312 | 8880(19)            | 440(30)             | 4379(16)            | 80(9)           |
| H113 | 6460(20)            | -3870(30)           | 3080(20)            | 95(10)          | H313 | 8147(17)            | -630(20)            | 4276(14)            | 55(6)           |
| H121 | 5540(20)            | -2370(30)           | 1600(18)            | 84(9)           | H321 | 9270(20)            | -3330(30)           | 3740(19)            | 83(9)           |
| H122 | 4750(20)            | -2310(30)           | 2088(17)            | 80(8)           | H322 | 9207(19)            | -3270(30)           | 2810(18)            | 77(8)           |
| H123 | 5060(20)            | -1040(40)           | 1710(20)            | 113(12)         | H323 | 8320(20)            | -3120(30)           | 3200(16)            | 74(8)           |
| H131 | 5040(20)            | -830(30)            | 3801(18)            | 91(9)           | H331 | 10770(20)           | -1250(30)           | 3962(19)            | 86(9)           |
| H132 | 5530(20)            | 320(40)             | 3450(20)            | 102(11)         | H332 | 10613(19)           | 90(30)              | 3533(17)            | 83(9)           |
| H133 | 6010(20)            | -490(30)            | 4160(20)            | 105(12)         | H333 | 10732(18)           | -1200(30)           | 3001(17)            | 69(7)           |
| H211 | 9933(17)            | -2050(30)           | 694(17)             | 72(8)           | H43  | 6374(14)            | 3300(20)            | -49(13)             | 45(5)           |
| H212 | 9943(15)            | -2320(20)           | 1626(14)            | 54(6)           | H44  | 7000(14)            | 5080(20)            | 713(13)             | 49(6)           |
| H213 | 10318(16)           | -1000(20)           | 1400(14)            | 55(6)           | H45  | 7440(15)            | 4870(20)            | 2180(14)            | 52(6)           |
| H221 | 9020(20)            | 860(30)             | 357(17)             | 75(8)           | H421 | 6383(19)            | 160(30)             | 448(16)             | 75(8)           |
| H222 | 7940(20)            | 810(30)             | 276(17)             | 80(8)           | H422 | 5560(20)            | 560(30)             | 646(19)             | 96(10)          |
| H223 | 8530(20)            | -80(30)             | -190(19)            | 89(9)           | H423 | 5870(20)            | 1070(30)            | -141(19)            | 82(9)           |
| H231 | 7198(17)            | -1830(20)           | 927(15)             | 58(7)           | H461 | 7999(18)            | 2490(30)            | 3361(15)            | 63(7)           |
| H232 | 7848(19)            | -2860(30)           | 1428(17)            | 78(8)           | H462 | 6971(18)            | 2320(30)            | 3434(15)            | 69(7)           |
| H233 | 7801(19)            | -2630(30)           | 441(18)             | 83(8)           | H463 | 7387(17)            | 3670(30)            | 3415(15)            | 65(7)           |



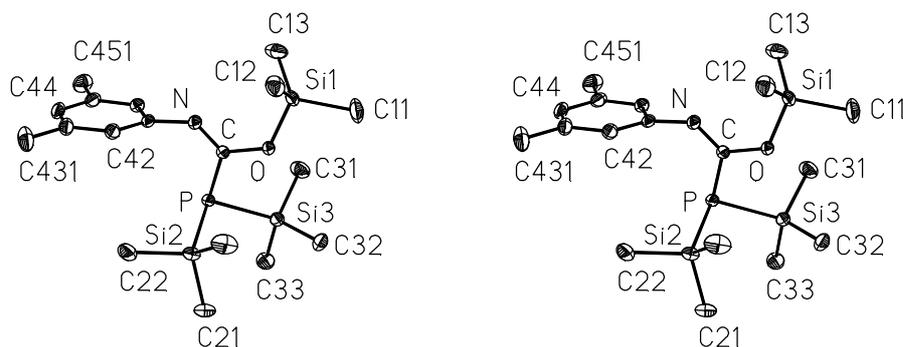
**Abbildung 2** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(3,4-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)-methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**II**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

**Tabelle A2** Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atom ist Abb. 2 zu entnehmen.

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P    | 7853(1)             | 1485(1)             | 949(1)              | 27(1)           | 29(1)           | 25(1)           | 25(1)           | 1(1)            | 6(1)            | 5(1)            |
| Si1  | 6321(1)             | 4125(1)             | 3416(1)             | 39(1)           | 36(1)           | 50(1)           | 28(1)           | 15(1)           | 3(1)            | 1(1)            |
| Si2  | 10115(1)            | 2444(1)             | 1061(1)             | 32(1)           | 27(1)           | 34(1)           | 34(1)           | 1(1)            | 7(1)            | 3(1)            |
| Si3  | 6365(1)             | -2494(1)            | -139(1)             | 31(1)           | 28(1)           | 33(1)           | 8(1)            | 3(1)            | 4(1)            | 8(1)            |
| O    | 6825(2)             | 3332(1)             | 2307(1)             | 38(1)           | 45(1)           | 41(1)           | 30(1)           | 17(1)           | 10(1)           | 6(1)            |
| N    | 8151(2)             | 2039(2)             | 3203(1)             | 37(1)           | 22(1)           | 44(1)           | 39(1)           | 10(1)           | 8(1)            | 7(1)            |
| C    | 7641(2)             | 2318(2)             | 2306(1)             | 31(1)           | 33(1)           | 31(1)           | 29(1)           | 3(1)            | 8(1)            | 5(1)            |
| C11  | 5186(4)             | 5314(4)             | 2871(2)             | 72(1)           | 78(2)           | 89(2)           | 46(1)           | 53(1)           | 6(1)            | 5(1)            |
| C12  | 7903(3)             | 5034(3)             | 4483(2)             | 55(1)           | 55(1)           | 48(1)           | 48(1)           | 8(1)            | -6(1)           | -4(1)           |
| C13  | 5219(3)             | 2968(4)             | 3898(2)             | 63(1)           | 45(1)           | 94(2)           | 49(1)           | 3(1)            | 16(1)           | 11(1)           |
| C21  | 10264(2)            | 2636(2)             | -298(2)             | 44(1)           | 38(1)           | 53(1)           | 48(1)           | 2(1)            | 16(1)           | 21(1)           |
| C22  | 11441(2)            | 1314(3)             | 1477(2)             | 50(1)           | 37(1)           | 73(2)           | 44(1)           | 20(1)           | 11(1)           | 19(1)           |
| C23  | 10516(3)            | 4077(3)             | 2048(3)             | 59(1)           | 45(1)           | 49(1)           | 67(2)           | -15(1)          | 12(1)           | -14(1)          |
| C31  | 4491(2)             | 2205(2)             | 49(2)               | 45(1)           | 28(1)           | 48(1)           | 52(1)           | -2(1)           | 6(1)            | 3(1)            |
| C32  | 6886(2)             | 4298(2)             | 61(2)               | 44(1)           | 44(1)           | 37(1)           | 58(1)           | 9(1)            | 13(1)           | 21(1)           |
| C33  | 6357(3)             | 1608(3)             | -1547(2)            | 49(1)           | 52(1)           | 63(1)           | 30(1)           | 19(1)           | 3(1)            | 10(1)           |
| C41  | 8947(2)             | 951(2)              | 3275(1)             | 36(1)           | 48(1)           | 40(1)           | 24(1)           | 11(1)           | 11(1)           | 10(1)           |
| C42  | 10358(2)            | 1178(2)             | 3904(2)             | 40(1)           | 48(1)           | 41(1)           | 31(1)           | 6(1)            | 9(1)            | 10(1)           |
| C43  | 11179(2)            | 148(2)              | 4048(2)             | 45(1)           | 53(1)           | 59(1)           | 32(1)           | 17(1)           | 16(1)           | 21(1)           |
| C431 | 12716(3)            | 436(4)              | 4700(3)             | 67(1)           | 58(2)           | 83(2)           | 67(2)           | 17(1)           | 10(1)           | 36(2)           |
| C44  | 10553(3)            | -1140(2)            | 3583(2)             | 50(1)           | 81(2)           | 48(1)           | 34(1)           | 26(1)           | 23(1)           | 19(1)           |
| C441 | 11390(5)            | -2293(3)            | 3756(3)             | 72(1)           | 116(3)          | 64(2)           | 54(2)           | 49(2)           | 32(2)           | 28(1)           |
| C45  | 9135(3)             | -1371(2)            | 2980(2)             | 54(1)           | 88(2)           | 37(1)           | 38(1)           | 8(1)            | 14(1)           | 12(1)           |
| C46  | 8334(3)             | -335(2)             | 2818(2)             | 46(1)           | 59(1)           | 43(1)           | 36(1)           | 4(1)            | 6(1)            | 14(1)           |

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| H111 | 4770(40)            | 5730(40)            | 3400(30)            | 89(11)          | H311 | 4370(30)            | 2660(30)            | 720(20)             | 65(8)           |
| H112 | 4540(50)            | 4910(40)            | 2330(40)            | 111(14)         | H312 | 1340(30)            | 1340(30)            | -40(20)             | 62(8)           |
| H113 | 5800(40)            | 5850(40)            | 2610(30)            | 101(14)         | H313 | 3790(40)            | 2490(30)            | -510(30)            | 90(11)          |
| H121 | 8510(40)            | 4440(30)            | 4770(30)            | 80(9)           | H321 | 7000(30)            | 4740(30)            | 770(30)             | 67(8)           |
| H122 | 8390(40)            | 5530(40)            | 4190(30)            | 98(13)          | H322 | 6190(30)            | 4650(30)            | -440(20)            | 71(8)           |
| H123 | 7620(40)            | 5590(40)            | 5120(30)            | 102(12)         | H323 | 7790(30)            | 4440(30)            | -160(20)            | 60(7)           |
| H131 | 4610(50)            | 2540(50)            | 3420(40)            | 129(17)         | H331 | 7210(30)            | 1610(30)            | -1720(20)           | 56(7)           |
| H132 | 5780(40)            | 2470(40)            | 4250(30)            | 95(12)          | H332 | 6030(30)            | 680(30)             | -1650(20)           | 64(8)           |
| H133 | 4760(50)            | 3410(40)            | 4350(40)            | 112(14)         | H333 | 5710(30)            | 1930(30)            | -2050(30)           | 72(9)           |
| H211 | 11240(30)           | 2930(30)            | -230(20)            | 67(8)           | H42  | 10740(20)           | 1970(20)            | 4145(18)            | 34(5)           |
| H212 | 10110(30)           | 1790(30)            | -800(30)            | 75(9)           | H431 | 12900(50)           | -120(40)            | 5340(40)            | 129(15)         |
| H213 | 9670(30)            | 3140(30)            | -590(20)            | 54(7)           | H432 | 13070(50)           | 1500(50)            | 5000(40)            | 133(16)         |
| H221 | 12450(40)           | 1760(40)            | 1600(30)            | 92(8)           | H433 | 13510(40)           | 130(40)             | 4170(30)            | 102(12)         |
| H222 | 11380(40)           | 600(40)             | 890(40)             | 110(13)         | H441 | 12330(40)           | -2190(30)           | 3550(30)            | 87(11)          |
| H223 | 11390(40)           | 1190(40)            | 2120(30)            | 97(12)          | H442 | 11580(40)           | -2350(30)           | 4490(30)            | 91(11)          |
| H231 | 11400(40)           | 4410(30)            | 2000(30)            | 84(10)          | H443 | 10830(60)           | -3120(50)           | 3220(40)            | 160(20)         |
| H232 | 10500(40)           | 3980(30)            | 2700(30)            | 84(11)          | H45  | 8608(18)            | -2456(17)           | 2716(14)            | 18(4)           |
| H233 | 9780(40)            | 4690(40)            | 1880(30)            | 96(12)          | H46  | 7340(30)            | -490(30)            | 2440(20)            | 62(8)           |



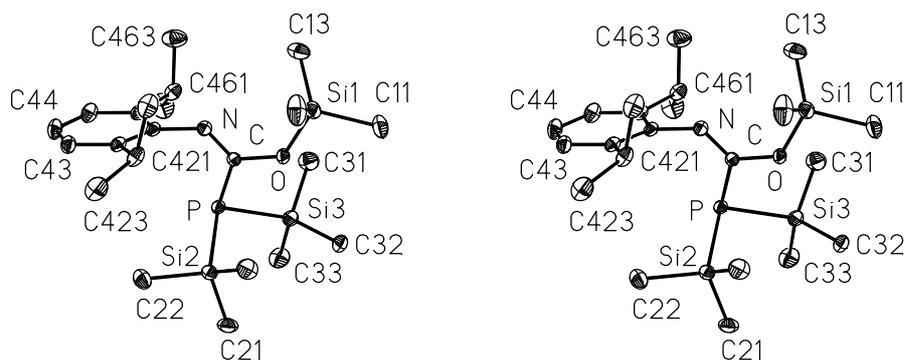
**Abbildung 3** Molekülstruktur des Z-[N-(3,5-Dimethylphenyl)imino](trimethylsiloxy)-methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**III**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

**Tabelle A3** Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atom ist Abb. 3 zu entnehmen.

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P    | 7031(1)             | 8931(1)             | 8742(1)             | 27(1)           | 26(1)           | 25(1)           | 27(1)           | 9(1)            | -1(1)           | 7(1)            |
| Si1  | 3666(1)             | 7453(1)             | 5753(1)             | 38(1)           | 25(1)           | 44(1)           | 36(1)           | 2(1)            | -5(1)           | 14(1)           |
| Si2  | 8565(1)             | 7912(1)             | 8391(1)             | 34(1)           | 37(1)           | 39(1)           | 31(1)           | 21(1)           | 0(1)            | 7(1)            |
| Si3  | 5128(1)             | 7534(1)             | 9424(1)             | 37(1)           | 31(1)           | 42(1)           | 38(1)           | 11(1)           | 4(1)            | 19(1)           |
| O    | 4864(1)             | 7640(1)             | 6918(1)             | 34(1)           | 27(1)           | 29(1)           | 37(1)           | 1(1)            | -6(1)           | 13(1)           |
| N    | 6631(1)             | 9429(1)             | 6582(1)             | 34(1)           | 31(1)           | 29(1)           | 32(1)           | 3(1)            | -4(1)           | 10(1)           |
| C    | 6155(1)             | 8700(1)             | 7266(1)             | 28(1)           | 25(1)           | 25(1)           | 30(1)           | 7(1)            | -2(1)           | 7(1)            |
| C11  | 2028(2)             | 5998(2)             | 5854(2)             | 79(1)           | 41(1)           | 80(2)           | 72(1)           | -22(1)          | -12(1)          | 29(1)           |
| C12  | 4430(2)             | 7151(2)             | 4444(1)             | 53(1)           | 50(1)           | 54(1)           | 41(1)           | 11(1)           | -2(1)           | 2(1)            |
| C13  | 3169(2)             | 8859(2)             | 5876(2)             | 57(1)           | 53(1)           | 88(1)           | 52(1)           | 42(1)           | 10(1)           | 33(1)           |
| C21  | 8870(2)             | 7246(2)             | 9643(1)             | 48(1)           | 58(1)           | 56(1)           | 45(1)           | 37(1)           | 2(1)            | 18(1)           |
| C22  | 10422(2)            | 9126(2)             | 8244(2)             | 58(1)           | 35(1)           | 81(1)           | 72(1)           | 29(1)           | 13(1)           | 35(1)           |
| C23  | 7793(2)             | 6638(2)             | 7076(2)             | 62(1)           | 85(1)           | 64(1)           | 44(1)           | 46(1)           | -5(1)           | -9(1)           |
| C31  | 3520(2)             | 8015(2)             | 9257(2)             | 57(1)           | 39(1)           | 85(1)           | 59(1)           | 32(1)           | 15(1)           | 30(1)           |
| C32  | 4492(2)             | 5794(2)             | 8770(2)             | 54(1)           | 50(1)           | 38(1)           | 61(1)           | 1(1)            | -4(1)           | 24(1)           |
| C33  | 5812(2)             | 7807(2)             | 10964(1)            | 52(1)           | 48(1)           | 70(1)           | 40(1)           | 20(1)           | 8(1)            | 25(1)           |
| C41  | 7881(1)             | 10626(1)            | 6901(1)             | 32(1)           | 41(1)           | 29(1)           | 28(1)           | 4(1)            | -3(1)           | 13(1)           |
| C42  | 9197(2)             | 10781(1)            | 6471(1)             | 36(1)           | 36(1)           | 35(1)           | 32(1)           | 8(1)            | 0(1)            | 9(1)            |
| C43  | 10399(2)            | 11978(1)            | 6701(1)             | 42(1)           | 33(1)           | 46(1)           | 34(1)           | 2(1)            | 1(1)            | 14(1)           |
| C431 | 11841(2)            | 12141(2)            | 6249(2)             | 63(1)           | 37(1)           | 75(1)           | 57(1)           | 1(1)            | 12(1)           | 12(1)           |
| C44  | 10238(2)            | 13011(1)            | 7343(1)             | 43(1)           | 40(1)           | 32(1)           | 39(1)           | -4(1)           | -5(1)           | 13(1)           |
| C45  | 8926(2)             | 12881(1)            | 7765(1)             | 40(1)           | 46(1)           | 30(1)           | 36(1)           | 8(1)            | -4(1)           | 10(1)           |
| C451 | 8776(2)             | 14026(2)            | 8457(2)             | 58(1)           | 72(1)           | 34(1)           | 58(1)           | 16(1)           | -3(1)           | 4(1)            |
| C46  | 7747(2)             | 11675(1)            | 7546(1)             | 36(1)           | 35(1)           | 33(1)           | 35(1)           | 9(1)            | 1(1)            | 12(1)           |

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| H111 | 2322                | 5273                | 5822                | 90(9)           | H311 | 2687                | 7456                | 9577                | 118(10)         |
| H112 | 1231                | 5799                | 5225                | 115(10)         | H312 | 3201                | 7934                | 8453                | 102(9)          |
| H113 | 1666                | 6152                | 6570                | 93(8)           | H313 | 3830                | 8908                | 9654                | 133(12)         |
| H121 | 4834                | 6501                | 4485                | 78(7)           | H321 | 3644                | 5288                | 9109                | 86(7)           |
| H122 | 5229                | 7949                | 4360                | 80(7)           | H322 | 5315                | 5526                | 8902                | 69(6)           |
| H123 | 3633                | 6843                | 3794                | 88(8)           | H323 | 4184                | 5656                | 7955                | 77(7)           |
| H131 | 3993                | 9584                | 5704                | 105(9)          | H331 | 5029                | 7238                | 11317               | 75(6)           |
| H132 | 2990                | 9092                | 6647                | 114(10)         | H332 | 6061                | 8702                | 11323               | 79(7)           |
| H133 | 2263                | 8643                | 5343                | 126(11)         | H333 | 6706                | 7623                | 11059               | 68(6)           |
| H211 | 9614                | 6882                | 9534                | 71(6)           | H42  | 9279                | 10066               | 6015                | 41(4)           |
| H212 | 7925                | 6574                | 9730                | 68(6)           | H431 | 12665               | 12893               | 6719                | 98(8)           |
| H213 | 9230                | 7934                | 10322               | 79(7)           | H432 | 11751               | 12261               | 5470                | 97(8)           |
| H221 | 11112               | 8706                | 8113                | 119(10)         | H433 | 12040               | 11374               | 6264                | 119(11)         |
| H222 | 10824               | 9793                | 8938                | 129(12)         | H44  | 11048               | 13831               | 7498                | 61(5)           |
| H223 | 10308               | 9517                | 7605                | 114(10)         | H451 | 9664                | 14805               | 8463                | 128(11)         |
| H231 | 8520                | 6269                | 6908                | 90(8)           | H452 | 8683                | 13907               | 9232                | 126(11)         |
| H232 | 7590                | 7012                | 6447                | 88(8)           | H453 | 7884                | 14109               | 8124                | 131(11)         |
| H233 | 6862                | 5963                | 7183                | 88(8)           | H46  | 6846                | 11569               | 7840                | 41(4)           |



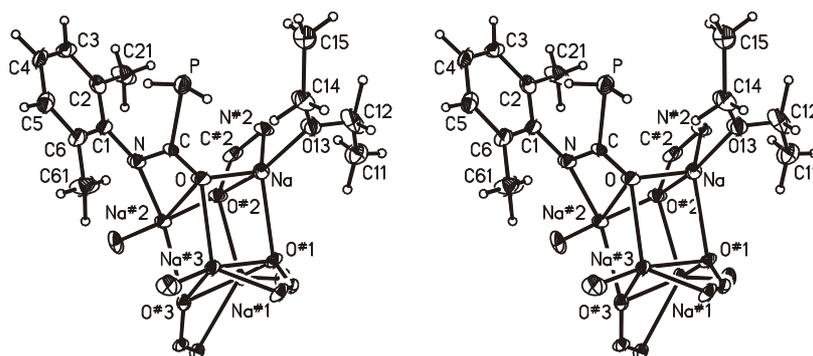
**Abbildung 4** Molekülstruktur des *Z*-{[*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)imino](trimethylsiloxy)-methyl}bis(trimethylsilyl)phosphans (**1**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30 % skaliert und die Wasserstoffatome einer besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen.

**Tabelle A4** Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atom ist Abb. 4 zu entnehmen.

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P    | 3252(1)             | 2243(1)             | 3633(1)             | 26(1)           | 30(1)           | 24(1)           | 25(1)           | 6(1)            | 9(1)            | 1(1)            |
| Si1  | 2276(1)             | 3700(1)             | 5446(1)             | 36(1)           | 42(1)           | 40(1)           | 27(1)           | 9(1)            | 11(1)           | -5(1)           |
| Si2  | 1914(1)             | 1126(1)             | 3599(1)             | 30(1)           | 34(1)           | 28(1)           | 30(1)           | 2(1)            | 10(1)           | -3(1)           |
| Si3  | 5084(1)             | 1997(1)             | 4665(1)             | 34(1)           | 29(1)           | 33(1)           | 36(1)           | 6(1)            | 5(1)            | 2(1)            |
| O    | 2710(1)             | 3000(1)             | 4862(1)             | 31(1)           | 39(1)           | 31(1)           | 20(1)           | 8(1)            | 7(1)            | 0(1)            |
| N    | 1466(1)             | 3529(1)             | 3717(1)             | 27(1)           | 28(1)           | 29(1)           | 25(1)           | 4(1)            | 9(1)            | 1(1)            |
| C    | 2333(2)             | 3007(1)             | 4075(1)             | 25(1)           | 28(1)           | 25(1)           | 23(1)           | 1(1)            | 8(1)            | -1(1)           |
| C11  | 3317(2)             | 3372(2)             | 6422(1)             | 51(1)           | 54(1)           | 68(2)           | 28(1)           | 6(1)            | 8(1)            | -7(1)           |
| C12  | 444(2)              | 3620(2)             | 5374(1)             | 66(1)           | 45(1)           | 117(2)          | 40(1)           | 19(1)           | 17(1)           | -1(1)           |
| C13  | 2790(3)             | 4732(1)             | 5217(2)             | 64(1)           | 99(2)           | 36(1)           | 59(2)           | 5(1)            | 24(1)           | -11(1)          |
| C21  | 3023(2)             | 204(1)              | 3712(1)             | 47(1)           | 50(1)           | 27(1)           | 60(1)           | 3(1)            | 7(1)            | -7(1)           |
| C22  | 662(2)              | 1072(1)             | 2619(1)             | 47(1)           | 40(1)           | 51(1)           | 44(1)           | -3(1)           | 4(1)            | -9(1)           |
| C23  | 1004(2)             | 1147(1)             | 4365(1)             | 49(1)           | 57(1)           | 51(1)           | 47(1)           | -8(1)           | 26(1)           | -1(1)           |
| C31  | 5961(2)             | 3002(1)             | 4949(2)             | 53(1)           | 40(1)           | 48(1)           | 64(1)           | -6(1)           | 5(1)            | -1(1)           |
| C32  | 4727(2)             | 1500(1)             | 5524(1)             | 42(1)           | 50(1)           | 40(1)           | 33(1)           | 11(1)           | 2(1)            | 6(1)            |
| C33  | 6246(2)             | 1320(2)             | 4294(2)             | 54(1)           | 40(1)           | 59(1)           | 64(1)           | 17(1)           | 17(1)           | 4(1)            |
| C41  | 1076(2)             | 3577(1)             | 2890(1)             | 26(1)           | 28(1)           | 25(1)           | 25(1)           | 8(1)            | 9(1)            | 4(1)            |
| C42  | -249(2)             | 3316(1)             | 2485(1)             | 28(1)           | 29(1)           | 27(1)           | 30(1)           | 7(1)            | 9(1)            | 5(1)            |
| C421 | -1225(2)            | 3041(1)             | 2936(1)             | 36(1)           | 27(1)           | 44(1)           | 38(1)           | 4(1)            | 9(1)            | 14(1)           |
| C422 | -1744(2)            | 3801(2)             | 3270(1)             | 48(1)           | 38(1)           | 67(1)           | 44(1)           | 13(1)           | 20(1)           | 10(1)           |
| C423 | -2435(2)            | 2536(2)             | 2461(2)             | 55(1)           | 35(1)           | 63(2)           | 66(2)           | -8(1)           | 10(1)           | 15(1)           |
| C43  | -647(2)             | 3370(1)             | 1680(1)             | 35(1)           | 32(1)           | 40(1)           | 30(1)           | 5(1)            | 4(1)            | 1(1)            |
| C44  | 209(2)              | 3700(1)             | 1285(1)             | 41(1)           | 43(1)           | 57(1)           | 23(1)           | 8(1)            | 9(1)            | 4(1)            |
| C45  | 1474(2)             | 3993(1)             | 1691(1)             | 39(1)           | 37(1)           | 51(1)           | 33(1)           | 6(1)            | 17(1)           | 10(1)           |
| C46  | 1938(2)             | 3940(1)             | 2499(1)             | 30(1)           | 29(1)           | 31(1)           | 31(1)           | 7(1)            | 11(1)           | 5(1)            |
| C461 | 3293(2)             | 4318(1)             | 2934(1)             | 36(1)           | 28(1)           | 39(1)           | 41(1)           | 3(1)            | 11(1)           | 9(1)            |
| C462 | 4422(2)             | 4164(2)             | 2554(2)             | 66(1)           | 32(1)           | 97(2)           | 75(2)           | 0(1)            | 25(1)           | -7(2)           |
| C463 | 3110(2)             | 5235(2)             | 3043(2)             | 64(1)           | 43(1)           | 42(1)           | 100(2)          | -3(1)           | 7(1)            | -5(1)           |

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| H111 | 2978                | 2859                | 6555                | 76              | H322 | 4298                | 979                 | 5373                | 64              |
| H112 | 3264                | 3780                | 6799                | 76              | H323 | 4133                | 1844                | 5716                | 64              |
| H113 | 4248                | 3307                | 6419                | 76              | H331 | 7095                | 1256                | 4690                | 80              |
| H121 | 241                 | 3073                | 5506                | 99              | H332 | 6410                | 1566                | 3842                | 80              |
| H122 | -83                 | 3744                | 4853                | 99              | H333 | 5828                | 793                 | 4160                | 80              |
| H123 | 221                 | 4002                | 5727                | 99              | H43  | -1500(20)           | 3173(14)            | 1410(13)            | 42              |
| H131 | 2216                | 4903                | 4720                | 97              | H44  | -90(20)             | 3708(14)            | 729(14)             | 49              |
| H132 | 3721                | 4720                | 5203                | 97              | H45  | 2080(20)            | 4242(14)            | 1411(13)            | 47              |
| H133 | 2701                | 5112                | 5609                | 97              | H42  | -700(20)            | 2718(14)            | 3379(13)            | 44              |
| H211 | 2466                | -280                | 3611                | 71              | H421 | -983                | 4119                | 3563                | 72              |
| H212 | 3615                | 183                 | 4233                | 71              | H422 | -2282               | 3632                | 3604                | 72              |
| H213 | 3559                | 233                 | 3352                | 71              | H423 | -2293               | 4127                | 2852                | 72              |
| H221 | 79                  | 605                 | 2596                | 70              | H424 | -2108               | 2085                | 2219                | 83              |
| H222 | 1139                | 1020                | 2231                | 70              | H425 | -3015               | 2877                | 2068                | 83              |
| H223 | 121                 | 1563                | 2527                | 70              | H426 | -2941               | 2329                | 2798                | 83              |
| H231 | 437                 | 669                 | 4317                | 73              | H46  | 3540(20)            | 4060(14)            | 3407(13)            | 43              |
| H232 | 448                 | 1630                | 4304                | 73              | H461 | 4525                | 3584                | 2496                | 99              |
| H233 | 1657                | 1151                | 4869                | 73              | H462 | 5260                | 4389                | 2874                | 99              |
| H311 | 6847                | 2909                | 5302                | 79              | H463 | 4193                | 4421                | 2053                | 99              |
| H312 | 5433                | 3335                | 5198                | 79              | H464 | 3960                | 5467                | 3341                | 77              |
| H313 | 6054                | 3278                | 4494                | 79              | H465 | 2433                | 5317                | 3313                | 96              |
| H321 | 5567                | 1421                | 5924                | 64              | H466 | 2824                | 5497                | 2544                | 96              |



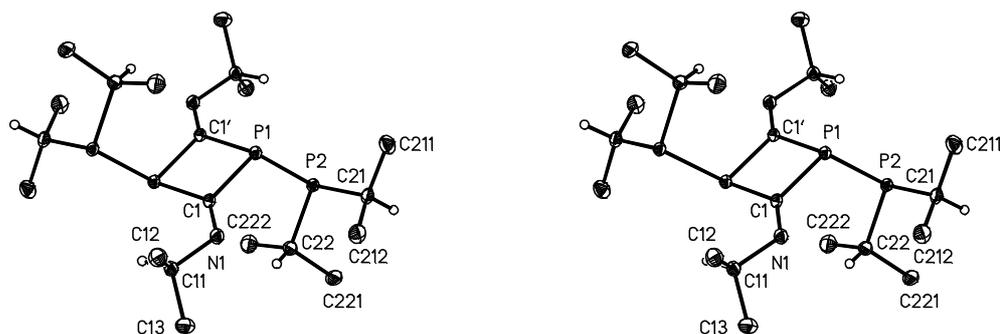
**Abbildung 5** Molekülstruktur des tetrameren (Diethylether)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)phosphanylcarboximidato]natriums (**IV**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Modul XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 30% skaliert. Zur Wahrung der Übersicht ist in Anlehnung an Abb. 12, S. 74 lediglich eine monomere Einheit des Vierkernkomplexes vollständig wiedergegeben; ansonsten bleibt die Darstellung auf die Atome des zentralen, verzerrt würfelförmigen Na<sub>4</sub>O<sub>4</sub>-Gerüsts und seiner unmittelbaren Nachbarn beschränkt. Die Kennzeichnung symmetrieäquivalenter Atome findet sich in den Erläuterungen zu Tab. 9, S. 72

**Tabelle A 5** Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atom ist Abb. 5 zu entnehmen.

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P    | 5793(1)             | 8741(1)             | 10164(1)            | 50(1)           | 41(1)           | 64(1)           | 46(1)           | -7(1)           | 13(1)           | -13(1)          |
| Na   | 6673 (1)            | 6695(1)             | 8318(1)             | 31(1)           | 30(1)           | 35(1)           | 30(1)           | -1(1)           | 0(1)            | 3(1)            |
| N    | 7411(2)             | 9198(2)             | 9425(2)             | 33(1)           | 34(2)           | 34(2)           | 30(2)           | 0(2)            | 5(2)            | -7(2)           |
| O    | 6709 (2)            | 8167(2)             | 8519(2)             | 34(1)           | 42(2)           | 32(2)           | 26(2)           | 3(1)            | 0(1)            | -5(1)           |
| C    | 6749(2)             | 8725 (2)            | 9273(3)             | 30(1)           | 33(2)           | 30(2)           | 26(2)           | 7(2)            | 3(2)            | 9(2)            |
| C1   | 7403(2)             | 9798(2)             | 10269(3)            | 31(1)           | 28(2)           | 33(2)           | 31(2)           | -2(2)           | 1(2)            | -6(2)           |
| C2   | 7724(2)             | 9566(3)             | 11256(3)            | 33(1)           | 28(2)           | 38(2)           | 34(2)           | -5(2)           | -1(2)           | 0 (2)           |
| C21  | 8095(4)             | 8688 (4)            | 11441(5)            | 55(1)           | 63(4)           | 53(3)           | 49(3)           | 12(3)           | -5(3)           | 12(3)           |
| C3   | 7692(3)             | 10159(3)            | 12078(4)            | 41(1)           | 40(3)           | 58(3)           | 26(3)           | -6(2)           | -2(2)           | -2(2)           |
| C4   | 7374(3)             | 10972(3)            | 11921(4)            | 44(1)           | 39(3)           | 49(3)           | 42(3)           | -6(2)           | -2(2)           | -17(3)          |
| C5   | 7090(3)             | 11205(3)            | 10939(4)            | 43(1)           | 41(3)           | 40(3)           | 48(3)           | 0(2)            | 0(2)            | -7(2)           |
| C6   | 7109(3)             | 10631(3)            | 10100(13)           | 39(1)           | 42(3)           | 38(2)           | 37(3)           | -2(2)           | -1(2)           | -1(2)           |
| C61  | 6787(5)             | 10883(4)            | 9024(4)             | 61(2)           | 84(5)           | 59(4)           | 40(3)           | 20(4)           | -5(3)           | 4(3)            |
| O13  | 5273(2)             | 6230(2)             | 8534(2)             | 43(1)           | 39(2)           | 38(2)           | 53(2)           | -8(1)           | 6(2)            | 1 (2)           |
| C11  | 5739(5)             | 4892(4)             | 7870(5)             | 68(2)           | 103(5)          | 45(3)           | 55(4)           | -11(4)          | 25(4)           | -9(3)           |
| C12  | 5011(3)             | 5372(3)             | 8326(5)             | 55(1)           | 49(3)           | 45(3)           | 71(4)           | -11(3)          | -1(3)           | 8(3)            |
| C14  | 4582 (3)            | 6785(3)             | 8857(4)             | 47(1)           | 37(3)           | 46(3)           | 58(4)           | 3(2)            | 0(3)            | 4(3)            |
| C15  | 4329(4)             | 6646(4)             | 9974(5)             | 60(2)           | 62(4)           | 71(4)           | 47(4)           | 12(3)           | 10(3)           | 6(3)            |

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| H11  | 5790(40)            | 9530(40)            | 1360(50)            | 130(20)         |
| H111 | 5610(30)            | 4350(40)            | 7700(40)            | 81(19)          |
| H112 | 5960(40)            | 5130(40)            | 7260(50)            | 120(30)         |
| H113 | 6280(40)            | 4890(40)            | 8410(50)            | 110(20)         |
| H12  | 5140(50)            | 8650(40)            | 9560(60)            | 170(30)         |
| H121 | 4500(30)            | 5350(30)            | 7910(40)            | 72(18)          |
| H122 | 4790(30)            | 5100(30)            | 9020(40)            | 73(16)          |
| H141 | 4820(20)            | 7390(30)            | 8710(30)            | 48(12)          |
| H142 | 4070(20)            | 6700(20)            | 4820(30)            | 40(12)          |
| H151 | 3870(30)            | 7040(30)            | 10190(30)           | 54(14)          |
| H152 | 4800(30)            | 6650(30)            | 10480(40)           | 76(18)          |
| H153 | 4070(30)            | 6070(30)            | 10140(40)           | 67(16)          |
| H211 | 8360(30)            | 8610 (30)           | 12110(50)           | 90(20)          |
| H212 | 7650(40)            | 8260(30)            | 11350 (50)          | 100(20)         |
| H213 | 8510(40)            | 8570(30)            | 10930(50)           | 90(20)          |
| H3   | 7890(20)            | 9950(20)            | 12750(30)           | 35(11)          |
| H4   | 7390(30)            | 11410(30)           | 12510 (40)          | 55(13)          |
| H5   | 6850(30)            | 11830(30)           | 10870(30)           | 51(12)          |
| H611 | 6700(30)            | 11500(40)           | 8980(40)            | 90(20)          |
| H612 | 7230(40)            | 10780(40)           | 8470(60)            | 130(30)         |
| H613 | 6230(50)            | 10690(50)           | 8860(60)            | 150(30)         |



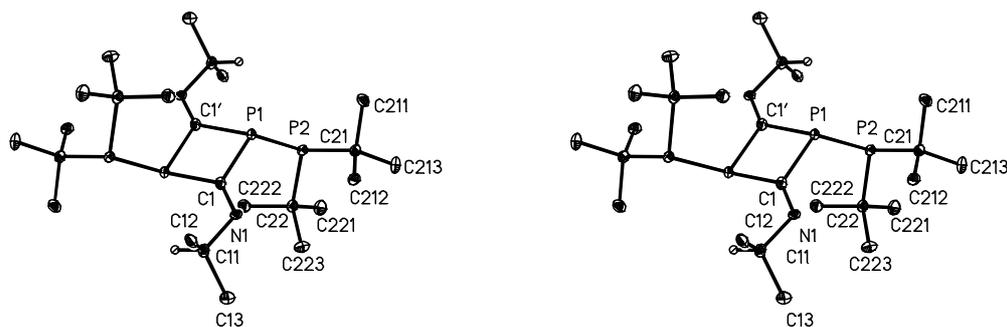
**Abbildung 6** Molekülstruktur des 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans (**V**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome auf 30% skaliert. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen, die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.

**Tabelle A6** Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atom ist Abb. 6 zu entnehmen.

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P1   | -1080(1)            | -375(1)             | -533(1)             | 20(1)           | 23(1)           | 21(1)           | 18(1)           | -4(1)           | -8(1)           | -7(1)           |
| P2   | -641(1)             | 493(1)              | -3036(1)            | 20(1)           | 23(1)           | 21(1)           | 18(1)           | -2(1)           | -8(1)           | -7(1)           |
| N1   | -2339(2)            | 2405(2)             | 280(2)              | 25(1)           | 28(1)           | 25(1)           | 24(1)           | -1(1)           | -11(1)          | -12(1)          |
| C1   | -1137(2)            | 1183(2)             | 168(2)              | 20(1)           | 25(1)           | 21(1)           | 16(1)           | -6(1)           | -8(1)           | -6(1)           |
| C11  | -2167(2)            | 3412(2)             | 1004(2)             | 26(1)           | 30(1)           | 24(1)           | 30(1)           | 1(1)            | -15(1)          | -14(1)          |
| C12  | -3621(3)            | 3259(2)             | 2530(2)             | 36(1)           | 45(1)           | 35(1)           | 31(1)           | -3(1)           | -12(1)          | -17(1)          |
| C13  | -2339(3)            | 5122(2)             | -74(2)              | 39(1)           | 52(1)           | 26(1)           | 39(1)           | -6(1)           | -17(1)          | -9(1)           |
| C21  | -2990(2)            | 1024(2)             | -3086(2)            | 26(1)           | 27(1)           | 29(1)           | 27(2)           | 0(1)            | -14(1)          | -11(1)          |
| C211 | -3811(2)            | -444(3)             | -2313(2)            | 37(1)           | 30(1)           | 40(1)           | 47(1)           | -10(1)          | -14(1)          | -17(1)          |
| C212 | -4166(2)            | 2360(2)             | -2430(2)            | 37(1)           | 29(1)           | 38(1)           | 48(2)           | 5(1)            | -16(1)          | -22(1)          |
| C22  | 48(1)               | 2377(2)             | -3797(1)            | 26(1)           | 35(1)           | 25(1)           | 19(1)           | -10(1)          | -8(1)           | -5(1)           |
| C221 | -225(3)             | 3292(2)             | -5401(1)            | 35(1)           | 52(1)           | 29(1)           | 22(1)           | -11(1)          | -13(1)          | -3(1)           |
| C222 | 1992(3)             | 2063(3)             | -3877(2)            | 39(1)           | 39(1)           | 46(1)           | 31(1)           | -22(1)          | -10(1)          | -2(1)           |

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| H11  | -1010(30)           | 3080(20)            | 1140(20)            | 29(5)           |
| H121 | -4790(30)           | 3610(30)            | 2360(20)            | 40(6)           |
| H122 | -3550(30)           | 3970(30)            | 3000(30)            | 47(6)           |
| H123 | -3590(30)           | 2170(30)            | 3220(30)            | 44(6)           |
| H131 | -1430(30)           | 5170(30)            | -1010(30)           | 46(6)           |
| H132 | -2220(30)           | 5800(30)            | 400(30)             | 42(6)           |
| H133 | -3500(30)           | 5520(30)            | -280(30)            | 48(6)           |
| H21  | -2830(30)           | 1390(30)            | -4210(30)           | 43(6)           |
| H211 | -4890(30)           | -190(30)            | -2450(30)           | 51(7)           |
| H212 | -3080(30)           | -1330(30)           | -2730(30)           | 46(6)           |
| H213 | -4000(30)           | -840(30)            | -1220(30)           | 58(7)           |
| H214 | -3720(30)           | 3340(30)            | -3020(30)           | 44(6)           |
| H215 | -5410(30)           | 2560(30)            | -2470(30)           | 58(7)           |
| H216 | -4200(30)           | 2100(30)            | -1430(30)           | 50(6)           |
| H22  | -590(30)            | 2960(30)            | -3140(30)           | 31(5)           |
| H221 | 340(30)             | 2670(30)            | -6000(30)           | 49(6)           |
| H222 | -1550(30)           | 3670(30)            | -5310(30)           | 49(6)           |
| H223 | 390(30)             | 4180(30)            | -5920(30)           | 53(7)           |
| H224 | 2160(30)            | 1510(30)            | -2930(30)           | 46(6)           |
| H225 | 2760(30)            | 1420(30)            | -4570(30)           | 52(7)           |
| H226 | 2410(30)            | 3060(30)            | -4290(30)           | 48(6)           |



**Abbildung 7** Molekülstruktur des 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)-2,4-bis(isopropylimino)-1,3-diphosphetans (**VI**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm XP des Programmsystems SHELXTL plus [60] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schweren Atome auf 30% skaliert. Fehlende Nummerierung ist sinngemäß zu ergänzen, die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht wegen nicht wiedergegeben.

**Tabelle A7** Ortskoordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Nummerierung der Atom ist Abb. 7 zu entnehmen.

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| P1   | 166(2)              | 6580(2)             | 442(1)              | 16(1)           | 19(1)           | 14(1)           | 14(1)           | 4(1)            | 4(1)            | -1(1)           |
| P2   | 2142(2)             | 7766(2)             | 2106(1)             | 16(1)           | 18(1)           | 18(1)           | 14(1)           | 5(1)            | 6(1)            | 1(1)            |
| N1   | -2379(6)            | 4103(5)             | 1186(4)             | 17(1)           | 20(3)           | 19(3)           | 16(3)           | 13(2)           | -1(2)           | 0(2)            |
| C1   | -1217(8)            | 4524(7)             | 556(5)              | 18(1)           | 17(3)           | 18(2)           | 18(2)           | 4(1)            | 11(2)           | 5(2)            |
| C11  | -3380(8)            | 2400(7)             | 1094(5)             | 21(1)           | 22(3)           | 21(3)           | 20(3)           | 7(3)            | 7(3)            | -2(2)           |
| C12  | -5221(9)            | 2191(8)             | 275(6)              | 24(1)           | 27(4)           | 14(3)           | 31(4)           | 4(3)            | 9(3)            | 0(3)            |
| C13  | -3514(10)           | 1902(8)             | 2383(6)             | 26(1)           | 27(4)           | 27(4)           | 25(4)           | 7(3)            | 6(3)            | 6(3)            |
| C21  | 749(8)              | 8953(7)             | 2747(5)             | 19(1)           | 21(3)           | 20(3)           | 19(3)           | 6(2)            | 10(3)           | 0(2)            |
| C211 | 576(10)             | 10264(8)            | 1845(6)             | 25(1)           | 30(4)           | 18(3)           | 32(4)           | 11(3)           | 11(3)           | 4(3)            |
| C212 | -1087(9)            | 8009(8)             | 2853(6)             | 24(1)           | 29(4)           | 25(3)           | 24(3)           | 12(3)           | 15(3)           | 6(3)            |
| C213 | 1801(10)            | 9796(9)             | 4018(6)             | 28(2)           | 30(4)           | 29(4)           | 25(4)           | 10(3)           | 5(3)            | -10(3)          |
| C22  | 2754(7)             | 6241(7)             | 3210(5)             | 19(1)           | 15(3)           | 21(3)           | 17(3)           | 0(2)            | 2(2)            | -3(2)           |
| C221 | 4418(9)             | 7135(9)             | 4167(6)             | 28(1)           | 22(4)           | 32(4)           | 23(4)           | 4(3)            | -3(3)           | -5(3)           |
| C222 | 3300(10)            | 5011(8)             | 2445(6)             | 26(1)           | 33(4)           | 23(4)           | 23(4)           | 14(3)           | 1(3)            | 2(3)            |
| C223 | 1334(9)             | 5377(9)             | 3879(6)             | 26(1)           | 23(4)           | 33(4)           | 25(3)           | 11(3)           | 10(3)           | 12(3)           |

| Atom | X/a.10 <sup>4</sup> | Y/b.10 <sup>4</sup> | Z/c.10 <sup>4</sup> | U <sub>eq</sub> |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| H11  | -2754               | 1732                | 725                 | 25              |
| H121 | -5770(80)           | 1030(80)            | 330(60)             | 29              |
| H122 | -5870(80)           | 2930(80)            | 430(60)             | 29              |
| H123 | -5190(80)           | 2540(80)            | -600(60)            | 29              |
| H131 | -4170(80)           | 820(80)             | 2380(60)            | 31              |
| H132 | 2410(90)            | 2040(80)            | 2930(60)            | 31              |
| H133 | -4180(80)           | 2520(80)            | 2850(60)            | 31              |
| H211 | 1650(90)            | 10780(80)           | 1690(60)            | 30              |
| H212 | -30(80)             | 9780(80)            | 1000(60)            | 30              |
| H213 | -70(80)             | 10930(80)           | 2190(60)            | 30              |
| H214 | -1740(80)           | 8700(80)            | 3020(60)            | 28              |
| H215 | -1130(80)           | 7250(80)            | 3490(60)            | 28              |
| H216 | -1690(80)           | 7280(80)            | 2170(60)            | 28              |
| H217 | 1220(90)            | 10610(80)           | 4180(60)            | 34              |
| H218 | 3010(100)           | 10310(80)           | 3950(60)            | 34              |
| H219 | 2050(90)            | 9140(80)            | 4600(60)            | 34              |
| H221 | 4850(80)            | 6210(80)            | 4740(60)            | 33              |
| H222 | 4150(90)            | 7950(80)            | 4580(60)            | 33              |
| H223 | 5330(90)            | 7720(80)            | 3680(60)            | 33              |
| H224 | 3690(80)            | 4230(80)            | 2960(60)            | 31              |
| H225 | 4110(90)            | 5580(80)            | 1990(60)            | 31              |
| H226 | 2270(90)            | 4310(80)            | 1900(60)            | 31              |
| H227 | 1760(80)            | 4540(80)            | 4270(60)            | 31              |
| H228 | -50(90)             | 4690(80)            | 3250(60)            | 31              |
| H229 | 960(80)             | 6020(80)            | 4520(60)            | 31              |

## 8. Literatur

- [1] T. E. GIER, J. Am. Chem. Soc. **1961** (83) 1769
- [2] G. BECKER, G. GRESSER, W. UHL, Z. Naturforsch. B **1981** (36) 16
- [3] a) M. REGITZ, Chem. Rev. **1990** (90) 191  
b) M. REGITZ, J. Heterocycl. Chem. **1994** (31) 663
- [4] M. REGITZ, O. J. SCHERER (Hrsg.): *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart **1990**
- [5] B. PELLERIN, J.-M. DENIS, J. PERROCHEAU, R. CARRIE, Tetrahedron Lett. **1986** (27) 5723
- [6] M. J. HOPKINS, H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1976**, 513
- [7] a) M. J. HOPKINS, H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS, Chem. Phys. Lett. **1976** (42) 460  
b) H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS, J. Mol. Spektrosc. **1979** (77) 270  
c) J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS, J. Chem. Soc. Dalton **1979**, 1405
- [8] H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS, N. P. C. WESTWOOD, J. Am. Chem. Soc. **1978** (100) 446
- [9] H. ESHTIAG-HOSSEINI, H. W. KROTO, J. F. NIXON, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1979**, 653
- [10] J. C. GUILLEMIN, T. JANATI, P. GUENOT, P. SAVIGNAC, J. M. DENIS, Angew. Chem. **1991** (103) 191, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1991** (30) 196
- [11] J. C. GUILLEMIN, T. JANATI, J. M. DENIS, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 415
- [12] a) R. APPEL, G. MAIER, H. P. REISENAUER, A. WESTERHAUS, Angew. Chem. **1981** (93) 215  
b) R. APPEL, A. WESTERHAUS, Angew. Chem. **1980** (92) 578; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1980** (19) 556
- [13] R. APPEL, A. WESTERHAUS, Tetrahedron Lett. **1981** (22) 2159
- [14] P. MOLLERE, H. BOCK, G. BECKER, G. FRITZ, J. Organomet. Chem. **1972** (46) 89
- [15] S. HABER, P. LE FLOCH, F. MATHEY, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1992**, 1799
- [16] R. APPEL, M. POPPE, Angew. Chem. **1989** (101) 70; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989** (28) 53
- [17] G. BECKER, H. BROMBACH, S. T. HORNER, E. NIECKE, W. SCHWARZ, R. STREUBEL, E.-U. WÜRTHWEIN, Inorg. Chem. **2005** (44) 3080
- [18] L. M. MARKOVSKII, G. N. KOIDAN, A. P. MARCHENKO, V. D. ROMANENKO, M. I. POVOLOTSKII, A. M. PINCHUK, J. Gen. Chem. USSR **1989** (58) 1912; Zh. Obshch. Khim. **1989** (59) 2133
- [19] a) J. GROBE, D. LE VAN, B. LÜTH, M. HEGEMANN, Chem. Ber. **1990** (123) 2317  
b) G. BECKER, M. BÖHRINGER, R. GLEITER, K.-H. PFEIFER, J. GROBE, D. LE VAN, M. HEGEMANN, Chem. Ber. **1994** (127) 1041  
c) J. GROBE, D. LE VAN, M. HEGEMANN, B. KREBS, M. LÄGE, Chem. Ber. **1993** (126) 63
- [20] U. FLEISCHER, H. GRÜTZMACHER, U. KRÜGER, J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1991**, 302
- [21] G. BECKER, W. SCHWARZ, N. SEIDLER, M. WESTERHAUSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **1992** (612) 72
- [22] G. BECKER, K. HÜBLER, Z. Anorg. Allg. Chem. **1994** (620) 405

- [23] G. HECKMANN, G. BECKER, H. KRAFT, *Magn. Reson. Chem.* **1999** (37) 667
- [24] G. BECKER, S. T. HORNER, H. RICHARD, H. KRAFT, G. HECKMANN, P. DVORTSAK, *Z. Naturforsch. B* **2001** (56) 146
- [25] a) M. FINZE, E. BERNHARDT, H. WILLNER, C. W. LEHMANN, *Angew. Chem.* **2004** (116) 4254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004** (43) 4160  
b) M. FINZE, E. BERNHARDT, H. WILLNER, C. W. LEHMANN, *Angew. Chem.* **2003** (115) 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003** (42) 1052  
c) A. TERHEIDEN, E. BERNHARDT, H. WILLNER, F. AUBKE, *Angew. Chem.* **2002** (114) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002** (41) 199  
d) M. FINZE, A. TERHEIDEN, E. BERNHARDT, M. BERKEI, H. WILLNER, D. CHRISTEN, H. OBERHAMMER, F. AUBKE, *J. Am. Chem. Soc.* **2002** (124) 15385  
e) E. BERNHARDT, G. HENKEL, H. WILLNER, G. PAWELKE, H. BÜRGER, *Chem. Eur. J.* **2001** (7) 4696
- [26] J. G. CORDARO, D. STEIN, H. RÜEGGER, H. GRÜTZMACHER, *Angew. Chem.* **2006** (118) 6305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006** (45) 6159
- [27] a) H. JUN, R. J. ANGELICI, *Organometallics* **1994** (13) 2454  
b) H. JUN, V. G. YOUNG, Jr., R. J. ANGELICI, *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 10064
- [28] W. V. KONZE, V. G. YOUNG, Jr., R. J. ANGELICI, *Organometallics* **1999** (18) 258
- [29] L. WEBER, *Angew. Chem.* **2007** (119) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007** (46) 830
- [30] C. CHARRIER, N. MAIGROT, L. RICARD, P. Le FLOCH, F. MATHEY, *Angew. Chem.* **1996** (108) 2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996** (35) 2133
- [31] a) N. A. PIRO, J. S. FIGUEROA, J. T. McKELLAR, C. C. CUMMINS, *Science* **2006** (313) 1276  
b) B. M. COSSAIRT, C. C. CUMMINS, *Angew. Chem.* **2008** (120) 175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008** (47) 169  
c) N. A. PIRO, C. C. CUMMINS, *J. Am. Chem. Soc.* **2008** (130) 9524  
d) B. M. COSSAIRT, C. C. CUMMINS, *Inorg. Chem.* **2008** (47) 9363  
e) B. M. COSSAIRT, C. C. CUMMINS, *Angew. Chem.* **2008** (120) 8995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008** (47) 8863  
f) B. M. COSSAIRT, M.-C. DIAWARA, C. C. CUMMINS, *Science* **2009** (323) 602  
g) H. A. SPINNEY, N. A. PIRO, C. C. CUMMINS, *J. Am. Chem. Soc.* **2009** (131) 16233
- [32] E. NIECKE, M. NIEGER, F. REICHERT, *Angew. Chem.* **1988** (100) 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988** (27) 1715
- [33] a) Übersicht: F. MATHEY in M. REGITZ, O. J. SCHERER (Hrsg.) : *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart **1990**, S. 33-47  
b) Übersicht : R. STREUBEL, *Coord. Chem. Rev.* **2002** (227) 175  
c) L. WEBER, G. NOVESKI, U. LASSAHN, H.-G. STAMMLER, B. NEUMANN, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1940
- [34] S. T. HORNER, unveröffentliche Ergebnisse, Universität Stuttgart **2003**
- [35] a) G. BECKER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976** (423) 242  
b) G. BECKER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977** (430) 66  
c) G. BECKER, O. MUNDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978** (443) 53  
d) G. BECKER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981** (480) 21

- [36] a) Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, V.L. FOSS, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1986** (56) 636; Zh. Obshch. Khim. **1985** (56) 715  
 b) I.F. LUTSENKO, V.L. FOSS, Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, A.A. BORISENKO, J. Organomet. Chem. **1987** (333) C45  
 c) V.L. FOSS, Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, A.A. BORISENKO, I.F. LUTSENKO, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1989** (58) 2372; Zh. Obshch. Khim. **1988** (58) 2665  
 d) Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, A.A. BORISENKO, V.L. FOSS, I.F. LUTSENKO, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1990** (59) 1817; Zh. Obshch. Khim. **1989** (59) 2025  
 e) Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, A.A. BORISENKO, V.L. FOSS, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1991** (60) 1810; Zh. Obshch. Khim. **1990** (60) 2028  
 f) E.G. NEGANOVA, Y.A. VEITS, V.K. BYSTRO, N.M. SEMENEKO, A.A. BORISENKO, V.L. FOSS, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1991** (60) 1817; Zh. Obshch. Khim. **1990** (60) 2036  
 g) Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, A.A. BORISENKO, V.L. FOSS, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1991** (60) 1822; Zh. Obshch. Khim. **1990** (60) 2043  
 h) Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, A.A. BORISENKO, R.V. BRUSOV, V.L. FOSS, I.F. LUTSENKO, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **1987** (292) 1131  
 i) Y.A. VEITS, E.G. NEGANOVA, A.A. BORISENKO, M.V. FILIPPOV, V.L. FOSS, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1991** (61) 114; Zh. Obshch. Khim. **1991** (61) 130
- [37] M. WESTERHAUSEN, Dissertation, Universität Marburg **1987**
- [38] N. WIBERG, *HOLLEMAN-WIBERG Lehrbuch der Anorganische Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin **2007**, S. 253
- [39] G. DITTEN, Dissertation, Universität Stuttgart **1996**
- [40] D. WUMAIER, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Stuttgart **2004**
- [41] H. SCHUMANN, L. RÖSCH, Chem. Ber. **1974** (107) 854
- [42] H. SCHUMANN, L. RÖSCH, Chem. Ber. **1976** (109) 237
- [43] HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 13/4, Thieme, Stuttgart **1970**, S. 367
- [44] A. A. PRISCHENKO, M. V. LIVANTSOV, D. A. PISARNITSKI, V. S. PETROSYAN, J. Gen. Chem. USSR (engl. Transl.) **1990** (60) 339; Zh. Obshch. Khim. **1990** (60) 1420
- [45] G. BECKER, J. HÄRER, G. UHL, H.-J. WESSELY, Z. anorg. Chem. **1985** (520) 120
- [46] G. BECKER, W. MASSA, R. E. SCHMIDT, G. UHL, Z. anorg. Chem. **1985** (520) 139
- [47] K. ITOH, M. FUKUI, Y. ISHII, J. Chem. Soc. C **1969**, 2002
- [48] O. MUNDT, Dissertation, Universität Karlsruhe **1979**
- [49] a) J. WACKER, wissenschaftliche Arbeit zur Staatsprüfung im Fach Lehramt Chemie, Universität Stuttgart **2009**  
 b) J. WACKER, M. BANI FWAZ, D. GUDAT, persönliche Mitteilung **2009**
- [50] K. ISSLEIB, H. SCHMIDT, H. MEYER, J. Organomet. Chem., **1978** (160) 47
- [51] H. SCHMIDT, Dissertation, Universität Halle **1978**
- [52] G. BECKER, O. MUNDT, Z. Anorg. Allg. Chem. **1979** (459) 87
- [53] H.-J. WESSELY, Dissertation, Universität Marburg **1983**
- [54] O. I. KOLODYAZHNYI, V. P. KUKHAR, J. Gen. Chem. USSR (engl. Transl.) **1981** (51) 1883; Zh. Obshch. Khim. **1981** (51) 2189
- [55] M. BADER, Dissertation, Universität Stuttgart **2002**
- [56] R. APPEL, V. WINKHAUS, F. KNOCH, Chem. Ber. **1986** (119) 2466

- [57] L. WEBER, S. UCHTMANN, S. KLEINEBEKEL, H.-G. STAMMLER, A. STAMMLER, B. NEUMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000** (626) 1831
- [58] a) H. HOPE, in *Experimental Organometallic Chemistry : A Practicum in Synthesis and Characterization*, ACS Symp. Ser. 357, A. L. WAYDA, M. Y. DARENSBOURG (Hrsgg.), American Chemical Society, Washington DC **1987**  
b) H. HOPE, Progr. Inorg. Chem. **1995** (41) 1
- [59] J. A. IBERS, W. C. HAMILTON (Hrsg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham **1974**, S. 47 f.
- [60] G. M. ShelDRICK, *Programmsystem SHELXTL Plus, Rel. 5.0*, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Madison/Wisconsin **1989**
- [61] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York **1961**
- [62] F. P. BOER, F. P. VAN REMOORTERE, J. Am. Chem. Soc. **1970** (92) 801
- [63] U. THEWALT, D. RINNE, Z. Anorg. Allg. Chem. **1976** (420) 51
- [64] R. PEARSON, F. J. LOVAS, J. Chem. Phys. **1977** (66) 4149
- [65] H. B. BÜRGI, J. D. DUNITZ, Helv. Chim. Acta **1970** (53) 1747
- [66] H. B. BÜRGI, J. D. DUNITZ, Helv. Chim. Acta **1971** (54) 1971
- [67] J. BERNSTEIN, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1972** 946
- [68] a) J. BERNSTEIN, G. M. J. SCHMIDT, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1972**, 951  
b) J. BERNSTEIN, I. IZAK, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1976**, 429
- [69] J. M. PIRET, P. PIRET, G. GERMAN, M. VAN MEERSSCHE, Bull. Soc. Chim. Belg. **1972** (81) 533
- [70] R. BLOM, A. HAALAND, J. Mol. Struct. **1985** (128) 21
- [71] C. GLIDEWELL, D. W. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRIK, B. BEAGLEY, J. M. FREEMAN, J. Mol. Struct. **1970** (5) 417
- [72] P. MÜLLER, G. BERNARDINELLI, Y. F. ALLENBACH, M. FERRI, H. D. FLACK, Org. Lett. **2004** (6) 1725
- [73] a) B. CSAKVARI, Z. S. WAGNER, P. GÖMÖRY, F. C. MIJLHOFF, B. ROZSONDAI, I. HARGITTAI, J. Organomet. Chem. **1976** (107) 287  
b) M. J. BARROW, E. A. V. EBSWORTH, M. M. HARDING, Acta Crystallogr. B, **1979** (35) 2093
- [74] A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, V. EWING, K. HEDBERG, M. TRÄTTEBERG, Acta Chem. Scand. **1963** (17) 2455
- [75] N. WIBERG, E. KUHNEL, K. SCHURZ, H. BORMANN, A. SIMON, Z. Naturforsch. B **1988** (34) 124
- [76] A. V. BELYAKOV, A. HAALAND, D. E. SHOROKHOV, H. V. VOLDEN, R. WEST, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) **1999** (69) 235; Zh. Obshch. Khim. **1999** (69) 244
- [77] R. S. CAHN, Sir C. INGOLD, V. PRELOG, Angew. Chem. **1966**(78) 413
- [78] J. E. HUHEEY, E. A. KEITER, R. L. KEITER, *Anorganische Chemie–Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin **1995**, Kap. 8
- [79] J. BRUCKMANN, C. KRÜGER, Acta Cryst. **1995**, (C51) 1152
- [80] H. RICHARD, Dissertation, Universität Stuttgart **2002**
- [81] H. KRAFT, Dissertation, Universität Stuttgart **2000**
- [82] M. WESTERHAUSEN, G. LANG, W. SCHWARZ, Chem. Ber. **1996** (129) 103
- [83] M.A. PETRI, P. P. POWER, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1993**, 1737
- [84] M. DRIESS, K. MERZ, C. MONSÉ, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000** (626) 2264
- [85] C. GLIDEWELL, Inorg. Chim. Acta Rev. **1973** (69) 7
- [86] C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRIK, B. BEAGLEY, J. M. FREEMAN, Trans. Faraday Soc. **1969** (65) 2621

- [87] M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, Jr., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, 86 A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ AND J. A. POPLE, Gaussian 03, Revision A.1, Gaussian Inc., Pittsburgh PA **2003**
- [88] a) G. BECKER, B. BECKER, O. MUNDT, Phosphorus and Sulfur **1983** (14) 267  
b) A. C. TSIPIIS, Organometallics **2006** (25) 2774
- [89] Ch. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden **2008**, S. 115
- [90] R. SEIDEL, Dissertation, Universität Düsseldorf **1988**
- [91] GMELINS HANDBUCH der Anorganischen Chemie, 8. völlig neu bearb. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. und Berlin **1953** (Nachdruck)
- [92] H. RÜTTER, Dissertation, Universität Düsseldorf **1991**
- [93] J. R. RUSTAD, A. R. FELMY, K. M. ROSSO, E. J. BYLASKA, American Mineralogist **2003** (88) 436
- [94] H. P. BECK, G. LEDERER, J. Chem. Phys. **1993** (98) 7289
- [95] MM. G. PAPIN, R. BOUAZIZ, C. R. Acad. Sc. Paris, t. 277 (*Série C*) **1973** 771
- [96] H. JACOBS, U. METZNER, Z. Anorg. Allg. Chem. **1991** (597) 97
- [97] D. MOOTZ, H. RÜTTER, R. WISKEMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **1994** (620) 1509
- [98] D. MOOTZ, R. SEIDEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **1990** (582) 162
- [99] A. J. BLAKE, E. A. V. EBSWORTH, A. J. WELCH, Acta Cryst. C **1984** (40) 895
- [100] F. H. ALLEN, O. KENNARD, D. G. WATSON, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II **1987**, S1; s. auch: [100a] C. W. BOCK, M. TRACHTMAN, P. GEORGE, J. Mol. Struct. – THEOCHEM. **1983** (104) 383
- [101] F. DUVERNAY, T. CHIAVASSA, F. BORGET, J.-P. AYCARD, J. Phys. Chem. A **2005** (109) 6008
- [102] R. GHOSH, A. G. SAMUELSON, Chem. Commun. **2005**, 2017
- [103] J. ZHANG, T. B. GUNNOE, J. L. PETERSEN, Inorg. Chem. **2005** (44) 2895
- [104] N. A. BOKACH, T. B. PAKHOMOVA, V. Yu. KUKUSHKIN, M. HAUKKA, S. J. L. POMBEIRO, Inorg. Chem. **2003** (42) 7560
- [105] G. BECKER, B. BECKER, M. BIRKHAHN, O. MUNDT, R. E. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **1985** (529) 97
- [106] The Cambridge Structural Database System (CSD), Version 5.28, **2007**
- [107] B. BERKING, Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. **1984** (40) 271
- [108] C. H. WEI, J. R. EINSTEIN, Acta Crystallogr. B, Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **1971** (27) 1107

- [109] B. BERKING, B. M. CRAVEN, *Acta Crystallogr. B, Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971** (27) 1107
- [110] J. ZEMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963** (324) 241
- [111] A. MOMMERTZ, K. DEHNICKE, J. MAGULL, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1996** (51) 1583
- [112] M. KUNERT, E. DINJUS, M. NAUCK, J. SIELER, *Chem. Ber.* **1997** (130) 1461
- [113] O. V. KONONOV, V. D. LOBKOV, V. A. IGONIN, S. V. LINDEMAN, V. E. SHKLOVER, Yu. T. STRUCHKOV, *Organomet. Chem. USSR* **1991** (4) 784
- [114] G. H. STOUT, L. H. JENSEN, *X-ray Structure Determination – a Practical Guide*, Macmillan, New York **1968**
- [115] R. FISCHER, H. GORIS, D. WALTHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004** (630) 1387
- [116] P. SOBOTA, M. KLIMOWICZ, J. UTKO, L. B. JERZYKIEWICZ, *New J. Chem. (Nouv. J. Chim.)* **2000** (24) 523
- [117] Y. CHI, S. RANJAN, P.–W. CHUNG, C.–S. LIU, S.–M. PENG, G.–H. LEE, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 343
- [118] I. D. BROWN, *Acta Cryst. B*, **1992** (48) 553
- [119] I. RUPPERT, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1987
- [120] A. N. CHERNEGA, G. N. KOIDAN, A. P. MARCHENKO, *Heteroatom Chem.* **1993** (4) 365
- [121] a) H. OBERHAMMER, G. BECKER, G. GRESSER, *J. Mol. Struct.* **1981** (75) 283  
b) A. N. CHERNEGA, M. Yu. ANTIPIN, Y. T. STRUCHKOV, M. F. MEIDINE, J. F. NIXON, *Heteroatom Chem.* **1991** (2) 665
- [122] J. K. TYLER, *J. Chem. Phys.* **1964** (40) 1170
- [123] H. W. KROTO, J. F. NIXON, N. P. C. SIMMONS, *J. Mol. Spectrosc.* **1980** (82) 185
- [124] L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*; Cornell, Ithaca, NY **1960**; p. 228
- [125] K. B. DILLON, F. MATHEY, J. F. NIXON, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester **1998**
- [126] E. NIECKE, M. NIEGER, R. STREUBEL, D. STALKE, *Angew. Chem.* **1989** (101) 1708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989** (28) 1673
- [127] R. STREUBEL, L. ERNST, J. JESKE, P. G. JONES, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2113
- [128] R. STREUBEL, U. SCHIEMANN, P. G. JONES, R. HERBST-IRMER, *Angew. Chem.* **1994** (106) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994** (33) 80
- [129] R. STREUBEL, U. SCHIEMANN, P. G. JONES, J. GRUNENBERG, H.–M. SCHIEBEL, D. GUDAT, *Angew. Chem.* **2001** (113) 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001** (40) 2471
- [130] R. APPEL, J. PETERS, A. WESTERHAUS, *Tetrahedron Lett.* **1981** (22) 4957
- [131] R. STREUBEL, M. FROST, M. NIEGER, E. NIECKE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993** (130) 642
- [132] F. E. HAHN, L. WITTENBECHER, D. LE VAN, R. FRÖHLICH, B. WIBBELING, *Angew. Chem.* **2000** (112) 2393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000** (39) 2307
- [133] F. E. HAHN, L. WITTENBECHER, R. BOESE, D. BLÄSER, *Chem. Eur. J.* **1999** (5) 1931
- [134] V. CALIMAN, P. B. HITCHCOCK, J. F. NIXON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1661
- [135] J. GROBE, D. LE VAN, T. POHLMAYER, F. IMMEL, H. PUCKNAT, B. KREBS, J. KUCHINKE, M. LÄGE, *Tetrahedron* **2000** (56) 27

- [136] J. GROBE, D. LE VAN, M. HEGEMANN, B. KREBS, M. LÄGE, *Heteroatom Chem.* **1994** (5) 337
- [137] J. GROBE, D. LE VAN, F. IMMEL, M. HEGEMANN, B. KREBS, M. LÄGE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996** (622) 24
- [138] a) J. GROBE, D. LE VAN, M. HEGEMANN, B. KREBS, M. LÄGE, *Z. Anorg. Angew. Chem.* **1992** (104) 94  
b) J. GROBE, D. LE VAN, M. HEGEMANN, B. KREBS, M. LÄGE, *Z. Anorg. Chem. Ber.* **1993** (126) 63
- [139] a) E. LINDER, C. HAASE, H. A. MAYER, M. KEMMLER, R. FAWZI, M. STEINMANN, *Angew. Chem.* **1993** (105) 1521; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993** (32) 1424  
b) E. LINDER, T. SCHLENKER, C. HAASE, *J. Organomet. Chem.* **1994** (464) C31
- [140] a) M. REGITZ, *Angew. Chem.* **1996** (108) 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996** (35) 725  
b) W. A. HERMANN, C. KÖCHER, *Angew. Chem.* **1997** (109) 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997** (36) 2162  
c) A.J. ARDUENGO III, *Acc. Chem. Res.* **1999** (32) 913  
d) D. BOURISSOU, O. GUERRET, F. B. GABBAI, G. BERTRAND, *Chem. Rev.* **2000** (100) 39  
e) C. J. CARMALT, A. H. COWLEY, *Adv. Inorg. Chem.* **2000** (50) 1
- [141] S. B. CLENDENNING, P. B. HITCHCOCK, J. F. NIXON, L. NYULASCI, *Chem. Commun.* **2000**, 1305
- [142] F.E. HAHN, D. LE VAN, M.C. MOYES, T. VON FEHREN, R. FRÖHLICH, E.-U. WÜRTHWEIN, *Angew. Chem.* **2001** (113) 3241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001** (40) 3144
- [143] G. HECKMANN, G. BECKER, S. H. HORNER, H. RICHARD, H. KRAFT, P. DVORTSAK, *Z. Naturforsch. B* **2001** (56) 146
- [144] A. L. ALLRED, E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958** (5) 264
- [145] R. B. KING, (ed.): *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, WILEY, Chichester **1994**, Vol. 1, p. 304
- [146] J. ESCUDIE, H. RANAIVONJATOVO, L. RIGON, *Chem. Rev.* **2000** (100) 3639
- [147] M. YOSHIFUJI, T. NIITSU, K. TOYOTA, N. INAMOTO, K. HIROTSO, Y. ODAGAKI, T. HIGUCHI, S. NAGSE, *Polyhedron* **1988** (7) 2213
- [148] X.-G. ZHOU, L.-B. ZHANG, R.-F. CAI, Q.-J. WU, L.-H. WENG, Z.-E. HUANG, *J. Organomet. Chem.* **2000** (604) 260
- [149] L. WEBER, S. BUCHWALD, D. LENTZ, O. STAMM, D. PREUGSCHAT, R. MARSCHALL, *Organometallics* **1994** (13) 4406
- [150] M.-A. DAVID, J. B. ALEXANDER, D. S. GLUECK, G. P. A. YAP, L. M. LIABLE-SANDS, A. L. RHEINGOLD, *Organometallics* **1997** (16) 378
- [151] G. BECKER, H. RIFFEL, W. UHL, H.-J. WESSELY, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986** (534) 31
- [152] G. BECKER, H. SCHMIDT, G. UHL, W. UHL, *Inorg. Synth.* **1990** (27) 243
- [153] Bruker AXS, *SHELXTL Version 5.1* (für MS Windows NT/ Windows 2000), Bruker Software AG Rheinstetten
- [154] D.T. CROMER, J.B. MANN, *Acta Crystallogr. A* **1968** (24) 321
- [155] R.F. STEWART, E.R. DAVIDSON, W.T. SIMPSON, *J. Chem. Phys.* **1965** (42) 3175

## 9. Danksagung

Diese wissenschaftliche Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Becker in der Zeit von Juni 2003 bis Mai 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart. Mein herzlicher und besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Becker für die Vergabe des Themas, das fortwährende Interesse am Gelingen der Arbeit, sein Engagement und seine große Hilfe bei der sorgfältigen Durchsicht des von mir vorgelegten Manuskripts. Ganz besonders möchte ich Herrn Dr. S. T. HORNER und Dr. R. Ruf für die außergewöhnlich gute Betreuung während der experimentellen Untersuchungen danken. Weiterhin gilt mein Dank den folgenden Mitarbeitern des Instituts:

Herrn Dr. O. Mundt für seine große Hilfe bei der Bearbeitung des Natrium-Komplexes **IV**;

Herrn Dr. K. Hübler für die quantenchemischen Rechnungen;

Herrn Dr. M. Niemeyer für die Sammlung der Diffraktometerdatensätze;

Frau S. Panicker-Otto für die Durchsicht des englischsprachigen Teils der Arbeit;

Frau K. Török für die Aufnahme der NMR-Spektren;

Frau B. Förtsch für die Durchführung der Elementaranalysen;

Frau E. Sperrfechter für die stete Gesprächsbereitschaft.

Allen anderen Mitarbeitern des Arbeitskreises bin ich für die freundliche Aufnahme, das gute Arbeitsklima und die bereitwillige Unterstützung, die ich bei vielen Gelegenheiten erfahren habe, zu Dank verpflichtet.

Ganz besonders danke ich meiner Familie und allen Freunden für ihre Unterstützung und Geduld während meines Studiums.