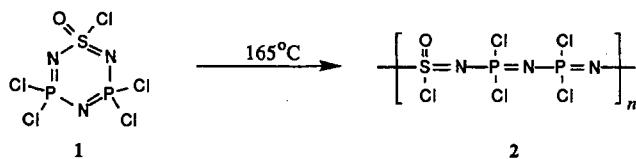


Die ersten Schwefel(vi)-Stickstoff-Phosphor-Makrocyclen**

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-Penta-chlor-1λ⁶,2,4,6,3λ⁵,5λ⁵-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-Polymeren unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften, Substitutionsmuster sowie der zugänglichen Polymerstrukturen^[6-8] von klassischen Polyphosphazenen^[7]. Wir haben nun versucht, die bei der Polymerisation 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 1 a gezeigt. Die Singulets bei δ = 27.08 und δ = -9.77 sind nicht umgesetztem **1** bzw. **2** zuzuordnen^[5]. Zur Isolierung der Nebenprodukte mit den Resonanzsignalen bei δ = -7.76 und δ = 8.00 wurden nacheinander das Polymer **2** und nicht umgesetztes **1** durch Fällung bzw. Vakuumsublimation abgetrennt. Der feuchtigkeitsempfindliche Rückstand zeigte das in Abbildung 1 b wiedergegebene ³¹P-NMR-Spektrum mit den gewünschten Resonanzsignalen bei δ = -7.76 und δ = -8.00 (im Verhältnis 1.1 zu 1.0) sowie einer Gruppe schlecht aufgelö-

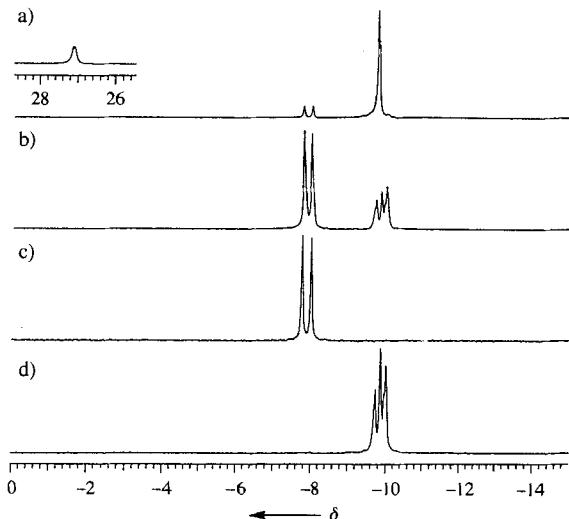
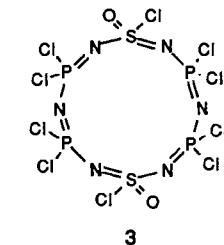


Abb. 1. 121.4 MHz ³¹P-NMR-Spektren der Reaktionsprodukte nach der Thermo-lyse von **1** (in CH₂Cl₂).

ster Signale bei höherem Feld im Bereich des ursprünglichen Singulets von **2** bei δ = -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 Molekülionen jeder dieser Verbindungen minus ein Chloratom entspricht^[11]. Vorsichtige Vakuumsublimation dieser Mischung liefert einen weißen Feststoff mit dem in Abbildung 1 c 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 Forschungsstipendium (1994-1996).

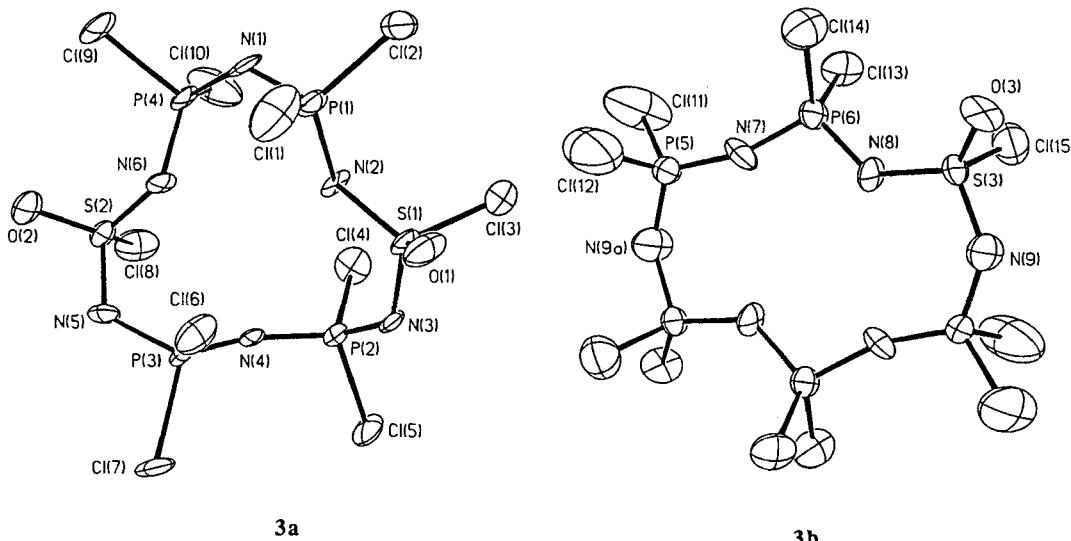
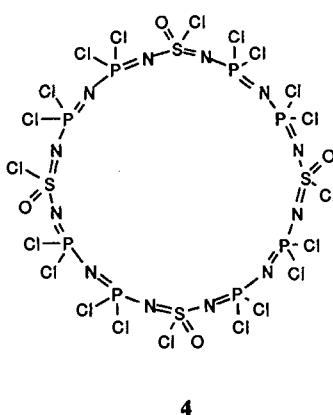


Abb. 2. Strukturen der Isomere **3** im Kristall: **3a** (*cis*) und **3b** (*trans*). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): **3a** (*cis*): S1-N3 1.554(18), N3-P2 1.583(13), P2-N4 1.544(14), N4-P3 1.526(17), P3-N5 1.632(17), N5-S2 1.531(22), S2-N6 1.543(13), 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 126.3(13), N3-P2-N4 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 ^{31}P -NMR-Spektrum (in CH_2Cl_2). Unter Berücksichtigung der zuvor erwähnten massenspektrometrischen Ergebnisse^[11] handelt es sich bei den Produkten, deren ^{31}P -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 $[\text{NSOCl}(\text{NPCl}_2)_2]_x$ ($x > 2$). 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



halten nur das *cis,trans,cis,trans*-Isomer, das Molekül ist rotatorisch fehlgeordnet^[1,2b]. 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

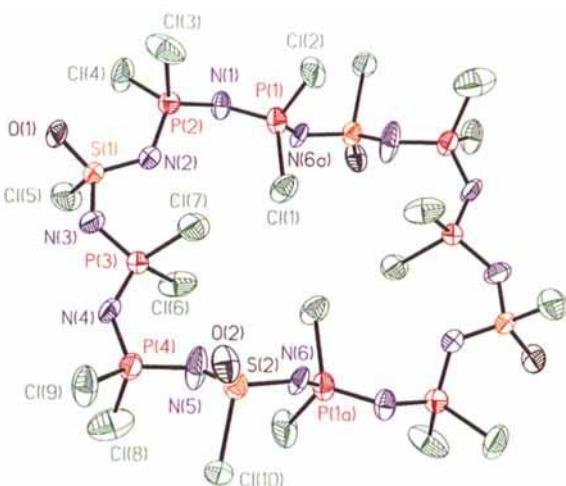


Abb. 3. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichung in Klammern): P1-N1 1.570(8), N1-P2 1.538(7), P2-N2 1.595(11), N2-S1 1.532(8), S1-N3 1.546(11), N3-P3 1.575(11), P3-N4 1.541(10), N4-P4 1.566(11), P4-N5 1.579(9), N5-S2 1.617(10), S2-N6 1.551(13), 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 Sechsringes **1** sind – im Verlauf der Polymerisation unterscheidet sich von der Ringöffnungspolymerisation der cyclischen Phosphazene (NPCl_2)₃, die neben sehr kleinen Mengen an größeren Cyclen (NPCl_2)_x ($x = 5, 6$, etc.) hauptsächlich den Achtring (NPCl_2)₄ sowie hochpolymeres (NPCl_2)_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 Komplexierung 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 CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung auf ca. 10 mL eingeengt 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 mm Hg, 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 mm Hg) 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. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -7.76, -8.00$ (1:1.0); MS (EI, 70 eV): m/e (%): 623 (100) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$] (korrektes Isotopenmuster für neun Cl-Atome), 588 (6) [$\text{M}^+ - 2\text{Cl}$], 553 (85) [$\text{M}^+ - 3\text{Cl}$], 516 (55) [$\text{M}^+ - 4\text{Cl}$].

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. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -9.86$; MS (EI, 70 eV): m/e (%): 1282 (100) [$M^+ - \text{Cl}$] (korrektes Isotopenmuster für 19 Cl-Atome), 1210 (38) [$M^+ - 3\text{Cl}$], 1140 (15) [$M^+ - 5\text{Cl}$], 1068 (7) [$M^+ - 7\text{Cl}$]. Entfernen des Solvens aus den vereinigten Mutterlaugen liefert einen ölichen Rückstand. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -9.76, -9.86, -9.96, -10.01$; MS: m/e : 1615, 1282 und 952; wird den [$M^+ - \text{Cl}$]-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 Plotcho, 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.

- Cypyrik, 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] a) 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 ($R_2P=N$)_n siehe z.B. a) H. R. Allcock, *Chem. Engl. 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 $NSOCl_3(NPCl_2)_3$; 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, $\alpha = 89.33(3)$ °, $\beta = 73.96(2)$ °, $\gamma = 60.80(2)$ °, $V = 1545.1(8)$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{ber.} = 2.123$ g cm⁻³, $P\bar{T}$; Kristallgröße $0.16 \times 0.24 \times 0.34$ mm³; $T = 295$ K; Meßbereich $4.0 < 2\theta < 42$ °; 3319 unabhängige Reflexe, 1694 beobachtet mit $F > 5\sigma(F)$, 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 $\delta = -7.76$ und $\delta = -8.00$ 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 H_3NSO_3 bzw. $[H_3NPO_3]^-$ 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, $\beta = 112.41(2)$ °, $V = 2051.8(13)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 2.132$ g cm⁻³, P_2/c ; Kristallgröße $0.35 \times 0.26 \times 0.18$ mm³; $T = 173$ K; Meßbereich $6.0 < 2\theta < 60$ °; 5897 unabhängige Reflexe, 3447 beobachtet mit $F > 6.0\sigma(F)$, 273 verfeinerte Parameter $R = 0.0950$, $R_w = 0.1603$ [12 b].

[17] Zwei 20gliedrige Ringe wurden kristallographisch charakterisiert: a) S_{20} : T. Debaerdemaecker, E. Hellner, A. Kutoglu, M. Schmidt, E. Wilhelm, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 300. b) Im heterocyclischen Ion $[P_{10}O_{30}]^{10-}$: M. Bagieu-Beucher, A. Durif, J. C. 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 Cyclocarphosphazens (NCCl)(NPCl₂)₂ wurde der Zwölfring $[(NCCl)(NPCl_2)_2]_2$ 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 Cyclometalla phosphazhen $[(NRe(NAr)_2)(NPPh_2)_2]_2$ wird vermutlich über eine Cyclodimerisierung des Sechsringes $[(NRe(NAr)_2)(NPPh_2)_2]$ gebildet. Siehe Lit. [1 e].