

Richard Goetze, Heinrich Nöth und Douglas S. Payne

Über ein bicyclisches Hydrazinodiphosphin und einige seiner Derivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Dezember 1971)

Das bicyclische Hydrazinodiphosphin **1** zeigt im Vergleich zu $P[N(CH_3)_2]_3$ geringere Nucleophilie. Daher konnte nur mehr O, S und BH_3 , erschwert Se und CH_3J , nicht mehr jedoch Te an die P-Atome addiert werden. Die Kernresonanz- und IR-Daten werden diskutiert und die Massenspektren beschrieben. Die bevorzugte Fragmentierung der bicyclischen Verbindungen verläuft unter Austritt von CH_3N - bzw. CH_3N-NCH_3 -Gruppen.

On a Bicyclic Hydrazinodiphosphine and Some of its Derivatives

The nucleophilic character of the bicyclic hydrazinodiphosphine **1** is reduced as compared with $P[N(CH_3)_2]_3$. Therefore only O, S and BH_3 are added readily to the P atoms, Se and CH_3J reluctantly and no reaction was achieved with Te. The n.m.r. and i.r. data are discussed. The fragmentation of the bicyclic compounds on electron impact results by preferential removal of CH_3N and CH_3N-NCH_3 groups.

Der Einfluß von Faktoren auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist vielfältig. In der Chemie der P^{III} -Verbindungen wird der nucleophile Charakter des P-Atoms in beträchtlichem Maß von seinen Substituenten bestimmt, wie etwa die klassischen Arbeiten von Bartlett et al.¹⁾ zum Schwefelabbau mit Triorganylphosphinen lehren. Nucleophilie und Basizität des P^{III} -Phosphors gehen dabei häufig Hand in Hand. Untersuchungen von Verkade et al.²⁾ belegen einen beachtlichen Basizitätsunterschied zwischen Trialkylphosphiten sowie käfigförmig gebauten, bicyclischen Phosphiten, der mit der geringeren Flexibilität der Käfigsysteme in Zusammenhang gebracht wird.

In der Stoffklasse der P-N-Verbindungen bieten sich eine Reihe von Amino-phosphinen für kinetische Untersuchung etwa des Schwefel- oder Selen-Abbaus an. Größere qualitative Unterschiede ergaben sich bereits beim Vergleich zweier Verbindungen, von $P[N(CH_3)_2]_3$ ³⁾ (**2**) und von $P(NCH_3NCH_3)_3P^{4)}$ (**1**). Der Bicyclus **1**, das 2.3.5.6.7.8-Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaaza-1.4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan, ist neben dem P_4O_6 -analogen $P_4(NCH_3)_6$ ⁵⁾ (**3**) einer der wenigen Vertreter mit einem PN-

1) P. D. Bartlett, E. F. Cox und R. E. Davies, J. Amer. chem. Soc. **83**, 103 (1961).

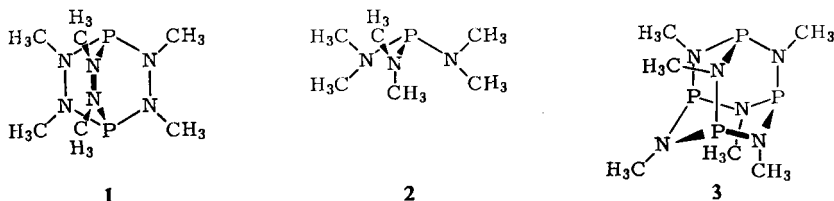
2) C. W. Heitsch und J. G. Verkade, Inorg. Chem. **1**, 392 (1962); J. G. Verkade und C. W. Heitsch, ebenda **2**, 513 (1963).

3) A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2145 (1960).

4) D. S. Payne, H. Nöth und G. Henninger, Chem. Commun. **1965**, 327.

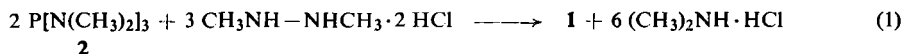
5) R. R. Holmes, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1334 (1961).

Käfigskelett. Die Reaktionsfähigkeit von **3** unterschreitet, qualitativen Beobachtungen folgend⁵⁻⁸), jene von $P[N(CH_3)_2]_3$, obschon in beiden Fällen jedes P-Atom von drei N-Atomen flankiert wird. Hierfür kann man Spannungseffekte, hervorgerufen durch das relativ starre, adamantananaloge Käfigsystem, verantwortlich machen. Noch stärker müßten solche Einflüsse bei **1** zum Durchbruch kommen.



Synthese, Eigenschaften und Reaktionen

Substitutionsreaktionen zwischen Phosphorhalogeniden und Aminen bzw. Ammoniak führen beim Abfangen von HCl leicht zur P—N-Bindung⁹). Die Einwirkung von 1,2-Dimethyl-hydrazin (im Überschuß) auf PCl_3 in Äther oder Benzol lieferte **1** allerdings in nur mäßiger Ausbeute; auch die Zugabe von Triäthylamin als HCl-Akzeptor erhöhte diese nur unbedeutend. Als zweckmäßig erwies sich hingegen eine Variante der Umaminierung: in siedendem Benzol reagiert Tris(dimethylamino)-phosphin (**2**) und 1,2-Dimethyl-hydrazin-dihydrochlorid nach (1) zu der von Nebenprodukten praktisch freien Käfigverbindung **1**.



1 sublimiert i. Vak. oberhalb von 80° . An Hydrolyse- und Oxydationsbeständigkeit übertrifft es **2**. So wurde in trockenem Sauerstoff bis 190° keine Reaktion festgestellt, während **2** schon bei 120° zu $OP[N(CH_3)_2]_3$ oxydiert wird¹⁰). Wegen der relativ großen Solvolysebeständigkeit von **1** gegenüber Wasser oder Äthanol gelang die Darstellung seines Dioxids, **4a**, aus Wasserstoffperoxid und **1** in alkoholisch-wäßriger Lösung.

Schwefel wurde von **1** in siedendem Benzol langsam, rascher in siedendem Xylol zum Disulfid **4b** aufgenommen¹⁰). Ein Monosulfid konnte bei Schwefelunterschluß nicht isoliert werden. Stets resultierte schwerlösliches **4b**.

Noch langsamer als mit Schwefel reagierte **1** mit rotem Selen: die Umsetzung von **1** zum Diselenid **4c** benötigte in siedendem Benzol etwa 17 Stdn. Unter gleichen Bedingungen lagerte sich Tellur an **1** nicht mehr zu **4d** an, im Gegensatz zu **2**, das Tellur sehr schnell zu $TeP[N(CH_3)_2]_3$ aufnimmt¹¹).

⁶) R. R. Holmes und J. A. Forstner, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5509 (1960).

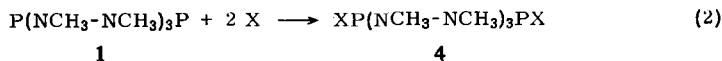
⁷) R. R. Holmes und J. A. Forstner, Inorg. Chem. **2**, 377 (1963).

⁸) J. G. Riess und J. R. van Wazer, J. organomet. Chem. **8**, 347 (1967).

⁹) E. Fluck, Topics in Phosphorus Chemistry **4**, 293 (1967).

¹⁰) H. J. Vetter und H. Nöth, Chem. Ber. **96**, 1308 (1963).

¹¹) F. Rächle, W. Pohl, B. Blaich und J. Goubeau, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **75**, 66 (1971).



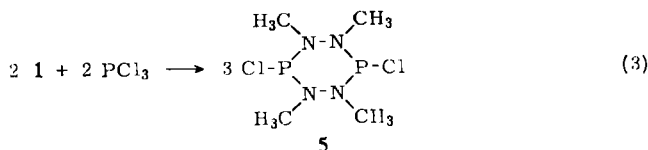
	4a	4b	4c	4d	4e
X	O	S	Se	Te	BH ₃

Ein thermisch mäßig stabiles Addukt **4e** lieferte Diboran, das in Tetrahydrofuran gelöst eingesetzt oder von **1** in Toluol rasch aufgenommen wurde. Überraschend ist die beachtliche Hydrolyseempfindlichkeit von **1** im Gegensatz zum erstaunlich solvolysebeständigen $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ¹²⁾.

Die Alkylierung an den P-Atomen von **1** forderte ungleich drastischere Maßnahmen als jene von **2**. Nur mit Methyljodid gelang die Herstellung eines Adduktes noch nicht gesicherter Struktur, während **2** auch mit CH_3Br und CH_3Cl zum Phosphoniumsalz reagiert¹³⁾.

1 nahm Chlor und Brom in der Kälte rasch zu farblosen Addukten auf, die in Pentan/ CCl_4 unlöslich sind. Sie zersetzten sich relativ rasch bei Raumtemperatur. Die analytische Erfassung des Halogengehalts bereitete Schwierigkeiten. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Daten bildeten sich unter unseren Versuchsbedingungen wahrscheinlich $\text{P}(\text{NCH}_3\text{-NCH}_3)_3\text{P} \cdot 2 \text{Cl}_2$ bzw. $\text{P}(\text{NCH}_3\text{-NCH}_3)_3\text{P} \cdot 2 \text{Br}_2$.

1 reagiert mit zahlreichen Säurehalogeniden. Näher untersucht wurde bislang nur der Substituentenaustausch nach (3), der zu dem Sechsringsystem des 2.3.5.6-Tetraaza-1.4-diphospho-cyclohexans führt. Über die Chemie dieser Verbindung berichten wir an anderer Stelle ausführlich.



5 wird auch erhalten beim Abbau von **1** mit 4 Mol HCl . Er führt bei HCl -Überschuß unter Lösen aller PN-Bindungen zu PCl_3 .

Spektroskopische Untersuchungen

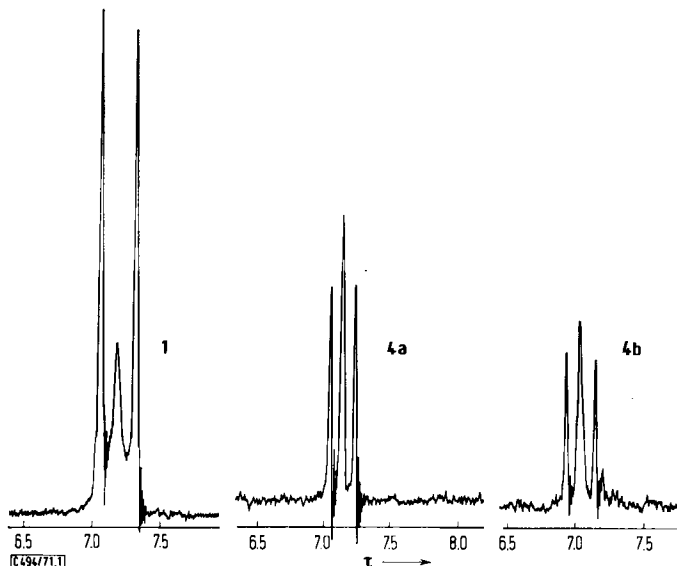
Kernresonanzspektren

Die Verbindung **1** ist eine Modellmolekel, deren Atomkerne sämtlich dem Kernresonanzexperiment zugänglich sind. Gemessen wurden von uns bislang die chemischen Verschiebungen der ^1H -, ^{31}P - und ^{14}N -Kerne. Hier soll nur von den beiden ersten, die auch bei den Verbindungen des Typs **4** untersucht wurden, die Rede sein. Die Protonenresonanzspektren erwiesen sich als temperaturunabhängig (-60 bis

¹²⁾ T. Reetz und B. Katlafsky, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5036 (1960).

¹³⁾ Stärkere elektrophile Alkylierungsmittel wie Triäthoxytetrafluorborat und Dimethylsulfat erzwingen augenscheinlich die Phosphoniumsalz-Bildung. Die Reaktionsprodukte wurden jedoch nicht in analytischer Reinheit erhalten.

+40°); qualitativ entsprechen sie den sog. Harris-Spektren^{14,15}. Abbild. 1 gibt die scheinbaren Triplets der ¹H-NMR-Spektren von **1**, **4a** und **4b** wieder. Tab. 1 führt die ermittelten Daten auf, zusammen mit solchen von Tris(dimethylamino)-phosphor-Verbindungen.



Abbild. 1. ¹H-Kernresonanzspektren von **1**, **4a** und **4b**

Das ³¹P-Kernresonanzsignal von **1** liegt in dem für Verbindungen mit PN₃-Skelett üblichen Bereich. Der beim Übergang zum Phosphor der Oxydationsstufe +5 und der Koordinationszahl 4 einhergehende Abschirmungsgewinn kommt nicht unerwartet. Vergleicht man mit den Tris(dimethylamino)-phosphor-Verbindungen, so ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung für $\Delta\delta^{31}\text{P}$ zwischen vergleichbaren Verbindungspaaren. Hieraus folgt, daß die Winkeländerungen und die elektronischen Verhältnisse in beiden Verbindungsreihen vermutlich ähnlich sind.

Die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ unterscheidet sich für **4e** und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ nicht signifikant im Gegensatz zur Differenz der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte, die für den Fall der BH₃-Addukte vergleichbarer Verbindungspaare eine markante Abweichung aufweist. Dies drückt sich auch in der Kopplungskonstante J_{BP} aus: sie liegt für **4e** um 11 Hz niedriger als in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$, obwohl die BH-Kopplung in beiden Boran-Verbindungen 96 Hz beträgt. Wir werten diese Daten als Hinweis darauf, daß die HBH-Bindungswinkel in beiden Verbindungen gleich, die Ladungsübertragung vom Phosphor jedoch verschieden ist als Folge unterschiedlicher NPN-Winkel in den Addukten. Falls die BP-Kopplung den Grad des s-Anteils in der Bindung wiedergibt,

¹⁴ R. K. Harris, *Canad. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).

¹⁵ R. K. Harris und R. G. Hayter, *Canad. J. Chem.* **42**, 2282 (1964).

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der Verbindungen 1 und 4 sowie von Tris(dimethylamino)-phosphorverbindungen

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}^a$ [ppm]	$\Delta\delta^{31}\text{P}^d$ [ppm]	$\delta^{11}\text{B}^b$ [ppm]	J_{BX} [Hz]	$\delta^1\text{H}^c$ τ	$2J_{\text{PH}}$ + $3J_{\text{PH}}$ [Hz]	Signalhöhen- verhältnis	Halbhöhen- breiten [Hz]	Lösungsmittel
1	-109	0	-	-	7.18,,Triplett“ 7.23,,Triplett“ 7.16,,Triplett“	15.2 15.2 15.2	1 : 0.34 : 0.99 1 : 0.32 : 0.98	— 1.1 : 3 : 1.1 1.2 : 3 : 1.2	Benzol, gesättigt CCl ₄ , gesättigt CDCl ₃ , gesättigt
4a	-8.6	+100.4	-	-	7.12,,Triplett“	11.0	1 : 1.33 : 1	1.3 : 3 : 1.3	CH ₂ Cl ₂ , gesättigt
4b	-66.5	+42.5	-	-	7.04,,Triplett“	12.8	1 : 1.21 : 0.97	1.2 : 2.3 : 1.2	CH ₂ Cl ₂ , gesättigt
4c	-e)	-	-	-	7.05,,Triplett“	12.8	—	—	CH ₂ Cl ₂ , gesättigt
4e	-101.5	+7.5	+44.4	$J_{\text{BH}96}$ $J_{\text{BP}85}$	7.13,,Triplett“	12.6	1 : 0.85 : 1	1.8 : 3.9 : 1.8	Benzol, gesättigt
PN(CH ₃) ₂ l ₃	-122.0 ^f	0	-	-		J_{PH}	—	—	Benzol
OPN(CH ₃) ₂ l ₃	-24.8 ^g	+97.2	-	-	7.54 ^h Dublett	9.0	—	—	CH ₂ Cl ₂
SPN(CH ₃) ₂ l ₃	-82.2 ^h	+39.8	-	-	7.41 ^h Dublett	9.5	—	—	CH ₂ Cl ₂
SePN(CH ₃) ₂ l ₃	-82.6 ^h	+39.4	-	-	7.38 ^h Dublett	11.3	—	—	CH ₂ Cl ₂
TePN(CH ₃) ₂ l ₃	-56.6	+65.4	-	-	7.38 ^h Dublett	11.7	—	—	CH ₂ Cl ₂
H ₃ B · PN(CH ₃) ₂ l ₃	-103.3	+18.7	+43.6 ^{e)}	$J_{\text{BH}96}$ $J_{\text{BP}96}$	7.43 Dublett 7.61 Dublett	11.9 9.5	—	—	CH ₂ Cl ₂ Benzol

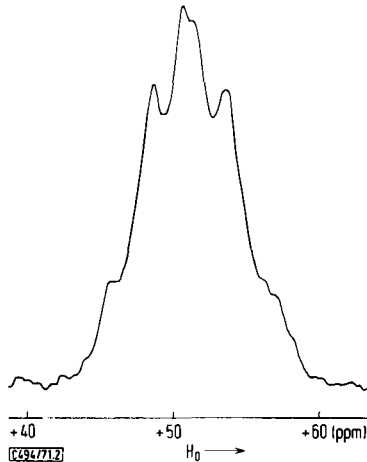
a) Standard: 85-proz. Orthophosphorsäure.

b) Standard: BF₃ · O(C₂H₅)₂.c) Der τ -Wert bezieht sich auf das zentrale Signal des Triplets.d) $\delta^{31}\text{P}$ (XPN₃) — $\delta^{31}\text{P}$ (PN₃).e) Zu geringe Löslichkeit verhinderte das Erkennen des ³¹P-Kernresonanzsignals.

f) Literaturwerte: vgl. A. Schmidpeter und H. Brecht, Z. Naturforsch. 24b, 179 (1969), und die Datensammlung in Topics in Phosphorus Chemistry 5, 227 (1967).

g) H. Näth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

müßte der NPN-Winkel in **4e** kleiner sein als im Tris(dimethylamino)-phosphinboran, eine Folge des weniger anpassungsfähigen P_2N_6 -Käfigs. Abbild. 2 zeigt das ^{11}B -Kernresonanzspektrum von **4e**.



Abbild. 2. ^{11}B -Kernresonanzspektrum von **4e**

Die 1H -Signale unterliegen einem vergleichsweise geringen Lösungsmiteleinfluß. Die Spektren, die vom Typ der „deceptive simplicity“ sind¹⁶⁾, ließen sich durch Dehnen der Skala nicht in weitere Signale aufspalten. Sie sind vergleichbar mit dem X-Teil eines $AXX'X''X'''A$ -Spinsystems des Tetraphenyldiphosphino-äthans¹⁷⁾. Obwohl das Spinsystem von **1** und **4** insgesamt 20 Kerne (AX'_nA' ; $n = 18$) umfaßt, findet man etwa die Hälfte der Intensität in dem Dublett mit dem Abstand $|2J_{PH} + 3J_{PH}|$, wie dies bei dem von *Harris*^{15,16)} untersuchten Spinsystem vom $X_2AA'X_2'$ -Typ der Fall ist. Da der Linienabstand des Dubletts beim Übergang von **1** nach **4** abnimmt, während er in den Verbindungen $XP[N(CH_3)_2]_3$ verglichen mit $P[N(CH_3)_2]_3$ zunimmt, kehrt sich das Vorzeichen einer der Kopplungskonstanten bei der Erhöhung der Koordinationszahl am P-Atom um. Für die Verbindung $P[NCH_3-N(CH_3)_2]_3$ fand man J_{PNCH} zu 4.5 Hz¹⁸⁾. Mit Hilfe dieses Wertes läßt sich J_{PP} für **1** unter Zuhilfenahme der Halbhöhenbreite des zentralen Signals von 3 Hz zu >38 Hz abschätzen¹⁶⁾. Die Höhe des zentralen Signals der Triplets gewinnt gegenüber der Dubletthöhe beim Übergang von **1** nach **4** an Boden. Dies bedeutet aber nach *Harris* auch eine Zunahme der PP-Kopplung¹⁴⁾, und nach diesem qualitativen Indiz müßte also die PP-Kopplung in der Reihenfolge **1**, **4e**, **4b**, **4a** ansteigen.

IR-Spektren

Die Kernresonanzspektren belegen die magnetische Äquivalenz der P-Atome in **1** und **4**. Die Protonenresonanzspektren zeigen ebenfalls, daß nur gleichartige Methylgruppen vorliegen können. Somit kommt dem Molekülgerüst von **1** und **4** eine hohe

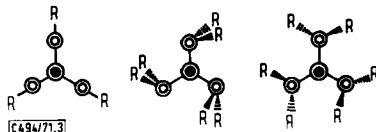
¹⁶⁾ E. G. *Finer* und R. K. *Harris*, *Molecular Physics* **12**, 457 (1967).

¹⁷⁾ A. J. *Carty* und R. K. *Harris*, *Chem. Commun.* **1967**, 234.

¹⁸⁾ J. M. *Kanamüller* und H. H. *Sisler*, *Inorg. Chem.* **6**, 1765 (1967).

Symmetrie zu. Die exakten strukturellen Daten der Bicyclen sind noch unbekannt; eine in Angriff genommene Röntgenstrukturanalyse von **1** sollte hierüber in absehbarer Zeit Auskunft geben*).

Informationen über die Symmetrie der Käfigsysteme von **1** und **4** liefern aber auch schwingungsspektroskopische Untersuchungen. Für den Fall, daß die N-Atome in **1** oder **4** sp²-hybridisiert sind, darf man Moleküle mit D_{3h}-Symmetrie erwarten. Falls jedoch sp³-Hybridisierung am N-Atom vorliegt, können bei gleichsinniger bzw. gegensinniger Anordnung der CH₃N-Gruppen in den beiden Molekelhälften Moleküle mit C_{3h}- bzw. D₃-Symmetrie resultieren. Diese drei Alternativen finden sich in Abbild. 3.



Abbild. 3. Molekülsymmetrie D_{3h}, C_{3h} und D₃ für **1** bzw. **4**.

Das Molekül ist so angeordnet, daß man in Richtung der dreizähligen P–P-Achse blickt (● = P oder PX, ○ = N, R = CH₃)

Gegensinnige Abwinkelung von Methylgruppen innerhalb einer (CH₃N)₃-Schar des Moleküls hätte eine Überlappung der Methylwirkungssphären zur Folge. Daher kommt Konformationen mit geringerer als D₃-Symmetrie eine geringe Wahrscheinlichkeit zu. Die bisher an **1** durchgeführte schwingungsspektroskopische Analyse schließt in der Tat Konformationen geringer Symmetrie aus¹⁹⁾. Eine Entscheidung zwischen D₃, D_{3h} und C_{3h} kann erst nach Einbeziehen von Verbindungen des Typs **4** und weiterer Vergleichs-Verbindungen getroffen werden. Hierüber berichten wir nach Abschluß der Untersuchungen an anderer Stelle.

Im folgenden werden einige Trends, die IR-spektroskopisch erkennbar sind, aufgezeigt. Tab. 2 enthält die den IR-Spektren entnommenen Bandenlagen sowie eine vorläufige Zuordnung. Das Käfigsystem von **1** besteht aus 14 Gerüstatomen, daher sind 36 Normalschwingungen zu erwarten. Für die 16 Gerüstatome in **4** ergeben sich hingegen 42 Normalschwingungen.

Die Lage der CH₃-Schwingungen ist recht gut bekannt, daher bereitet ihre Zuordnung im Bereich der Valenz- und Deformationsschwingungen keine Probleme. Die Gerüstschwingungen liegen außerhalb des Bereichs dieser CH₃-Schwingungen.

Gut abgesetzt von den übrigen Banden liegen die charakteristischen Banden der BH₃-Gruppe. Die Valenzschwingungen werden erwartungsgemäß durch zwei starke Banden bei 2415 und 2350/cm angezeigt. Die BH₃-Deformationsschwingung kennzeichnet die Einzel-Bande bei 1058/cm.

Die meist starken Banden der Schwingungen mit vorwiegend CN-Charakter liegen zwischen 1100 und 900/cm. In ihnen spiegelt sich bereits der Einfluß der Atome X, wie dies ähnlich auch bei den Verbindungen P[N(CH₃)₂]₃ und XP[N(CH₃)₂]₃ der Fall ist, die jüngst schwingungsspektroskopisch untersucht wurden¹¹⁾. Banden, die

*1) *Anm. b. d. Korr.* (10, 3, 72): Die Molekülstruktur von **1** wurde kürzlich von *W. van Doorne, G. W. Hunt, R. W. Peny* und *A. W. Cordes*, *Inorg. Chem.* **10**, 2591 (1971), bestimmt.

¹⁹⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen gemeinsam mit *K. Oetker*.

Tab. 2. IR-Spektren von 1, 4a, 4b, 4c und 4e, aufgenommen in Nujolsuspension
(Angaben in Wellenzahlen, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sh = Schulter)

$\text{P}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{P}$ 1	$\text{OP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{PO}$ 4a	$\text{SP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{PS}$ 4b	$\text{SeP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{PSe}$ 4c	$\text{H}_3\text{BP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{PBH}_3$ 4e	
2961 sst	2990 sst	2993 st	2985 st	2990 m	} $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
2932 sst	2965 sst	2970 sst	2964 sst	2962 sst	
2879 sst	2935 sst	2938 sst	2930 sst	2935 sst	} $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	2902 st	2898 st	2890 sst	2890 st	
	2798 Sh	2782 Sh	2855 st	2794 m	} $\nu_{\text{as}} \text{BH}_3$
2778 st			2780 m	2415 sst	
				2350 st	} $\nu_{\text{s}} \text{BH}_3$
				2240 Sh	
	1460 st	1458 sst	1458 sst	1458 sst	} $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
1428 st	1436 st	1433 sst	1431 sst	1424 sst	
1408 sst	1403 Sh	1410 m	1396 s	1404 s	} $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1398 Sh			
		1374 m	1373 st	1373 m	} $\rho_{\text{s}} \text{CH}_3$
		1362 Sh	1361 m		
	1371 Sh	1300 Sh			} νPO
	1274 sst		1244 s		
1258 Sh	1252 st	1245 Sh	1225 s	1225 m	} $\rho_{\text{s}} \text{CH}_3$
1223 s	1239 st	1225 st	1221 mst		
1210 s					} $\rho_{\text{as}} \text{CH}_3$
1178 st	1207 sst	1190 sst	1185 st	1191 sst	
1113 Sh	1138 m	1130 m	1125 s	1127 m	} νCN
	1112 st	1100 st	1096 st	1098 st	
		1080 st	1078 m	1058 sst	} δBH_3
1082 sst					

1042 sst	1047 sst	1048 sst	} ν CN	
961 m	949 sst	955 sst		
907 sst			} ν $P_2N_6^-$ - Gerüst- schwingungen	
		798 sst*)		
		772 m		
		750 m		
	775 st			
		652 st		
	638 st			
	620 st			
	586 m****)	589 st		
	478 st	496 sst		
	438 s	428 s		
			} ν CN	
		1049 sst		
		1015 s		
		958 sst		
		819 sst		
		805 st		
	765 m			
		691		
		662 sst		
		642 sst		
		612 m**)		
		481 sst		
		442 s		
			} ν $P_2N_6^-$ - Gerüst- schwingungen	
		1056 sst		
		1015 m		
		978 sst		
		782 m		
		748 m		
		680 sst		
		661 s		
		638 s		
		561 m		
		506 sst		
		466 m		
			} ν $P_2N_6^-$ - Gerüst- schwingungen	
		760 st		
		738 m		
		725 s		
		673 s		
		613 st		
		579 st		
		515 st		
		421 m		

*) ν BP.**) ν PS.***) ν PSe.****) ν PSe.

von $\bar{\nu}$ Bewegungen des P_2N_6 -Käfigs herrühren, konzentrieren sich im Bereich von 760–500/cm. Ihre Zahl entspricht mit 6 für **1** und **4** der für die D_{3h} - bzw. C_{3h} -Symmetrie erwarteten. An der Änderung der Lage folgender Gerüstschwingungen erkennt man gut den Einfluß von X: 613 st (**1**), 680 st (**4a**), 662 st (**4b**), 652 st (**4e**), 638 st (**4c**). Lediglich **4e** fällt hier aus der Reihe, da zwar die Masse von BH_3 etwa jener von $X = O$ gleicht (13.8 gegen 16), aber die BP-Bindung doch schwächer als die PO-Bindung ist. Diese Daten legen nahe, daß die PN-Bindung in der Reihe der Verbindungen **4** stärker als in **1** sein sollte. Bei den Tris(dimethylamino)-phosphor-Verbindungen ist dies der Fall, wie die Berechnung der Kraftkonstanten belegt und der Gang von ν_{PN_3} ausweist¹¹⁾.

Besonders augenfällig müßte sich die X–P-Schwingung im Bereich der Gerüstschwingungen herausheben. In der Tat ist ν_{PO} leicht bei 1274/cm als starke Bande erkennbar. Sie ist damit um 64/cm zu größeren Wellenzahlen verglichen mit $OP[N(CH_3)_2]_3$ verschoben. Damit liegt die PO-Schwingung fast so hoch wie in $OP(OCH_3)_3$, entsprechend einem recht hohen Bindungsgrad²⁰⁾.

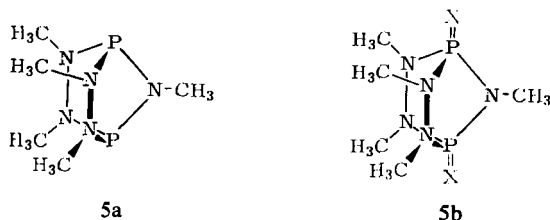
In der Reihe der Verbindungen $XP[N(CH_3)_2]_3$ findet sich die ν_{PS} -Schwingung bei 565/cm, die ν_{PSe} -Schwingung bei 530/cm. Aber weder in **4b** noch in **4c** beobachtet man in diesem Bereich Banden, die man als PS- bzw. PSe-Valenzschwingung ansprechen könnte. Hingegen erkennt man im IR-Spektrum von **4b** ein charakteristisches ‚Dublett‘ um 820/cm, während eine ähnliche Bande bei 775/cm in der Selenverbindung **4c** auftaucht. Da in diesem Bereich weder bei **4a** noch **4e** IR-Absorption erfolgt, müssen diese Banden im Zusammenhang mit der PX-Bindung stehen. Nun zählen die PX-Schwingungen zur symmetrischen Klasse A (A_1 , A_1' bzw. A_1''), wobei die total-symmetrische Schwingung im IR verboten sein müßte, während die antisymmetrische im IR erlaubt ist. Sie müßte mit P_2N_6 -Schwingungen gleicher Rasse in Wechselwirkung treten, so daß die Käfigschwingungen der Rasse A von X abhängig sind im Gegensatz zu denen der Rasse E. Wegen Kopplung gleichrassiger Schwingungen liegt ν_{PN_3} in $SP[N(CH_3)_2]_3$ und $SeP[N(CH_3)_2]_3$ ¹¹⁾ sehr hoch, nämlich bei 722/cm und 685/cm. Daher erscheint es sinnvoll, die Bande bei 819 und 805/cm einer frequenzgekoppelten P_2N_6 -Gerüstschwingung in **4b** zuzuordnen. In den IR-Spektren von **4b** und **4c** erkennt man keine starken Banden, die als ν_{PS} oder ν_{PSe} angesprochen werden könnten. Jedoch kommen dafür die Banden mittlerer Intensität bei 612/cm für ν_{PS} und bei 586/cm für ν_{PSe} in Betracht. Als ν_{BP} sprechen wir die starke Bande bei 798/cm im IR-Spektrum von **4e** an.

Massenspektren

Die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung der Verbindungen **1**, **4a**, **4b**, **4c** und **4e** im Massenspektrometer unterscheidet **1** von den Verbindungen **4** im wesentlichen dadurch, daß in **1** das um eine CH_3N-NCH_3 -Einheit ärmere Fragment in wesentlich geringerer relativer Häufigkeit auftritt als in der Verbindungsreihe **4**. Andererseits erfolgt bei beiden Verbindungsklassen eine Ablösung von CH_3N -Gruppen. Dies legt nahe, daß die im Molekülfragment verbleibende Methylimino-Gruppe die beiden P-Atome verbrückt, ihnen also die Struktur **5a** bzw. **5b** zukommt. In der

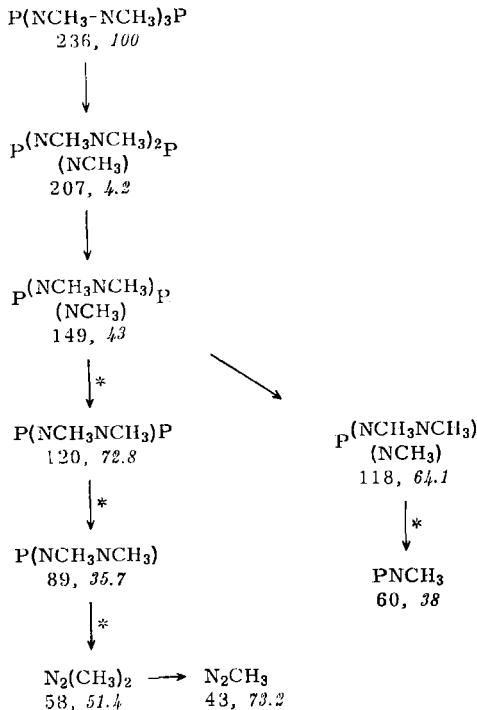
²⁰⁾ J. Goubeau, *Angew. Chem.* **81**, 343 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 328 (1969).

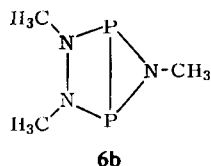
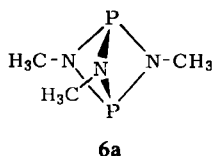
Reihe **4a**, **4b**, **4c**, **4e** tritt jedoch mit zunehmender Masse von X die CH_3N -Ablösung zugunsten der $\text{CH}_3\text{N}-\text{NCH}_3$ -Abspaltung zurück, so daß diese Fragmentierung bei $\text{X} = \text{Se}$ (**4c**) nicht mehr beobachtet wird.



In den Zerfallsschemata 1—4 wurden der Übersichtlichkeit halber die einfach oder doppelt protonierten Fragmente, von einer Ausnahme abgesehen, weggelassen. Diese traten insbesondere bei **4a** in beträchtlicher Intensität auf. Dabei lagern sich die Protonen offenbar an die N-Atome an, denn die um ein Wasserstoffatom reicheren Bruchstücke fanden sich nicht nur in den PN-Fragmenten, sondern bis herab zu den

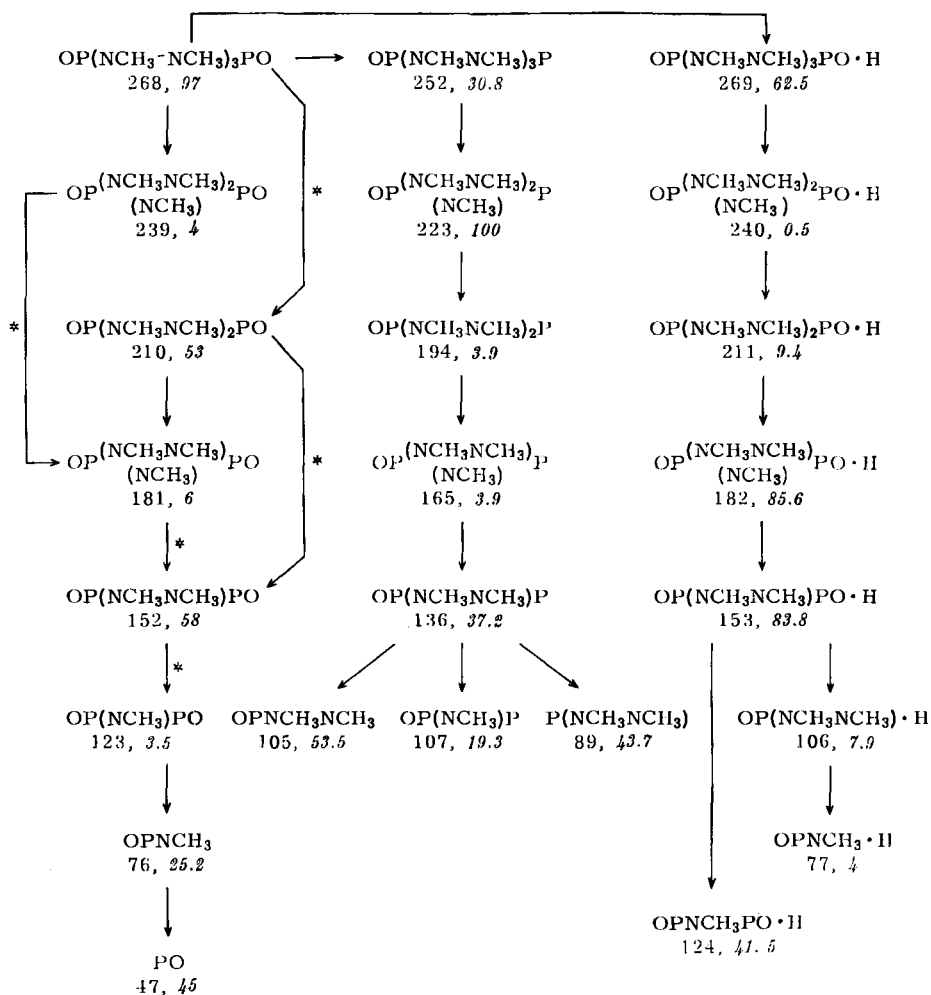
Schema 1. Fragmentierung von **1** bei 70 eV. Die unter dem Fragment aufgeführten Ziffern repräsentieren die Masse des Fragments größter Isotopenhäufigkeit und die relative Häufigkeit (kursive Ziffern)





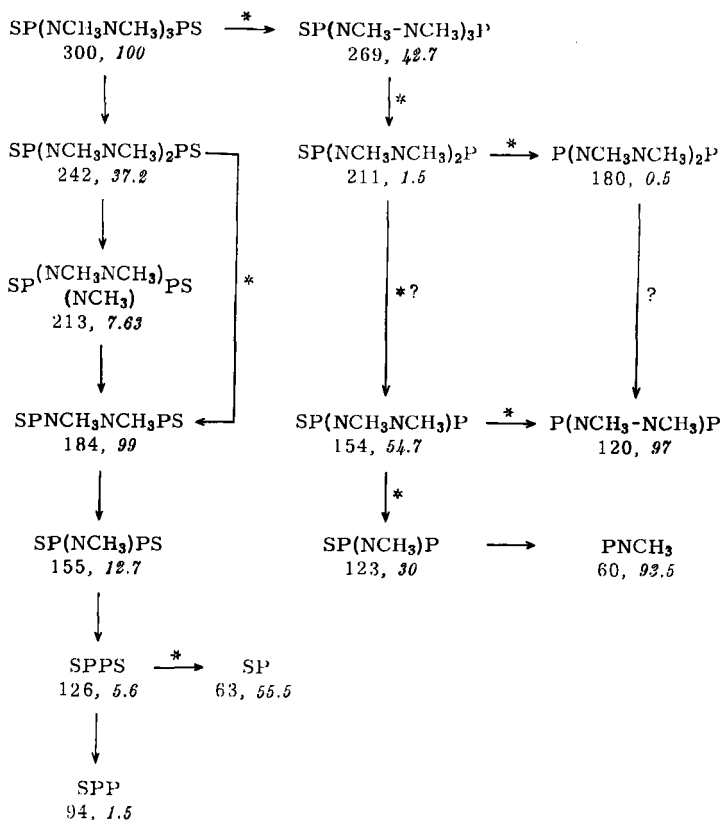
P-freien Ionen $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2^+$ und CH_3N_2 . Die durch das Auftreten metastabiler peaks gesicherten Fragmentierungswege sind in den Zerfallsschemata durch Sternchen gekennzeichnet.

Schema 2. Fragmentierungsschema von 4a bei 70 eV



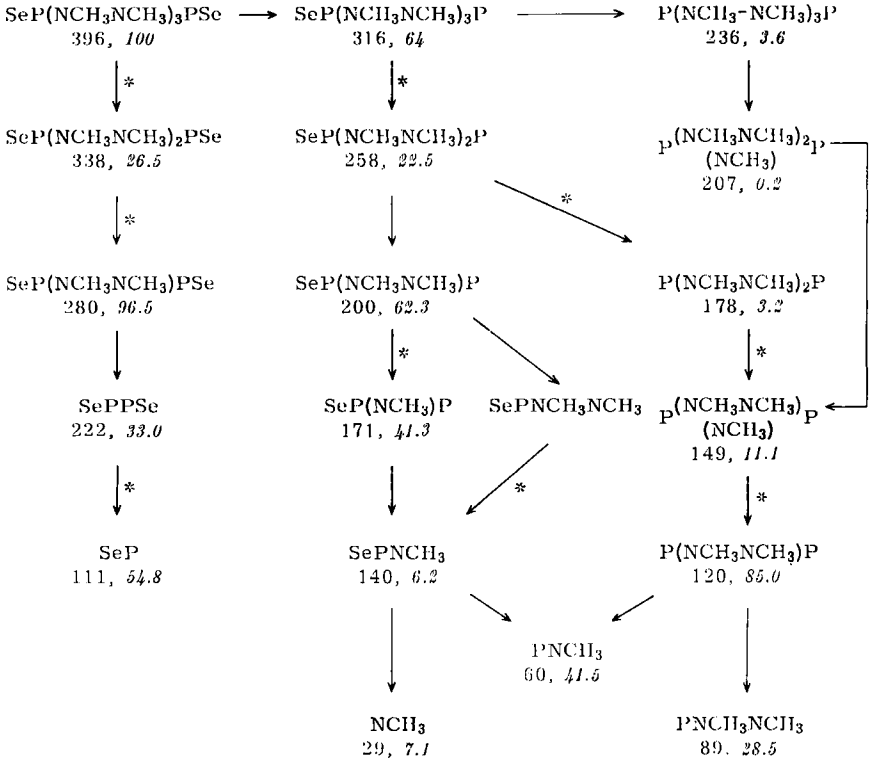
Das beim massenspektrometrischen Zerfall von **1** auftretende Teilchen mit m/e 149 könnte bicyclisch wie **6a** oder **6b** sein. **6b** halten wir für wahrscheinlicher, denn der Übergang zu den Fragmenten mit m/e 118 und 120 erklärt sich aus **6b** einfacher als von **6a** ausgehend.

Schema 3. Fragmentierungsschema von **4b** bei 70 eV



Die Fragmentierungsmuster der Verbindungen **4** werden dadurch vielfältiger, daß sich Abbaureihen von $\text{XP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{PX}$, $\text{XP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{P}$ und $\text{P}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{P}$ ableiten; sie werden aber einfacher dadurch, daß der Zerfall vor allem durch Herauspalten von $\text{CH}_3\text{N}-\text{NCH}_3$ -Teilchen charakterisiert ist. **1** findet sich nur bei schwach gebundenem X, also nicht für $\text{X} = \text{O}$ sondern vor allem bei $\text{X} = \text{Se}$. Dementsprechend überwiegen bei der Fragmentierung von **4a** die PO-Gruppen-haltigen Fragmente bis herab zu Bruchstücken kleiner Masse als Folge der beachtlichen P—O-Bindungsstärke. Andererseits finden sich im **4a**-Abbau nicht die für **4b** und **4c** charakteristischen Teilchen P_2X_2 und P_2X . Diese werten wir als Indiz für die Existenz von Molekülonen mit P—P-Bindungen, die beim Abbau von **1**, **4b** und **4c** entstehen.

Schema 4. Fragmentierungsschema von 4c bei 70 eV. Die Massen der Se-haltigen Bruchstücke beziehen sich auf das Se-Isotop der Masse 80



Dem Fonds der Chemischen Industrie wissen wir Dank für die Unterstützung unserer Arbeiten. Herr Dr. H. Bachhuber übernahm die Aufnahme der Massenspektren und Frau G. Hanatschek die der IR-Spektren. Ihnen sei auch an dieser Stelle für die Mitarbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

1.2-Dimethyl-hydrazin-dihydrochlorid erhielt man aus 1.2-Diformyl-hydrazin durch Verseifen des daraus zugänglichen 1.2-Dimethyl-1.2-diformyl-hydrazinium(2+)-bis(hydrogensulfats)²¹⁾. $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (2) resultierte bei der Dimethylaminolyse von PCl_3 in Äther. Sdp.₁₄ 52° (87%)²²⁾. Rotes Selen entstand bei der Reduktion von SeO_2 mit SO_2 ²³⁾. Alle übrigen Präparate standen in Handelsqualität zur Verfügung.

Mikroanalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts aus. Mol.-Gewichte wurden nach Beckmann in Benzol kryoskopisch oder massenspektroskopisch bestimmt. Zur Aufnahme

21) J. Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2576 (1909).

22) A. B. Burg und P. J. Slota jr., J. Amer. chem. Soc. **87**, 1107 (1958).

23) G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 356, Enke Verlag, Stuttgart 1960.

der Kernresonanzspektren dienten die Geräte A 60 und HA 100 der Fa. Varian; für IR-Spektren standen IR-Spektrometer der Fa. Beckman zur Verfügung. Zur Aufnahme der Massenspektren diente der Massenspektrometer Atlas CH 4.

2.3.5.6.7.8-Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaaza-1.4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan (1): 26.2 g (0.2 Mol) $1.2-(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$ wurden unter N_2 in 180 ccm Benzol mit 29.8 g (0.181 Mol) $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (2) 70 Stdn. unter magnetischem Rühren unter Rückfluß gekocht. Danach filtrierte man heiß vom Unlöslichen ab, das in einer Soxhlet-Apparatur 2 Tage mit Benzol extrahiert wurde. Von Filtrat und Extrakt wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand bei 1 Torr zur Trockne gebracht und durch Sublimation i. Vak. gereinigt.

Zeigte das Sublimat klebrige Beschaffenheit, so erhielt man durch Waschen mit kaltem Pentan das reine Produkt.

- Erhalten wurden 3 Fraktionen: 1. 7.66 g, Schmp. 120–121.5°
 2. 2.27 g, Schmp. 119–120.5°
 3. 1.57 g

Gesamtausb. 11.50 g (54% ber. auf $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, 73.6% ber. auf $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_2$ (236.2) Ber. C 30.56 H 7.67 N 35.63

Gef. C 30.09 H 7.62 N 35.8 Mol.-Gew. 232

2.3.5.6.7.8-Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaaza-1.4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan-1.4-dioxid (4a)
 a) 0.7 g **1** in 10 ccm Toluol wurden mit 0.5 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* 10 Min. geschüttelt. In exothermer Reaktion – die Temperatur stieg auf 60–70° an – resultierte eine trübe Suspension, aus der beim Abkühlen farblose Kristalle anfielen. Nach Umlösen aus Toluol Ausb. 300 mg; Schmp. 316°.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_2\text{O}_2$ (268.2) Ber. C 26.87 H 6.75 N 31.33 Gef. C 26.86 H 6.86 N 30.51

b) 0.35 g **1** in 1 ccm Äthanol wurden mit 0.2 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion kristallisierten 0.4 g **4a** (100%) vom Schmp. 320–325° (Dunkelfärbung).

Gef. C 26.90 H 6.80 N 31.4

2.3.5.6.7.8-Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaaza-1.4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan-1.4-disulfid (4b): 1.18 g (5 mMol) **1** in 5 ccm Benzol fügte man zu einer Lösung von 335 mg *S* (10.03 mg-Atom) in 11.5 ccm Benzol. Die Mischung wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die nach etwa 1 Stde. einsetzende Trübung nahm mit fortschreitender Reaktion zu. Aus den Lösungen fiel beim Abkühlen ein farbloses Kristallpulver aus. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. resultierten 1.21 g **4b** (81.6%), die aus Toluol umgelöst wurden. Schmp. 340° (Sintern ab 270°).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (300.3) Ber. C 23.40 H 6.04 N 27.98 S 21.31

Gef. C 23.39 H 6.05 N 27.74 S 19.07

2.3.5.6.7.8-Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaaza-1.4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan-1.4-diselenid (4c): Eine Suspension von 0.71 g (3.4 mMol) **1** und 0.47 g (6.8 mg-Atom) *rotem Selen* in 10 ccm Benzol hielt man 17 Stdn. unter Rückfluß. In langsamer Reaktion bildete sich das auch in heißem Benzol schwerlösliche, farblose Selenid der Käfigverbindung. Die Umsetzung verlief praktisch quantitativ. Die Verbindung wurde abgefrittet und getrocknet: 0.92 g **4c** (79%), bis 340° nicht geschmolzen (Braunfärbung). Einengen des Filtrats erbrachte keine Ausbeuteerhöhung.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_2\text{Se}_2$ (394.1) Ber. C 18.29 H 4.60 N 21.32 Gef. C 18.63 H 4.64 N 21.07

2.3.5.6.7.8-Hexamethyl-2.3.5.6.7.8-hexaaza-1.4-diphospha-bicyclo[2.2.2]octan-1.4-bis(boran) (4e): Eine Lösung von 410 mg (1.74 mMol) **1** in 8 ccm Toluol brachte man im Hochvak.-

System mit gasförmigem *Diboran* zur Reaktion. In 3 Min. sank der Gesamtdruck des bei 0° gehaltenen Systems um 14 Torr, in weiteren 20 Min. um 3 Torr ab. Danach wurde das gesamte *Diboran* zur Toluollösung einkondensiert und nach Auftauen in einem kleinen Vol. bei 20° zur Reaktion gebracht. Nach 1 Stde. wurde überschüss. *Diboran* zurückgemessen. *Diboran*-Verbrauch: 2.19 mMol (ber. 1.74). Der höhere Verbrauch wird durch die hier nicht berücksichtigte Löslichkeit des *Diborans* in Toluol + Verbindung vorgetauscht. Die extrem feuchtigkeitsempfindliche Verbindung schmilzt bei 244° (Zers.). Sie ist löslich in CH_2Cl_2 und Aceton.

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_6\text{P}_2$ (263.9) Ber. C 27.31 H 9.17 N 31.85 Gef. C 27.09 H 9.39 N 30.53

4e resultierte auch beim Zusammenfügen von Tetrahydrofuranlösungen von **1** und BH_3 im Molverhältnis 1 : 2, Schmp. 238–246°.

Chlor-Addukt $\text{P}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{P} \cdot 2\text{Cl}_2$: Zur Lösung von 240 mg (1.02 mMol) **1** in 6 ccm Pentan tropfte man innerhalb von 30 Min. unter Rühren bei Eis/Kochsalz-Kühlung 12.3 ccm CCl_4 , die 2.05 mMol Cl_2 (145 mg) enthielten. Nach weiteren 35 Min. Rühren ließ man im Kühlschrank nachreagieren. Nach 3 Tagen isolierte man 300 mg (77.7%) des Addukts, Schmp. 80–85° (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_2 \cdot 2\text{Cl}_2$ (378.0) Ber. Cl 37.45 Gef. Cl 32.50, 30.04

Der Aufschluß erfolgte mit 2*n* NaOH. Nach Erhitzen wurde mit 2*n* H_2SO_4 neutralisiert, danach in schwefelsaurer Lösung gebildetes Cl^- potentiometrisch erfaßt.

Brom-Addukt $\text{P}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{P} \cdot 2\text{Br}_2$: Zu 240 mg (1.02 mMol) **1** in 5 ccm CCl_4 tropften bei Kühlung mit Eis/Kochsalz in 25 Min. 20 ccm einer Br_2 -Lösung (2 mMol Br_2) in CCl_4 . Nach 5 Min. begann die Abscheidung eines farblosen Festproduktes. Nach Beendigung der Br_2 -Zugabe lag ein gelblicher Niederschlag vor, der über Nacht im Kühlschrank farblos wurde. Die kristalline Verbindung wurde abgefrittet, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 470 mg (83%), Schmelzbereich 78–116° unter Zers. (Braunfärbung).

Das Produkt war leicht löslich in H_2O (Zers.), CH_3CN und CH_2Cl_2 . Es war stark hygroskopisch und konnte bei 0° längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_6\text{P}_2 \cdot 2\text{Br}_2$ (555.8) Ber. Br 57.4 Gef. Br 52.8

1.4-Dichlor-2.3.5.6-tetramethyl-2.3.5.6-tetraaza-1.4-diphospho-cyclohexan (**5**)

a) 0.36 g **1** (1.5 mMol) brachte man mit 0.21 g PCl_3 (1.7 mMol) in 5 ccm siedendem Benzol zur Reaktion. Nach 2 Stdn. entfernte man Lösungsmittel und PCl_3 -Überschuß i. Vak. und sublimierte den kristallinen Rückstand (100%) bei 98° und 1 Torr; Schmp. 92–95°, Ausb. 93%.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (249.1) Ber. C 19.28 H 4.86 Cl 28.58 Gef. C 19.10 H 4.97 Cl 28.05

b) Zur Lösung von 0.71 g **1** (2.95 mMol) in 25 ccm Äther tropfte man 12.7 ccm einer ätherischen HCl -Lösung (14.95 mMol HCl). Der Niederschlag wurde abgetrennt, der Äther vom Filtrat verjagt und der feste Rückstand bei 70°/0.1 Torr sublimiert. Ausb. 573 mg **5** (2.3 mMol, 78%), Schmp. 90–93°; $^1\text{H-NMR}$: Dublett bei τ 6.95, J_{PH} 16.5 Hz.

Reaktion von 1 mit HCl-Überschuß: In die Lösung von 0.1268 g **1** (0.538 mMol) in 10 ccm Äther leitete man unter Rühren $\frac{1}{2}$ Stde. langsam trockenes HCl ein. Danach entfernte man den HCl -Überschuß, Äther und gebildetes PCl_3 im Hochvak.-System; dabei blieb ein Rückstand von 0.226 g (1.69 mMol, 103%) $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}$ (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert). PCl_3 wurde durch sein ^{31}P -Signal bei –220 ppm identifiziert.

Reaktion von 1 mit CH₃J: Etwa 1 g **1** wurde in 5 ccm CH₃J gelöst. Nach 8 Stdn. war noch keine Reaktion erfolgt, desgleichen auch nicht nach 2 Tagen. Nach Zugabe von etwas Äthanol bildete sich langsam ein festes Produkt. Die Ausb. nach 10 Tagen betrug 0.287 g. Das Produkt verlor beim Trocknen i. Vak. an Gewicht.

C₇H₂₁JN₆P₂ (378.1)

Ber. J 33.64

Gef. J 34.0

C₇H₂₄JN₆P (347.1)

Ber. J 36.6

Gef. J 34.0

Das Protonenresonanzspektrum zeigte ein Dublett bei τ 7.05, J 8.5 Hz, ein Singulett bei τ 7.37 und ein Dublett bei τ 7.95, J 15 Hz, im Verhältnis 3 : 3 : 1. Dieses Ergebnis stimmt besser überein mit der Bildung eines Phosponiumsalses [CH₃P(NCH₃NCH₃H)₃]J als mit der von **1** · CH₃J.

[494/71]