Von Ketazinen zu 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-enen, -penta-3,5-dienen, 1,5-Diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien und einem Cyclohexaphosphan

From Ketazines to 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-enes, -penta-3,5-dienes, 1,5-Diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien, and Cyclohexaphosphane

Florian Armbruster, Uwe Klingebiel und Mathias Noltemeyer*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Klingebiel. Fax: +49(0)551 39-3373.
Email: uklinge@gwdg.de

Z. Naturforsch. **61b,** 225 – 236 (2006); eingegangen am 5. Dezember 2005

The dilithium salt of di(*tert*-butyl-methyl)ketazine **1** reacts with the bimolar amount of $ClSiMe_3$ to give the di(*tert*-butyl-trimethylsilylmethylen)ketazine, **2**. In the reaction of lithiated **2** and $F_2PN(iPr)_2$ the 1,2-diaza-3-phosphacyclopent-5-ene (**3**) is formed. The dichlorophosphanes $Cl_2PC_6H_5$ and Cl_2PCMe_3 react with **1** in boiling toluene to give the 1,2-diaza-3-phosphacyclopentenes **4** and **5**. The oxygen of the air oxidizes **5** to the 1,2-diaza-3-phosphacyclopent-5-ene **6**. Equivalent amounts of H_2O cleave the ring skeleton of **5**, the *tert*-butyl-methyl-(*tert*-butyl-(*tert*-butylphosphino)methyl-ketazine **7** being formed. The 1,2-diaza-3-phosphacyclopenta-3,5-diene **8** and the 1,5-diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-diene **9** are the reaction products of **1** and PCl_3 in toluene. **1** forms with HCl the hydrochloride **10**. The 5-*tert*-butyl-1,2-diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-diene **11** is isolated from the reaction of **9** and MeLi. **11** is also obtained from PCl_3 and *tert*-butyl-methyl-hydrazone in good yields. The cyclohexaphosphane **12** was formed in the reaction of **9** with Na/K alloy. The results of the crystal structure analyses of **2**, **3**, **6**, **10**, and **12** are reported.

Key words: Ketazine, Diaza-phospha-cyclopentenes, Diaza-phospha-cyclopenta-dienes, Cyclohexaphosphane

Einführung

Hydrazone und Azine sind Reaktionsprodukte des Hydrazins mit Aldehyden und Ketonen. Reaktionen N-organyl- und -silyl-substituierter Hydrazone mit Halogenverbindung der Elemente der 14. und 15. Gruppe des Periodensystems sind schon vor Jahren mit Erfolg durchgeführt worden [1 – 5]. So stabilisiert das Hydrazongerüst Radikalkationen des 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentens und exocyclische P=C-Bindungen in 1,2-Diaza-3-phospha-3,5-cyclopentenen [6 – 9]. Eine vergleichbare Chemie der verwandten Azine, die Monoanionen in 1- und Dianionen in 1,6-Position bilden, ist nicht bekannt. Erste Reaktionen der Azine mit Halogenboranen und -silanen zu 1,2-Diaza-3-bora- und -sila-cyclopentenen wurden kürzlich publiziert [10 – 12].

Die Isomerie der Azine entspricht der C=N-Isomerie. Sowohl die Imin-Enamin-Tautomerie als auch die photochemische (E/Z)-Isomerisierung sind untersucht worden [13].

Kristallstrukturen lithiierter Ketazide sind bisher nicht bekannt, jedoch lassen die hohen Polaritätsunterschiede zwischen Lithium und Stickstoff eine

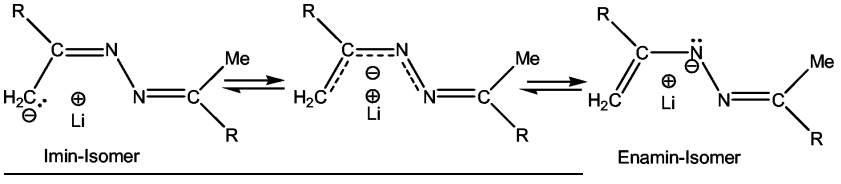


Abb. 1. Imin-Enamin-Tautomerie lithiierter Ketazine.

* Kristallstrukturanalyse.

0932–0776 / 06 / 0300–0225 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

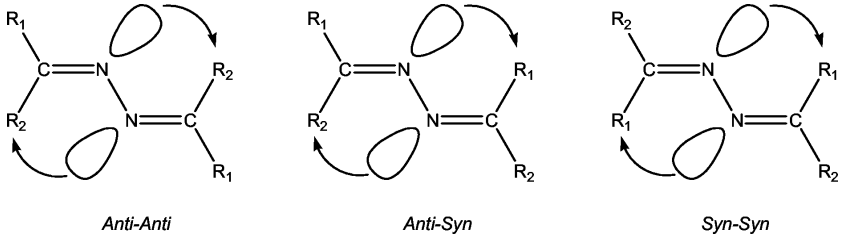
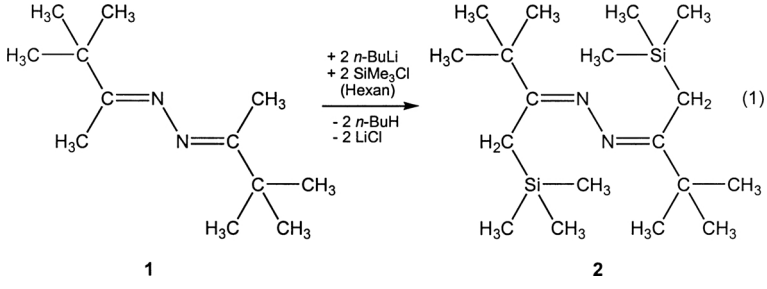
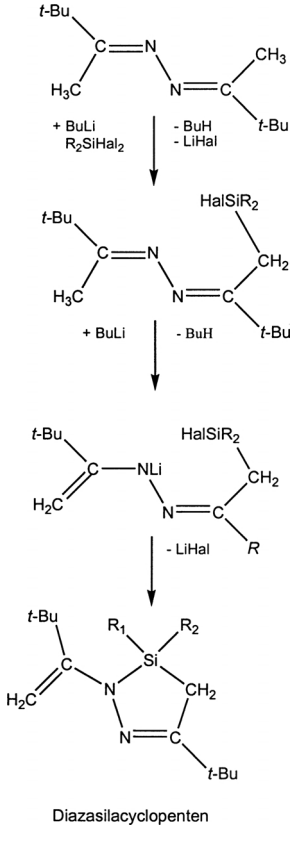


Abb. 2. *Syn*- und *Anti*-Konfiguration der Azine.



(1)



Schema 1. Cyclisierung eines Ketazins mit Dihalogensilanen.

Abnahme der Energiedifferenz zwischen Imin und Enamin zugunsten des Enamins erwarten.

Reaktionen der Ketazine oder Lithiumketazide mit Dihalogenboranen oder -silanen zeigen, dass eine Erstsubstitution am α-C-Atom des Imins, jedoch die intramolekulare Chlorwasserstoff- bzw. Lithiumhalogenid-Abspaltung am N-Atom des Enamins erfolgt [10 – 12] (Schema 1).

Änderungen der chemischen Eigenschaften beruhen auf der *syn*- und *anti*-Konfiguration der Azine.

Diese Isomere werden bezüglich der Nähe des freien Elektronenpaares am Stickstoff zu R_1 als *Anti-Anti*, *Anti-Syn*- und *Syn-Syn*-Konformere bezeichnet [13, 14]. Sterisch anspruchsvolle Substituenten können die Isomerenbildung verhindern. Zum Beispiel unterbindet die *tert*-Butylgruppe die Bildung eines Isomerengemisches. Es entsteht das *Anti-Anti*-Isomer [15]. Als Edukte wurden aus diesem Grund in dieser Arbeit das Di(*tert*-butylmethyl)-ketazin, **1** und das Bis[*tert*-butyl-(trimethylsilyl)methylen]-ketazin, **2** [10] in Reaktionen mit Halogenphosphanen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Kristallstruktur des Bis(tert-butyl-trimethylsilylmethylen)ketazin

Bis(*tert*-butyl-trimethylsilylmethylen)ketazin **2** wurde von Meller *et al.* als Produkt der Reaktion des dilithiierten Di(*tert*-butylmethyl)ketazins **1** mit Me_3Si Cl beschrieben (Gl. (1)) [10].

Röntgentaugliche Kristalle von **2** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan erhalten.

Verbindung **2** kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die CNN-Winkel sind mit 113° um 7° kleiner als der ideale Winkel einer trigonal-planaren

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2**.

Si(1)-C(11)	189,1(2)	C(1)-N(1)-N(2)	113,0 (2)
N(1)-C(1)	128,1(3)	N(1)-C(1)-C(11)	124,1 (2)
N(1)-N(2)	142,3(3)	N(1)-C(1)-C(15)	116,8 (2)
N(2)-C(2)	128,2(3)	C(11)-C(1)-C(15)	119,1 (2)
C(1)-C(11)	149,3(3)		
C(1)-C(15)	152,6(3)		

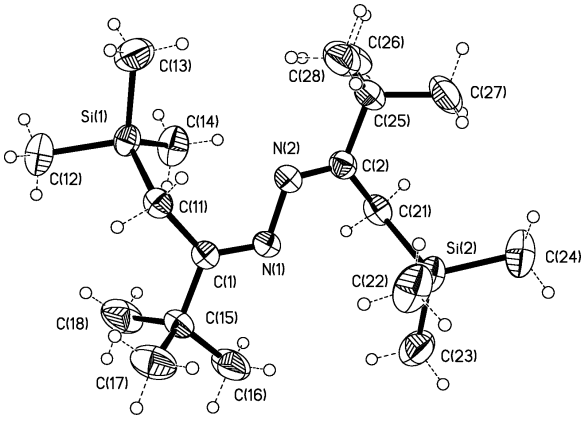


Abb. 3. Molekülstruktur von **2**.

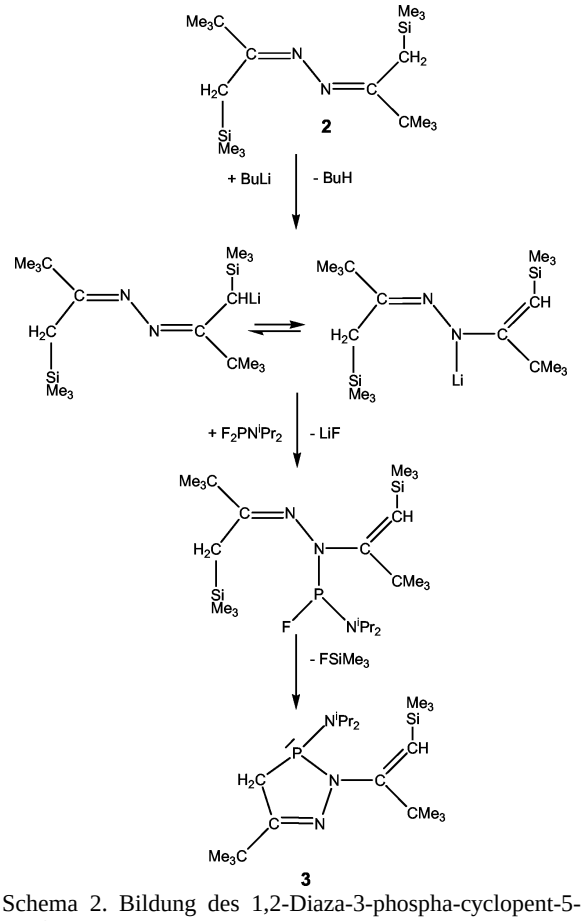
Konfiguration der Stickstoffatome. Die Bindungslängen C(1)-N(1) und C(2)-N(2) entsprechen mit je 128 pm typischen C=N-Doppelbindungen.

1,2-Diaza-3-phosphacyclopent-5-ene

1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-ene und 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-diene sind bereits seit längerem bekannt und wurden eingehend untersucht [7, 8]. Sie wurden bislang aus Hydrazinen oder Hydrazonen dargestellt. Die *P*-alkylsubstituierten Cyclopentene sind hydrolysempfindlich, wohingegen die Diene sehr stabil gegenüber Wasser, Luftsauerstoff oder elementaren Schwefel sind. Additionen am Phosphor- oder Kohlenstoffatom der P=C-Doppelbindung der Diene sind möglich und z. B. mit Brom untersucht [7, 16]. Sowohl **2** als auch **1** bilden beim Raumtemperatur Iminstrukturen aus und sind aufgrund der aciden Wasserstoffatome bzw. der Silylgruppe am α-C-Atom in Position 1 und 6 mit Aminofluor-boranen und -silanen substituierbar [12]. Eine vergleichbare Reaktion des Monolithiumsalzes von **2** mit Difluordiisopropylphosphan führt bereits bei Raumtemperatur unter LiF- und Fluortrimethylsilan-Abspaltung zum 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-en **3** (Schema 2).

Kristallstruktur von **3**

Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.

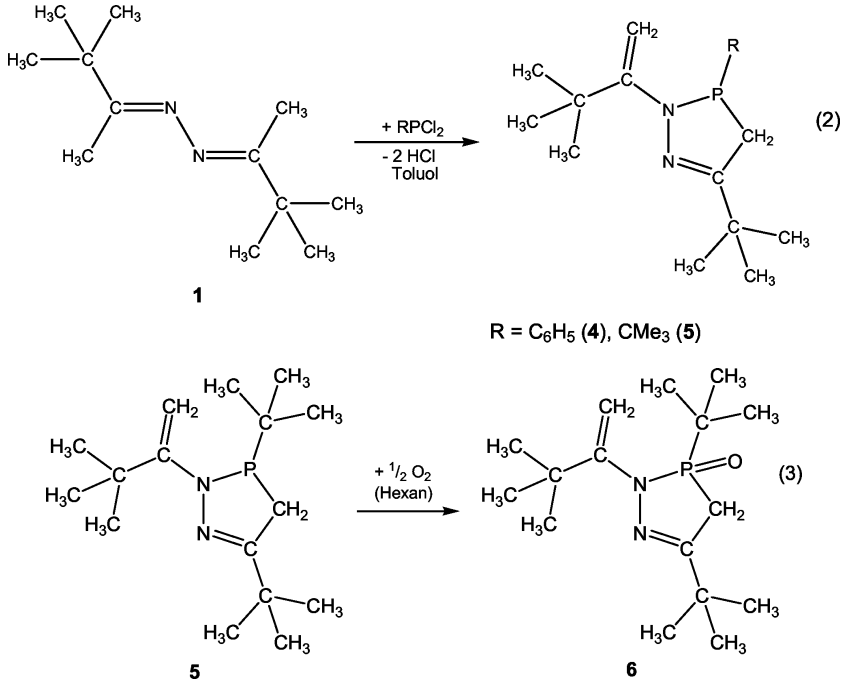


Schema 2. Bildung des 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-ens **3**.

Alle Bindungslängen liegen in den erwarteten Bereichen für P-N-, P-C-, Si-C-, C-N- oder C-C-Einfach- bzw. für C=C und C=N-Doppelbindungen. Die exocyclische PN-Bindung ist allerdings gegenüber der endocyclischen verkürzt. Das Phosphoratom steht mit 43,2 pm aus der von den Atomen C(1)-C(2)-N(1)-N(2) gebildeten Ebene heraus. Die Winkelsumme an N(2) beträgt 359,6°. Die C(4)-C(3)-N(2)-N(1)-Kette ist um 141° tordiert, das Si(1)-C(4)-C(3)-N(2)-Gerüst um die C=C-Doppelbindung um 18,1°. Die sterische Behinderung der Trimethylsilylgruppe durch den *P*-Aminosubstituenten wird dadurch minimiert.

Ausgehend von Dichlorphosphanen gelingt in Reaktionen mit Di(*tert*-butylmethyl)ketazin die Synthese von 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-enen bereits durch thermische HCl-Kondensation in siedendem Toluol (Gl. (2)).

Verbindungen **4** und **5** sind gelbe, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Feststoffe.



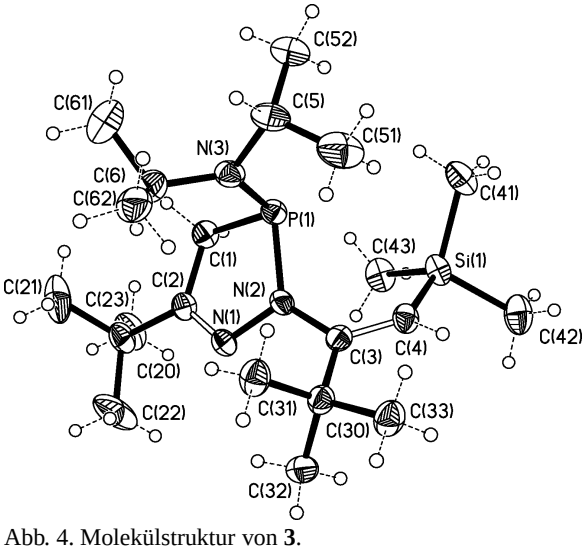


Abb. 4. Molekülstruktur von **3**.

Oxidation des 3,5 Di-tert-butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-1,2-diaza-3-phospha-cyclopent-5-ens **5**

Wird **5** in *n*-Hexan trockener Luft ausgesetzt, entsteht das Oxidationsprodukt **6** (Gl. (3)).

Kristallstruktur von **6**

Verbindung **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc*.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**.

C(1)-C(2)	151,4	(2)	C(1)-C(2)-N(1)	116,4	(1)
C(2)-N(1)	127,7	(2)	C(2)-N(1)-N(2)	110,9	(1)
N(1)-N(2)	141,4	(2)	N(1)-N(2)-P(1)	116,1	(1)
N(2)-P(1)	175,1	(1)	N(2)-P(1)-C(1)	86,1	(1)
P(1)-C(1)	184,6	(1)	P(1)-C(1)-C(2)	105,9	(1)
P(1)-N(3)	168,2	(1)	N(3)-P(1)-N(2)	109,4	(1)
C(3)-N(2)	141,6	(2)	Σ Innenwinkel	535,4	

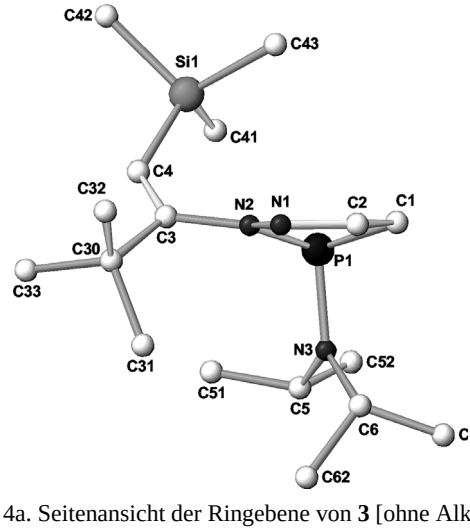
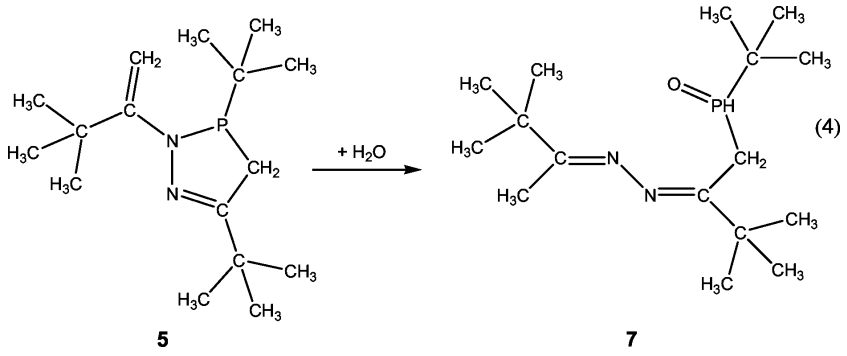


Abb. 4a. Seitenansicht der Ringebene von **3** [ohne Alkylsubstituent an C(2)].



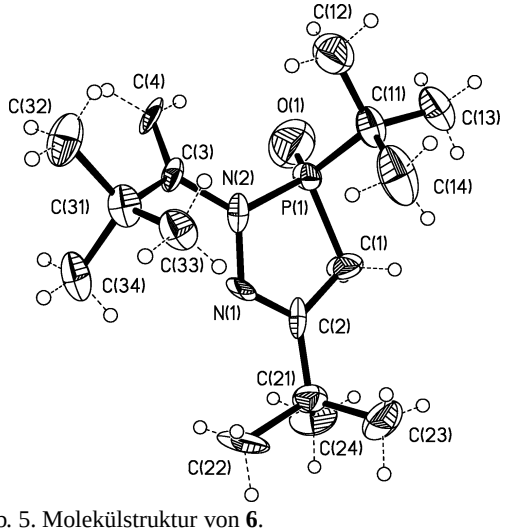


Abb. 5. Molekülstruktur von **6**.

Alle Bindungslängen sind im Vergleich zu berechneten Einfach- und Mehrfachbindungen etwas verkürzt, z. B. die P=O-Doppelbindung mit 138 pm und die N-N-Einfachbindung mit 137 pm ($P{=}O_{ber.}$ = 148 pm, $N{-}N_{ber.}$ = 148 pm). Der fünfgliedrige Ring entspricht mit 540° der Innenwinkelsumme eines ebenen Fünfecks. Von den P(1)-C(4)-C(3)-N(2)-N(1)-Atomen wird eine Ebene aufgespannt, aus der die genannten Atome maximal 0.9 pm abweichen.

Hydrolyse des 3,5-Di-tert-butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-1,2-diaza-3-phospha-cyclopent-5-ens **5**

Die gezielte Umsetzung des Cyclopentens **5** mit einem Moläquivalent Wasser oder die Lagerung von **5** ohne trockenes Inertgas führt zum Oxophosphinyl-methylketazin **7** (Gl. (4)).

Die PN-Bindung wird gelöst und ein acyclisches Ketazingerüst mit der sehr stabilen P=O-Bindung gebildet. **7** ist ein mikrokristallines Pulver, das sich gut in polaren Lösungsmitteln löst. Die Strukturaufklärung erfolgte über ^{1}H-, ^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektroskopie.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6***.

C(4)-C(3)	148,3	(13)	C(4)-C(3)-N(2)	115,7	(8)
C(3)-N(2)	130,8	(11)	C(3)-N(2)-N(1)	114,8	(7)
N(2)-N(1)	137,0	(10)	N(2)-N(1)-P(1)	114,0	(6)
N(1)-P(1)	171,7	(7)	N(2)-P(1)-C(4)	90,5	(4)
P(1)-C(4)	183,9	(9)	P(1)-C(4)-C(3)	105,0	(6)
P(1)-O(1)	138,3	(8)	Σ Innenwinkel	540,0	

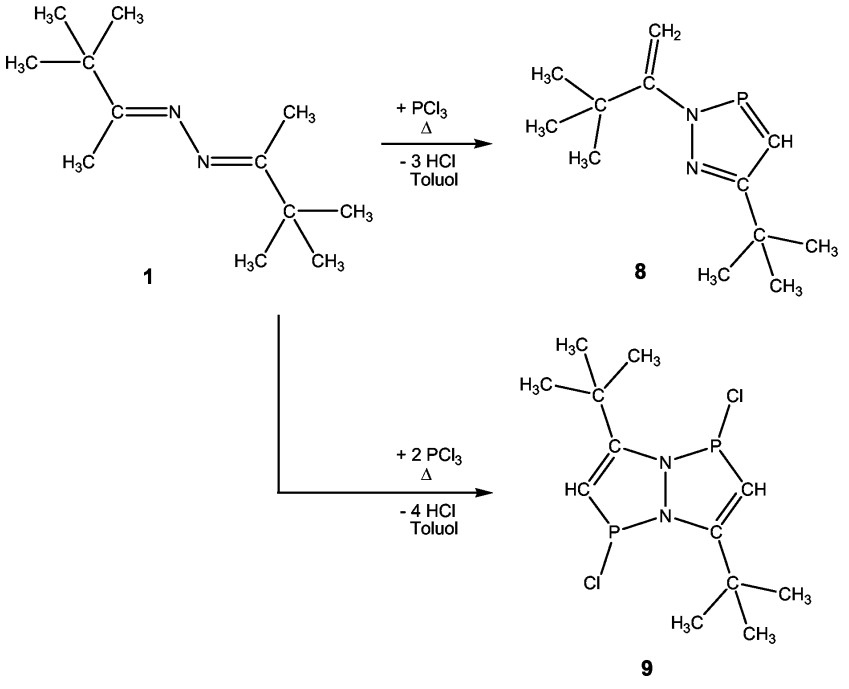
* Nicht in CCDC enthalten.

Phosphacyclopenta-3,5-dien **8** *und Bicyclus* **9**

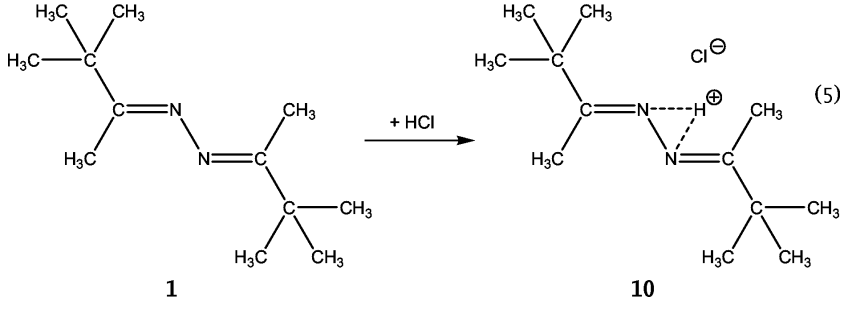
1,2-Diaza-3-phospha-cyclopentene (**3**, **4**, **5**) sind Produkte der Reaktionen von **1** bzw. **2** oder deren Lithiumsalze mit Dihalogenphosphanen. Die analogen Umsetzungen von **1** mit Trichlorphosphan führten zur Bildung des 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-diens (**8**) und des 4,8-Di-*tert*-butyl-2,6-dichlor-1,5-diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-diens, **9** (Schema 3).

8 und **9** entstehen im molaren Verhältnis 2 : 1 als hellgelbe Feststoffe, die sich durch fraktionierte Sublimation voneinander trennen lassen. **8** ist ein gegen Hydrolyse und Oxidation stabiles Pulver. Selbst gezielte Reaktionen mit Wasser, Kaliumhydroxid oder Schwefel führen zu keinen Additions- oder Oxidationsprodukten. Darin gleicht dieser Ring den in der Literatur bekannten Phospholen [7, 16]. Die Stabilität gründet sich auf die Ausbildung eines aromatischen 6π-Systems mit Beteiligung zweier konjugierter Doppelbindungen (N=C und P=C) und eines freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms (P*N*).

Nebenprodukt bei der Darstellung unter HCl-Abspaltung ist ein in Nadeln kristallisierender, farbloser Feststoff, der durch NMR-Messungen und Kristallstrukturanalyse als das Hydrochlorid des Ketazins **1** identifiziert wurde (Gl. (5)).



Schema 3. Reaktion von **1** mit PCl_3.



(5)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **9**.

C(1)-C(2)	135,3	(4)	C(1)-C(2)-P(1)	113,2	(2)
C(2)-P(1)	177,1	(3)	C(2)-P(1)-N(2)	88,9	(1)
P(1)-N(2)	169,8	(2)	P(1)-N(2)-N(1)	113,2	(2)
N(2)-N(1)	142,6	(3)	N(2)-N(1)-C(1)	110,7	(2)
N(1)-C(1)	139,9	(3)	N(1)-C(1)-C(2)	112,7	(2)
P(1)-Cl(1)	213,8	(1)	Σ Innenwinkel	538,7	

Chlorwasserstoffmoleküle, die in der Reaktion von **1** mit Trichlorphosphan freigesetzt werden, fällen noch nicht umgesetztes Azin als Salz aus dem unpolaren Lösungsmittel aus und unterbinden das thermische Austreiben des Chlorwasserstoffgases aus dem Lösungsmittel. Bei der direkten Umsetzung von **1** mit trockenem HCl-Gas ohne Lösungsmittel entsteht **10** quantitativ in exothermer Reaktion.

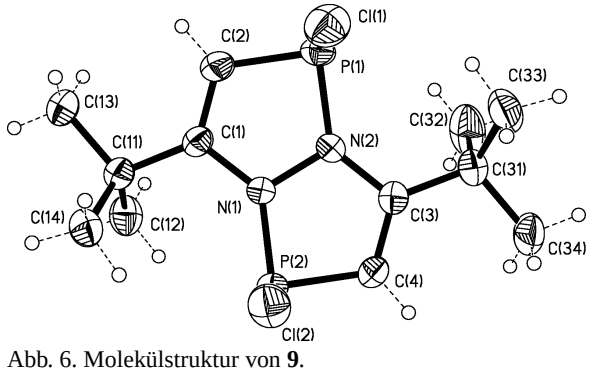
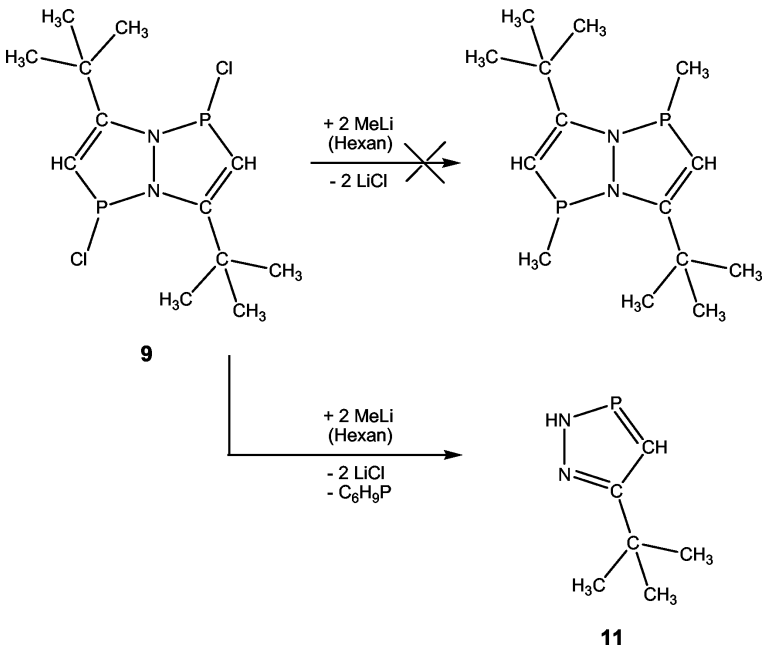


Abb. 6. Molekülstruktur von **9**.

Kristallstruktur von **9**

Einkristalle von **9** wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan gewonnen. **9** kristallisiert monoklin mit der



Schema 4. Reaktion von **9** mit MeLi.

Raumgruppe $P2_1/n$. Das Molekül trägt im Festkörper die Chlorsubstituenten der Phosphoratome in *cis*-Position.

Die Bindungslängen von **9** entsprechen den Erwartungen. Die Innenwinkelsummen der fünfgliedrigen Teilringe kommen mit rund 538,5° denen eines ebenen Fünfecks nahe. Allerdings ragen die Phosphoratome aus der von den C(1)-N(1)-N(2)-C(3)-Atomen aufgespannten Ebene noch um etwa 31 pm in dieselbe Richtung heraus. C(2) und C(4) stehen um etwa 13 pm von dieser Ebene ab.

Kristallstruktur von **10**

Verbindung **10** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $Pna2_1$.

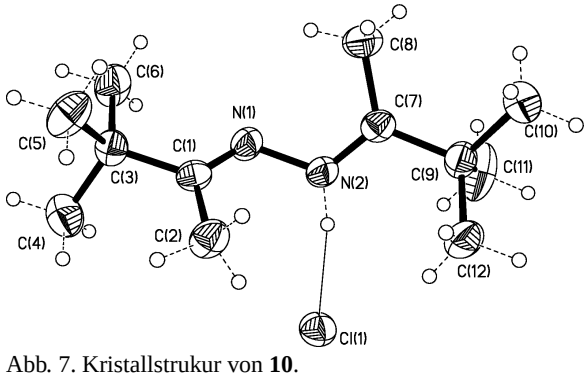


Abb. 7. Kristallstrukur von **10**.

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **10**.

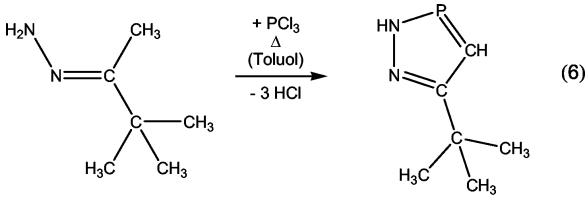
N(1)-C(1)	126,9(4)	C(1)-N(1)-N(2)	114,1(2)
N(1)-N(2)	142,3(3)	C(7)-N(2)-N(1)	121,2(2)
N(2)-C(7)	128,2(4)	N(1)-C(1)-C(2)	123,6(3)
C(1)-C(2)	149,5(4)	N(1)-C(1)-C(3)	116,7(2)
C(1)-C(3)	151,2(4)		

Das Ketazingerüst ist um 122° tordiert. Im Festkörper ist ein Wasserstoffatom an eines der beiden Ketazin-Stickstoffatome gebunden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet sich lediglich ein breites NH-Signal bei 15,5 ppm. Da die beiden ternären C=N-Kohlenstoffatome in ^{13}C-NMR-Spektrum nur ein Signal liefern, liegt ein pseudosymmetrischer Molekülaufbau vor. Die Struktur fluktuiert so rasch, dass die beiden Signale auf der NMR-Zeitskala nicht getrennt sind.

*Synthese des 5-tert-Butyl-1,2-diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-diens, (**11**)*

Substitutionsversuche am Chloratom von **9** lieferten unerwartete Resultate. In Reaktionen mit Lithiumorganylen, z. B. mit Methyllithium, gelang nur die Isolierung des 1,2-Diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-diens **11** (Schema 4) zu 15 %.

11 ist ein thermisch stabiles Phosphol, das in der Reaktion des *tert*-Butylmethylhydrazons mit PCl_3 in höheren Ausbeuten synthetisiert werden kann (Gl. (6)).



(6)

11

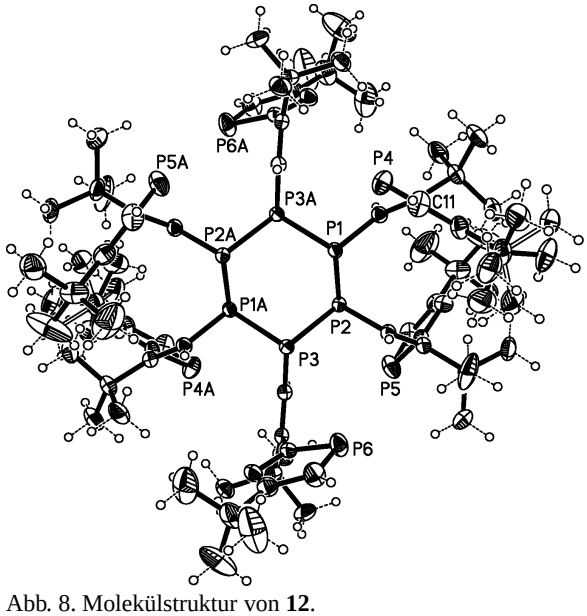


Abb. 8. Molekülstruktur von **12**.

*Synthese des Cyclohexaphosphans (***12***)*

Von den Cyclophosphanen ist das sechsgliedrige Ringsystem am wenigsten beschrieben [17, 18]. Reduktionsversuche von **9** mit Na/K-Legierung führten zur Isolierung des Cyclohexaphosphans **12** mit einer Ausbeute von 5 % (Gl. (7)).

12 ist an jedem Phosphoratom über den Butenylrest mit **8** substituiert. Die Moleküle von **12** kristallisieren monoklin mit der Raumgruppe $C2/c$. In den Abbildungen **9** und **10** sind zur besseren Übersicht Ausschnitte der Gesamtstruktur wiedergegeben. Der zentrale sechsgliedrige Ring aus Phosphoratomen hat eine Sesselkonformation. Die Substituenten sind alle äquatorial ausgerichtet.

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des P_6-Rings in **12**.

P(1)-P(2)	224,7	(2)	P(1)-P(2)-P(3)	91,3	(1)
P(2)-P(3)	223,9	(1)	P(2)-P(3)-P(1)	94,0	(1)
P(3)-P(1)	223,6	(1)	P(3)-P(1)-P(2)	95,3	(1)
P(1)-C(14)	182,1	(2)	Σ Innenwinkel	561,2	

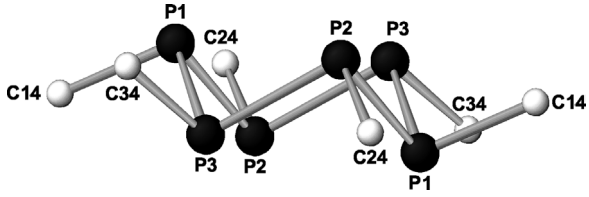
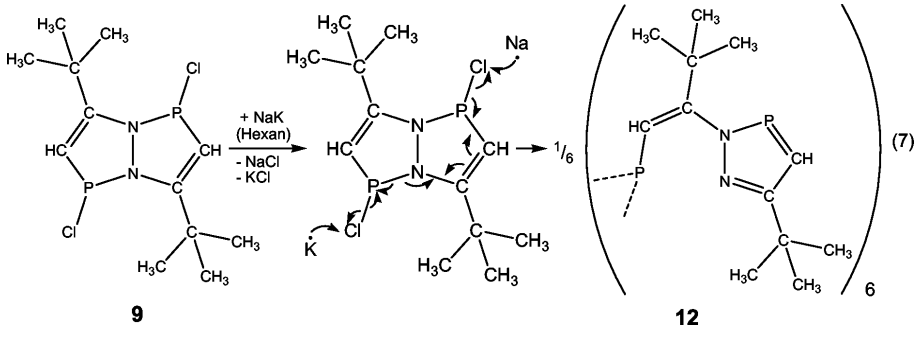


Abb. 9. Konformation des P_6-Rings von **12**.

Je vier der Phosphoratome spannen eine Ebene auf, die vollkommen planar ist. Dies wird in der oberen Abbildung an der von P(3)-P(2)-(P)3-P(2) gebildeten Ebene deutlich. Die Bindungswinkel entsprechen weder Tetraederwinkeln, die in Cyclohexanen angestrebt werden, noch denen eines planaren Sechsecks (120 °). Sie sind jedoch mit Winkeln in anderen Cyclophosphanen vergleichbar. Für zwei $(PPh)_6$-Modifikationen konnten zwei unterschiedliche Konformationen ermittelt werden [17]. Die mittleren PPP-Winkel werden von Daly mit rund 87° und 89° angegeben. Diese und die mittleren PP- und PC-Bindungslängen von 223,4 pm und 184,5 pm stimmen nahezu vollkommen mit denen von Verbindung **12** überein. Für andere arylsubstituierte Cyclohexaphosphane sind ähnliche Werte veröffentlicht [18].

Die einzelnen Substituenten weisen eine Torsion um die C(14)-C(13)-N(11)-N(12)-Kette von 124 ° auf, während die fünfgliedrigen Ringe der Substituenten



(7)

9 **12**

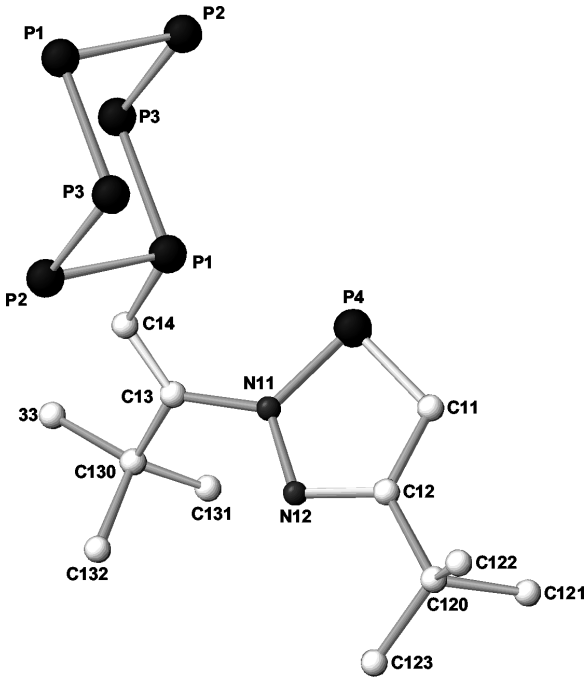


Abb. 10. Aufsicht auf die Ringebene eines Substituenten von **12**.

– einem aromatischen System entsprechend – planar sind.

Im Vergleich zu den fünfgliedrigen Teilringen von **9** sind alle endocyclischen Bindungen, mit Ausnahme der CC-Bindung, verkürzt. Die Bindungslänge der C=C-Doppelbindung des Bicyclus beträgt 135,3 pm. Die vergleichbare Bindung im Phospholring [C(11)-C(12)] ist um 4,5 pm länger, zeigt aber mit 139,8 pm deutlich, dass ein aromatisches System vorliegt. Dass N(11) und C(13) sp^2-hybridisiert sind, zeigen die Winkelsummen von 359,9° bzw. 360,1°. Die geringe Löslichkeit in den unterschiedlichsten Solventien (C_6D_6, $THFD_8$, D_2O, $CDCl_3$, CS_2) hat bislang eine Charakterisierung von **12** durch NMR-Spektroskopie verhindert.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wurde gaschromatographisch und/oder kernresonanzspektroskopisch überprüft. Massenspektren: Finnigan MAT 8200 bzw. 950 Spektrometer. ^{1}H-, ^{13}C-, ^{29}Si-, ^{31}P-NMR-Spektren: 5 – 20-proz. Lösungen in $CDCl_3$ oder C_6D_6, TMS int., 85%ige H_3PO_4 ext., Bruker Avance 500 oder 300 Kernresonanzspektrometer. ^{19}F-NMR-Spektren: 5%ige Lösungen in $CDCl_3$, Bruker Avance200-Kernresonanzspektrometer, C_6F_6 int.

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Substituenten von **12**.

C(11)-C(12)	140,0	(3)	C(11-C(12)-N(12)	115,5	(2)
C(12)-N(12)	133,2	(3)	C(12)-N(12)-N(11)	108,6	(2)
N(12)-N(11)	136,1	(3)	N(12)-N(11)-P(4)	116,5	(1)
N(11)-P(4)	168,8	(2)	N(11)-P(4)-C(11)	88,8	(1)
P(4)-C(11)	169,8	(2)	P(4)-C(11)-C(12)	110,5	(2)
N(11)-C(13)	144,0	(3)	Σ Innenwinkel	540,0	
C(13)-C(14)	133,7	(3)	C(14)-C(13)-N(11)	119,5	(2)

*3-Di(isopropyl)amino-5-tert-butyl-2-(3,3-dimethyl-1-(trimethylsilyl)but-1-en-2-yl)-1,2-diaza-3-phospha-cyclopent-5-en (**3**)*

0,25 mol (85 g) **2** in 400 ml *n*-Hexan werden mit 1 Äq. *n*-Butyllithium (23-proz. in *n*-Hexan, 106 ml) lithiiert. Nach abgeschlossener Lithiierung kühlt man die Salzaufschlämmung bis auf RT und tropft sie dann zu einer auf −60 °C gekühlten Lösung aus 150 ml *n*-Hexan und 0,25 mol Di(isopropyl)aminodifluorphosphan (42,5 g). Das Reaktionsgemisch erwärmt man unter Rühren über 6 bis 12 h auf RT und entfernt anschließend das Lösungsmittel bei HV. Durch fraktionierte Sublimation i. Vak. gewinnt man **3** bei 136 °C als gelben Feststoff.

$C_{21}H_{44}N_3PSi$ (397,65). Ausb. 42 g (43 %). – Fp. 115 °C. – MS (El): m/z (%) = 397 (10) $[M]^+$, 382 (10) $[M\text{-}CH_3]^+$, 340 (100) $[M\text{-}C_4H_9]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 0,03 Si(C*H*$_3$)$_3$ (d, $^2J_{HSi}$ = 1,8 Hz, 9 H), 1,06 CH(C*H*$_3$)$_2$ (d, $^3J_{HH}$ = 6,6 Hz, 6 H), 1,10 CH(C*H*$_3$)$_2$ (d, $^3J_{HH}$ = 6,7 Hz, 6 H), 1,17 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 1,23 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 2,44 PC*H*$_2$ (H$_a$) (*A*BX, $^2J_{HH}$ = 18,6 Hz, $^2J_{HP}$ = 40,4 Hz, 1 H), 2,71 PC*H*$_2$ (H$_b$) (A*B*X, $^2J_{HH}$ = 18,6 Hz, $^2J_{HP}$ = 3,5 Hz, 1 H), 3,02 C*H*(CH$_3$)$_3$ (dvsept., $^2J_{HP}$ = 9,9 Hz, $^3J_{HH}$ = 6,6 Hz, 2 H), 4,82 =C*H* (d, $^2J_{Hsi}$ = 3,4 Hz, 1 H); – ^{13}C-NMR: 0,3 SiC(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^5J_{CP}$ = 9,6 Hz), 24,2 CH(*C*H$_3$)$_2$), 28,7 C(*C*H$_3$)$_3$, 30,9 C(*C*H$_3$)$_3$, 31,4 P*C*H$_2$ (d, $^1J_{CP}$ = 9,0 Hz), 34,8 *C*(CH$_3$)$_3$, 38,9 *C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^3J_{CP}$ = 0,6 Hz), 47,3 *C*H(CH$_3$)$_2$ (br.), 107,6 =*C*H (d, $^3J_{CP}$ = 9,4 Hz), 155,7 *C*=C (d, $^2J_{CP}$ = 2,5 Hz), 164,7 *C*=N (d, $^2J_{CP}$ = 8,3 Hz), – ^{29}Si-NMR: −11,0 Si (d, $^4J_{SiP}$ = 1,8 Hz); – ^{31}P-NMR: 63,6 *P* ($^2J_{PH}$ = 40,4 Hz, 3,5 Hz).

*1,2-Diaza-3-phospha-cyclopent-5-ene (**4**, **5**) und 3-Oxo-1,2-diaza-3-phospha-cyclopenten (**6**).*

0,1 mol des Ketazins **1** (20 g) werden in 150 ml Toluol gelöst und mit der äquimolaren Menge $PhPCl_2$ (**4**) bzw. Me_3CPCl_2 (**5**) versetzt. Anschließend wird die Lösung 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden **4** und **5** durch Sublimation i. Vak. gereinigt. Beide Verbindungen sind gelb und kristallin. Nach dem NMR-

spektroskopischen Vermessen von **5** kristallisierte nach *ca.* 7 h **6** im NMR-Rohr aus der Lösung und wurde strukturanalytisch charakterisiert.

*5-tert-Butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-3-phenyl-1,2-diaza-3-phospha-cyclopent-5-en (**4**)*

$C_{18}H_{27}N_2P$ (302,19): Ausb. (33 g) (11 %). – Kp.: 102 °C / 0,01 mbar. – MS (El): m/z (%) = 302 (50) $[M]^+$, 287 (10) $[M\text{-}CH_3]^+$, 245 (40) $[M\text{-}C_4H_9]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 1,08 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 1,30 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 2,59 PC*H*$_2$ (H$_a$) (*A*BX, $^2J_{HH}$ = 17,7 Hz, $^2J_{HP}$ = 2,4 Hz, 1 H), 2,94 PC*H*$_2$ (H$_b$) (A*B*X, $^2J_{HH}$ = 17,7 Hz, $^2J_{HP}$ = 26,6 Hz, 1 H), 4,14 =C*H*$_2$ (H$_a$) (d**v**d., $^2J_{HH}$ = 1,1 Hz, $^4J_{HP}$ = 1,9 Hz, 1 H), 4,22 =C*H*$_2$ (H$_b$) (d**v**d, $^2J_{HH}$ = 1,1 Hz, $^4J_{HP}$ = 2,6 Hz, 1 H), 7,2 – 7,4 P(C$_6$*H*$_5$) (m, 5 H). – ^{13}C-NMR: 28,5 C(*C*H$_3$)$_3$, 29,8 C(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^4J_{CP}$ = 1,8 Hz), 34,8 *C*(CH$_3$)$_3$, 36,7 *C*(CH$_3$)$_3$ ($^3J_{CP}$ = 1,6 Hz), 37,1 P*C*H$_2$ (d, $^1J_{CP}$ = 10,3 Hz), 88,3 =*C*H$_2$ (d, $^3J_{CP}$ = 19,0 Hz), 128,2 P(*C*$_6$H$_5$) (C$_3$) (d, $^3J_{CP}$ = 6,2 Hz), 129,0 P(*C*$_6$H$_5$) (C$_4$), 129,3 P(*C*$_6$H$_5$) (C$_2$) (d, $^2J_{CP}$ = 19,5 Hz), 139,9 P(*C*$_6$H$_5$) (C1) (d, $^1J_{CP}$ = 33,3 Hz), 157,5 *C*=C (d, $^2J_{CP}$ = 2,8 Hz), 159,1 *C*=N (d, $^2J_{CP}$ = 8,5 Hz). – ^{31}P-NMR (H$_3$PO$_4$): 40,8 *P* (AB*X*, $^2J_{PH}$ = 26,6 Hz, $^4J_{PH}$ = 2,6 Hz, $^2J_{PH}$ = 2,4 Hz, $^4J_{PH}$ = 1,9 Hz).

*3,5-Di-tert-butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-1,2-diaza-3-phospha-cyclopent-5-en (**5**)*

$C_{16}H_{31}N_2P$ (282,40): Ausb. 15 g (54 %). – Fp.: 108 °C. – MS (El): m/z (%) = 282 (15) $[M]^+$, 267 (5) $[M\text{-}CH_3]^+$, 225 (45) $[M\text{-}C_4H_9]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 0,85 PC(C*H*$_3$)$_3$ (d, $^3J_{HP}$ = 11,6 Hz, 9 H), 1,03 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 1,50 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 2,23 PC*H*$_2$ (H$_a$) (d**v**d, $^2J_{HH}$ = 18,7 Hz, $^2J_{HP}$ = 25,2 Hz), 2,34 PC*H*$_2$ (H$_b$) (d**v**d, $^2J_{HH}$ = 18,7 Hz, $^2J_{HP}$ = 2,5 Hz, 4,41 =C*H*$_2$ (H$_a$) (d**v**d, $^2J_{HH}$ = 0,5 Hz, $^4J_{HP}$ = 1,2 Hz, 1 H), 5,08 =C*H*$_2$ (H$_b$) (d**v**d, $^2J_{HH}$ = 0,9 Hz, $^4J_{HP}$ = 5,4 Hz, 1 H); ^{13}C-NMR: 25,5 PC(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^2J_{CP}$ = 14,7 Hz), 28,9 C(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^4J_{CP}$ = 0,4 Hz), 29,1 P*C*H$_2$ (d, $^1J_{CP}$ = 17,1), 30,4 C(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^4J_{CP}$ = 0,5 Hz), 34,9 *C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^3J_{CP}$ = 1,4), 35,0 P*C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^1J_{CP}$ = 27,8), 37,4 *C*(CH$_3$)$_3$, 88,4 =*C*H$_2$ (d, $^3J_{CP}$ = 23,2 Hz), 155,6 *C*=C (d, $^2J_{CP}$ = 3,7 Hz), 160,5 *C*=N (d, $^2J_{CP}$ = 11,0); ^{31}P-NMR (H$_3$PO$_4$): 56,8.

*3,5-Di-tert-butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-3-oxo-1,2-diaza-3-phospha-cyclopent-5-en (**6**)*

$C_{16}H_{31}N_2OP$ (298,40). – Fp. 168 °C.

*(tert-Butyl-methyl)-(tert-butyl-((tert-butyl(oxo)phosphinyl)methyl))ketazin (**7**)*

0,1 mol **5** werden in 50 ml Diethylether mit 1,8 g H_2O versetzt und 5 h gerührt. Die Hydrolyse wird ^{31}P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und **7** durch Kristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten.

$C_{16}H_{33}N_2OP$ (300,42): Ausb. 29 g (96 %). – Fp. 121 °C – MS (EI): m/z (%) = 300 (5) $[M]^+$, 285 (5) $[M\text{-}CH_3]^+$, 243 (100) $[M\text{-}C_4H_9]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 1,14 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 1,17 PC(C*H*$_3$)$_3$ (d, $^3J_{HP}$ = 16,5 Hz, 9 H), 1,24 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 1,90 C*H*$_3$ (s, 3 H), 2,90 PC*H*$_2$ (H$_a$) (d**v**d**v**d, $^2J_{HH}$ = 13,1 Hz, $^2J_{HP}$ = 17,8 Hz, $^3J_{HH}$ = 7,8 Hz, 1 H), 3,07 PC*H*$_2$ (H$_b$) (d**v**d**v**d, $^2J_{HH}$ = 13, 1 Hz, $^2J_{HP}$ = 10,7 Hz, $^3J_{HH}$ = 0,8 Hz, 1 H), 6,61 P*H* (d**v**d**v**d, $^1J_{HP}$ = 463,3 Hz, $^3J_{HH}$ = 7,8 Hz, $^3J_{HH}$ = 0,8 Hz, 1 H), ^{13}C-NMR: 13,7 *C*H$_3$, 23,7 PC(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^2J_{CP}$ = 1,9 Hz), 25,1 P*C*H$_2$ (d, $^1J_{CP}$ = 52,8 Hz), 27,8 C(*C*H$_3$)$_3$, 28,5 C(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^4J_{CP}$ = 0,9 Hz), 31,9 P*C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^1J_{CP}$ = 66,6 Hz), 38,7 *C*(CH$_3$)$_3$, 38,8 *C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^3J_{CP}$ = 1,3 Hz), 162,9 =C (d, $^2J_{CP}$ = 10,4 Hz), 171,1 =C (d, $^5J_{CP}$ = 1,9 Hz), ^{31}P-NMR: 43,1, ^{1}H-gek. d**v**d**v**dec**v**d, $^1J_{PH}$ = 463,3 Hz, $^2J_{PH}$ = 17,8 Hz, $^3J_{PH}$ = 16,5 Hz, $^2J_{PH}$ = 10,7 Hz.

*Verbindungen **8** und **9***

Eine Lösung von 0,1 mol (20 g) **1** in 100 ml Toluol wird mit 0,2 mol (27 g) PCl_3 versetzt und 3 d unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdestillieren des Solvents wird das Produktgemisch i. Vak. durch fraktionierte Sublimation getrennt. **8** und **9** werden im Verhältnis von 3:1 als gelbe Feststoffe isoliert.

*5-tert-Butyl-2-(3,3-dimethylbut-1-en-2-yl)-1,2-diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-dien (**8**)*

$C_{12}H_{21}N_2P$ (224,28): Ausb. 13 g (60 %). – Subp. 6 °C / 0,05 mbar – MS (EI): m/z (%) = 224 (80) $[M]^+$, 209 (60) $[M\text{-}CH_3]^+$, 167 (55) $[M\text{-}C_4H_9]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 1,20 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 1,34 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 5,06 =CH$_2$ (H$_a$) (d**v**d, $^2J_{HH}$ = 0,5 Hz, $^4J_{HP}$ = 1,2 Hz, 1 H), 5,18 =CH$_2$ (H$_b$) (d**v**d, $^2J_{HH}$ = 0,5 Hz, $^4J_{HP}$ = 1,9 Hz, 1 H), 7,56 PC*H* (d, $^2J_{HP}$ = 44,4 Hz, 2 H), ^{13}C-NMR: 29,3 C(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^4J_{CP}$ = 0,9 Hz), 30,8 C(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^4J_{CP}$ = 0,7 Hz), 33,9 *C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^3J_{CP}$ = 1,4 Hz), 36,7 *C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^3J_{CP}$ = 0,7 Hz), 107,3 =CH$_2$ (d, $^3J_{CP}$ = 9,7 Hz), 131,8 P*C*H (d, $^1J_{CP}$ = 36,1 Hz), 158,6 =C (d, $^2J_{CP}$ = 8,3 Hz), 168,7 =C (d, $^2J_{CP}$ = 9,0 Hz), ^{31}P-NMR: 235,0, ^{1}H-gek. (d, $^2J_{PH}$ = 44,4 Hz).

*4,8-Di-tert-butyl-2,6-dichlor-1,5-diaza-2,6-diphospha-bicyclo[3.3.0]octa-3,7-dien (**9**)*

$C_{12}H_{20}Cl_2N_2P_2$ (325,15): Ausb. 25 % – Fp. 112 °C – MS (EI): m/z (%) = 324 (10) $[M]^+$, 289 (100) $[M\text{-}^{35}Cl]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 1,46 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 18 H), 5,65 PC*H* (m. *AA*'XX', 2 H), ^{13}C-NMR: 30,3 C(*C*H$_3$)$_3$

Tab. 8. Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **2**, **3**, **6**, **9**, **10**, **12**.

Verbindung	**2**	**3**	**6***	**9**	**10**	**12**
Summenformel	$C_{18}H_{40}N_2Si_2$	$C_{21}H_{44}N_3PSi$	$C_{16}H_{31}N_2OP$	$C_{12}H_{20}Cl_2N_3P_2$	$C_{12}H_{25}ClN_2$	$C_{72}H_{120}N_{12}P_{12}$
Molare Masse [g/mol]	340,70	397,65	298,40	325,15	232,17	1525,49
Temperatur [K]	200(2)	133(2)	293(2)	203(2)	200(2)	140(2)
Wellenlänge [pm]	71,073	71,073	71,073	71,073	71,073	71,073
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	Cc	$P2_1/n$	$Pna2_1$	$C2/c$
Zelldimensionen						
(a) [pm]	2025,6(4)	1072,0(1)	1018,28(18)	1147,7(2)	2155,0(8)	1978,4(4)
(b) [pm]	627,7(1)	1342,4(1)	1724,4(3)	1127,7(2)	639,7(2)	2408,8(5)
(c) [pm]	1927,7(4)	1822,2(1)	1116,9(2)	1289,3(3)	1064,9(3)	2121,6(4)
(α) [°]	90	90	90	90	90	90
(β) [°]	112,10(3)	101,555(5)	113,771(6)	101,26(2)	90	117,79(3)
(γ) [°]	90	90	90	90	90	90
Zellvolumen [nm^3]	2,2708(8)	2,5691(3)	1,7948(6)	1,6265(5)	1,4682(8)	8,95(1)
Z	4	4	4	4	4	4
Dichte (ber.) [Mg/m^3]	0,997	1,028	1,156	1,328	1,053	1,133
Absorptionskoeff. [mm^{-1}]	0,157	0,163	0,157	0,579	0,237	0,271
$F(000)$	760	880	684	688	512	3264
Kristallgröße [mm^3]	1,00×1,00×0,40	0,50×0,30×0,20	0,30×0,30×0,20	1,00×0,80×0,80	1,00×1,00×0,80	0,40×0,20×0,20
Gem. θ-Bereich [°]	3,69 – 25,01	1,90 – 24,78	2,36 – 27,70	3,61 – 25,11	3,70 – 25,04	1,69 – 24,75
Indexgrenzen						
(h)	$-23 \le h \le 24$	$-12 \le h \le 12$	$-13 \le h \le 13$	$-13 \le h \le 13$	$-25 \le h \le 25$	$-23 \le h \le 23$
(k)	$-7 \le k \le 5$	$-15 \le k \le 14$	$-22 \le k \le 22$	$-10 \le k \le 13$	$-7 \le k \le 7$	$-28 \le k \le 28$
(l)	$-22 \le l \le 22$	$-20 \le l \le 21$	$-11 \le l \le 14$	$-14 \le l \le 15$	$-12 \le l \le 12$	$-24 \le l \le 24$
Anzahl Reflexe	4585	9630	10797	3381	2754	62590
Unabhängige Reflexe	3997	4143	3387	2905	2604	7575
	[R(int) = 0,0995]	[R(int) = 0,0358]	[R(int) = 0,1008]	[R(int) = 0,0312]	[R(int) = 0,0567]	[R(int) = 0,0700]
Vollst. zu $\theta \approx 25°$ [%]	99,5	93,9	97,6	99,4	99,8	98,8
Max. & min. Transm.	0,9399 – 0,8588	0,9681 – 0,9229	0,9681 – 0,9229	0,6547 – 0,5954	0,8329 – 0,7973	0,9478 – 0,8994
Daten/Restraints/Parameter	3997 / 0 / 211	4143 / 0 / 248	3387 / 2 / 190	2905 / 0 / 169	2604 / 1 / 148	7575 / 96 / 483
Goodness-of-fit an F^2	1,072	1,046	1,375	1,065	0,666	1,036
Endgültige R-Werte	$R1 = 0{,}0572$	$R1 = 0{,}0361$	$R1 = 0{,}1440$	$R1 = 0{,}0470$	$R1 = 0{,}0533$	$R1 = 0{,}0377$
[$I > 2\sigma(I)$]	w$R2 = 0{,}1613$	w$R2 = 0{,}0927$	w$R2 = 0{,}2868$	w$R2 = 0{,}1349$	w$R2 = 0{,}1317$	w$R2 = 0{,}0884$
R-Werte (sämtlicher Daten)	$R1 = 0{,}0786$	$R1 = 0{,}0460$	$R1 = 0{,}1703$	$R1 = 0{,}0485$	$R1 = 0{,}0541$	$R1 = 0{,}0462$
	w$R2 = 0{,}1613$	w$R2 = 0{,}0973$	w$R2 = 0{,}2956$	w$R2 = 0{,}1367$	w$R2 = 0{,}1330$	w$R2 = 0{,}0922$
Max. Differenz [e·A^3] (max. – min.)	0,347 – –0,492	0,310 – –0,217	0,566 – –0,550	1,639 – –0,410	0,254 – –0,384	0,697 – –0,623

* Nicht in CCDC enthalten.

(pst., $^4J_{CP} = 4{,}5$ Hz), 33,7 $C(CH_3)_3$, 104,4 P*C*H, 161,0 =C, ^{31}P-NMR: 108,6.

*Di(tert-butyl-methyl)ketazin-hydrochlorid (**10**)*

In 0,05 mol **1** (9,8 g) wird frisch dargestelltes Chlorwasserstoffgas (aus 3 g NaCl und 3 ml konzentrierter Schwefelsäure) eingeleitet. **10** kristallisiert als farbloser Feststoff aus der Reaktionsmischung.

$C_{12}H_{25}ClN_2$ (232,17): Ausb. 98 %.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 1,19 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 18 H), 2,07 C*H*$_3$ (s, 6 H), 15,5 N*H* (br, 1 H), ^{13}C-NMR: 16,2 *C*H$_3$, 27,3 C(*C*H$_3$)$_3$, 39,8 *C*(CH$_3$)$_3$, 185,9 =C.

*5-tert-Butyl-1,2-diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-dien (**11**)*

In 200 ml Toluol werden 0,25 mol (25,8 g) *tert*-Butyl-methyl-hydrazon gelöst und mit 0,25 mol (34,5 g) PCl_3 versetzt. Anschließend wird 24 h unter Rückfluss erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und **11** durch Sublimieren i. Vak. rein erhalten.

$C_6H_{11}N_2P$ (142,14), Ausb. 35 g (57 %) – Sbp. 42 °C / 0,05 mbar – MS (EI): m/z (%) = 142 (25) $[M]^+$, 127 (100) $[M\text{-}CH_3]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): ^{1}H-NMR: 1,36 C(C*H*$_3$)$_3$ (s, 9 H), 10,6 N*H* (1 H), 7,69 PC*H* (d, $^2J_{HP} = 45{,}6$ Hz, 1 H), ^{13}C-NMR: 30,8 C(*C*H$_3$)$_3$ (d, $^4J_{CP} = 0{,}8$ Hz), 33,7 *C*(CH$_3$)$_3$ (d, $^3J_{CP} = 1{,}7$ Hz), 131,8 P*C*H (d, $^1J_{CP} = 34{,}5$ Hz), 169,4 N =C (d, $^2J_{CP} = 9{,}7$ Hz), ^{31}P-NMR: 222,8 (s), ^{1}H-gek. (d, $^2J_{PH} = 45{,}6$ Hz).

*Hexakis-(3,3-dimethyl-2-(5-tert-butyl-1,2-diaza-3-phospha-cyclopenta-3,5-dien-2-yl)-but-1-en-1-yl)-cyclohexaphosphan (**12**)*

0,055 mol einer Natrium-Kalium-Legierung werden frisch aus 0,4 g Natrium und 1,4 g Kalium durch Zusammen-

schmelzen hergestellt. Nachdem die Legierung RT erreicht, werden 250 ml *n*-Hexan und 0,05 mol (16 g) **9** hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 Woche unter Rückfluss erhitzt und anschließend filtriert. Nach Einengen des Filtrats auf 200 bis 250 ml kristallisiert **12** aus der Reaktionslösung.

$C_{72}H_{120}N_{12}P_{12}$ (1525,49), Ausb. 0,8 g (5 %) – MS (EI): m/z (%) = 254 (100) $[1/6\,M]^+$.

NMR ($CDCl_3$/TMS): [keine Daten, da nicht löslich in C_6D_6, THF-D_8, $CDCl_3$, D_2O, CS_2]

Röntgenstrukturanalyse von **2**, **3**, **6**, **9**, **10**, **12**

Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens-Stoe-Vierkreis-Difraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden [19] gelöst und nach F_2-Werten (Kleinste-Fehler-Quadrat-Verfahren) mit SHELXL-97 [20] verfeinert.

Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. 8 zusammengefasst und wurden als „supplementary publications nos. (**2**): CCDC-292010, (**3**): CCDC-292011, (**9**): CCDC-292012, (**10**): CCDC-292013, (**12**): CCDC-292014“ beim Cambridge Cristallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC; Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[1] M. Hesse, U. Klingebiel, Z. Anorg. Alllg. Chem. **501**, 57 (1983).

[2] W. Clegg, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner, Angew. Chem. **93**, 391 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **384**, 20 (1981).

[3] W. Clegg, O. Graalmann, M. Haase, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, P. Werner, G. Henkel, B. Krebs, Chem. Ber. **116**, 282 (1983).

[4] W. Clegg, U. Klingebiel, U. Pohlmann, G. M. Sheldrick, P. Werner, Angew. Chem. **93**, 390 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 383 (1981).

[5] K. Knipping, C. Drost, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **622**, 1215 (1996).

[6] O. Graalmann, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, Angew. Chem. Suppl. 874 (1983).

[7] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Heterophospholes. in M. Regitz, O. J. Scherer (eds): Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York (1990).

[8] A. Schmidpeter, Heterophospholes, in F. Matthey (ed.): Phosphorus – Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain, Amsterdam - New York, Pergamon (2001).

[9] W. Clegg, M. Haase, M. Hesse, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **94**, 461 (1982); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **21**, 445 (1982); Angew. Chem. Suppl. 1009 (1982).

[10] T. Groh, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller, Main Group Metal Chemistry, No. **11**, **23**, 709 (2000).

[11] T. Groh, G. Elter, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Meller, Organometallics. **19**, 2477 (2000).

[12] N. Armbruster, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, Z. Naturforsch. **60b**, 1123 (2005).

[13] E. Arnal, J. Elguero, R. Jacquier, C. Marzin, J. Wylde, Bull. Soc. Chim. Fr. 877 (1967).

[14] K. Appenroth, M. Reichenbaecher, R. Paetzold, Tetrahedron **37**, 569 (1981).

[15] D. S. Malament, J. M. McBride, J. Am Chem. Soc. **92**, 4586 (1970).

[16] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Azaphosholes, in H. W. Roesky (ed.): Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements. Amsterdam - New York, Elsevier (1989).

[17] J. J. Daly, J. Chem. Soc. (A) 428 (1966).

[18] R. Schmutzler, L. Heuer, D. Schomburg, Phosphorus, Sulfur and Silicon **83**, 149 (1993).

[19] G. M. Sheldrick, SHELXS-90, Acta Crystallogr. **A46**, 467 (1990).

[20] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen (1997).