

## Eine neue Synthese von organyl-substituierten Triazatriphosphor(V)inen (Cyclotriphosphazenen) und Tetrizatetraphosph(V)ocinen (Cyclotetraphosphazenen)<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Ghassan Saleh

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
D-5300 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 5. Juli 1973

Hexaorganyltriaza-triphosphor(V)ine (3) entstehen durch Cyclokondensation von Bis(diphenylphosphino)amin und Aminoiminodiorganylphosphoranen oder deren Hydrohalogeniden mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Triäthylamin. Mit 4-Amino-2,2,4,4-tetraorganyldiphosphaza-1,3-dienen (4) anstelle der Aminoiminophosphorane erfolgt analog eine Cyclokondensation zu Tetrizatetraphosph(V)ocinen (5). Diese Methode eignet sich speziell für die Darstellung von eindeutig verschieden substituierten Cyclophosphazenen.

### A New Synthesis of Organyl-substituted Triazatriphosphor(V)ines (Cyclotriphosphazenes) and Tetrizatetraphosph(V)ocines (Cyclotetraphosphazenes)<sup>1)</sup>

Hexaorganyltriaza-triphosphor(V)ines (3) can be synthesized by cyclocondensation of bis(diphenylphosphino)amine and aminoiminodiorganylphosphoranes or their hydrohalides with carbon tetrachloride in the presence of triethylamine. With 4-amino-2,2,4,4-tetraorganyldiphosphaza-1,3-dienes (4) instead of the aminoiminophosphoranes an analogue cyclocondensation occurs to tetrizatetraphosph(V)ocines (5). This method is qualified especially for the preparation of distinctly differently substituted cyclophosphazenes.

Die Synthese von vollständig und einheitlich organyl-substituierten Triazatriphosphor(V)inen und Tetrizatetraphosph(V)ocinen gelingt durch Grignard-<sup>2)</sup> oder Friedel-Crafts-Reaktion<sup>3)</sup> mit Phosphornitridhalogeniden, durch Ammonolyse von Trichlordiorganylphosphoranen mit NH<sub>3</sub> oder Ammoniumchlorid bei erhöhter Temperatur<sup>4)</sup>, durch Chloraminierung von Chlordiphenylphosphin<sup>5)</sup> und auf dem Weg über die Stickstoff-Abspaltung aus Azidoorganylphosphinen<sup>6,7,8)</sup>.

<sup>1)</sup> 13. Mitt. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate), 12. Mitt.: R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **106**, 3450 (1973), vorstehend.

<sup>2)</sup> Neure Untersuchungen weisen auf einen sehr komplexen Verlauf der Grignardierungsreaktion über Ringöffnung hin. Die Ausbeuten sind schlecht, die Reaktionszeiten sehr lang. M. Biddlestone und R. A. Shaw, J. Chem. Soc. A **1969**, 178.

<sup>3)</sup> K. G. Acock, R. A. Shaw und F. B. G. Wells, J. Chem. Soc. **1964**, 121.

<sup>4)</sup> C. P. Haber, D. L. Herring und E. A. Lawton, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2116 (1958).

<sup>5)</sup> H. H. Sisler, H. S. Ahuja und N. L. Smith, Inorg. Chem. **1**, 84 (1962).

<sup>6)</sup> D. L. Herring, Chem. Ind. (London) **1960**, 717.

<sup>7)</sup> Vgl. hierzu auch die Zusammenfassung von H. R. Allcock in Chem. Rev. **72**, 315 (1972).

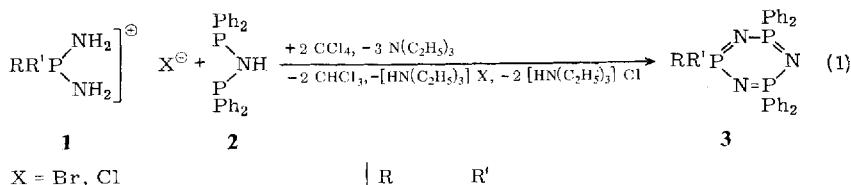
<sup>8)</sup> Ausführliche Darstellung bei S. Pantel und M. Becke-Goehring, Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Springer-Verlag, Heidelberg 1972.

Zur Darstellung von eindeutig gemischt organyl-substituierten Cyclophosphazenen sind diese Verfahren nicht geeignet, da hierbei — wenn überhaupt — in der Regel verschiedene Isomere entstehen, deren Trennung erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Schr vereinzelt konnten gemischt substituierte Organylderivate der Cyclophosphazene durch Cyclisierung linearer Phosphazene gewonnen werden. So entsteht 2,2-Dimethyl-4,4,6,6-tetraphenyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)in durch Reaktion von 4-Amino-2,2,4,4-tetraphenyldiphosphaza-1,3-dien-hydrochlorid (**4a**·HCl) mit Trichlormethylphosphoran<sup>9, 10</sup>, das 2-Organyl-4,4,6,6-tetraphenyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)in durch Umsetzung von **4a** mit Di(tri)aroxyalkylphosphinen<sup>11</sup>.

Anknüpfend an unsere Untersuchungen über die gezielte Synthese von Diaza- und Triazadiphosphor(V)inen durch Cyclocondensation von Bisphosphinen und 1-Amino-1-imino-Verbindungen mittels Tetrachlorkohlenstoff<sup>12, 13</sup> haben wir damit begonnen, nach diesem Reaktionsprinzip Triazatriphosphor(V)ine und Tetraza-tetraphosph(V)ocine herzustellen. Die Synthese wurde dabei besonders unter dem Aspekt des leichteren Zuganges zu eindeutig gemischt substituierten Cyclophosphazenen studiert.

### Triazatriphosphor(V)ine durch Cyclocondensation von Bis(diphenylphosphino)-amin und Diaminodiorganylphosphoniumhalogeniden mit Tetrachlorkohlenstoff

Läßt man zu einer Suspension von Bis(diphenylphosphino)amin (**2**) und einem Diaminodiorganylphosphoniumhalogenid (Chlorid oder Bromid) (**1**) in absol. Acetonitril in Gegenwart von überschüssigem Triäthylamin langsam Tetrachlorkohlenstoff tropfen, so reagieren die vier Komponenten bei Raumtemp. zu Chloroform, Triäthylammoniumhalogenid und den Triazatriphosphor(V)inen **3**.



	R	R'
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>

Anstelle der Diaminodiorganylphosphoniumhalogenide können gleich gut auch die Aminoiminodiorganylphosphorane eingesetzt werden, die aus den Verbindungen **1** durch Deprotonierung mit Natriummethylat in absol. Methanol erhältlich sind.

<sup>9</sup> D. L. Herring und C. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **3**, 428 (1964).

<sup>10</sup> M. Bermann und K. Utvary erhielten hierbei das Hydrochlorid des Cyclotriposphazens, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 271 (1969).

<sup>11</sup> A. Schmidpeter und J. Ebeling, *Angew. Chem.* **80**, 197 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 209 (1968).

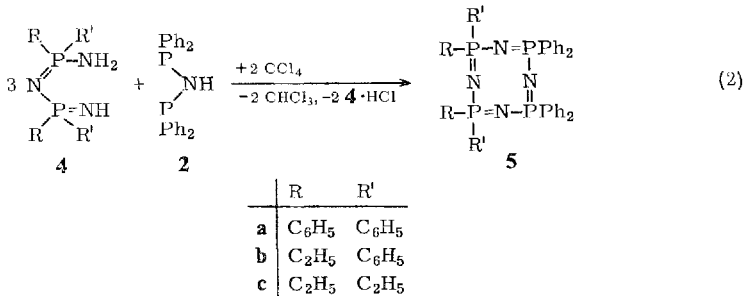
<sup>12</sup> R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, *Chem. Ber.* **105**, 2476 (1972).

<sup>13</sup> R. Appel und G. Saleh, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 98 (1972).

**3a–d** sind farblose kristalline Substanzen, sie zeigen in Chloroform, Dichlormethan und heißem Benzol gute, in kaltem Acetonitril, Äther und Benzol schlechte Löslichkeit. In Wasser und Äthanol sind sie unlöslich, von heißem Wasser werden sie nicht hydrolysiert.

### Tetrazatetraphosph(V)ocine durch Cyclokondensation von Bis(diphenylphosphino)amin und 4-Amino-2,2,4,4-tetraorganyldiphosphaza-1,3-dienen mit Tetrachlorkohlenstoff

Wegen der stark basischen Natur der 4-Aminodiphosphaza-1,3-diene (**4**) können diese nicht analog Gl. (1) in Form ihrer Hydrochloride mit **2** in Gegenwart von Triäthylamin zu den Verbindungen **5** umgesetzt werden. Die zuvor durch Deprotonierung der Hydrochloride mit Natriummethylat erhaltenen freien Basen **4** lassen sich dagegen mit **2** und  $\text{CCl}_4$  nach Gl. (2) zu den Tetrazatetraphosph(V)ocinen **5** cyclokondensieren, die in Ausbeuten zwischen 43 und 91% isoliert werden konnten.



Die farblosen, kristallinen Substanzen ähneln in ihren Löslichkeitseigenschaften weitgehend den Triazatriphosph(V)inen. Von der Verbindung **5b** sind theoretisch 2 Isomere (*cis* und *trans* geminal) zu erwarten. Bisher gelang es uns allerdings nicht, die erhaltene Substanz dünn-schichtchromatographisch oder durch Gaschromatographie bei  $220^\circ\text{C}$  an verschiedenen Säulen aufzutrennen.

Die Versuche zeigen, daß die Cyclokondensation von Bisphosphinen und Aminoiminophosphor-Verbindungen ein geeignetes Verfahren zur Synthese gemischt substituierter Cyclophosphazene ist. Beschränkungen ergeben sich z. Z. noch bei der Auswahl der Ausgangssubstanzen **2** und **4**, von denen bisher nur vereinzelte Vertreter bekannt geworden sind.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

### Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrn: 60 MHz-Gerät der Fa. Varian, Typ: A 56/60. IR-Spektren: Perkin-Elmer, Typ 337. Massenspektren: LKB 9000 S.

*Ausgangsmaterialien:* Bis(diphenylphosphino)amin wurde nach Lit.<sup>13)</sup>, 4-Amino-2,2,4,4-tetraphenyldiphosphaza-1,3-dien-hydrochlorid (**4a**·HCl) durch Reaktion von Bis(diphenylphosphino)amin mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{CCl}_4$ <sup>13)</sup> oder ebenfalls durch Reaktion von Chlordiphenylphosphin mit Ammoniak und  $\text{CCl}_4$  hergestellt<sup>14)</sup>, 2,4-Diäthyl-4-amino-2,4-diphenyldiphosph-

<sup>14)</sup> Dissertation G. Saleh, Univ. Bonn 1972.

aza-1,3-dien-hydrochlorid (**4b**·HCl) analog zur letzten Reaktion mit Chloräthylphenylphosphin. Die Darstellung des 2,2,4,4-Tetraäthyl-4-aminodiphosphaza-1,3-dien-hydrochlorids (**4c**·HCl) erfolgte nach Lit.<sup>15)</sup> durch Erhitzen von Diäthyl-diaminophosphoniumchlorid auf 170°C i. Hochvak. in einer Sublimationsapparatur. Bei nur 24stdg. Erhitzen war die Ausbeute nahezu quantitativ, längeres Erhitzen – wie bei Lit.<sup>15)</sup> beschrieben – führt zu beträchtlichen Ausbeuteverlusten.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,2,4,4,6,6-Hexaorganyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)inen (3):* Als Reaktionsgefäß dient ein mit seitlichem Hahnansatz, Magnetrührer und Tropftrichter versehener 250-ml-Schliffkolben. Auf den Tropftrichter mit Druckausgleich ist ein Rückflußkühler aufgesetzt, dessen oberes Ende mit einer Kernolive mit Hahn verschlossen ist. In den Kolben gibt man 8.64 g (0.022 mol) Bis(diphenylphosphino)amin (**2**), 0.025 mol Diaminodiorganylphosphoniumhalogenid, 100 ml absol. Dichlormethan, 40 ml absol. Triäthylamin und 2 ml Styrol. Den Tropftrichter füllt man mit 10 ml CCl<sub>4</sub> und 10 ml absol. Dichlormethan. Nun wird die Apparatur durch mehrstündiges Evakuieren und Wiedereinlassen von Argon sauerstofffrei gemacht. Danach läßt man unter vermindertem Druck die CCl<sub>4</sub>-Lösung bei Raumtemp. langsam unter Rühren zutropfen und rührt noch 2 h nach. Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, versetzt mit 100 ml absol. Benzol, kocht kurz auf, filtriert ab und wäscht mit heißem Benzol nach. Der Rückstand besteht aus reinem Triäthylammoniumhalogenid. Nach Abziehen des Benzols hinterbleibt das Rohprodukt als zähe Masse, die unterschiedlich aufgearbeitet wird.

*2,2-Dimethyl-4,4,6,6-tetraphenyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)in (3a):* Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum besteht die zähe Masse aus fast reinem **3a**. Sie wird mehrmals mit warmem Äther extrahiert. Beim Einengen der vereinigten Extrakte bis fast zur Trockene kristallisiert **3a** aus. Es wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 5.0 g reine Substanz (47%), Schmp. 140–142°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.42 (dt, J<sub>P-H<sub>α</sub></sub> = 14 Hz, J<sub>P-H<sub>β</sub></sub> = 1 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.63–1.83 (m, Ar-H). – IR (KBr): 3070 bis 2980 w (Ar-H), 2965 m und 2900 m (CH<sub>3</sub>), 1586 w und 1480 s (Ar(Ring)), 1438 vs und 997 m (P-Ph), 1180 vs (P=N), 750 s (P-CH<sub>3</sub>) cm<sup>-1</sup>. – MS (80°C, 70 eV): Es werden nur die charakteristischen Fragmentationen angegeben, Isotopensignale bzw. von Isotopensignalen überlagerte Fragmentationen sind nicht erfaßt. m/e = 473 (88%, M<sup>+</sup>), 472 (100%, M<sup>+</sup> - H), 458 (98%, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 396 (75%, M<sup>+</sup> - Ph), 366 (6%), 236.5 (17%, M<sup>+</sup>/2), 77 (3%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (473.4) Ber. C 65.98 H 5.50 N 8.93 P 19.65

Gef. C 66.15 H 5.36 N 8.75 P 19.46

Mol.-Masse 474 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform)

*2,2-Diäthyl-4,4,6,6-tetraphenyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)in (3b):* Aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 6.6 g (50%), Schmp. 156°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 9.01 (dt, J<sub>P-H<sub>β</sub></sub> = 19 Hz, CH<sub>3</sub>), 8.67–8.00 (m, CH<sub>2</sub>), 2.80–1.92 (m, Ar-H). – IR (KBr): 3070–3000 m (Ar-H), 1590 w und 1480 s (Ar(Ring)), 2970, 2960, 2930 und 2900 m (Alkyl-H), 1432 vs und 995 s (P-Ph), 1180 vs (P=N), 742 s (P-C(aliph.)) cm<sup>-1</sup>. – MS (190°C, 70 eV): m/e = 501 (12%, M<sup>+</sup>), 500 (6%, M<sup>+</sup> - H), 472 (100%, M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 444 (41%), 424 (11%, M<sup>+</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 250.5 (20%, M<sup>+</sup>/2), 167 (2%, M<sup>+</sup>/3).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (501.5) Ber. C 67.06 H 6.05 N 8.38 P 18.66

Gef. C 67.07 H 6.12 N 8.41 P 19.12

Mol.-Masse 501 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform)

<sup>15)</sup> H. H. Sisler und S. E. Frazier, Inorg. Chem. **4**, 1204 (1965).

*2-Äthyl-2,4,4,6,6-pentaphenyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)in (3c)*: Nach Versetzen des öligen Rückstandes mit wenig Acetonitril und 2stdg. Rühren kristallisiert **3c** aus. Es wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 8.9 g (72.5%), Schmp. 153–154°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 9.98 (dt, J<sub>P-Hβ</sub> = 19 Hz, CH<sub>3</sub>), 8.47–7.80 (m, CH<sub>2</sub>). – IR (KBr): 3070 und 3050 m (Ar–H), 2960, 2900 und 2870 w (Alkyl-H), 1575 w und 1480 m (Ar(Ring)), 1434 vs und 998 s (P–Ph), 1180 (P–N), 742 s (P–C(aliph.)) cm<sup>-1</sup>. – MS (110°C, 70 eV): m/e = 549 (3%, M<sup>+</sup>), 548 (6%, M<sup>+</sup> – H), 547 (6%, M – H<sub>2</sub>), 520 (100%, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 472 (M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 274.5 (5%, M<sup>+</sup>/2), 183 (5%, M<sup>+</sup>/3), 77 (2%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (549.3) Ber. C 69.96 H 5.47 N 7.64 P 16.91

Gef. C 70.30 H 5.58 N 7.62 P 16.54

Mol.-Masse 556 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform)

*2,2-Dicyclohexyl-4,4,6,6-tetraphenyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)in (3d)*: Nach dem Abtrennen des Triäthylammoniumchlorids und Entfernen des Benzols am Rotationsverdampfer bleibt ein Festprodukt zurück, das mit wenig eines bräunlichen Öls behaftet ist. Man versetzt mit 20 ml Acetonitril, rührt heftig 2 h lang, filtriert das feste kristalline Produkt ab und wäscht mit Acetonitril nach. Der feste Rückstand wird nun mit 100 ml absol. Äther zum Sieden erhitzt und vom wenigen Unlöslichen abfiltriert. Nach Entfernen des Äthers am Rotationsverdampfer kristallisiert man den Rückstand aus Acetonitril um, durchsichtige farblose Prismen. **3d** ist gut löslich in Benzol, Chloroform, Dichlormethan, Aceton und warmem Äther, schwer löslich in kaltem Acetonitril und Äthanol, unlöslich in Wasser. Ausb. 10 g reiner Substanz (66%), Schmp. 185.5–187°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 9.16–7.93 (m, Alkyl-H), 2.85–1.90 (m, Ar-H). – IR (KBr): 3070–3000 m (Ar–H), 2930 s und 2850 s (Alkyl-H), 1589 w und 1480 w (Ar(Ring)), 1440 s und 1004 w (Ph–P), 1185 vs (P–N) cm<sup>-1</sup>. – MS (110°C, 70 eV): m/e = 609 (21%, M<sup>+</sup>), 526 (68%, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>), 443 (100%, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(PN)<sub>3</sub>).

C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> (609.7) Ber. C 70.92 H 6.94 N 6.89 P 15.24

Gef. C 70.50 H 7.18 N 6.88 P 15.32

Mol.-Masse 617 (dampfdruckosmometrisch in Chloroform)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,2,4,4,6,6,8,8-Octaorganyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraphosph(V)ocinen (5)*: 0.013 mol 4-Amino-2,2,4,4-tetraorganyldiphosphaza-1,3-dien-hydrochlorid (4·HCl) werden bei Raumtemp. mit einer Natriummethylat-Lösung, die aus 300 mg (0.013 mol) Natrium und 75 ml absol. Methanol hergestellt ist, deprotoniert. Ohne vom ausgefallenen Natriumchlorid abzufiltrieren, zieht man das Methanol i. Hochvak. bei Raumtemp. ab. Der Rückstand wird mit 1.54 g (0.004 mol) Bis(diphenylphosphino)amin (**2**), 200 ml absol. Dichlormethan und 2 ml Styrol versetzt. Zu diesem Gemisch läßt man in derselben Weise, wie bei der Darstellung von **3** beschrieben, eine Lösung von 4 ml (0.04 mol) CCl<sub>4</sub> in 30 ml Dichlormethan zutropfen. Man rührt noch 2–3 h bei Raumtemp. nach und arbeitet auf.

*2,2,4,4,6,6,8,8-Octaphenyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraphosph(V)ocin (5a)*: Die Reaktionsmischung wird vom Lösungsmittel am Rotationsverdampfer befreit, der Rückstand mit 30 ml Methanol versetzt und 30 min lang heftig gerührt. Man filtriert das ausgefallene Produkt ab und wäscht dreimal mit je 10 ml Methanol nach. Die Methanol-Filtrate werden zur Zurückgewinnung von **4a**·HCl getrennt aufgearbeitet. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser, anschließend mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Zur weiteren Reinigung wird **5a** aus CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) umkristallisiert, Ausb. 2.82 g (91%), Schmp. 311–312°C (Lit.<sup>16)</sup>: 310°C).

<sup>16)</sup> H. Bode und R. Thanner, Ber. Deut. Chem. Ges. **76**, 121 (1943).

IR (KBr): 3075–3000 m (Ar–H), 1590 w und 1480 s (Ar(Ring)), 1435 vs (P–Ph), 1215 s (P=N)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_4$  (796.8) Ber. C 72.23 H 5.06 N 7.03 P 15.55  
Gef. C 71.94 H 5.01 N 7.13 P 15.87

*2,4-Diäthyl-2,4,6,6,8,8-hexaphenyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraphosph(V)ocin (5b)*: Die Reaktionsmischung wird filtriert und der Rückstand (NaCl) mit Dichlormethan nachgewaschen. Nach Eindampfen des Filtrats versetzt man das zurückbleibende Öl mit 10 ml Methanol und stellt es zum Auskristallisieren in den Kühlschrank. Ausb. 1.2 g (42.5%), Schmp. 99–101°C. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther löslich. In Wasser ist sie unlöslich.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 9.17$  (dt,  $J_{\text{P-H}\beta} = 19$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 8.75–7.67 (m,  $\text{CH}_2$ ), 2.17–1.95 (m, Ar-H). — IR (KBr): 3080 m, 3060 m und 3050 w (Ar–H), 2980 m, 2915 m und 2880 m (Alkyl-H), 1590 w, 1573 w und 1480 s (Ar(Ring)), 1435 vs und 994 s (Ph–P), 1220 vs (P=N), 472 s (P–C(aliph.))  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (70°C, 70 eV):  $m/e = 700$  (10%,  $\text{M}^+$ ), 671 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ), 642 (13%,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_6(\text{PN})_4$ ), 592 (16%), 350 (13%,  $\text{M}^+/2$ ).

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_4$  (700.7) Ber. C 68.56 H 5.75 N 7.99 P 17.68  
Gef. C 68.27 H 5.96 N 8.03 P 18.06  
Mol.-Masse 677 (kryoskop. in Benzol)

*2,2,4,4-Tetraäthyl-6,6,8,8-tetraphenyl-1,3,5,7,2,4,6,8-tetrazatetraphosph(V)ocin (5c)*: Die Reaktionsmischung wird vom NaCl abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Den öligen Rückstand extrahiert man zweimal mit je 150 ml Äther, wobei  $4\text{c} \cdot \text{HCl}$  zurückbleibt. Der Äther wird abgedampft und der Rückstand mit Wasser/Methanol (1:2) aufgekocht und in den Kühlschrank gestellt. Nach 2 d filtriert man das ausgeschiedene Festprodukt ab und kristallisiert es aus wenig Methanol um. Ausb. 2.0 g (47.5%), Schmp. 75.5°C. Farblose, durchsichtige Prismen, gut löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser.

Beim Eindampfen der Mutterlauge wurde ein zähes Öl erhalten, dessen  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren zwar weitgehend identisch mit denen von **5c** waren, aus dem aber kein weiteres **5c** auskristallisierte.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 9.12$  (dt,  $J_{\text{P-H}\beta} = 18$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 9.00–7.94 (m,  $\text{CH}_2$ ), 3.00–1.95 (m, Ar-H). — IR (KBr): 3060 m, 3040 m und 3000 w (Ar–H), 2970 s, 2930 m, 2900 w und 2870 m (Alkyl-H), 1580 vw und 1480 s (Ar(Ring)), 1440 vs (P–Ph), 1280 vs (P=N), sehr breit  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (100°C, 70 eV):  $m/e = 604$  (14%,  $\text{M}^+$ ), 575 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ), 546 (13%,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{PN})_4$ ), 302 (8%,  $\text{M}^+/2$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_4$  (604.7) Ber. C 63.57 H 6.66 N 9.26 P 20.49  
Gef. C 63.51 H 6.70 N 9.34 P 20.32  
Mol.-Masse 584 (kryoskop. in Benzol)