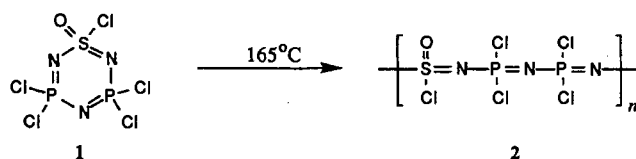


Die ersten Schwefel(vi)-Stickstoff-Phosphor-Makrocyclen**

Yizeng Ni, Alan J. Lough, Arnold L. Rheingold und Ian Manners*

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Cyclische Verbindungen mit einem Gerüst aus Hauptgruppen-Elementen sind hinsichtlich ihrer Struktur und Bindung, ihrer Festkörpereigenschaften und als Vorstufen für neuartige Polymere von beträchtlichem Interesse^[1–6]. Im Verlauf der letzten 20 Jahre wurden sechsgliedrige Ringe des Typs **1** (ein „Cyclothionylphosphazen“; korrekte Bezeichnung: 1,3,3,5,5-Pentachlor-1 λ^6 ,2,4,6,3 λ^5 ,5 λ^5 -thiatriazadiphosphorin-1-on) intensiv untersucht; das in diesen Verbindungen vorliegende Ringgerüst aus vierfach koordinierten Schwefel(vi)-, Stickstoff- und Phosphoratomen erwies sich als stabil^[2]. Wir haben kürzlich die thermische Ringöffnungspolymerisation von **1** unter Bildung von Po-



lymer **2** beschrieben, welche das erste Beispiel aus einer möglicherweise sehr umfangreichen Verbindungsklasse, der Poly(thionylphosphazene), ist^[5, 6]. Diese Schwefel-Stickstoff-Phosphor-Polymere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften, Substitutionsmuster sowie der zugänglichen Polymerstrukturen^[6–8] von klassischen Polyphosphazenen^[7]. Wir haben nun versucht, die bei der Polymerization von **1** gebildeten Nebenprodukte zu identifizieren und fanden dabei die ersten Makrocyclen mit Schwefel(vi)-Stickstoff-Phosphor-Gerüst^[9, 10].

Ein ³¹P-NMR-Spektrum (in CH₂Cl₂) der bei vierstündigem Erhitzen von **1** auf 165 °C gebildeten Produkte ist in Abbildung 1a gezeigt. Die Singulets bei $\delta = 27.08$ und $\delta = -9.77$ sind nicht umgesetztem **1** bzw. **2** zuzuordnen^[5]. Zur Isolierung der Nebenprodukte mit den Resonanzsignalen bei $\delta = -7.76$ und $\delta = 8.00$ wurden nacheinander das Polymer **2** und nicht umgesetztes **1** durch Fällung bzw. Vakuumsublimation abgetrennt. Der feuchtigkeitsempfindliche Rückstand zeigte das in Abbildung 1b wiedergegebene ³¹P-NMR-Spektrum mit den gewünschten Resonanzsignalen bei $\delta = -7.76$ und $\delta = -8.00$ (im Verhältnis 1.1 zu 1.0) sowie einer Gruppe schlecht aufgelö-

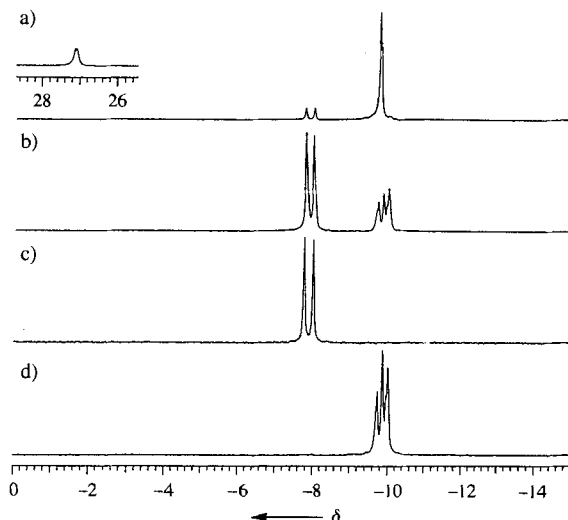
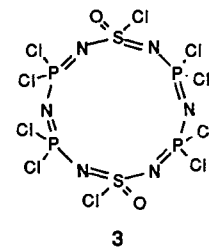


Abb. 1. 121.4 MHz-³¹P-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte nach der Thermolyse von **1** (in CH₂Cl₂).

ster Signale bei höherem Feld im Bereich des ursprünglichen Singulets von **2** bei $\delta = -9.77$. Die Analyse mit Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektrometrie belegt, daß die Mischung 12-, 18-, 24-, 30- und 36gliedrige Ringe [(NSOCl)(NPCl₂)₂]_x ($x = 2–6$) enthält. Das Spektrum zeigt intensive Peaks, die den Molekülonen jeder dieser Verbindungen minus ein Chloratom entspricht^[11]. Vorsichtige Vakuumsublimation dieser Mischung liefert einen weißen Feststoff mit dem in Abbildung 1c gezeigten ³¹P-NMR-Spektrum (in CH₂Cl₂) sowie ein Massenspektrum, welches dem Zwölfring **3** entspricht. Das Vorliegen zweier Singulets im ³¹P-NMR-Spektrum legt die Anwesenheit von *cis*- und *trans*-Isomer nahe. Für eine Einkristallstrukturuntersuchung wurde ein quaderförmiger Kristall von **3** ausgewählt.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß die Kristalle eine 2:1-Mischung aus *cis*- und *trans*-Isomer des symmetrischen Zwölfrings **3** enthalten, wobei die Moleküle der *trans*-Verbindung auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegen^[12, 13]. Die Strukturen der beiden Verbindungen **3a** (*cis*) und **3b** (*trans*) im Kristall sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Schwefel(vi)-Stickstoff-Phosphor-Ringe weichen in beiden Isomeren deutlich von der Planarität ab, und die Bindungswinkel und -längen unterscheiden sich. Am deutlichsten unterscheiden sich die Zwölfringe vom Sechsring **1** in den P-N-P-Winkeln, die auf Werte zwischen 134.1(16)–163.4(13)° im Vergleich zu 122.0(2)° in **1**^[14] aufgeweitet sind. Auch die S-N-P-Winkel sind in den Zwölfringen **3** mit 122.9(10)–132.5(11)° etwas größer als in **1**, wo ein Durchschnittswert von 120.9(2)° gefunden wird. Im Gegensatz dazu sind die N-S-N-Winkel in **3** deutlich kleiner (109.2(12)–109.7(8)°) als in **1** (115.2(2)°), und die N-P-N-Winkel sind ähnlich (106.2(10)–120.3(9)° in **3**, 116.7(2)° in **1**). Die S-N- und P-N-Bindungslängen im Zwölfring **3** reichen von



[*] Prof. I. Manners, Y. Ni, Dr. A. J. Lough
Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George St., Toronto M5S 1A1, Ontario (Kanada)
Telefax: Int. + 416/978-8775

Prof. A. L. Rheingold
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Delaware (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council, Kanada, gefördert. I. M. dankt der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsspendium (1994–1996).

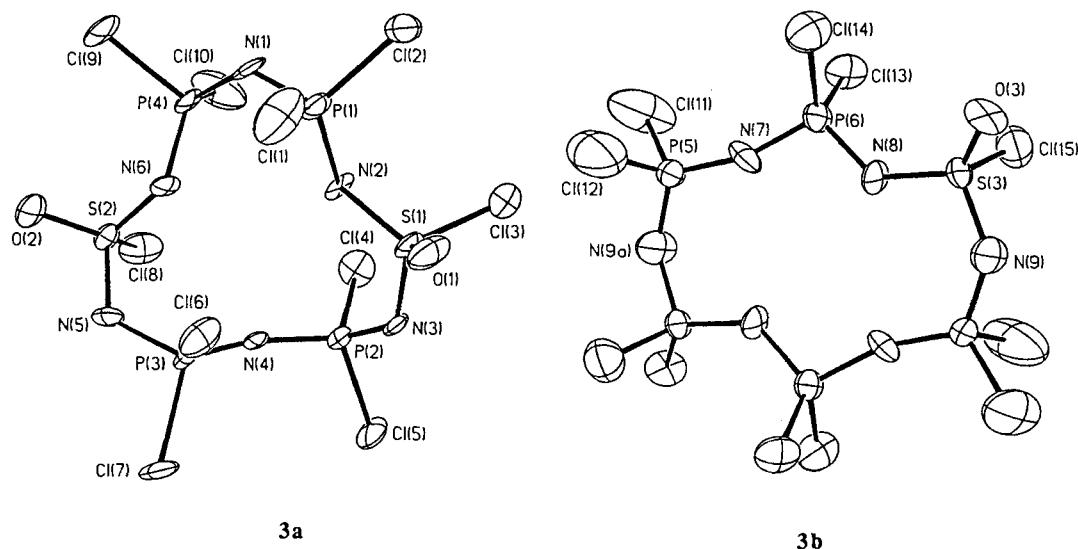
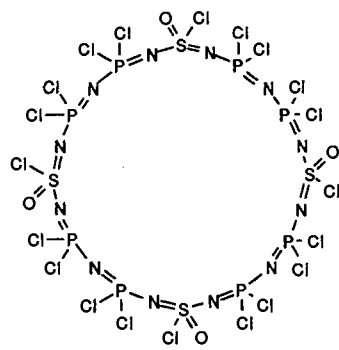


Abb. 2. Strukturen der Isomere **3** im Kristall: **3a** (*cis*) und **3b** (*trans*). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): **3a** (*cis*): S1-N3 1.554(18), N3-P2 1.583(13), P2-N4 1.544(14), N4-P3 1.526(17), P3-N5 1.632(17), N5-S2 1.531(22), S2-N6 1.543(13), N6-P4 1.592(20), P4-N1 1.530(13), N1-P1 1.578(19), P1-N2 1.543(20), N2-S1 1.602(18); S1-N3-P2 120.3(9), P2-N4-P3 149.4(11), N4-P3-N5 116.9(10), P3-N5-S2 122.9(10), N5-S2-N6 109.7(8), S2-N6-P4 132.5(11), N6-P4-N1 113.9(10), P4-N1-P1 134.1(16), N1-P1-N2 112.3(9), P1-N2-S1 128.5(8), N2-S1-N3 109.6(8). **3b** (*trans*): N9-S3 1.555(17), S3-N8 1.558(19), N8-P6 1.562(13), P6-N7 1.557(26), N7-P5 1.470(25), P5-N9a 1.575(26); P5a-N9-S3 128.6(18), N9-S3-N8 109.2(12), S3-N8-P6 131.9(13), N8-P6-N7 106.2(10), P6-N7-P5 163.4(13), N7-P5-N9a 118.8(11).

1.53(2) bis 1.60(2) Å bzw. von 1.47(3) bis 1.63(2) Å. In diesem Bereich liegen auch die entsprechenden Abstände in **1** (S-N 1.557(3)–1.559(3) Å, P-N 1.571(3)–1.613(3) Å), und die Bindungslängen entsprechen daher wohl eher denen von Doppel- als von Einfachbindungen^[15].

Der Rückstand nach Abtrennung des Zwölfrings **3** ergab das in Abbildung 1 d gezeigte ³¹P-NMR-Spektrum (in CH₂Cl₂). Unter Berücksichtigung der zuvor erwähnten massenspektrometrischen Ergebnisse^[11] handelt es sich bei den Produkten, deren ³¹P-NMR-Signale in den Abbildungen 1 b und 1 d im Bereich von $\delta \approx -9.7$ bis -10.0 erscheinen, vermutlich um die höheren Cyclen [NSOCl(NPCl₂)_x] ($x > 2$). Fraktionierende Kristallisation aus Hexan über einen Zeitraum von drei Wochen lieferte farblose Kristalle. Die massenspektrometrische Analyse dieser Kristalle zeigte das Molekülion des 24gliedrigen Rings **4** minus ein Chloratom, während das Entfernen des Solvens von der Mutterlauge eine Mischung aus hauptsächlich 18-, 24- und 30gliedrigen Ringen lieferte. Ein Kristall von **4** konnte röntgenstrukturanalytisch untersucht werden^[16].



4

halten nur das *cis,trans,cis,trans*-Isomer, das Molekül ist rotatorisch fehlgeordnet^[12b]. Interessanterweise sind die Sätze von jeweils zwei P-Cl-Bindungen an jedem Phosphoratom abwechselnd exo- und endocyclisch angeordnet, während im Zwölfring **3** alle P-Cl-Bindungen exocyclisch waren. Dieser Befund ist ver-

mutlich darauf zurückzuführen, daß im Inneren von **4** ein verglichen mit **3** größerer Hohlraum vorhanden ist. Die P-N-P-Winkel in **4** liegen zwischen 134.8(6) und 138.9(5)°. Sie entsprechen damit den kleinsten im Zwölfring **3** gefundenen Werten und sind im Vergleich zu denen von Sechsring **1** deutlich aufgeweitet. Die S-N-P-, N-S-N- und N-P-N-Winkel reichen von 119.9(7) bis 131.5(6)°, 109.9(6) bis 112.8(9)° bzw. von 109.5(5) bis 114.0(5)°. Diese Werte entsprechen ebenfalls denen in **3** und unterscheiden sich nicht drastisch von den in **1** gefundenen Winkeln. Die S-N- und P-N-Bindungslängen in **4** ähneln denen der Isomere von **3** und liegen im Bereich der in **1** gefundenen Abstände. Eine eingehende Betrachtung der Bindungslängen und -winkel von **3**, **4** und

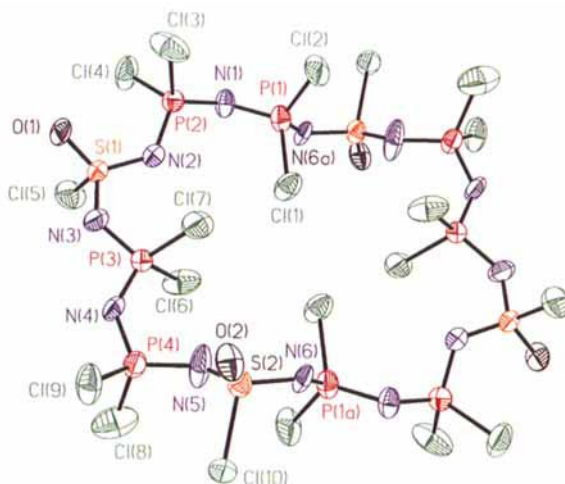


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichung in Klammern): P1-N1 1.570(8), N1-P2 1.538(7), P2-N2 1.595(11), N2-S1 1.532(8), S1-N3 1.546(11), N3-P3 1.575(11), P3-N4 1.541(10), N4-P4 1.566(11), P4-N5 1.579(9), N5-S2 1.617(10), S2-N6 1.551(13), N6-P1a 1.653(13); N6a-P1-N1 106.1(5), P1-N1-P2 138.9(5), N1-P2-N2 114.0(5), P2-N2-S1 127.4(7), N2-S1-N3 110.7(5), S1-N3-P3 131.5(6), N3-P3-N4 106.9(5), P3-N4-P4 134.8(6), N4-P4-N5 113.7(5), P4-N5-S2 130.8(7), N5-S2-N6 109.9(6), S2-N6-P1a 128.1(8).

1 legt nahe, daß sich die Ringspannung in **1**, die vermutlich die thermodynamische Triebkraft der Ringöffnungspolymerisation unter Bildung von **2** ist, hauptsächlich in der strukturell erzwungenen Kontraktion der P-N-P-Winkel zum Ausdruck kommt.

Die Bildung der Makrocyclen – die nur Oligomere des Sechsrings **1** sind – im Verlauf der Polymerisation unterscheidet sich von der Ringöffnungspolymerisation der cyclischen Phosphazene (NPCl₂)₃, die neben sehr kleinen Mengen an größeren Cyclen (NPCl₂)_x (x = 5, 6, etc.) hauptsächlich den Achtring (NPCl₂)₄ sowie hochpolymere (NPCl₂)_n^[19] liefert. Ferner belegt die Isolierung der 12- und 24gliedrigen, nur aus SNPNPN-Sequenzen aufgebauten Ringe, daß **1** unter Thermolysebedingungen sowohl an sich selbst als auch an **3** regioselektiv addieren kann. Die großen Makrocyclen sind potentielle Modelle für die Konformationen von Polymeren wie **2** und sind möglicherweise auch interessant als anorganische, Kronenether-analoge Liganden für die Komplexbildung von Metall-Ionen. Außerdem sollte die Untersuchung des Polymerisationsverhaltens der Makrocyclen einen Einblick in die beim Erhitzen von Cyclothionylphosphazenen ablaufenden Prozesse geben.

Experimentelles

3: Monomer **1** (10.0 g) wird in einem evakuierten Pyrex-Rohr 4 h auf 165 °C erhitzt. Der Rohrinhalt wird in ca. 40 mL CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lösung auf ca. 10 mL eingeeengt und über eine Kanüle tropfenweise in gerührtes Hexan gegeben; dabei fällt Polymer **2** aus der Lösung aus. Das Polymer wird zweimal umgefällt, und die Mutterlaugen aller drei Fällungen werden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Zurück bleibt ein weißer Feststoff (2.1 g). Nicht umgesetztes **1** wird über Hochvakuumsublimation (55–60 °C, 0.008 mmHg, 24 h) entfernt. Der Rückstand wird wiederum in Hexan gelöst, filtriert und das Solvens entfernt. Eine kleine Menge an nicht umgesetztem **1** wird durch Vakuumsublimation unter den oben beschriebenen Bedingungen entfernt. Hochvakuumsublimation bei höherer Temperatur (80–85 °C, 0.008 mmHg) über 48 h liefert ein weißes kristallines Sublimat, den Zwölfring **3**. Der Rückstand wird in Hexan gelöst, die resultierende Lösung filtriert und das Solvens entfernt. Nochmalige Sublimation unter den gleichen Bedingungen liefert eine weitere kleine Menge **3**. Die Gesamtausbeute an **3** beträgt 0.27 g (3%). Ein quaderförmiger, für eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse geeigneter Kristall wird aus Hexan erhalten. ³¹P-NMR: δ = –7.76, –8.00 (1.1:1.0); MS (EI, 70 eV): m/e (%): 623 (100) [M⁺ – Cl] (korrektes Isotopenmuster für neun Cl-Atome), 588 (6) [M⁺ – 2Cl], 553 (85) [M⁺ – 3Cl], 516 (55) [M⁺ – 4Cl].

4: Der nach Entfernen von **1** durch Vakuumsublimation verbleibende ölige Rückstand wird in warmem Hexan gelöst. Die resultierende Lösung wird filtriert und 24 h auf –14 °C gekühlt. Der ölige Niederschlag wird erneut in warmem Hexan gelöst. Innerhalb von 24 h fällt bei Raumtemperatur ein weißes Pulver aus, welches isoliert und in warmem Hexan gelöst wird. Innerhalb von drei Wochen bilden sich bei Raumtemperatur farblose Kristalle von **4**. Ausbeute 15 mg. ³¹P-NMR: δ = –9.86; MS (EI, 70 eV): m/e (%): 1282 (100) [M⁺ – Cl] (korrektes Isotopenmuster für 19 Cl-Atome), 1210 (38) [M⁺ – 3Cl], 1140 (15) [M⁺ – 5Cl], 1068 (7) [M⁺ – 7Cl]. Entfernen des Solvens aus den vereinigten Mutterlaugen liefert einen öligen Rückstand. ³¹P-NMR: δ = –9.76, –9.86, –9.96, –10.01; MS: m/e: 1615, 1282 und 952; wird den [M⁺ – Cl]-Ionen der 30-, 24- bzw. 18gliedrigen Ringe zugeordnet.

Eingegangen am 12. Dezember 1994 [Z 7541]

Stichworte: Heterocyclen · Phosphazene · Phosphorverbindungen · Schwefelverbindungen · Stickstoffverbindungen

- [1] Siehe z.B. a) T. Chivers, S. S. Kumaravel, A. Meetsma, J. C. van de Grampel, A. van der Lee, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4592; b) P. P. Power, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 449; c) N. Burford, B. W. Royan, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3746; d) K. Bestari, A. W. Cordes, R. T. Oakley, K. M. Young, *ibid.* **1990**, *112*, 2249; e) R. Hasselbring, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 601; f) P. Paetzold, C. von Plotho, E. Niecke, R. Rüger, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1678; g) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208; h) *The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby, Academic Press, Toronto, **1987**). i) D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 287.
- [2] J. C. van de Grampel, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, *3*, 1; b) *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *112*, 247.
- [3] a) H. W. Roesky, M. Lücke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 748; b) D. C. Ngo, J. S. Rutt, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5075; c) M.

- Cypryk, Y. Gupta, K. Matyjaszewski, *ibid.* **1991**, *113*, 1046; d) R. West, S. Hayase, T. Iwahara, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *4*, 545; e) J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, **1992**; f) P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926.
- [4] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246; b) I. Manners, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 68; c) *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131.
- [5] M. Liang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4044.
- [6] a) Y. Ni, A. Stammer, M. Liang, J. Massey, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7119; b) I. Manners, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 109; c) R. Jaeger, J. Lagowski, I. Manners, G. J. Vancso, *Macromolecules* **1995**, *28*, 539.
- [7] Arbeiten zu „klassischen“ Polyphosphazenen (R₂P=N)_n, siehe z.B. a) H. R. Allcock, *Chem. Eng. News* **1985**, 63(11) 22; b) *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1992**, *2*, 197; c) *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 106; d) R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 541; e) R. A. Montague, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6721.
- [8] Arbeiten zu anderen Polymeren mit Hauptgruppenelement/Stickstoff/Phosphor-Gerüst siehe a) H. W. Roesky, M. Lücke, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 493; b) I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5478; c) H. R. Allcock, S. M. Coley, I. Manners, G. Renner, O. Nuyken, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2024; d) J. A. Dodge, I. Manners, G. Renner, H. R. Allcock, O. Nuyken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1268; e) H. R. Allcock, J. A. Dodge, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 11.
- [9] van de Grampel et al. berichteten in einer Kurznotiz über die Darstellung des Achtrings NSOCl(NPCl₂)₃; C. Voswijk, J. C. van de Grampel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 120. Außer diesem S^{VI}-N-P-Achtring sind unseres Wissens nur S^{VI}-N-P-Sechsringe bekannt.
- [10] Chivers et al. haben über die Bildung von Zwölfringen mit dreifach koordiniertem Schwefel(vi), Stickstoff und Phosphor durch Cyclodimerisierung berichtet: S. T. Chivers, M. N. S. Rao, F. J. Richardson, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1531.
- [11] MS (FAB): m/e (%): 1941 (1) [M⁺ – Cl für x = 6], 1611 (2) [M⁺ – Cl für x = 5], 1281 (2) [M⁺ – Cl für x = 4], 952 (5) [M⁺ – Cl für x = 3], 623 (28) [M⁺ – Cl für x = 2], 294 (100) [M⁺ – Cl für x = 1]. Korrekte Isotopenmuster für die jeweilige Zahl von Chloratomen in allen Fällen.
- [12] a) Für **3**: a = 10.430(3), b = 10.482(3), c = 17.030(6) Å, α = 89.33(3), β = 73.96(2), γ = 60.80(2)°, V = 1545.1(8) Å³, Z = 3, ρ_{ber.} = 2.123 g cm^{–3}, P₁; Kristallgröße 0.16 × 0.24 × 0.34 mm³; T = 295 K; Meßbereich 4.0 < 2θ < 42°; 3319 unabhängige Reflexe, 1694 beobachtet mit F > 5σ(F), 323 verfeinerte Parameter R = 0.0699, R_w = 0.0866. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] a) *cis* und *trans* beziehen sich auf die relativen Orientierungen der S=O-Gruppen zur besten Ebene des Zwölfrings. b) Das ³¹P-NMR-Spektrum der Kristalle von **3** zeigt Singulets bei δ = –7.76 und δ = –8.00 im Verhältnis 2:1, d. h. das erste Resonanzsignal ist dem *cis*-Isomer **3a** und das zweite dem *trans*-Isomer **3b** zuzuordnen.
- [14] F. van Bolhuis, J. C. van de Grampel, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1192.
- [15] Die S-N- und P-N-Einfachbindungen in H₃NSO₃ bzw. [H₃NPO₃][–] sind 1.76 bzw. 1.77 Å lang; s. Lit. [14]. Die S=N-Bindungen in Schwefeldiimiden haben eine Länge von ca. 1.53 Å; siehe *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: A. Senning), Dekker, New York, **1982**. P=N-Bindungen sind ca. 1.56 Å lang. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, England, **1984**; *Chemie der Elemente*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**.
- [16] Für **4**: a = 13.543(5), b = 13.570(3), c = 12.077(3) Å, β = 112.41(2)°, V = 2051.8(13) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 2.132 g cm^{–3}, P₂/c; Kristallgröße 0.35 × 0.26 × 0.18 mm³; T = 173 K; Meßbereich 6.0 < 2θ < 60°; 5897 unabhängige Reflexe, 3447 beobachtet mit F > 6σ(F), 273 verfeinerte Parameter R = 0.0950, R_w = 0.1603 [12b].
- [17] Zwei 20gliedrige Ringe wurden kristallographisch charakterisiert: a) S₂₀: T. Debaerdemaeker, E. Hellner, A. Kutoglu, M. Schmidt, E. Wilhelm, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 300. b) Im heterocyclischen Ion [P₁₀O₃₀]^{10–}: M. Bagieu-Beucher, A. Durif, J. C. J. Guitel, *J. Solid State Chem.* **1982**, *45*, 159.
- [18] Die Struktur ist fehlgeordnet. Es liegen zwei Moleküle des *cis,trans,cis,trans*-Isomers von **4** im Verhältnis 57:43 vor, die sich durch eine 90°-Rotation um eine Achse senkrecht zur besten Ringebene unterscheiden.
- [19] a) H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, **1972**. b) Als Nebenprodukt der thermischen Ringöffnungspolymerisation des Cyclocarbaphosphazens (NCCl)(NPCl₂)₂ wurde der Zwölfring [(NCCl)(NPCl₂)₂]₂ identifiziert. Siehe H. R. Allcock, S. M. Coley, I. Manners, K. B. Visscher, M. Parvez, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5088. c) Das kristallographisch charakterisierte zwölfgliedrige Cyclometallaphosphazen [(NRe(NAr)₂)(NPPH₂)₂]₂ wird vermutlich über eine Cyclodimerisierung des Sechsrings [(NRe(NAr)₂)(NPPH₂)₂] gebildet. Siehe Lit. [1 e].