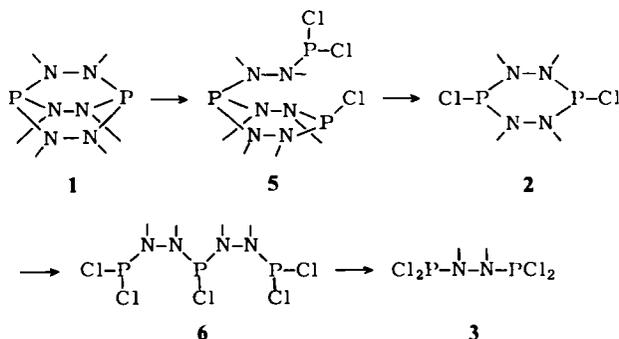


Abbau

PCl_3 reagiert mit **1** praktisch quantitativ zu **2**¹⁻³). Beim Erhitzen von **2** i. Vak. spaltet sich bei $\sim 160^\circ\text{C}$ PCl_3 ab. Setzt man PCl_3 mit **1** gemäß (2) oder **2** mit PCl_3 nach (3) um, dann entsteht *N,N'*-Bis(dichlorphosphino)-*N,N'*-dimethylhydrazin³⁾ (**3**).

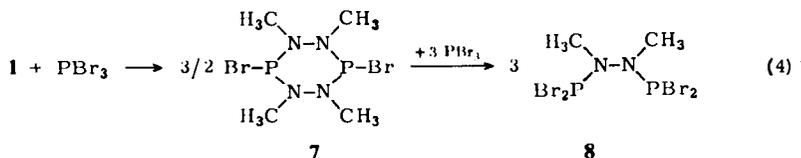


Der Abbau von **1** mit PCl_3 über **2** zu **3** dürfte in Analogie zum Substituentenaustausch zwischen P(III)-Verbindungen erfolgen⁴⁾. Danach sollte unter Öffnung des Käfigs **1** zunächst **5** entstehen. Dieses stabilisiert sich jedoch über weitere Austauschschritte zu **2**. Die Fortsetzung des PCl_3 -Angriffs sollte über **6** letztlich **3** liefern.



Es gelang uns allerdings nicht, weder durch Variation der Molverhältnisse noch der Reaktionsbedingungen, außer **2** weitere Zwischenprodukte des **1**-Abbaus durch PCl_3 zu isolieren oder kernresonanzspektroskopisch nachzuweisen. Somit sind **5** und **6** unter unseren Versuchsbedingungen instabil.

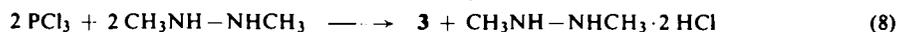
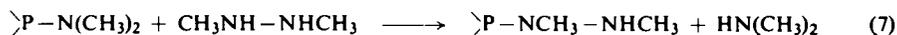
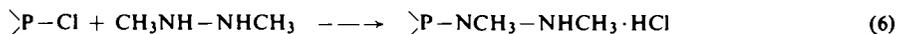
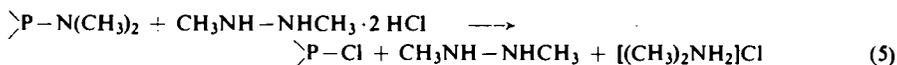
1 läßt sich wie mit PCl_3 auch mit PBr_3 über die Sechsringstufe **7** zu **8** abbauen:



Aufbau

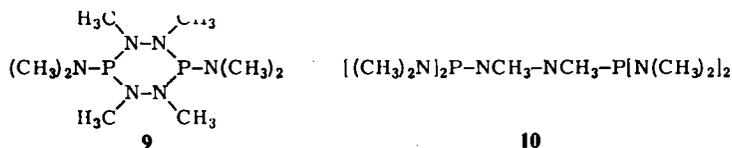
Das bicyclische System **1** entsteht bei der Umsetzung von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}$ in siedendem Benzol^{1,2)}. Sein Aufbau kann durch sukzessive Umaminierungsschritte und/oder über PN-Spaltungsreaktionen durch Übertragung von Wasserstoff-Ionen aus dem Hydrazinium-Ion bzw. HCl_2^- -Ion erfolgen. Die Gleichungen (5)–(7) veranschaulichen dies schematisch.

⁴⁾ J. Lockman, Redistribution Reactions, Academic Press, New York 1970.

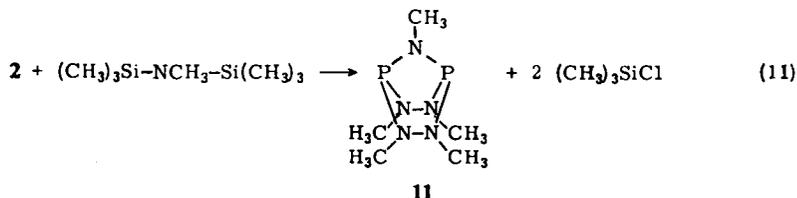


Hiernach müßte **1** auch aus PCl_3 und *N,N'*-Dimethylhydrazin darstellbar sein. Den ersten Teilschritt zu dieser 1-Synthese verifizierten *Havlicek* und *Gilje*³⁾. Sie erhielten **3** nach (8). Wir überführten **3** mit *N,N'*-Dimethylhydrazin über **2** in **1**. Da **2** auch aus **1** und **3** zugänglich ist³⁾, sind alle Schritte des Abbaus und Aufbaus von **1** über die Zwischenprodukte **2** und **3** experimentell gesichert.

Ebenso wie die Hydrazinolyse von PCl_3 liefert auch die Umsetzung von $\text{P}[\text{N(CH}_3)_2]_3$ mit 1,2-Dimethylhydrazin **1**. Da die Umsetzung (9) kurze Reaktionszeiten erfordert und **1** in 96proz. Ausbeute liefert, wird dieses Verfahren als Darstellungsmethode für **1** empfohlen. Die zu **2** und **3** analogen Zwischenstufen **9** und **10** ließen sich bei der Dimethylhydrazinolyse von Tris(dimethylamino)phosphin mit Hydrazinüberschuß nicht isolieren. Jedoch erhielten wir **9** bei der Dimethylaminolyse von **2** gemäß (10). Dimethylhydrazin wandelt **9** rasch in **1** um.



Die Überführung der monocyclischen Systeme in bicyclische läßt sich nicht nur mit *N,N'*-Dimethylhydrazin vornehmen. So reagiert z. B. **2** mit Heptamethyldisilazan unter SiN-Spaltung zum bicyclischen **11**. Damit bietet sich **2** als geeignete Verbindung zum Aufbau von bicyclischen Bisphosphinen an.



Kernresonanzspektren

Die Protonenresonanzspektren von **1**, **2** und **3** sind bekannt¹⁻³⁾; wir ergänzen sie durch $\delta^{31}\text{P}$ -Werte und kernresonanzspektroskopische Daten von **7**, **8**, **9** und **11**.

Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte wandern bei Öffnung des Käfigs **1** zum Ring bzw. zur Kette feldabwärts. Dieser Gang entspricht dem bei den Dimethylaminophosphorhalogeniden beobachteten. Wie ein Vergleich mit $\text{P}[\text{N(CH}_3)_2]_3$ ($\delta^{31}\text{P} - 122$ ppm), $\text{ClP}[\text{N(CH}_3)_2]_2$

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von (*N,N'*-Dimethylhydrazo)bisphosphinen

	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm) ^{a)}	$\delta^1\text{H}$ (ppm) ^{b)}	J_{PNCH} (Hz)	Lösungs- mittel
$\text{P}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_3\text{P}$ (1)	109.0	-2.74	14.9 T ^{c)}	Benzol
$\text{ClP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{PCI}$ (2)	-120.1	-2.65 ^{d)}	16.8 D	Benzol
$\text{Cl}_2\text{PNCH}_3\text{NCH}_3\text{PCI}_2$ (3)	-157.1	-2.55 ^{d)}	7.6 T ^{c)}	Benzol
$\text{BrP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{PBr}$ (7)	-127.4	-2.51	17.8 D	Benzol
$\text{Br}_2\text{PNCH}_3\text{NCH}_3\text{PBr}_2$ (8)	-164.7	-2.56	8.4 T ^{c)}	Benzol
$(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ (9)	-130.5	-2.65 (1) -2.80 (1)	5.9 D 6.9 D	Benzol
$\text{P}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{P}$ (11)	-101.8	-2.57 (4) -2.79 (1)	15.4 D 12.8 T	Benzol Benzol

a) Standard 85proz. H_3PO_4 ; Werte aus rauschentkoppelten Spektren.

b) Standard: iTMS.

c) Pseudotriplett T | $^2J_{\text{PNCH}} + ^2J_{\text{PNNCH}}$.

d) Literaturwert für 2 -2.98, für 3 -3.18 ppm³⁾ in CHCl_3 -Lösung.

($\delta^{31}\text{P} - 160$ ppm) und $\text{Cl}_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta^{31}\text{P} - 166$ ppm) zeigt, bringt der Ersatz der ersten Dimethylaminogruppe durch Chlor einen Abschirmungsverlust von 38 ppm mit sich, während für das zweite Chloratom der Abschirmungsverlust nur mehr 6 ppm beträgt. Im Gegensatz dazu fällt $\delta^{31}\text{P}$ bei der Überführung des Käfigs 1 in den Ring 2 nur um 11.1 ppm. Hingegen bewirkt die Ringöffnung zu 3 einen Abschirmungsverlust von 37 ppm. Die Gesamtabschirmungsverluste sind mit -44 bzw. -48.1 ppm jedoch vergleichbar groß. Wir führen den Unterschied im Gang dieser Abschirmungsverluste zwischen den beiden Reihen darauf zurück, daß die Bindungswinkel am Phosphor in 1 und 2 ähnlich sein dürften und erst bei 3 den der offenkettigen Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{NPCI}_2$ in etwa entsprechen. Die im Vergleich zu $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ geringere Abschirmung des Phosphorkerns in 9 belegt im Verein mit den recht kleinen Kopplungskonstanten J_{PNCH} die Sonderstellung des Ring- bzw. Käfig-gebundenen Phosphors. Die bessere Abschirmung des Phosphors in 11 im Vergleich zu dem Phosphor in 1 kann nur mit den für 11 zu erwartenden kleineren Bindungswinkeln zusammenhängen. In allen hier diskutierten (Dimethylhydrazo)bisphosphinen bestätigen die ^{31}P -NMR-Spektren jedoch die magnetische Äquivalenz der P-Atome und damit die vorgeschlagenen Strukturen.

Die Protonenresonanzspektren zeigen nur für die Ringverbindungen 2, 7 und 9 Spektren 1. Ordnung, d.h. die Protonen der CH_3 -Gruppen werden als Folge der Spin-Spin-Kopplung mit ^{31}P als Dubletts beobachtet. Auf den beträchtlichen Unterschied in den Kopplungskonstanten zwischen 2 und 7 einerseits sowie 9 andererseits sei hingewiesen. Zwar ist J_{PNCH} in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCI}$ (12.0 Hz)⁵⁾ ebenfalls größer als in

⁵⁾ J. R. van Wazer und L. Maier, J. Amer. Chem. Soc. 86, 811 (1964).

$P[N(CH_3)_2]_3$ (9 Hz), doch ist J_{PNCH} in **2** und **7** nahezu dreimal so groß als in **9**. Überraschend ist außerdem, daß die Protonen der Dimethylhydrazogruppe als einfaches Dublett beobachtbar sind, im Gegensatz zum Pseudotriplett^{2,3)} in **1**, das auf Kopplung des Phosphors mit den Protonen beider Hydrazo-CH₃-Gruppen beruht. Als Pseudotriplets treten auch die CH₃-Gruppen in **3** und **8** auf. Sie sind ebenfalls durch eine Spin-Spin-Kopplung $|^2J_{PNCH} + ^2J_{PNNCH}|$ interpretierbar. Die einzelnen Kopplungskonstanten lassen sich den Spektren jedoch nicht entnehmen. Das 1:2:1-Triplett der Methylimido-Gruppe in **11** beweist ihre Brückenfunktion.

Massenspektren

Der Zerfall von **1** durch Elektronenstoß ist durch den Verlust von CH₃N-Gruppen (als HN=CH₂) gekennzeichnet¹⁾. Dieser setzt die Öffnung einer PN- und NN-Bindung voraus. Da die Bindungsenergie der PCI-Bindung etwa ebenso groß wie die der PN-Bindung ist, die PBr-Bindung aber deutlich schwächer⁶⁾, war ein merklicher Unterschied im Fragmentierungsverhalten von **2** und **3** im Vergleich zu **7** und **8** zu erwarten. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung dieser Verbindungen sind in den Tabellen 2–5 zusammengefaßt und die durch das Auftreten metastabiler Peaks gesicherten Fragmentierungen gekennzeichnet.

Tab. 2. Massenpeaks der Fragmentierung von **2** bei 70 eV

	Masse	Intensität	Ion
a	248	11.5	CIP(H ₃ CN–NCH ₃) ₂ PCI
b	219	1.2	CIP(NCH ₃)(H ₃ CN–NCH ₃)PCI
c	213	1.7	CIP(H ₃ CN–NCH ₃) ₂ P
d	206	34.2	CIP(CH ₃)(H ₃ CN–NCH ₃)P(H)Cl
e	190	14.7	CIP(H ₃ CN–NCH ₃)PCI
f	184	0.9	CIP(NCH ₃)(H ₃ CN–NCH ₃)P
g	171	33.0	CIP(CH ₃)(H ₃ CN–NCH ₃)PH
h	155	13.3	CIP(H ₃ CN–NCH ₃)P
i	136	2.7	P(CH ₃)(H ₃ CN–NCH ₃)P
j	124	61.0	CIP(H ₃ CN–NCH ₃)
k	120/2	100.0	P(H ₃ CN–NCH ₃)P <i>m/e</i> = 60; 2+
l	118	3.8	P(NCH ₃)(H ₃ CN–NCH ₃)
m	109	4.1	CIPNNCH ₃
n	95	9.2	CIPNCH ₃
o	89	10.4	P(H ₃ CN–NCH ₃)
p	74	3.3	PNNCH ₃
q	60	100.0	PNCH ₃
r	58	12.4	H ₃ CN–NCH ₃
s	47	14.3	HPCH ₃
t	43	81.4	H ₃ CNN

Die Übergänge a → c, a → d, a → e, b → f, c → h, e → h, g → i, h → j, h → k, j → m, j → n, l → o, o → q und o → t sind durch metastabile Peaks gesichert.

Unter Elektronenstoßbedingungen schlägt **2** vier Zerfallswege ein: a) unter Abspaltung von Azomethan geht die Ringstruktur verloren, b) unter Eliminierung vermutlich von CH₂N₂ resultiert eine Fragmentreihe, die durch eine Methylgruppenwande-

⁶⁾ W. J. Wedenejew, L. W. Gurwitsch, W. H. Kondratjew, W. A. Medwedew und E. L. Frankewitsch, Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971.

Tab. 3. Massenpeaks der Fragmentierung von **7** bei 70 eV

	Masse	Intensität	Ion
a	336	3.4	BrP(H ₃ CN - NCH ₃) ₂ PBr
b	278	1.3	BrP(H ₃ CN - NCH ₃)PBr
c	257	12.0	BrP(H ₃ CN - NCH ₃) ₂ P
d	228	2.0	BrP(NCH ₃)(H ₃ CN - NCH ₃)P
e	199	15.0	BrP(H ₃ CN - NCH ₃)P
	120	6.2	P(H ₃ CN - NCH ₃)P
	118	12.2	P(NCH ₃)(H ₃ CN - NCH ₃)
	60	100.0	PNCH ₃
	58	10.0	H ₃ CN - NCH ₃
	45	12.5	PN
	43	3.7	H ₃ CNN

Die Übergänge **a** → **c** und **c** → **e** sind durch metastabile Peaks gesichert.

Tab. 4. Massenpeaks der Fragmentierung von **3** bei 70 eV

Masse	Intensität	Ion
260	0.0	Cl ₂ P(H ₃ CN - NCH ₃)PCl ₂
225	16.6	Cl ₂ P(H ₃ CN - NCH ₃)PCl
159	100.0	Cl ₂ P(H ₃ CN - NCH ₃)
130	17.6	Cl ₂ PNCH ₃
124	19.2	ClP(H ₃ CN - NCH ₃)
109	1.7	ClP(H ₃ CNN)
101	33.8	Cl ₂ P
95	5.9	ClPNCH ₃
89	2.5	P(H ₃ CN - NCH ₃)
66	26.7	ClP
60	57.9	PNCH ₃
58	52.1	H ₃ CN - NCH ₃
43	53.2	H ₃ CNN

Tab. 5. Massenpeaks der Fragmentierung von **8** bei 70 eV

Masse	Intensität	Ion
436	0.0	Br ₂ P(H ₃ CN - NCH ₃)PBr ₂
357	2.2	Br ₂ P(H ₃ CN - NCH ₃)PBr
247	33.2	Br ₂ P(H ₃ CN - NCH ₃)
199	3.0	BrP(H ₃ CN - NCH ₃)
189	9.5	Br ₂ P
110	4.3	BrP
89	9.6	P(H ₃ CN - NCH ₃)
60	100.0	PNCH ₃
58	39.6	H ₃ CN - NCH ₃
43	71.0	H ₃ CNN

rung an ein P-Atom gekennzeichnet ist, c) unter Abspaltung eines Chloratoms bleibt die Ringstruktur erhalten, d) unter Ringkontraktion zum P₂N₃-System wird CH₃N (CH₂=NH) eliminiert. Die beiden erstgenannten Zerfallswege sind im Vergleich zu den beiden anderen stark begünstigt. Außerdem treten Ionen mit PN-Bindungen bevorzugt auf, da sie die positive Ladung besser zu stabilisieren vermögen als etwa PCI-Gruppierungen.

Das relativ einfache Zerfallsmuster von **7** beruht auf der bevorzugten Spaltung der PBr-Bindung. Dies demonstrieren deutlich die relativen Intensitäten der Ionen mit den Massen 278 und 257, die im Verhältnis 1:9.2 gebildet werden, während die analogen Cl-haltigen Fragmente beim Zerfall von **2** im Verhältnis 1:0.12 beobachtet wurden.

Die Molekülionen von **3** und **8** konnten bei 70 eV nicht beobachtet werden. Danach nimmt die Stabilität der Molekülionen von der Käfigverbindung **1** über die der Sechsringe **2** und **7** zu den offenkettigen Verbindungen **3** und **8** sehr stark ab. Beim Zerfall dieser N,N′-Bis(halogenphosphino)hydrazine unter den Bedingungen des Elektronenstoßes stabilisieren sich insbesondere Ionen, die durch Abspaltung des Radikals PX_2 (X = Cl, Br) entstehen. Im Falle der Cl-Verbindung fällt $\text{X}_2\text{PNCH}_3\text{—NCH}_3^+$ in höherer relativer Intensität an, offenbar deshalb, da es sich bevorzugt über das Ion der Masse 225 bildet, das selbst über die Abspaltung von einem Chloratom aus **3** entsteht. Außerdem legen die auftretenden Ionen nahe, daß sich aus den Molekülen direkt Phosphor(III)-halogenide abspalten. Einer derartigen Zersetzung unterliegt $\text{F}_2\text{P—NCH}_3\text{—NCH}_3\text{—PF}_2$ bereits in der Kälte³⁾. Aus den Intensitäten für PX_2^+ und PX^+ (Cl: 1.26; Br: 2.11) folgt, daß diese Ionen über verschiedene Zerfallswege entstehen.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die bicyclischen Bisphosphine sowohl unter Normalbedingungen als auch im angeregten Zustand eine beträchtliche Stabilität aufweisen. Wir überprüfen die sich hieraus ergebenden Konsequenzen durch Synthese weiterer bicyclischer Bisphosphine, in denen Nichtmetalle und Metalle die Phosphor- atome verbrücken.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für die Förderung unserer Arbeit. Für die Aufnahme von IR-, Kernresonanz- und Massenspektren gilt unser Dank Frau *D. Ewald*, Frau *G. Hanatschek*, Fräulein *A. Bienlein* und Herrn *G. Türk*, für die mikroanalytischen Arbeiten Frau *H. Moser* und Herrn *K. Schönauer*. Insbesondere sei Herrn *Dr. H. Bachhuber* für die anregende Diskussion der Massenspektren gedankt. R. U. erkennt die Förderung durch ein Doktorandenstipendium dankbar an.

Experimenteller Teil

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen erfolgten alle Untersuchungen unter trockenem Reinstickstoff. Die elementaranalytischen Arbeiten wurden im Mikroanalysen-Labor des Instituts durchgeführt. Zur Schmelzpunktsbestimmung diente ein Mel-Temp.-Block. Kernresonanzspektren fertigten die Geräte A60 und HA100 von Varian. Massenspektren wurden mit einem Varian CH7-Gerät bei 70 eV aufgenommen.

2,3,5,6,7,8-Hexamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan (I)

a) 12.0 g 1,2-Dimethylhydrazin (273 mmol) und 21.7 g Tris(dimethylamino)phosphin (133 mmol) wurden in 150 ml absol. Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Unter zunächst rascher Dimethylaminentwicklung klang die Reaktion langsam ab. Nach Verjagen des Benzols bei 20 Torr sublimierte man den festen Rückstand bei 70°C/10⁻³ Torr. Ausb. 15.1 g (96.1 %), Schmp. 120–121°C.

b) 125 mg **2** (0.5 mmol) löste man in 10 ml Benzol und versetzte mit 160 mg 1,2-Dimethylhydrazin (3.64 mmol). Nach 10 min Erhitzen unter Rückfluß klärte man durch Filtration, verjagte alles Flüchtige und erhielt durch Sublimation bei 60–70°C/10⁻³ Torr reines **1** vom Schmp. 115–117°C, $\delta^{31}\text{P}$ –109 ppm. Ausb. 80 mg (68%).

1,4-Dichlor-2,3,5,6-tetramethyl-2,3,5,6-tetraaza-1,4-diphosphacyclohexan (2) und N,N'-Bis-(dichlorphosphino)-N,N'-dimethylhydrazin (3)

a) 708 mg **1** (3.0 mmol) und 822 mg PCl₃ (5.98 mmol) in 10 ml Benzol wurden 10 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. vertrieben und der Rückstand sublimiert. In der vorgelegten Falle hatte sich **3** ($\delta^{31}\text{P}$ –157.3 ppm) angesammelt. Das Sublimat, 510 mg **2**, schmolz bei 93–95°C, $\delta^{31}\text{P}$ 120.0 ppm; $\delta^1\text{H}$ –2.65 ppm, J_{PNCH} 17.0 Hz.

2: C₄H₁₂Cl₂N₄P₂ (249.0) Ber. C 19.29 H 4.86 N 22.50 Gef. C 19.48 H 4.99 N 20.83
3: C₂H₆Cl₄N₂P₂ (261.8) Ber. C 9.17 H 2.31 N 10.70 Gef. C 10.20 H 2.61 N 10.99

b) 472.4 mg **1** (2.0 mmol), 275 mg PCl₃ (2.0 mmol) und 20 ml Benzol wurden 3 h unter Rückfluß gehalten. Das Reaktionsprodukt wurde bei 80°C/10⁻³ Torr sublimiert und bestand aus reinem **2**, Schmp. 95°C, $\delta^{31}\text{P}$ –120.1 ppm; Ausb. 725 mg (97%).

c) Wie vorstehend, brachte man 944.8 mg **1** (4.0 mmol) mit 2.19 g PCl₃ (16.0 mmol) in 50 ml Benzol zur Reaktion. Nach 10 h wurde Benzol verjagt. Die zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit ging beim Sdp. 45°C/10⁻³ Torr als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit über. Ausb. 2.40 g **3** (80%); $\delta^{31}\text{P}$ –157.1 ppm

C₂H₆Cl₄N₂P₂ (261.8) Ber. C 9.17 H 2.31 Cl 54.16 N 10.70
 Gef. C 10.01 H 2.59 Cl 56.9 N 11.23

d) Äquimolare Mengen **1** und **3** (472 mg **1** und 475 mg **3**) wurden in Benzol erhitzt. Aus der Lösung isolierte man durch Sublimation reines **2**, Schmp. 95°C.

1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetramethyl-2,3,5,6-tetraaza-1,4-diphosphacyclohexan (7) und N,N'-Bis-(dibromphosphino)-N,N'-dimethylhydrazin (8)

a) Man erhitzte ein Gemisch von 944.8 mg **1** (4.0 mmol), 4.33 g PBr₃ (16.0 mmol) und 30 ml Benzol einige h unter Rückfluß. Nach Abdensieren blieb eine gelbe Flüssigkeit zurück, die bei 125°C/10⁻⁴ Torr destillierte. Hierbei begann sich das Produkt bereits unter Abscheiden einer orangefarbenen Substanz zu zersetzen. **8** ist eine farblose, schwerbewegliche, sehr hydrolyseempfindliche und stark lichtbrechende Flüssigkeit, $\delta^{31}\text{P}$ –164.7 ppm.

C₂H₆Br₄N₂P₂ (439.7) Ber. C 5.46 H 1.38 Br 72.70 N 6.38
 Gef. C 5.06 H 1.24 Br 73.8 N 5.58

b) 354.0 mg **1** (1.5 mmol) und 407.0 mg PBr₃ (1.5 mmol) wurden 5 h in 20 ml Benzol unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Verjagen des Benzols zurückbleibende feste Produkt konnte durch Sublimation nicht gereinigt werden. Aus Toluol/Pentan wurden aber 457 mg **7** (90%) vom Schmp. 96°C (Zers.), $\delta^{31}\text{P}$ –127.4 ppm, erhalten.

C₄H₁₂Br₂N₄P₂ (337.9) Ber. C 14.21 H 3.58 Br 47.29 N 16.58
 Gef. C 14.02 H 3.96 Br 45.8 N 16.17

c) 236.2 mg **1** und 541 mg PBr₃ (je 1 mmol) brachte man in Benzol zur Reaktion. Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren zeigten nur die Signale von **7** ($\delta^1\text{H}$ –2.51 ppm, J_{PNCH} 17.8 Hz; $\delta^{31}\text{P}$ –127.6 ppm) und **8** ($\delta^1\text{H}$ –2.56 ppm, $\delta^{31}\text{P}$ –165 ppm).

1,4-Bis(dimethylamino)-2,3,5,6-tetramethyl-2,3,5,6-tetraaza-1,4-diphosphacyclohexan (9): Zu einer Lösung von 497.6 mg **2** (2.0 mmol) in 20 ml Äther tropfte man unter heftigem Rühren 16.0 ml einer 0.5 M Lösung von (CH₃)₂NH in Äther. Dabei bildete sich ein unlösliches

Produkt in schwach exothermer Reaktion. Der Äther wurde i. Vak. vertrieben und aus dem Rückstand **9** mit wenig Benzol extrahiert. Die konzentrierten Extrakte versetzte man mit Pentan. **9** kristallisierte in der Kälte nur sehr langsam. Es ist in Benzol, Toluol sehr gut, mäßig in Pentan und Hexan löslich. Ausb. 457 mg (67.6%); Schmp. $\approx -20^{\circ}\text{C}$, Sdp. $100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr, $\delta^{31}\text{P} -130.5$ ppm.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_6\text{P}_2$ (266.3) Ber. C 36.09 H 9.09 N 31.65 Gef. C 36.34 H 9.03 N 30.90

2,3,5,6,7-Pentamethyl-2,3,5,6,7-tetraaza-1,4-diphospha-bicyclo[2.2.1]heptan (**11**): 497.6 mg **2** (2.00 mmol) in 50 ml Benzol wurden mit 350 mg Heptamethyldisilazan (2.00 mmol) versetzt. Nach 3 d Rühren bei $20-25^{\circ}\text{C}$ wurde alles Flüchtige verjagt. Der farblose Rückstand wurde i. Hochvak. destilliert. Ausb. 297 mg **11** (71.7%) vom Sdp. $39^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr, $\delta^{31}\text{P} -101.8$ ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{P}_2$ (207.2) Ber. C 28.99 H 7.30 N 33.81 Gef. C 28.50 H 7.48 N 34.21

[266/73]