

Alfred Schmidpeter und Norbert Schindler

Über Phosphazene, XXIV¹⁾

Geminale und vicinale Disubstitution an Diphospha-*s*-triazinen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. August 1968)

Am Beispiel der Umsetzungen mit tert.-Butylamin und Piperidin wird gezeigt, daß die bei Chlor-cyclotriphosphazenen gefundenen Substitutionsregeln auch auf die Tetrachlor-diphosphatriazine übertragbar sind. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren liefern eindeutige Strukturbelege.

Im trimeren Phosphornitridchlorid (NPCl₂)₃ lassen sich die Chlorfunktionen in mannigfacher Weise nucleophil substituieren. Bei schrittweiser Führung findet man verschiedene Substitutionsmuster: Zwei Substituenten können am gleichen Phosphor (geminal) oder *cis* oder *trans* zueinander an verschiedenen Phosphoratomen (vicinal) eintreten. Mit Substituenten einer Art sind dabei allein schon 12 verschiedene Produkte denkbar. Die Abfolge der Substitutionschritte unterliegt bestimmten Regelmäßigkeiten. Mit Ammoniak²⁾, tert.-Butylamin^{3,4)}, Aziridin^{5,6)}, Glycin-äthylester⁷⁾, Thiolaten⁸⁾ und Fluorid^{9–11)} beobachtet man geminale, mit Methylamin¹²⁾, Äthylamin⁴⁾, Dimethylamin^{12–15)}, Pyrrolidin¹⁶⁾, Piperidin¹⁷⁾ und Phenolaten^{18,19)} vorwiegend vicinale Substitution. *trans*-Substitution ist im allgemeinen gegenüber der *cis*-Substitution bevorzugt¹⁷⁾. Eine gesicherte Vorstellung über den ortsbestimmenden Mechanismus gibt es noch nicht; in einem Fall wurde gezeigt, daß die dirigierende Wirkung vom eintretenden und nicht vom bereits am Ring befindlichen Substituenten ausgeht⁴⁾.

1) XXIII. Mitteil.: A. Schmidpeter und C. Weingand, Z. Naturforsch., im Druck; XXII. Mitteil.: l.c.²⁵⁾.

2) W. Lehr, Z. anorg. allg. Chem. **350**, 18 (1967).

3) S. K. Das, R. Keat, R. A. Shaw und B. G. Smith, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5032.

4) R. Keat und R. A. Shaw, Angew. Chem. **80**, 192 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 212 (1968).

5) Y. Kobayashi, L. A. Chasin und L. B. Clapp, Inorg. Chem. **2**, 212 (1963).

6) G. Ottmann, H. Agahigian, H. Hooks, G. D. Vickers, E. Kober und R. Rätz, Inorg. Chem. **3**, 753 (1964).

7) A. A. Kropacheva und N. M. Kashnikova, Ž. obšč. Chim. **35**, 2229 (1965), C. A. **64**, 11 147 (1966); J. Gen. Chem. USSR **35**, 2219 (1965).

8) A. P. Carroll und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 914.

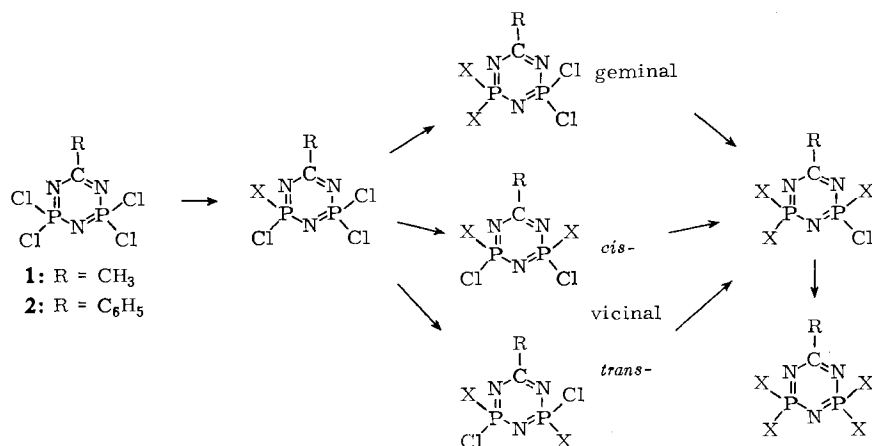
9) F. Seel und J. Langer, Angew. Chem. **68**, 461 (1956); Z. anorg. allg. Chem. **295**, 316 (1958).

10) T. Moeller, K. John und F. Tsang, Chem. and Ind. **1961**, 347.

11) A. C. Chapman, D. H. Paine, H. T. Searle, E. R. Smith und R. F. M. White, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1768.

12) M. Becke-Goehring, K. John und E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 103 (1959).

Auch in den Tetrachlor-diphosphatriazinen **1**, **2**²⁰ können die Chlorfunktionen nucleophil substituiert werden, ohne daß das Ringgerüst Schaden nimmt. Die Isomerieverhältnisse sind hier einfacher, eine Verzweigung der Substitutionsreihe tritt nur in der Disubstitutionsstufe auf. Für sie bieten sich aber wieder die oben genannten drei Möglichkeiten.



Wir stellten uns nun die Frage, ob bei der Disubstitution von Diphosphatriazinen mit einem bestimmten Nucleophil das gleiche Substitutionsmuster wie beim Cyclophosphazenen eingehalten wird. Als Beispiele dienten tert.-Butylamin und Piperidin.

tert.-Butylamino-diphosphatriazine

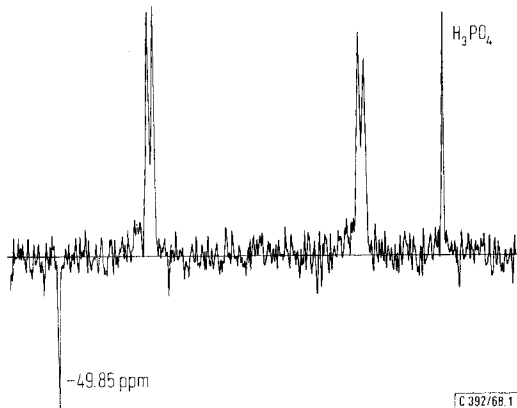
tert.-Butylamin reagiert mit Chlor-cyclotriphosphazenen³⁾ und -diphosphatriazinen nur recht langsam. **1** und **2** wurden deshalb mit der stöchiometrischen Menge tert.-Butylamin (Molverhältnis 1 : 4) in Benzol 1 Tag zum Sieden erhitzt. In beiden Fällen wurde ein einheitliches Disubstitutionsprodukt erhalten.

Die für ein disubstituiertes Diphosphatriazin möglichen Isomeren sollten schon durch eine qualitative Betrachtung der Kernresonanzspektren zu unterscheiden sein:

a) ³¹P-NMR-Spektrum. In einem geminal disubstituierten Dichlor-diphosphatriazin ist für die beiden Phosphoratome eine deutlich verschiedene Abschirmung und eine gegenüber der PNP-Kopplung große Verschiebungsdifferenz zu erwarten, so daß ein

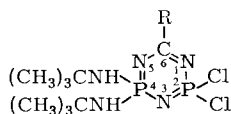
- 13) S. K. Ray und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1961**, 872; R. Keat und R. A. Shaw, ebenda **1965**, 2215; R. Keat, R. A. Shaw und C. Stratton, ebenda **1965**, 2223; R. Keat, S. K. Ray und R. A. Shaw, ebenda **1965**, 7193.
- 14) H. Koopman, F. J. Spruit, F. van Deursen und J. Bakker, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 341 (1965).
- 15) C. T. Ford, F. E. Dickson und I. I. Bezman, Inorg. Chem. **4**, 419 (1965).
- 16) A. A. Kropacheva und N. M. Kashnikova, Ž. obšč. Chim. **35**, 1988 (1965), C. A. **64**, 6600 (1966); J. Gen. Chem. USSR **35**, 1978 (1965).
- 17) R. Keat und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 908.
- 18) D. Dell, B. W. Fitzsimmons und R. A. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1965**, 4070.
- 19) E. T. McBee, K. Okuhara und C. J. Morton, Inorg. Chem. **5**, 450 (1966).
- 20) A. Schmidpeter und N. Schindler, Z. anorg. allg. Chem. **362**, 281 (1968).

gut erkennbares AB-Spektrum resultieren sollte. Ein vicinales Produkt liefert nur ein ^{31}P -Signal bzw. beim Vorliegen eines *cis/trans*-Isomerengemisches möglicherweise zwei eng benachbarte Signale normalerweise ungleicher Intensität²⁰⁾. Bei disubstituierten Chlor-cyclotriphosphazenen liegen die Verhältnisse weniger günstig; alle drei Isomeren liefern hier ein AB_2 -Spektrum. So war es z. B. möglich, daß das geminale Diamid lange Zeit für vicinal gehalten wurde²⁾.



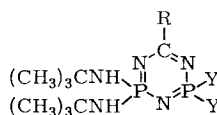
Abbild. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum von
2,2-Dichlor-4,4-bis-tert.-butylamino-6-methyl-diphospha-1,3,5-triazin (3)

b) ^1H -NMR-Signal der 6-Methylgruppe. Die Phosphoratome des Diphosphatriazin-Rings und die α -Protonen eines 6-Substituenten sind allgemein durch eine Kopplung von einigen Hertz verknüpft²⁰⁻²²⁾. Ein vicinal disubstituiertes 6-Methyl-diphosphatriazin liefert dabei ein Triplett (AX_2), ein geminal disubstituiertes ein Doppeldoublett (AXY).



3: R = CH₃

4: R = C₆H₅



5: R = CH₃, Y = CH₃O

6: R = C₆H₅, Y = (CH₃)₂N

Nach beiden Kriterien handelt es sich bei den erhaltenen Verbindungen um die geminalen 2,2-Dichlor-4,4-bis-tert.-butylamino-diphospha-*s*-triazine **3** und **4** (vgl. Abbild. 1). Die darin verbliebenen Chlorfunktionen können weiter substituiert werden. Man erhält z. B. die Verbindungen **5** und **6**, die einen weiteren Beleg für die geminale Struktur erbringen. Zu den erwähnten kernresonanzspektroskopischen Kriterien tritt hier noch das ^1H -Signal der zwei Methoxy- bzw. Dimethylaminogruppen. Seine einfache Doublettaufspaltung läßt ihre Bindung an den gleichen Phosphor erkennen.

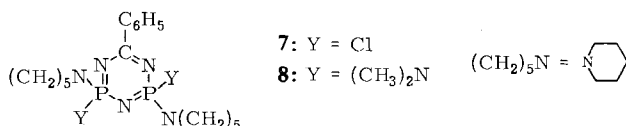
²¹⁾ A. Schmidpeter und N. Schindler, XXI. Mitteil. dieser Reihe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²²⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 3883 (1968).

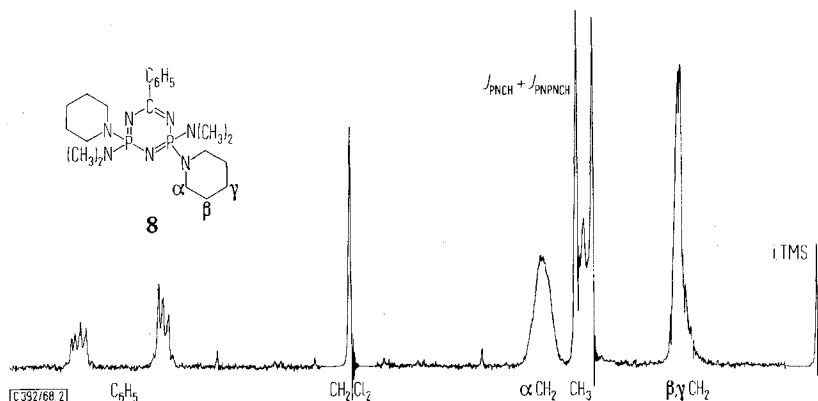
Wird **1** nicht mit einer stöchiometrischen Menge, sondern mit einem vielfachen Überschuß an tert.-Butylamin umgesetzt, so geht die Reaktion zwar über die Di-substitution hinaus, bleibt aber auch nach 2 Tagen bei 80° noch unvollständig. Man isoliert ein Gemisch von Tri- und Tetrasubstitutionsprodukt im Verhältnis 1.2:1, wie aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum und besonders eindrucksvoll aus dem Protonenspektrum hervorgeht, das für die 6-Methylgruppe den AX₂- und AXY-Fall nebeneinander zeigt (vgl. Tab. 1).

Piperidino-diphosphatriazine

Im Gegensatz zu tert.-Butylamin reagiert Piperidin glatt und rasch mit Chlorcyclophosphazenen. Um eine langsame und geregelte Substitution zu gewährleisten, wurde deshalb **2** mit der stöchiometrischen Menge Piperidin bei -78° umgesetzt. Das erhaltene Produkt **7** ist vicinal disubstituiert; ein daraus mit 30% Ausbeute isoliertes Reinsomeres weist nur ein ^{31}P -Signal auf. Durch Weitersubstitution mit Dimethylamin



zu **8** erfährt es eine weitere strukturelle Bestätigung: die Einheitlichkeit wird dadurch belegt, daß die eingeführten Dimethylaminoprotonen nur *ein* Kernresonanzsignal liefern, also äquivalent sind, die vicinale Struktur wird belegt durch die Aufspaltung des Signals zum A-Teil eines A_nXX'A'-Spektrums (hier n = 6), wie es für alle zur Molekülachse symmetrisch substituierten Diphospha-s-triazine charakteristisch ist^{20,22} (Abbild. 2).



Abbild. 2. ^1H -NMR-Spektrum des *trans*-2,4-Bis-dimethylamino-2,4-dipiperidino-6-phenyl-diphospha-*s*-triazins (**8**)

Ob es sich bei **7** und **8** um das *cis*- oder *trans*-Isomere handelt, läßt sich mit Hilfe der spektroskopischen Daten nicht entscheiden. Aus Hexachlor-cyclotriphosphazenen entsteht überwiegend das *trans*-Dipiperidid¹⁷. Hierfür soll ein „*cis*-Effekt“ verant-

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der dargestellten und einiger vergleichbarer Diposphatriazine: Chemische Verschiebungen δ [ppm] gegen TMS als internen Standard, zu niedrigeren Feldstärken hin negativ, Multiplizität M und Kopplungskonstante J [Hz]. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen den zu fordernden

	Substituenten		CH ₃		(CH ₃) ₃ CNH		CH ₃ O	
	6-	4.4-	δ (M)	J _{P²} , J _{P⁴}	δ (M=2)	J	δ (M)	J
1	CH ₃	Cl	-2.26 (3)	4.1				
3	CH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	-2.24 (2.2)	3.9, 2.0	-1.32	0.8	-3.52	8.0
	CH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	-2.02 (2.2)	3.9, 2.0	-1.26		-2.84	6.5
5	CH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	-1.90 (3)	2.4	-1.26		-2.26*)	
	CH ₃	(CH ₃) ₃ CNH	-2.00 (2.2)	2.7, 2.3	-1.29	0.7	-2.30	5.5
5	CH ₃	CH ₃ O	-2.10 (3)	2.65			-2.54	5.5
	CH ₃	CH ₃ O ²³⁾					-3.62 (2)	11.8
4	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ CNH	-8.30, -7.40		-1.32	0.85	-2.62	6.5
	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ CNH	-8.30, -7.35		-1.32	0.7	-2.47	10.5
6	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	-8.30, -7.40				-2.45 (**)	11.1
	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N						
7	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₅ N, Cl	-8.30, -7.40					
	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₅ N, (CH ₃) ₂ N	-8.30, -7.35		-3.07		-1.55	
8	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₅ N, (CH ₃) ₂ N	-8.30, -7.35					
	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₅ N, (CH ₃) ₂ N	-8.30, -7.35					

*) Signal der 2 ständigen tert.-Butylaminogruppe.

***) In den Spektren der an beiden Phosphoratomen gleich substituierten Verbindungen ist bei hinreichend großer Kopplung das Protonensignal der 2.4-Substituenten zum A₂-Multipllett eines A_nXX'A_n-Spektrums aufgespalten. Als Kopplungskonstante ist hier J_{P(O,N)CH} + J_{P(N,O,N)CH} angegeben.

²³⁾ A. Schmidpeter und N. Schindler, XXVII. Mitt. dieser Reihe, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

wortlich sein, d. h. der zuerst eingetretene Piperidin-Substituent soll durch eine selektive Polarisierung die S_N2 -Substitution des dazu *cis*-ständigen Chloratoms am Nachbarphosphor gegenüber der des *trans*-ständigen begünstigen¹⁷⁾. Da ein solcher Effekt sich in gleicher Weise auch im Diphosphatriazin auswirken kann, darf man annehmen, daß 7 und 8 als *trans*-Isomere vorliegen.

Zusammenfassend zeigt sich, daß tert.-Butylamin und Piperidin, charakteristische Vertreter der geminalen bzw. vicinalen Substitution an Chlor-cyclophosphazenen, auch Tetrachlor-diphosphatriazine nach dem gleichen Muster substituieren und die bestimmenden Faktoren von allgemeiner Wirksamkeit sind.

Kernresonanzspektren

Über ihren Wert für die Strukturfestlegung hinaus bieten die Kernresonanzspektren Einblick in einige interessante Zusammenhänge (Tabellen 1 und 2).

Die Abschirmung der Protonen der 6-Methylgruppe nimmt mit dem Ersatz der Chlor- durch Aminofunktionen zu (δ^1H : $-2.26 \rightarrow -2.24 \rightarrow -2.02 \rightarrow -1.90$ ppm). Ihre Kopplung mit dem chloresubstituierten Phosphor ist stets deutlich größer als mit dem aminosubstituierten. Die Kopplung des Phosphors zu den kohlenstoffständigen Protonen der tert.-Butylgruppe beträgt dagegen nur mehr 0.7–0.8 Hz. In beiden Fällen ist die Atomanordnung PNCCH die gleiche, jedoch sind N und ein C im ersten sp^2 -, im zweiten sp^3 -hybridisiert.

Das Signal des Aminoprotons des tert.-Butylaminorestes ist verhältnismäßig scharf. In dem Maß, in dem die Chlorfunktionen des Nachbarphosphors substituiert werden, nimmt seine Abschirmung zu (δ^1H : $-3.52 \rightarrow -2.84 \rightarrow -2.30$ ppm) und die Kopplung ab (J_{PNH} : $8.0 \rightarrow 6.5 \rightarrow 5.5$).

Tab. 2. $\delta^{31}P$ [ppm] der tert.-Butylamino-diphosphatriazine (und einiger anderer zum Vergleich) gegen 85proz. Phosphorsäure zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben

Substit. am Nachbarphosphor	Substit. am betrachteten Phosphor			
	Cl_2	$(CH_3)_3CNH, Cl$	$[(CH_3)_3CNH]_2$	$[CH_3O]_2$
<i>6-Methyl-diphosphatriazine</i>				
Cl_2	-39.3		-10.3	
$(CH_3)_3CNH, Cl$			-12.4	
$[(CH_3)_3CNH]_2$	-34.9	-38.5	-13.6	-24.2
$[CH_3O]_2$			-19.6	-26.6
<i>6-Phenyl-diphosphatriazine</i>				
	Cl_2		$[(CH_3)_3CNH]_2$	$[(CH_3)_2N]_2$
Cl_2	-41.6		-13.2	
$[(CH_3)_3CNH]_2$	-40.6			-32.2
$[(CH_3)_2N]_2$			-18.8	-32.3

Die chemischen Verschiebungen der verschieden substituierten Phosphoratome sind charakteristisch und hinlänglich gegeneinander abgesetzt, so daß in den un-symmetrischen Verbindungen ihre Zuordnung zweifelsfrei möglich ist.

In zweiter Linie sind die Verschiebungen aber auch von der Substitution am Nachbarphosphor abhängig. Als Regel läßt sich erkennen, daß mit dem Chlor/Amin-Austausch am Nachbarphosphor der chloresubstituierte Phosphor an Abschirmung gewinnt, der tert.-butylaminosubstituierte aber an Abschirmung verliert. Offenbar werden auch hier die Verhältnisse durch eine Konkurrenz um den Verschiebungsbeitrag des verbindenden Phosphazennickstoffs bestimmt^{24, 25}).

Für **3** und **4** findet man eine PNP-Kopplung zu 27 Hz, für **5** eine zu 39 Hz. Die Werte sind kleiner als die für entsprechend substituierte Cyclotriphosphazene beobachteten, aber gleich abgestuft; sie betragen etwa das 0.6-fache der dort berechneten²⁶. Das bei höherem Feld liegende Dublett in den ³¹P-Spektren von **3** (Abbild. 1) und **4** ist gegenüber dem anderen deutlich verbreitert. Die Verbreiterung ist auf die nicht aufgelöste Tripletaufspaltung mit den NH-Protonen (6.5 Hz, vgl. Tab. 1) zurückzuführen und bestätigt die getroffene Signalzuordnung.

Beschreibung der Versuche

2.2-Dichlor-4.4-bis-tert.-butylamino-6-methyl-diphospha-1.3.5-triazin (**3**): 5.00 g 2.2.4.4-Tetrachlor-6-methyl-diphospha-1.3.5-triazin (**1**) (18 mMol) wurden mit 5.35 g tert.-Butylamin (73 mMol) in 30 ccm Benzol 24 Stdn. rückflußgekocht. Das ausgefallene Hydrochlorid wurde abgetrennt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Es blieb ein Harz zurück. Mit Petroläther extrahiert, lieferte es 3.0 g **3** (50%) in farblosen, rechteckigen Kristallen vom Schmp. 140 bis 145° (Zers.).

C₁₀H₂₃Cl₂N₅P₂ (346.2) Ber. C 34.66 H 6.69 N 20.23 Gef. C 35.01 H 6.77 N 20.38

2.2-Dichlor-4.4-bis-tert.-butylamino-6-phenyl-diphospha-1.3.5-triazin (**4**): 2.5 g 2.2.4.4-Tetrachlor-6-phenyl-diphospha-1.3.5-triazin (**2**) (7.5 mMol) und 2.2 g tert.-Butylamin (30 mMol) wurden in 20 ccm Benzol 18 Stdn. rückflußgekocht. Nach Aufarbeitung wie vorstehend wurden 2.5 g **4** (82%) in farblosen Kristallen erhalten; Schmp. 140—142°.

C₁₅H₂₅Cl₂N₅P₂ (408.3) Ber. C 44.14 H 6.17 N 17.16 Gef. C 44.03 H 6.31 N 16.94

2-Chlor-tris- und Tetrakis-tert.-butylamino-6-methyl-diphospha-1.3.5-triazin: 3.0 g **1** in 10 ccm Benzol wurden mit etwa 30 ccm tert.-Butylamin 2 Tage unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt und mit Benzol extrahiert, die Lösung wiederum i. Vak. eingedampft und der feste, farblose Rückstand aus Petroläther umkristallisiert: feinkristalline Substanz mit Schmp. 130—135°. Sie enthält nach übereinstimmender Aussage des ¹H- und ³¹P-Spektrums Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte im Verhältnis 1.2 : 1. Durch abermaliges Umkristallisieren aus Petroläther läßt sich die Triaminverbindung anreichern.

Trisubstitutionsprodukt: C₁₄H₃₃ClN₆P₂ (382.9) Ber. C 43.92 H 8.69 N 21.84

Tetrasubstitutionsprodukt: C₁₈H₄₃N₇P₂ (419.6) Ber. C 51.47 H 10.32 N 23.34

Gemisch im Verhältnis 5 : 1: Ber. C 45.25 H 9.03 N 22.24 Gef. C 45.31 H 8.91 N 21.54

2.2-Dimethoxy-4.4-bis-tert.-butylamino-6-methyl-diphospha-1.3.5-triazin (**5**): 0.198 g Natrium (8.68 mg-Atom) wurden in absol. Methanol gelöst und die Methylat-Lösung weitgehend eingeeengt. Unter Rühren wurden bei 0° 1.50 g **3** (4.34 Mol) in 30 ccm Benzol zugetropft.

²⁴ A. Schmidpeter, H. Brecht und H. Groeger, Chem. Ber. **100**, 3063 (1967).

²⁵ A. Schmidpeter, H. Brecht und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 3902 (1968).

²⁶ E. G. Finer, J. molecular Spectroscopy **23**, 104 (1967).

Nach 24 Stdn. bei Raumtemp. wurde das Natriumchlorid abfiltriert, das Filtrat mit 1 ccm Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Petroläther lieferte der Rückstand 1.0 g **5** (68%) in rechteckigen Blättchen vom Schmp. 102–104°.

$C_{12}H_{29}N_5O_2P_2$ (337.3) Ber. C 42.72 H 8.38 N 20.76 Gef. C 43.74 H 8.96 N 20.75

2.2-Bis-dimethylamino-4.4-bis-tert.-butylamino-6-phenyl-diphospha-1.3.5-triazin (6): 2.0 g **4** (4.8 mMol) in 10 ccm Benzol wurden mit einem Überschuß an *Dimethylamin* 24 Stdn. bei 130° im Bombenrohr umgesetzt. Überschüssiges Amin wurde abgedampft, Dimethylammoniumchlorid abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisierte langsam. Man löste den Kristallkuchen in 50 ccm kaltem Petroläther, wobei 0.4 g einer schmierigen Masse zurückblieben. Beim langsamen Eindampfen der Lösung fiel **6** in farblosen, rechteckigen Kristallen aus. Ausb. 1.2 g (46%); Schmp. 125–127°.

$C_{19}H_{37}N_7P_2$ (425.5) Ber. C 53.62 H 8.76 N 23.04 Gef. C 53.73 H 8.82 N 22.89

2.4-Dichlor-2.4-dipiperidino-6-phenyl-diphospha-1.3.5-triazin (7): Zu 6.8 g **2** (20 mMol) in 120 ccm Äther wurden bei –78° unter starkem Rühren langsam 6.9 g *Piperidin* (80 mMol) in 50 ccm Äther getropft. Man rührte 5 Stdn. bei –78°, erwärmte innerhalb 24 Stdn. auf Raumtemp. und rührte 48 Stdn. weiter. Die Ätherlösung lieferte 4.0 g farbloses Rohprodukt. Aus Petroläther 2.6 g **7** in Form farbloser, rechteckiger Quader vom Schmp. 155–157°. Die IR-Spektren von Rohprodukt und isolierter Reinsubstanz stimmten überein.

$C_{17}H_{25}Cl_2N_5P_2$ (432.3) Ber. C 47.23 H 5.83 N 16.21 Gef. C 46.96 H 5.78 N 16.05

NMR: $\delta^{31}P$ –38.3 ppm.

2.4-Bis-dimethylamino-2.4-dipiperidino-6-phenyl-diphospha-1.3.5-triazin (8): 1.0 g **7** (2.3 mMol) in 5 ccm Benzol wurden mit einem Überschuß an *Dimethylamin* im Bombenrohr umgesetzt (12 Stdn., 80°). Die Reaktionsmischung wurde zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit 50 ccm heißem Petroläther extrahiert und die Lösung auf etwa 2 ccm eingeeengt. Dabei kristallisierten 0.6 g **8** (58%) in farblosen rechteckigen Quadern vom Schmp. 150–151° aus.

$C_{21}H_{37}N_7P_2$ (449.5) Ber. C 56.11 H 8.29 N 21.81 Gef. C 56.41 H 8.37 N 21.83

NMR: $\delta^{31}P$ –30.1 ppm.