

Chem. Ber. 119, 2767–2776 (1986)

Lineare Oligophosphaalkane, XIV¹⁾**Synthese und Struktur funktionalisierter
1,2,3,5-Diazadiphospholane**

David J. Brauer, Franjo Gol, Sibbele Hietkamp und Othmar Stelzer*

Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Bergische Universität –
Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 7. März 1986

Durch Umsetzung der Methylenbisphosphane $\text{RCIP}-\text{CH}_2-\text{PClR}$ (**1**, **6a**, **b**) ($\text{R} = \text{Cl}$, iPr , tBu) mit Hydrazin, N,N' -Dimethylhydrazin bzw. Phthalsäurehydrazid lassen sich fünfgliedrige mono- und bicyclische Hydrazinophosphane **2–4**, **7a**, **b** und **8** darstellen. Das unsymmetrisch substituierte bicyclische Hydrazinophosphan **5** ist in einer Zweistufenreaktion zugänglich. Das *trans*-Isomere (Racemat) von **7b** bildet sich bei der Umsetzung von **6b** mit Hydrazin wesentlich rascher als die *cis*-Verbindung (Mesoform). Sie lagert sich bei 60°C innerhalb weniger Stunden in das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomere um. Die Röntgenstrukturanalyse von **7b** (monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1226.1(2)$, $b = 593.32(7)$, $c = 1745.2(2)$ pm, $\beta = 90.46(1)^\circ$) zeigt das Vorliegen eines gewellten Fünfrings mit *all-trans*-Position der Substituenten an P und N (P1–C1 185.0(2), P2–C1 184.6(2), P1–N1 172.9(2), P2–N2 170.9(2), N1–N2 145.4(3) pm).

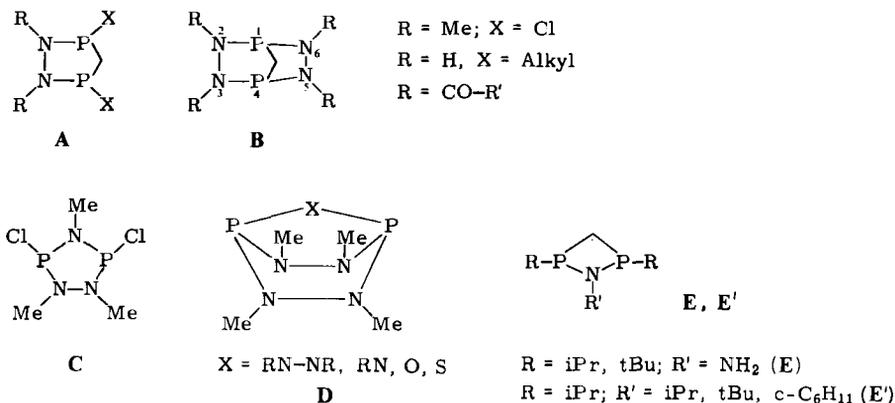
Linear Oligophosphaalkanes, XIV¹⁾**Synthesis and Structure of Functionalized 1,2,3,5-Diazadiphospholanes**

The methylenebisphosphanes $\text{RCIP}-\text{CH}_2-\text{PClR}$ (**1**, **6a**, **b**) ($\text{R} = \text{Cl}$, iPr , tBu) react with hydrazine, N,N' -dimethylhydrazine, or phthalohydrazide to give five-membered mono- or bicyclic hydrazinophosphanes **2–4**, **7a**, **b**, and **8**. The unsymmetrically substituted bicyclic hydrazinophosphane **5** is accessible by a two-stage synthesis. On reaction of **6b** with hydrazine the *trans*-isomer (racemic form) of **7b** is formed significantly faster than the *cis*-isomer. At 60°C it rearranges within several hours to yield the thermodynamically stable *trans*-form. The X-ray structural analysis of **7b** (monoclinic, space group $P2_1/n$; $a = 1226.1(2)$, $b = 593.32(7)$, $c = 1745.2(2)$ pm, $\beta = 90.46(1)^\circ$) shows a folded five-membered ring with the substituents in *all-trans* position on P and N (P1–C1 185.0(2), P2–C1 184.6(2), P1–N1 172.9(2), P2–N2 170.9(2), N1–N2 145.4(3) pm).

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Synthese²⁾ und Reaktionen^{3–5)} funktioneller Liganden mit P–C–P-Donorskelett waren monocyclische und bicyclische N,N' -Hydrazinobisphosphane des Typs **A** (1,2,3,5-Diazadiphospholane) und **B** (2,3,5,6-Tetraaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.1]heptane) von Interesse.

Die Reaktivität der P–N-Bindung sowie der N–H- und P–X-Funktionen machen **A** und **B** zu potentiellen Quellen für die Brückeneinheiten $\text{RP} \overset{\curvearrowright}{\text{P}} \overset{\curvearrowleft}{\text{R}}$ ^{4,5)} und $\overset{\curvearrowright}{\text{P}} \overset{\curvearrowleft}{\text{P}}$ bei der Synthese stabilisierter Cluster.

Monocyclische und bicyclische N,N' -Hydrazinophosphane und ihre Derivate **C**, **D** wurden in den letzten Jahren vereinzelt beschrieben^{6,7)}. Der käfigartige Aufbau von $P(\text{MeNNMe})_3P$ konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden⁸⁾. Lineare N,N' -Hydrazinophosphane^{9,10)} und ihre Komplexe sind seit längerer Zeit bekannt¹¹⁾.



Darstellung mono- und oligocyclischer N,N' -Hydrazinoderivate von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$ und $\text{RCIP}-\text{CH}_2-\text{PCIR}$

Methylenbis(dichlorphosphan) (**1**)¹²⁾ reagiert mit den N,N' -substituierten Hydrazinderivaten N,N' -Dimethylhydrazin und Phthalsäurehydrazid in Gegenwart von Pyridin als Hilfsbase glatt zu **2** bzw. **3** (Schema 1). **2** fällt als ölige Flüssigkeit, **3** als farbloser, in den gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslicher Festkörper an. Die reaktiven $\text{P}-\text{Cl}$ -Funktionen in beiden Verbindungen erlauben den Aufbau neuer Ringsysteme. So führt die Umsetzung von **2** bzw. **3** mit N,N' -Dimethylhydrazin zu dem bicyclischen bzw. tetracyclischen System **4** bzw. **5**.

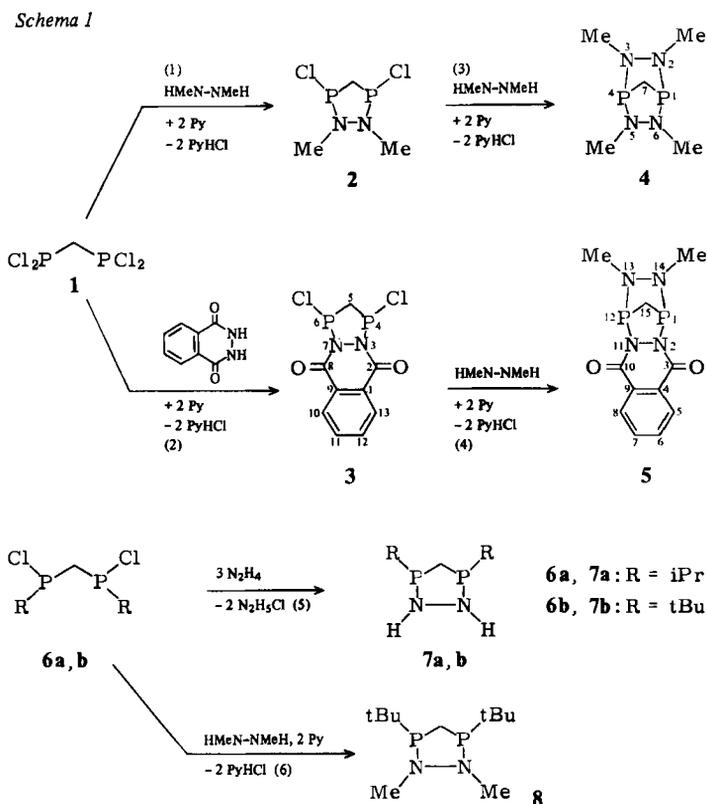
Werden bei den Umsetzungen nach Gl. (1) bzw. (2) primäre Hydrazine $\text{RHN}-\text{NH}_2$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}$) eingesetzt, so werden, wie *Schmidpeter* und Mitarbb.¹³⁾ zeigten, über mehrere Kondensationsschritte schließlich die 1,2,3,5-Diazadiphosphole gebildet.

Das Chlorphosphan **2** liegt als Racemat vor. Das ^{31}P -entkoppelte ^1H -NMR-Spektrum weist sowohl für die $\text{MeN}-\text{NMe}$ -Brücke als auch für die $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ -Einheit nur je ein Signal auf.

4 zeigt im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) für die $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ -Gruppierung erwartungsgemäß ein 1:2:1-Triplett erster Ordnung, während für **5** mit den unterschiedlichen Substituenten an den $\text{N}-\text{N}$ -Brücken das Linienmuster eines ABX_2 -Spinsystems¹⁴⁾ ($A, B = ^1\text{H}, X = ^{31}\text{P}$) beobachtet wird. Die stickstoffständigen CH_3 -Gruppen in **2** und **5** geben im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum jeweils Triplets höherer Ordnung (Spinsystem ABX ; $A, B = ^{31}\text{P}, X = ^{13}\text{C}$).

Die Methylenbisphosphane **6a** und **b**²⁾ sind, wie die Muttersubstanz $\text{Cl}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PCl}_2$, in der Lage, fünfgliedrige Ringsysteme des Typs **A** zu bilden.

Mit überschüssigem Hydrazin, das zugleich als Hilfsbase dient, liefern **6a** und **b** die Phosphane **7a** und **b**.



Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Rohprodukte der Umsetzungen nach Gl. (5) zeigen jeweils zwei nahe beieinander liegende Signale unterschiedlicher Intensität (**7a** 65.1, 54.8 ppm, **7b** 79.7, 64.3 ppm), die wir den Diastereomerenpaaren (Mesoform und Racemat) zuordnen. Durch mehrfaches Umkristallisieren kann eines der beiden Diastereomeren in reiner Form isoliert werden. Dabei handelt es sich um das Racemat, wie die Beobachtung eines ^1H -NMR-Spektrums vom Typ $\text{AA}'\text{XX}'$ ^{14a)} (A, A' = ^1H , X, X' = ^{31}P) für die P-CH₂-P-Brücke zeigt. **8** fällt, wie **7a** und **b**, ebenfalls in der energetisch günstigeren Racematform mit *trans*-ständigen *t*Bu-Gruppen an den P-Atomen an. Für **7b** bestätigt die weiter unten beschriebene Röntgenstrukturanalyse diese Befunde.

Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums des P-CH₂-P-Teils von **7a, b** und **8** ergibt für $^2J(\text{PH})$ Werte von ca. 20 und ca. -4 Hz. Die Anwendungen der Karplus-Beziehung¹⁵⁾ zwischen $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{H})$ und dem Diederwinkel H-C-P(E) (E = freies Elektronenpaar) auf das Fünfringsystem in **7a, b** und **8** erlaubt es, diese Zahlenwerte den Kopplungskonstanten $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{H}_{\text{cis}})$ bzw. $^2J(\text{P}-\text{C}-\text{H}_{\text{trans}})$ zuzuordnen ($\text{H}_{\text{cis/trans}}$: Diederwinkel ca. 0 bzw. ca. 120°).

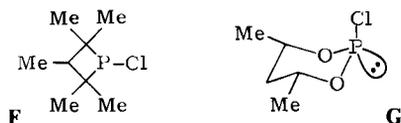
Tab. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 2–5, 7a, b und 8. Kopplungskonstanten in Hz

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{a)}		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^{b)}		^1H -NMR ^{c)}
2	123.8	P-CH ₂ -P	51.5 (t) $^1\text{J}(\text{PC}) = 39.9$		2.9 (m) N = 37.5 ^{e)}
		N-CH ₃	36.2 (t) N = 23.1 ^{d)}		2.8 (m) N = 17.4 ^{f)}
3	130.0	P-CH ₂ -P			3.1 (t) $^2\text{J}(\text{PH}) = 20.6$
		C ₆ H ₄			8.4 (m) 7.9 (m)
4	86	P-CH ₂ -P	24.6 (t) $^1\text{J}(\text{PC}) = 20.5$		1.7 (t) $^2\text{J}(\text{PH}) = 10.3$
		N-CH ₃	36.8 (t) N = 13.7 ^{d)}		2.7 (d) N = 14.3 ^{f)}
5	77.5	P-CH ₂ -P	24.1 (t) $^1\text{J}(\text{PC}) = 18.6$		1.7 (m) $^2\text{J}(\text{PH}) = 14.2$
		N-CH ₃	36.9 (t) N = 18.0 ^{d)}		1.8 (m) $^2\text{J}(\text{PH}) = 10.0$
		N-C=O	157.7 (t) N = 3.6 ^{d)}		$^2\text{J}(\text{HH}) = -14.0$
		C ₆ H ₄	128.8, 132.9, 127.1		7.7, 7.9
7a	54.8	P-CH ₂ -P	32.6 (t) $^1\text{J}(\text{PC}) = 31.0$		1.8 (m) $^2\text{J}(\text{HH}) = -13.5$ $^2\text{J}(\text{PH}_{\text{cis}}) = 19.8$ $^2\text{J}(\text{PH}_{\text{trans}}) = -3.1$ $ \text{J}(\text{PP}) < 0.5$
		P-CH(CH ₃) ₂	26.7 (dd) $^1\text{J}(\text{PC}) = 7.8$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 1.8$		0.8 (d) $^2\text{J}(\text{PH}) = 16.0$
		P-CH(C ₆ H ₅) ₂	18.6 (d) $^2\text{J}(\text{PC}) = 14.1$		0.8 (d) $^3\text{J}(\text{PH}) = 13.0$
			17.1 (d) $^2\text{J}(\text{PC}) = 22.8$		0.7 (d) $^3\text{J}(\text{PH}) = 13.6g)$
		P-N-H			3.5 (m) $^2\text{J}(\text{PH}) = 25.0$
		7b	64.3 (Racemat)		P-CH ₂ -P
P-C(CH ₃) ₃	31.6 (d) $^1\text{J}(\text{PC}) = 13.2$	0.9 (d) $^3\text{J}(\text{PH}) = 11.6$			
P-C(C ₆ H ₅) ₃	26.3 (d) $^2\text{J}(\text{PC}) = 14.6$	3.7 (m) $^2\text{J}(\text{PH}) = 25.7$			
P-N-H					
7b	79.7 (Mesoform)	P-CH ₂ -P	23.4 (t) $^1\text{J}(\text{PC}) = 36.9$		1.9 (m) $^2\text{J}(\text{HH}) = 12.2$
		P-C(CH ₃) ₃	31.1 (m) $^1\text{J}(\text{PC}) = 20.9$ $^3\text{J}(\text{PC}) = -2.0$ $^2\text{J}(\text{PP}) = 16.4$		2.1 (m) $^2\text{J}(\text{PH}_{\text{cis}}) = 24.8$ $^2\text{J}(\text{PH}_{\text{trans}}) = -5.6$
		P-C(C ₆ H ₅) ₃	26.2 (m) $^2\text{J}(\text{PC}) = 15.5$ $^4\text{J}(\text{PC}) = -1.3$		1.1 (m) N = 12.2 ^{h)}
		P-N-H			3.4 (m)
		8	92.7		P-CH ₂ -P
P-C(CH ₃) ₃	31.8 (d) $^1\text{J}(\text{PC}) = 21.2$				
P-C(C ₆ H ₅) ₃	26.2 (d) $^2\text{J}(\text{PC}) = 16.8$	0.8 (d) $^3\text{J}(\text{PH}) = 11.8$			
P-N-CH ₃	43.4 (dd) $^2\text{J}(\text{PC}) = 39.6$, $^3\text{J}(\text{PC}) = 2.2$	2.6 (d) $^2\text{J}(\text{PH}) = 10.5$			

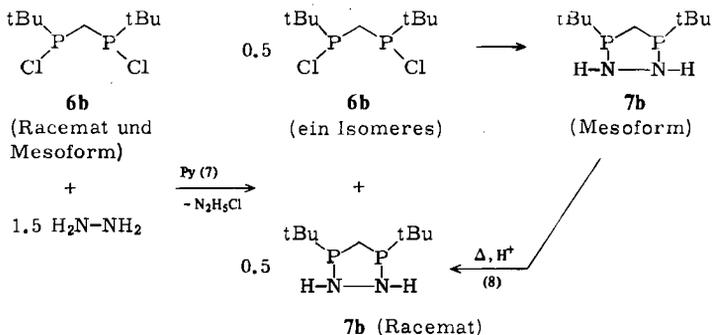
^{a)} Chemische Verschiebungen rel. zu 85% H₃PO₄ (extern); Lösungsmittel CD₂Cl₂ (2), CDCl₃ (3), CH₂Cl₂ (4, 7b), C₆D₆ (5), Et₂O (7a, 8). — ^{b)} Chemische Verschiebung rel. zu Tetramethylsilan; Lösungsmittel CD₂Cl₂ (2, 4, 5, 7a), CDCl₃ (7b, 8). — ^{c)} Chemische Verschiebung rel. zu Tetramethylsilan; Lösungsmittel CD₂Cl₂ (5, 7a, 8), CDCl₃ (3, 4, 7b), 2 Reinsubstanz. — ^{d)} $N = |^2\text{J}(\text{PC}) + ^3\text{J}(\text{PC})|$. — ^{e)} $N = |^2\text{J}(\text{PH}_{\text{cis}}) + ^2\text{J}(\text{PH}_{\text{trans}})|$. — ^{f)} $N = |^3\text{J}(\text{PH}) + ^4\text{J}(\text{PH})|$. — ^{g)} CH₃-Gruppen diastereotop. — ^{h)} $N = |^3\text{J}(\text{PH}) + ^2\text{J}(\text{PH})|$.

Die Fünfringstruktur der Verbindungen **7a** und **b** wird durch das Erscheinungsbild des ^1H -NMR-Spektrums der $\text{HN}-\text{NH}$ -Gruppierungen wahrscheinlich. Es werden zwei verbreiterte Signale beobachtet, die wir dem AA' -Teil des von der Gruppierung $\text{P}-\text{NH}-\text{NH}-\text{P}$ repräsentierten symmetrischen Spinsystems $\text{AA}'\text{XX}'$ ($\text{A}, \text{A}' = ^1\text{H}$; $\text{X}, \text{X}' = ^{31}\text{P}$) zuordnen. Der Quadrupoleffekt der beiden N-Atome sowie H-Austauschvorgänge sind für die Verbreiterung der Signale verantwortlich. Bei ^{31}P -Entkopplung wird erwartungsgemäß nur noch ein verbreitertes Signal beobachtet. Damit läßt sich für **7a** und **b** die isomere Vierringstruktur **E** des 1-Amino-1,2,4-azadiphosphetidins ausschließen. 1,2,4-Azadiphosphetidine **E'** wurden in jüngster Zeit durch Umsetzung von Derivaten von **1** [(iPrO)-ClP-CH₂-PCl(OiPr)] mit primären Aminen dargestellt¹⁶⁾.

Das Racemat von **7b** bildet sich deutlich rascher als die Mesoform. Werden bei der Umsetzung von **6b** (das als Diastereomerengemisch eingesetzt wird, $\delta\text{P} = 112.5, 113.4$ ppm) nur etwa drei Viertel der stöchiometrisch erforderlichen Menge an Hydrazin zugegeben (in Gegenwart von Pyridin als Schutzbase), so bildet sich vorwiegend das Racemat von **7b**, während eines der beiden Isomeren der Ausgangsverbindung **6b** stark angereichert wird.



Die Umsetzung von Halogenphosphanen, z. B. **F**¹⁷⁾, bzw. Halogenphosphiten **G**¹⁸⁾ mit Nucleophilen (H_2O , Alkoholen) verläuft bevorzugt nach einem $\text{S}_{\text{N}}2(\text{P})$ -Mechanismus¹⁹⁾ unter Inversion der Konfiguration am Phosphor. Überträgt man dies auf die Bildung von **7b** nach Gl. (7), so sollte das verbleibende Isomere von **6b** in der Mesoform vorliegen. Das *cis*-Isomere (Mesoform) von **7b** lagert sich bei 30°C langsam, bei 60°C im Verlauf einiger Stunden (Halbwertszeit 2.5 h) vollständig in das thermodynamisch stabilere Racemat um. Dieser Prozeß wird durch Säuren (z. B. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) beschleunigt.



Die Mesoform von **7b** wurde analytisch und anhand ihres ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums charakterisiert. Die $\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}$ -Brücke mit den magnetisch

äquivalenten P-Atomen repräsentiert das Spinsystem ABX_2 ($A, B = {}^1\text{H}, X = {}^{31}\text{P}$)¹⁴). Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden dementsprechend für die CH_2 -Gruppierung drei sich teilweise überlappende AB-Quartetts beobachtet.

Die aus den ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der tBu-Substituenten abgeleitete Kopplungskonstante ${}^2J(\text{PP})$ ist mit ca. 16 Hz erheblich größer als der entsprechende Wert im Racemat von **7b** (≤ 0.5 Hz).

Röntgenstrukturanalyse von **7b**

Zur Absicherung der aus den NMR-spektroskopischen Daten abgeleiteten Fünfringstruktur wurde eine Röntgenstrukturanalyse an **7b** durchgeführt. Sie sollte Aufschluß über die Geometrie des P_2CN_2 -Fünfrings geben und Informationen über die $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen liefern, die möglicherweise für die recht unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von **7b** (Schmp. $152-155^\circ\text{C}$) im Vergleich zu **8** (Flüssigkeit bei Raumtemperatur) verantwortlich sind.

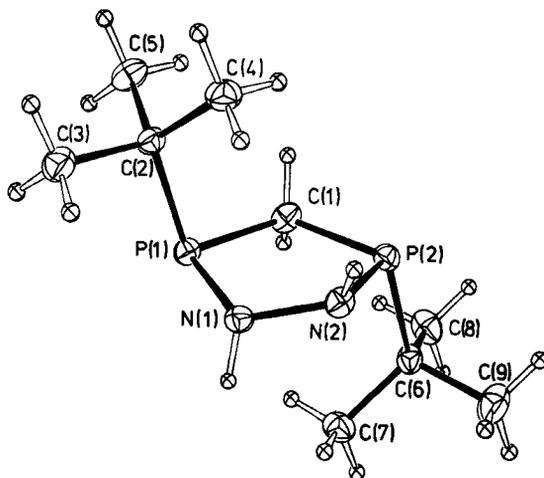


Abb. 1. Molekülstruktur von **7b**

7b weist nach der Röntgenstrukturanalyse eine gewellte Fünfringstruktur auf (Tab. 2, 3). Die Atome P(1), P(2), N(1), N(2) und C(1) sind aus der mittleren Ebene um $5.24(6)$, $-6.73(6)$, $-12.3(2)$, $13.0(2)$ und $0.8(2)$ pm ausgelenkt. Die Geometrie an den P- und N-Atomen ist ausgeprägt pyramidal, wobei die exocyclischen Substituenten auf der Seite der mittleren Ebene liegen, wie die zugehörigen Atome des $\text{P}_2\text{N}_2\text{C}$ -Rings (Abb. 1). Somit liegt eine *all-trans*-Stellung der Substituenten vor. Durch diese Konformation wird die Abstoßung der Substituenten minimiert und in erster Näherung eine orthogonale Orientierung der freien Elektronenpaare erreicht.

Die endocyclischen Bindungslängen (Tab. 3) liegen in typischen Bereichen und sind z. B. denen in **H**²⁰ vergleichbar, dem einzigen bislang strukturell charakterisierten 1,2,3,5-Diazadiphospholan. Im Gegensatz zu **7b** liegt der Fünfring in **H**

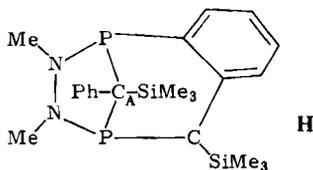
Tab. 2. Verfeinerte Atomkoordinaten von **7** mit den isotropen U -Werten der H-Atome oder sonst $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j a_i^* a_j^*$

Atom	x	y	z	U
P(1)	0.04196(4)	-0.0211(1)	0.64426(3)	0.0405(2)
P(2)	0.21094(4)	0.32810(9)	0.60344(3)	0.0416(2)
N(1)	0.1747(1)	-0.0661(3)	0.6748(1)	0.0397(6)
H(N(1))	0.204(2)	-0.182(4)	0.652(1)	0.047(6)
N(2)	0.2469(1)	0.1275(3)	0.6692(1)	0.0418(6)
H(N(2))	0.257(2)	0.184(4)	0.709(1)	0.052(7)
C(1)	0.0671(2)	0.2431(4)	0.5909(1)	0.0493(8)
C(2)	-0.0262(2)	0.0798(4)	0.7334(1)	0.0420(7)
C(3)	-0.0454(2)	-0.1312(4)	0.7819(1)	0.0598(9)
C(4)	0.0398(2)	0.2483(4)	0.7800(1)	0.0580(9)
C(5)	-0.1367(2)	0.1803(5)	0.7103(1)	0.0618(9)
C(6)	0.2756(2)	0.2234(4)	0.5138(1)	0.0449(7)
C(7)	0.2603(2)	-0.0269(4)	0.4978(1)	0.0586(9)
C(8)	0.2285(2)	0.3595(4)	0.4465(1)	0.065(1)
C(9)	0.3967(2)	0.2741(6)	0.5225(2)	0.076(1)

Tab. 3. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von **7b**

P(1)-N(1)	172.9(2)	C(2)-C(4)	151.8(3)	C(1)-P(1)-N(1)	97.2(1)	N(2)-P(2)-C(6)	102.9(1)
P(2)-N(2)	170.9(2)	C(2)-C(5)	153.1(3)	C(1)-P(2)-N(2)	97.5(1)	P(1)-N(1)-H	112(2)
P(1)-C(1)	185.0(2)	C(6)-C(7)	152.2(3)	P(1)-N(1)-N(2)	115.5(1)	P(2)-N(2)-H	110(2)
P(2)-C(1)	184.6(2)	C(6)-C(8)	153.4(3)	P(2)-N(2)-N(1)	116.2(1)	N(2)-N(1)-H	110(2)
N(1)-N(2)	145.4(3)	C(6)-C(9)	152.1(3)	P(1)-C(1)-P(2)	109.6(1)	N(1)-N(2)-H	112(2)
P(1)-C(2)	187.1(2)	N(1)-H	87(3)	C(1)-P(1)-C(2)	103.0(1)		
P(2)-C(6)	186.6(2)	N(2)-H	78	C(1)-P(2)-C(6)	102.8(1)		
C(2)-C(3)	153.0(3)			N(1)-P(1)-C(2)	102.7(1)		

als Teil eines bicyclischen Systems in einer „Envelope“-Struktur vor. Dies führt zu einem, im Vergleich zu P(1)-C(1)-P(2) (109.6(1)°) in **7b**, kleineren endocyclischen Bindungswinkel an C_A (101.6°).



Zwei intermolekulare Kontakte sollten erwähnt werden. Die N(1)-H...P(2) ($x, 1+y, z$)-Wechselwirkung weist einen Winkel von 154(2)° an H auf; dabei beträgt der N-P-Abstand 383.1(2) pm. Die entsprechenden Werte für den N(2)-H...N(1) (0.5-x, y-0.5, 1.5-z)-Kontakt sind 166(2)° und 340.6(3) pm. Da diese N-P-

und N–N-Abstände ca. 40 pm größer als die Summen der jeweiligen van der Waals-Radien sind, dürften höchstens sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Der N···N-Abstand in **7b** ist allerdings mit dem in Ammoniak (335 pm) vergleichbar²¹).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Gewährung einer Sachbeihilfe, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. Hoffmann, Bayer AG, und Herrn Dr. K. Gehrman, Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für die kostenlose Überlassung von Chemikalien. Herrn Dr. J. Hahn, Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, gilt unser Dank für die Aufnahme von Kernresonanzspektren.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte siehe Lit.¹⁾ Die Phosphane **1** und **6a, b** wurden entsprechend Lit.²⁾ dargestellt.

Allgemeine Darstellungsmethode für 2–5, 7a, b und 8: Das jeweilige Hydrazinderivat (*N,N'*-Dimethylhydrazin bzw. Phthalsäurehydrazid) wurde zusammen mit der doppelt molaren Menge Pyridin in Ether bzw. Benzol vorgelegt. Bei 0°C (Eiskühlung) wurden die Phosphane **1, 3** bzw. **6b** in stöchiometrischer Menge im Verlauf von 1 h zugetropft. Danach wurde 16 h bei 20°C gerührt und anschließend abfiltriert. Aus dem Filtrat wurden alle flüchtigen Anteile bei 20°C, 0.01 mbar, abgezogen. Die Rückstände wurden i. Vak. destilliert (**2, 4, 8**) oder aus Petrolether (40–60°C)/Dichlormethan bei –20°C umkristallisiert (**5**). Die Darstellung von **7a, b** erfolgte analog. Hier wurde überschüssiges Hydrazin anstelle von Pyridin als Hilfsbase eingesetzt.

Zur Trennung von Mesoform und Racemat von **7b** wurde der nach Abdampfen aller flüchtigen Anteile aus der Reaktionsmischung verbleibende Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung auf –20°C abgekühlt. Dabei fiel *rac*-**7b** in kristallisierter Form aus. *meso*-**7b** blieb zusammen mit geringen Mengen an *rac*-**7b** in Lösung. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 4. In **7a** bzw. **b** werden im Infrarotspektrum Banden bei 3220 und 3270 bzw. 3290 und 3320 cm⁻¹ beobachtet, die wir den NH-Valenzschwingungen zuordnen²². Namen der Verbindungen:

3,5-Dichlor-1,2-dimethyl-1,2,3,5-diazadiphospholan (**2**)

4,6-Dichlor-3,7-diaza-4,6-diphosphatricyclo[7.4.0.0^{3,7}]trideca-9,11,13-trien-2,8-dion (**3**)

2,3,5,6-Tetramethyl-2,3,5,6-tetraaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (**4**)

13,14-Dimethyl-2,11,13,14-tetraaza-1,12-diphosphatetracyclo[10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}]pentadeca-4,6,8-trien-3,10-dion (**5**)

3,5-Diisopropyl-1,2,3,5-diazadiphospholan (**7a**)

3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,3,5-diazadiphospholan (**7b**)

3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-dimethyl-1,2,3,5-diazadiphospholan (**8**)

Röntgenstrukturanalyse von 7b²³: **7b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 1226.1(2)$, $b = 593.32(7)$, $c = 1745.2(2)$ pm, $\beta = 90.46(1)^\circ$, $V = 1.2695$ nm³. Die berechnete Dichte beträgt 1.152 Mgm⁻³, $\mu = 3.0$ cm⁻¹, $Z = 4$. Ein Kristall mit den Abmessungen 0.206 × 0.398 × 1.004 mm lieferte auf einem Siemens AED 1-Diffraktometer unter Verwendung Zr-gefilterter Mo-K α -Strahlung nach dem ω -2 Θ -Scan-Verfahren²⁴ 2216 unabhängige Reflexe ($hkl, \bar{h}kl$, $4 \leq 2\Theta \leq 50^\circ$). Von diesen wurden 1909 mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ zur Verfeinerung benutzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und unter Ver-

Tab. 4. Ansätze, Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen 2–5, 7a, b und 8

	g (mmol) Phosphan	g (mmol) Hydrazin	g (mmol) Hilfsbase	ml Solvens	Ausb. g (%)	Sdp./Schmp. °C	Analyse			M ⁺ b)	Summenformel (Molmasse)	
							C	H	N			P
2	2.18 (10) 1	0.6 (10) MeHNNHMe	1.6 (20) Pyridin	50 Et ₂ O	0.93 (44)	Sdp. 80 (1 mbar)	Gef. 17.39	3.81	13.75	30.08	204	C ₃ H ₈ Cl ₂ N ₂ P ₂ (205.0)
							Ber. 17.58	3.93	13.67	30.22		
3	43.6 (200) 1	32.4 (200) Phthalsäure- hydrazid	31.7 (400) Pyridin	300 C ₆ H ₆	48 (78)	Schmp. 160–163	Gef. 35.77	2.44			306	C ₉ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ (307.0)
							Ber. 35.20	1.97				
4	10.9 (50) 1	12.0 (200) ^{d)} MeHNNHMe	8 (100) Pyridin	200 Et ₂ O	3.4 (36)	Sdp. 64 (0.2 mbar)	Gef. 30.96	7.26	28.12	33.12	192	C ₃ H ₁₄ N ₄ P ₂ (192.4)
							Ber. 31.26	7.34	29.16	32.24		
5	3.1 (10) 3	0.6 (10) MeHNNHMe	1.6 (20) Pyridin	50 C ₆ H ₆	1.08 (36)	Schmp. 148–150	Gef. 43.86	4.80			294	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ P ₂ (294.2)
							Ber. 44.90	4.11				
7a	23.31 (100) 6a	10.4 (330) N ₂ H ₄	100 Et ₂ O	100 Et ₂ O	8.5 (44)	Schmp. 128–130	Gef. 43.56	8.68	14.19		192	C ₇ H ₁₈ N ₂ P ₂ (192.2)
							Ber. 43.75	9.44	14.58			
7b	26.1 (100) 6b	10.4 (330) N ₂ H ₄	100 Et ₂ O	100 Et ₂ O	12.1 (55)	Schmp. 152–155	Gef. 48.87	10.19	12.82		220	C ₉ H ₂₂ N ₂ P ₂ (220.2)
							Ber. 49.09	10.07	12.72			
8	2.1 (8) 6b	1.5 (25) MeHNNHMe	50 Et ₂ O	50 Et ₂ O	0.7 (35)	a)	Gef. 52.70	10.40			248	C ₁₁ H ₂₆ N ₂ P ₂ (248.3)
							Ber. 53.21	10.55				

a) Bei 20 °C/0.1 mbar umkondensiert. — b) Molekül-Ion (*m/z*). — c) Isotopenmuster ³⁵Cl/³⁷Cl. — d) Zugabe in zwei Schritten zu 3.0 g und 9.0 g.

wendung absorptionskorrigierter Daten verfeinert. Mit Ausnahme der H-Atome wurden allen Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Die H-Atome der CH₂- und CH₃-Gruppen wurden in berechneten Positionen festgehalten (Reitermodell), während die Ortskoordinaten der an N(1) bzw. N(2) gebundenen H verfeinert wurden. Die Verfeinerung der 133 Parameter konvergierte mit $R = 0.039$ und $R_w = 0.051$; dabei ist $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2$. Die Restelektronendichten (0.37 bis $-0.25 \text{ e}/\text{Å}^3$) in der endgültigen Differenzsynthese waren ohne chemische Bedeutung.

CAS-Registry-Nummern

1: 28240-68-8 / 2: 103348-59-0 / 3: 103348-60-3 / 4: 103348-61-4 / 5: 103348-62-5 / 6a: 63366-52-9 / 6b: 78463-57-7 / 7a: 103348-63-6 / cis-7b: 103348-65-8 / trans-7b: 103348-66-9 / 8: 103348-64-7 / MeHNHMe: 540-73-8 / N₂H₄: 302-01-2 / Phthalsäurehydrazid: 1445-69-8

- ¹⁾ XIII. Mitteilung: D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, M. J. Romao und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **296**, 411 (1985).
- ²⁾ S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Chem. Ber.* **117**, 3400, 3414 (1984).
- ³⁾ D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Angew. Chem.* **96**, 696 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 734 (1984); *J. Organomet. Chem.* **281**, 187 (1985).
- ⁴⁾ D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **288**, 35 (1985).
- ⁵⁾ D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer und O. Stelzer, *Z. Naturforsch., Teil B* **40**, 961 (1985).
- ⁶⁾ R. Ullmann und H. Nöth, *Chem. Ber.* **109**, 2581 (1976).
- ⁷⁾ R. D. Kroshefsky und J. G. Verkade, *Phosphorus Sulfur* **6**, 391, 397 (1979); D. S. Payne, H. Nöth und G. Henning, *Chem. Commun.* **1965**, 327.
- ⁸⁾ W. van Doorne, G. W. Hunt, R. W. Parry und A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **10**, 2591 (1971).
- ⁹⁾ L. A. Hamilton und P. S. Landis, *Organic Phosphorus Compounds* (Hrsg. G. M. Kosolapoff und L. Maier), Bd. 4, S. 463, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- ¹⁰⁾ M. D. Haulicek und J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **11**, 1624 (1972).
- ¹¹⁾ G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.* **108**, 1259 (1975).
- ¹²⁾ Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 775 (1977) [*Chem. Abstr.* **87**, 135606u (1977)].
- ¹³⁾ A. Schmidpeter, C. Leyh, R. K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* **97**, 127 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 124 (1985).
- ¹⁴⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 1, S. 388, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig 1965. — ^{14a)} Lit. ¹⁴⁾, S. 392.
- ¹⁵⁾ J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40.
- ¹⁶⁾ Z. S. Novikova, M. M. Kabachnik, E. A. Monin, A. A. Borissenko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **55**, 331 (1985).
- ¹⁷⁾ J. A. Mosbo und J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 204 (1973).
- ¹⁸⁾ J. R. Corfield, R. K. Oram, D. J. H. Smith und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 713.
- ¹⁹⁾ O. Dahl, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3281 (1981); J. Nielsen und O. Dahl, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1984**, 553; E. P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4805 (1976); M. Mikolajczyk, *Pure Appl. Chem.* **52**, 959 (1980).
- ²⁰⁾ R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg und F. Knoch, *Chem. Ber.* **115**, 3610 (1982).
- ²¹⁾ F. Olousson und D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **12**, 832 (1959).
- ²²⁾ H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, S. 91, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.
- ²³⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51946, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁴⁾ D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald und J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **287**, 305 (1985).