

## Notizen

## Neue Bicyclen mit P(V)–P(III)–P(V)-Bindungen

Herbert W. Roesky<sup>a\*</sup>, Uwe Scholz<sup>a</sup>, Alfred Schmidpeter<sup>b</sup>, Konstantin Karaghiosoff<sup>b</sup> und William S. Sheldrick<sup>c</sup>Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>a</sup>,  
Tammannstraße 4, D-3400 GöttingenInstitut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>b</sup>,  
Meiserstraße 1, D-8000 MünchenFachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>c</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße 54, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 7. März 1988

## A New Bicyclic System with a P(V)–P(III)–P(V) Unit

PhCN<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (**1**) reacts with PhPCl<sub>2</sub> in a molar ratio of 2:3 to give the bicyclic system **2** with a P(V)–P(III)–P(V) unit, characterized by an X-ray structure analysis. Dichlorophenylphosphane reacts with [Me<sub>2</sub>NC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]Cl (**3**) to form **4**. The reaction of Me<sub>2</sub>NCN with LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and PhPCl<sub>2</sub> yields **5** containing a P(V)–P(III)–P(III)–P(V) chain.

Bereits 1979 konnten wir zeigen<sup>1)</sup>, daß die Reaktion substituierter Harnstoffe mit Halogenphosphanen unter P–P-Verknüpfung verläuft. In der Zwischenzeit sind auch aus anderen Arbeitskreisen Beiträge hierzu erschienen<sup>2–10)</sup>. Wir untersuchten nun, ob man die Bildung von P–P-Bindungen auch erreicht, wenn man anstelle von Harnstoffen Amidine einsetzt.

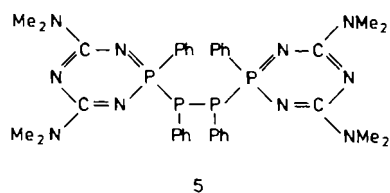
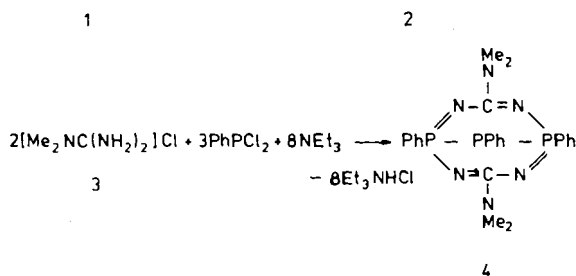
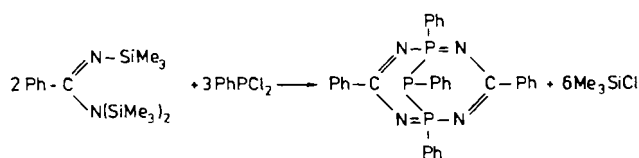
## Ergebnisse und Diskussion

PhCN<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>11)</sup> (**1**) reagiert mit PhPCl<sub>2</sub> im Molverhältnis 2:3 bei 0°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in sehr guten Ausbeuten zu dem Bicyclus **2**. Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan (2:1) liefert farblose Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Dabei wird CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in den Kristall eingebaut. Ohne Lösungsmittel ist **2** ein gelbes Pulver.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **2** erkennt man ein A<sub>2</sub>B-Spinsystem mit δ<sub>A</sub> = 13.3 und δ<sub>B</sub> = –166.1. Die AB-Kopplungskonstante von 225 Hz läßt auf eine direkte P–P-Bindung schließen. Es liegt damit ein P–P–P-Strukturelement vor. Die Verschiebung der Signale der endständigen, in der angesprochenen Struktur tetrakoordinierten Phosphoratom hat dabei den erwarteten Wert, bei unerwartet hohem Feld liegt dagegen das Signal des zentralen Phosphors. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum sieht man zwei Doppeltripletts bei δ = 175.7 und 175.2. Die Verschiebungen entsprechen Kohlenstoffatomen in einer erhaltenegebliebenen Amidin-Situation. Nach Aussage der PC-Kopplungen ist jedes der beiden Kohlenstoffatome symmetrisch (über Stickstoff) an das P<sub>3</sub>-Strukturelement gebunden. Ihre Inäquivalenz resultiert aus der pyramidalen Umgebung des zentralen Phosphors. Dieser koppelt mit den beiden Kohlenstoffatomen unterschiedlich: <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 bzw. 3.0 Hz. Das C-Signal mit der größeren Kopplung ordnen wir versuchsweise dem Kohlenstoff auf der Seite des freien Elektronenpaares am Phosphor zu.

Die Zusammensetzung wird durch das Massenspektrum bestätigt. Im hochaufgelösten Spektrum beträgt der Unterschied zwi-

schen gemessener und berechneter Masse 2 ppm. Im IR-Spektrum ordnen wir die Bande bei 1583 cm<sup>-1</sup> der C=N-Valenzschwingung zu.



Setzt man anstelle von **1** das Dimethylguanidin-hydrochlorid **3** mit PhPCl<sub>2</sub> in Gegenwart von NEt<sub>3</sub> unter Eiskühlung in THF um, so erhält man **4**.

Sein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen eines A<sub>2</sub>B-Spinsystems mit einer AB-Kopplungskonstanten von 211.0 Hz. Es handelt sich um den gleichen Bicyclus wie bei **2**, hier mit Dimethylamino- statt Phenylresten am Kohlenstoff. Anders verhält sich Me<sub>2</sub>NCN, wenn man es erst mit LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und anschließend mit PhPCl<sub>2</sub> (1:1.5) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –78°C umsetzt. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt eine Vielzahl von Signalen. Kristallisiert man den gelben Rückstand jedoch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Hexan (2:1) um, so erhält man bei +4°C farbloses **5**.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **5** findet man bei δ = 46.3 und –41.6 zwei Signale mit dem Aufspaltungsmuster eines AA'XX'-Spinsystems im Integrationsverhältnis 1:1<sup>12)</sup>. Die EI-massenspektrometrische Untersuchung ergibt den Molekülpeak bei *m/z* = 740.

Die starke Bande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum wird der  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung zugeordnet. Die spektroskopischen und analytischen Ergebnisse bestätigen den Strukturvorschlag von  $2^{13}$ .

### Röntgenstrukturanalyse von 2

Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **2** sowie ein Molekül  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Abb. 1 zeigt die perspektivische Zeichnung eines Bicyclus **2**. Tab. 1 enthält Angaben zur Datensammlung und die Kristalldaten, Tab. 2 Atomkoordinaten und Tab. 3 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Dimensionen der beiden unabhängigen Moleküle sind einander ähnlich. Für die P–P-Abstände werden Werte zwischen 2.203(3) und 2.214(3) Å gefunden, die im typischen Bereich von P–P-Einfachbindungen liegen. Sie zeigen die Unabhängigkeit der P–P-Bindung von der Oxidationszahl und der Natur der Substituenten<sup>9</sup>. Die P–N-Abstände (1.593–1.633 Å) entsprechen einer Doppelbindung. Für die Phosphoratome P1, P3, P4 und P6 wird eine verzerrt tetraedrische Koordination beobachtet, wobei die N–P–N-Winkel deutlich aufgeweitet sind ( $115.1$ – $117.5^\circ$ ). Bemerkenswert sind die sehr kleinen P–P–P-Winkel von lediglich  $78.9(1)$  bzw.  $79.8(1)^\circ$ , die auf eine erhebliche Spannung im Bicyclus hinweisen. Die vier Stickstoffatome des Bicyclus liegen annähernd in einer Ebene. Im ersten Bicyclus beobachtet man folgende Abstände der restlichen Atome von der NNNN-Ebene: P1 0.82, P3 0.81, C1 –0.31, C2 –0.30 Å. Für den zweiten Bicyclus sind die entsprechenden Abstände: P4 0.84, P6 0.84, C4 –0.31, C5 –0.27 Å. Die PPP-Brücke ist deutlich zu einer Seite des achteckrigen Ringes geneigt, wie die

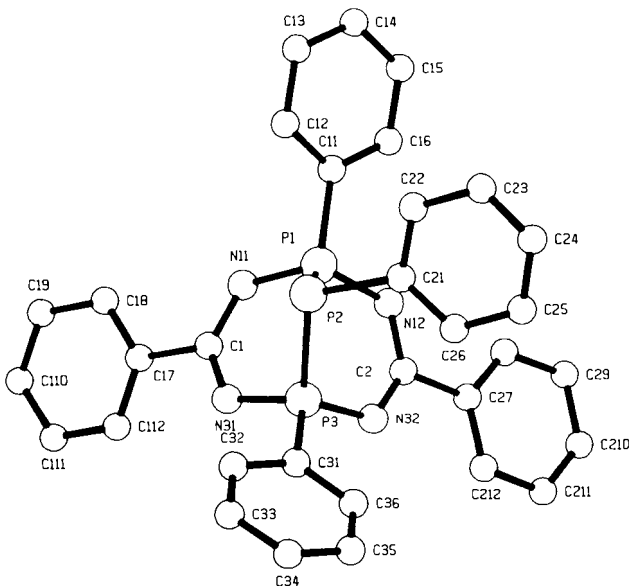


Abb. 1. Ein Molekül **2** im Kristall  $(2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit der Numerierung der Atome

Tab. 1. Datensammlung und Kristalldaten von **2**

$2[\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{P}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M = 1201.9$ , Raumgruppe  $P2_1$ ,  
 $a = 11.537(3)$ ,  $b = 23.381(5)$ ,  $c = 11.211(3)$  Å  
 $\alpha = 90$ ,  $\beta = 104.81(1)$ ,  $\gamma = 90^\circ$   
 $V = 2923(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.365\text{ Mgm}^{-3}$   
 Kristallgröße (mm)  $0.12 \times 0.36 \times 0.18$ , Strahlung Mo- $K_\alpha$ ,  $\mu = 29.8\text{ cm}^{-1}$ , gemessene Reflexe 4451, beobachtete Reflexe 3197  
 Ablehnungskriterium  $F_o^2 < 2\sigma(F_o^2)$ ,  $2\theta_{\text{max}} 120^\circ$   
 $R = 0.072$ ,  $R_w = 0.065$ , max. Restelektronendichte  $0.79\text{ eÅ}^{-3}$

Tab. 2. Atomkoordinaten von **2**<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )
C11	0.9287(4)	0.7931(2)	0.2902(4)	8.9(1)
C12	0.7192(4)	0.7977(3)	0.0932(5)	12.3(2)
P1	0.3889(3)	1.000	0.2824(3)	3.13(7)
P2	0.5570(3)	0.9883(1)	0.4285(3)	3.27(8)
P3	0.4865(3)	0.9003(1)	0.4078(3)	2.90(7)
P4	0.0626(3)	0.6318(1)	0.2120(3)	2.98(7)
P5	0.1272(3)	0.5428(1)	0.2331(3)	3.10(7)
P6	-0.0415(3)	0.5316(1)	0.0872(3)	3.08(7)
N11	0.2849(7)	0.9888(4)	0.3498(8)	3.6(2)
N12	0.3865(8)	0.9612(4)	0.1612(8)	3.6(2)
N31	0.3711(7)	0.9046(4)	0.4634(8)	3.4(2)
N32	0.4664(7)	0.8747(4)	0.2709(8)	3.0(2)
N41	-0.0538(7)	0.6314(4)	0.2637(8)	4.0(2)
N42	0.0437(7)	0.6571(4)	0.0726(8)	3.4(2)
N61	-0.1463(7)	0.5457(4)	0.1527(8)	3.6(2)
N62	-0.0414(7)	0.5706(4)	-0.0324(8)	3.2(2)
C1	0.2877(9)	0.9450(5)	0.4256(9)	3.3(3)
C2	0.4206(9)	0.9071(5)	0.172(1)	3.5(3)
C4	-0.140(1)	0.5914(5)	0.228(1)	3.9(3)
C5	-0.0010(9)	0.6239(5)	-0.025(1)	3.2(3)
C6	0.856(1)	0.7685(7)	0.140(1)	7.7(4)*
C11	0.3788(9)	1.0731(5)	0.233(1)	3.3(3)*
C12	0.396(1)	1.1160(5)	0.321(1)	4.2(3)*
C13	0.391(1)	1.1737(6)	0.282(1)	5.3(3)*
C14	0.374(1)	1.1864(6)	0.160(1)	5.6(3)*
C15	0.355(1)	1.1431(6)	0.072(1)	5.7(4)*
C16	0.358(1)	1.0868(6)	0.110(1)	4.3(3)*
C17	0.1775(9)	0.9385(5)	0.474(1)	3.3(3)*
C18	0.106(1)	0.9843(5)	0.474(1)	4.2(3)*
C19	0.001(1)	0.9771(6)	0.516(1)	5.0(3)*
C21	0.6646(9)	0.9949(5)	0.335(1)	3.2(2)*
C22	0.708(1)	1.0507(5)	0.330(1)	4.3(3)*
C23	0.797(1)	1.0616(6)	0.267(1)	4.8(3)*
C24	0.848(1)	1.0179(5)	0.222(1)	4.2(3)*
C25	0.810(1)	0.9623(5)	0.227(1)	4.4(3)*
C26	0.719(1)	0.9509(5)	0.287(1)	3.9(3)*
C27	0.402(1)	0.8765(5)	0.048(1)	3.9(3)*
C28	0.359(1)	0.9058(6)	-0.059(1)	4.5(3)*
C29	0.344(1)	0.8791(6)	-0.175(1)	5.4(3)*
C31	0.593(1)	0.8565(5)	0.511(1)	3.9(3)*
C32	0.606(1)	0.8624(6)	0.635(1)	4.3(3)*
C33	0.697(1)	0.8299(6)	0.718(1)	5.5(4)*
C34	0.772(1)	0.7949(6)	0.673(1)	4.4(3)*
C35	0.757(1)	0.7891(6)	0.548(1)	5.3(3)*
C36	0.666(1)	0.8208(6)	0.468(1)	4.6(3)*
C41	0.1678(9)	0.6778(5)	0.3091(9)	2.6(2)*
C42	0.231(1)	0.7190(5)	0.264(1)	4.0(3)*
C43	0.312(1)	0.7530(6)	0.342(1)	5.2(3)*
C44	0.339(1)	0.7439(6)	0.467(1)	4.9(3)*
C45	0.284(1)	0.7009(6)	0.515(1)	5.0(3)*
C46	0.198(1)	0.6680(5)	0.436(1)	4.0(3)*
C47	-0.2475(9)	0.5996(5)	0.277(1)	3.2(3)*
C48	-0.275(1)	0.6528(5)	0.313(1)	4.2(3)*
C49	-0.385(1)	0.6586(7)	0.348(1)	6.6(4)*
C51	0.2372(9)	0.5362(5)	0.143(1)	3.6(3)*
C52	0.273(1)	0.4802(6)	0.133(1)	5.3(3)*
C53	0.361(1)	0.4692(6)	0.070(1)	5.5(3)*
C54	0.412(1)	0.5123(6)	0.021(1)	5.4(3)*
C55	0.378(1)	0.5680(6)	0.033(1)	4.8(3)*
C56	0.286(1)	0.5809(6)	0.091(1)	4.2(3)*
C57	-0.0024(9)	0.6508(5)	-0.148(1)	3.0(2)*
C58	-0.073(1)	0.6276(5)	-0.253(1)	3.8(3)*
C59	-0.070(1)	0.6492(6)	-0.370(1)	5.0(3)*
C61	-0.060(1)	0.4602(5)	0.034(1)	3.4(3)*
C62	-0.081(1)	0.4463(5)	-0.088(1)	3.9(3)*
C63	-0.097(1)	0.3888(5)	-0.122(1)	4.5(3)*
C64	-0.087(1)	0.3472(6)	-0.036(1)	4.7(3)*
C65	-0.064(1)	0.3610(6)	0.087(1)	6.2(4)*
C66	-0.051(1)	0.4184(6)	0.124(1)	4.7(3)*
C110	-0.026(1)	0.9240(6)	0.549(1)	5.4(3)*
C111	0.042(1)	0.8772(5)	0.548(1)	4.3(3)*
C112	0.149(1)	0.8837(5)	0.509(1)	4.7(3)*
C210	0.366(1)	0.8218(6)	-0.171(1)	6.6(4)*
C211	0.404(1)	0.7915(7)	-0.068(1)	6.9(4)*
C212	0.424(1)	0.8190(6)	0.049(1)	5.0(3)*
C410	-0.460(1)	0.6159(6)	0.345(1)	5.9(4)*
C411	-0.431(1)	0.5625(6)	0.318(1)	4.8(3)*
C412	-0.322(1)	0.5526(5)	0.276(1)	4.3(3)*
C510	0.005(1)	0.6946(5)	-0.371(1)	4.7(3)*
C511	0.075(1)	0.7187(6)	-0.269(1)	4.5(3)*
C512	0.073(1)	0.6970(5)	-0.150(1)	4.1(3)*

a) Mit Stern versehene Atome wurden isotrop verfeinert. Für die anisotrop verfeinerten Atome wird der äquivalente isotrope Temperaturfaktor in der Form  $4/3 \cdot [a^2 \cdot B(1,1) + b^2 \cdot B(2,2) + c^2 \cdot B(3,3) + ab(\cos\gamma) \cdot B(1,2) + ac(\cos\beta) \cdot B(1,3) + bc(\cos\alpha) \cdot B(2,3)]$  angegeben.

folgenden Bindungswinkel für den ersten Bicyclus verdeutlichen: P2–P1–N11 104.6(3), P2–P3–N31 102.6(3), P2–P1–N12 111.9(3), P2–P3–N32 114.0(3). Als Folge werden die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der endocyclischen C-Atome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **2**

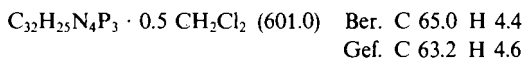
Molekül 2		Molekül 1	
P4–P5	2.204(3)	P1–P2	2.212(4)
P4–N41	1.593(7)	P1–N11	1.595(6)
P4–N42	1.633(7)	P1–N12	1.629(7)
P4–C41	1.772(8)	P1–C11	1.794(8)
P5–C51	1.819(8)	P2–C21	1.823(8)
P5–P6	2.214(3)	P2–P3	2.203(3)
P6–N61	1.601(6)	P3–C31	1.780(9)
P6–N62	1.622(7)	N11–C1	1.33(1)
P6–C61	1.766(8)	N31–C1	1.34(1)
N41–C4	1.35(1)	N12–C2	1.32(1)
N61–C4	1.35(1)	N32–C2	1.34(1)
N42–C5	1.33(1)	P2–P1–N11	104.6(3)
N62–C5	1.32(1)	P2–P1–N12	111.9(3)
P5–P4–N41	104.4(3)	P2–P1–C11	108.9(3)
P5–P4–N42	113.8(3)	N11–P1–N12	116.7(4)
P5–P4–C41	110.4(3)	N11–P1–C11	107.9(4)
N41–P4–N42	115.6(4)	N12–P1–C11	106.6(4)
N41–P4–C41	106.8(4)	P1–P2–P3	78.9(1)
N42–P4–C41	105.7(4)	P1–P2–C21	99.3(3)
P4–P5–P6	79.8(1)	P3–P2–C21	107.8(3)
P4–P5–C51	100.8(3)	P2–P3–N31	102.6(3)
P5–P6–N61	105.1(3)	P2–P3–N32	114.0(3)
P5–P6–N62	111.0(3)	P2–P3–C31	107.1(3)
P5–P6–C61	111.6(3)	N31–P3–N32	117.5(4)
N61–P6–N62	115.1(4)	N31–P3–C31	106.4(4)
N61–P6–C61	107.8(4)	N32–P3–C31	108.5(4)
N62–P6–C61	106.3(4)	P1–N11–C1	122.1(6)
P4–N41–C4	121.8(7)	P1–N12–C2	121.2(7)
P4–N42–C5	120.2(6)	P3–N31–C1	121.4(6)
P6–N61–C4	121.8(6)	P3–N32–C2	121.0(6)
P6–N62–C5	123.3(7)	N11–C1–N31	130.3(8)
N41–C4–N61	130.1(8)	N12–C2–N32	131.3(9)
N42–C5–N62	131.1(9)		

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

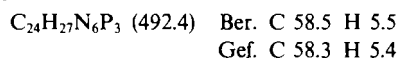
Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AM 250 und WP 8054. – MS: Finnigan MAT 8230. – IR: Perkin-Elmer 180 und 325. – Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

*1,3,5,7,9-Pentaphenyl-2,4,6,8-tetraaza-1 $\lambda^5$ ,5 $\lambda^5$ ,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (2)*: Zu einer Lösung von 3.5 g (10.4 mmol) **1**<sup>11)</sup> in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man bei  $0^{\circ}\text{C}$  langsam eine Lösung von 2.8 g (15.6 mmol)  $\text{PhPCl}_2$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Man erwärmt langsam auf Raumtemp. und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. Durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (2:1) erhält man **2** als weißgelben kristallinen Feststoff. Ausb. 2.3 g (4.1 mmol), Schmp. 233–235 $^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr/Nujol): 1591  $\text{cm}^{-1}$  s, 1583 m, 1170 sst, 1120 sst, 1022 sst, 921 sst, 841 sst, 790 sst, 779 sst, 742 sst, 735 sst, 710 sst, 690 sst. – MS:  $m/z$  (%) = 558 (M, 20), 455 (M – PhCN, 84), 262 (100). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.3, –166.1,  $J_{\text{AB}}$  = 225 Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 175.66, 175.17 (endocycl.),  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.8,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.0 Hz. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.8–8.5 (m, Ph).

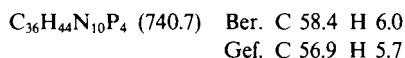


*3,7-Bis(dimethylamino)-1,5,9-triphenyl-2,4,6,8-tetraaza-1 $\lambda^5$ ,5 $\lambda^5$ ,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraene (4)*: In einem Schlenk-Kolben mit Tropftrichter werden 3.7 g (30 mmol) 1,1-Dimethyl-

guanidin-hydrochlorid (**3**) in THF aufgeschlämmt und unter Eiskühlung 8.0 g (45 mmol)  $\text{PhPCl}_2$  zugegeben. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  wird dann binnen 30 min 12.1 g (120 mmol) Triethylamin zugetropft. Anschließend läßt man 3 h bei Raumtemp. rühren. Danach wird die blaßgelbe Lösung vom weißen Niederschlag (Triethylammoniumsalz) in einer Umkehrfritte getrennt. Anschließend wird die klare, fast farblose Flüssigkeit vom Rückstand durch eine feine Fritte getrennt und auf die Hälfte eingengt. Bei Raumtemp. fällt **4** als weißer Feststoff in analysenreiner Form aus. Ausb. 0.90 g (1.8 mmol, 6%), Schmp. 209 $^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr/Nujol): 1510  $\text{cm}^{-1}$  s, 1280 sst, 1170 m, 1120 st, 1045 m, 962 m, 910 st, 895 st, 790 m, 778 m, 750 st, 740 sst, 718 st, 685 st, 575 st, 550 sst. – MS:  $m/z$  (%) = 492 (M, 95), 352 (329), 262 (74), 183 (100), 107 (40). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.95–8.2 (m, Ph); 3.12 (m, NCH<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta_{\text{A}}$  = 16.6,  $\delta_{\text{B}}$  = –142.3,  $J_{\text{AB}}$  = 211.0 Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 164.4 (endocycl.).



*1,2-Bis[4,6-bis(dimethylamino)-2-phenyl-1,3,5,2 $\lambda^5$ -triazaphosphin-2-yl]-1,2-diphenyldiphosphan (5)*: Zu einer Lösung von 2.90 g (17.3 mmol)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gibt man bei Raumtemp. 1.23 g (17.5 mmol)  $\text{Me}_2\text{NCN}$  und rührt 12 h. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird eine Lösung von 4.7 g (20 mmol)  $\text{PhPCl}_2$  in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird von ausgefallenem weißen Feststoff filtriert. Man entfernt i. Vak. vom Filtrat alle flüchtigen Bestandteile und kristallisiert den Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (2:1) um. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  fällt **5** als farbloser Feststoff an. Ausb. 1.3 g (1.8 mmol, 10%), Schmp. 228 $^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr/Nujol): 1610  $\text{cm}^{-1}$  sst, 1255 st, 1220 st, 1110 st, 1050 st, 932 st, 918 st, 765 st, 725 st, 690 st, 595 sst, 580 st, 540 sst, 465 st. – MS:  $m/z$  (%) = 740 (M, 1), 478 (47), 262 (100). – FD ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  = 740 (M, 100%). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.9–8.2 (m, Ph); 2.8–3.6 (m, NCH<sub>3</sub>). –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AA'XX'-Spinsystem  $\delta$  = 46.3, –41.6,  $J_{\text{AA}'}$  = 123.2,  $J_{\text{XX}'}$  = 62.4,  $J_{\text{AX}}$  = 243.1,  $J_{\text{AX}'}$  = 107.2 Hz.



*Kristallstrukturanalyse*<sup>14)</sup> von **2**: Eine Zusammenfassung des Datensammelungsverfahrens und Kristalldaten enthält Tab. 1. Die Gitterkonstanten wurden mit 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen ermittelt. Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Diffraktometer (Fa. Enraf-Nonius) im  $\Theta$ - $2\Theta$ -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur angebracht. Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden (MULTAN-82) gelöst und anschließend verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet; die Gewichtssetzung erfolgte nach dem Schema  $w = k[\sigma^2(F_o) + p^2F_o^2]^{-1}$ ,  $p = 0.007$ . Die B-Werte für die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Chloratome deuten auf erhebliche thermische Bewegungen des im Kristallgitter eingebauten Moleküls hin.

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 24261-90-3 / **2**: 114820-42-7 / (**2**)<sub>2</sub>· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : 114836-89-4 / **3**: 22583-29-5 / **4**: 114820-43-8 / **5**: 114820-44-9 /  $\text{PhPCl}_2$ : 644-97-3 /  $\text{Me}_2\text{NCN}$ : 1467-79-4 /  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ : 4039-32-1

<sup>11)</sup> H. W. Roesky, K. Ambrosius, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1365.

<sup>12)</sup> H. W. Roesky, H. Zamankhan, W. S. Sheldrick, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2910.

<sup>13)</sup> H. W. Roesky, D. Amirzadeh-Asl, W. S. Sheldrick, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2919.

- <sup>4)</sup> H. W. Roesky, H. Djarrah, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 844.
- <sup>5)</sup> H. W. Roesky, D. Amirzadeh-Asl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 460.
- <sup>6)</sup> H. Riffel, S. Kleemann, H. Hess, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508** (1984) 61.
- <sup>7)</sup> G. Bettermann, P. Look, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 499.
- <sup>8)</sup> N. Weferling, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1847.
- <sup>9)</sup> W. S. Sheldrick, S. Pohl, H. Zamankhan, M. Banek, D. Amirzadeh-Asl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2132.
- <sup>10)</sup> G. Bettermann, R. Schmutzler, S. Pohl, U. Thewalt, *Polyhedron* **6** (1987) 1823.
- <sup>11)</sup> A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9** (1973) 351.
- <sup>12)</sup> Nach der für **5** vorgeschlagenen Struktur stellt es ein Tetraphosphan-1,4-diimin dar, für das es bislang kein anderes Beispiel gibt. Zum Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren eignet sich jedoch das Octaphenyl-tetraphosphan-1,4-diium-Ion. Es stimmt in Spinsystem, Verschiebungen und Kopplungskonstanten gut mit den für **5** gefundenen Daten überein: K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, W. S. Sheldrick, unveröffentlicht.
- <sup>13)</sup> Die denkbare isomere Struktur mit einem Bicyclo[5.5.2]tetradecan-Gerüst, in der die P<sub>4</sub>-Kette zwei neungliedrigen Ringen gemeinsam angehört, ist angesichts der Ringgröße von vornherein weniger wahrscheinlich. Sie wäre zwar mit dem <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ebenfalls verträglich, wird aber durch die gefundene massenspektrometrische Fragmentierung weitgehend ausgeschlossen.
- <sup>14)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52968, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[54/88]