

Intramolekulare Donator-Akzeptorwechselwirkungen in $\lambda^4\text{P(V)}$ -Verbindungen Phosphor(V)-Derivate des N,N,N' -Trimethylethylendiamins

Wilfried Becker^a, Peter G. Jones^a, Dietmar Schomburg^b und Reinhard Schmutzler^{a*}

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung m. b. H.^b, Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 29. Januar 1990

Key Words: λ^4 -Phosphorus(V) compounds / Donor-acceptor interactions, intramolecular / N,N,N' -Trimethylethylenediamine, phosphorus(V) derivatives

Intramolecular Donor-Acceptor Interactions in $\lambda^4\text{P(V)}$ Compounds. – Phosphorus(V) Derivatives of N,N,N' -Trimethylethylenediamine

The chlorophosphino derivative of N,N,N' -trimethylethylenediamine $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(\text{Cl})\text{Me}$ (**1**) and the 2-(diethylamino)- λ^3 -phospholidinium salt $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(\text{NET}_2)]^+ \text{Cl}^-$ (**5**) have been allowed to react with several oxidizing agents. Reaction of **1** with dimethyl sulfoxide furnishes the phosphonamidic chloride $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{O})(\text{Cl})\text{Me}$ (**3**) while with elemental sulfur the phosphonamidothioic chloride $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{S})(\text{Cl})\text{Me}$ (**2**) is obtained. The reaction of **2** with sodium tetraphenylborate furnished the 1,1,2,3-tetramethyl-1,3,2- λ^4 -diazaphospholidinium tetraphenylborate $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{S})\text{Me}]^+ [\text{BPh}_4]^-$ (**4**). The

reaction of **5** with phenyl azide, followed by sodium tetraphenylborate led to 2-(diethylamino)-2-(phenylimino)-1,3,2 λ^4 -diazaphospholidinium tetraphenylborate $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{NPh})\text{NET}_2]^+ [\text{BPh}_4]^-$ (**7**). The methoxy- λ^3 -diazaphospholidinium salt $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(\text{OMe})]^+ [\text{BPh}_4]^-$ (**6**) does not react with phenyl azide to produce the 2-methoxy-2-(phenylimino)-1,3,2 λ^4 -diazaphospholidinium salt analogous to **7**; instead its rearrangement product, the dimeric 1,3,2 λ^4 ,4 λ^4 -diazadiphosphetidine tetraphenylborate $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{O})\text{NPh}]_2^{2+} 2[\text{BPh}_4]^-$ (**8**), is isolated in low yield. Single-crystal X-ray structure determinations of **4** and **8** are described.

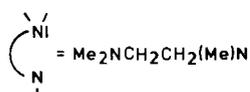
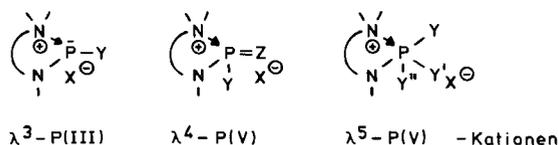
In früheren Arbeiten wurde die Lage des Gleichgewichts in Chlorphosphino-Derivaten des N,N,N' -Trimethylethylenediamins, entsprechend $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(\text{Cl})\text{Y} \rightleftharpoons [\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}]^+ \text{Cl}^-$, in Abhängigkeit vom Substituenten Y am λ^3 -Phosphor(III)-Atom untersucht^{1–3}. Über die Akzeptoreigenschaften des Phosphoratoms in kationischen λ^5 -Phosphor(V)-Verbindungen gegenüber einem N-Donatoratom ist bisher nur wenig bekannt^{4,5}. In die hier untersuchten $\lambda^4\text{P(V)}$ -Verbindungen **2–4** wird entsprechend Schema 1 ein weiteres Glied der Reihe der niedervalenten intramolekular stabilisierten Phosphorkationen eingefügt. Vergleichbare kationische Verbindungen mit einer $\lambda^4\text{P(V)}$,

Z = PY_3 -Gruppierung (Z = O, S, NR) als Akzeptorzentrum sind uns nicht bekannt.

Darstellung der Verbindungen **2–4**, **7** und **8**

Für die Synthese von Phosphanoxiden aus Phosphanen sind zahlreiche Methoden bekannt. Dabei hat sich unter anderem Dimethylsulfoxid (DMSO) als wirksames Oxidationsmittel für P(III)-Verbindungen bewährt⁶. Um Phosphansulfide darzustellen, wird oft die direkte Schwefelung der entsprechenden Phosphane angewendet⁷. Entsprechend Schema 2 konnte durch Oxidation des Phosphinotrimethylethylenediamins **1** mit DMSO das Phosphonsäureamidochlorid **3** und durch Umsetzung von **1** mit Schwefel in Gegenwart einer katalytischen Menge Zinntetrachlorid das Thiophosphonsäureamidochlorid **2** erhalten werden. Die Verbindungen **2** und **3** fielen nach Sublimation als amorphe farblose Feststoffe an. Durch Umsetzung mit Natriumtetraphenylborat (Schema 2) wurde **2** in das kristalline Diazaphospholidiniumtetraphenylborat **4** übergeführt. Das Prinzip der Umwandlung nicht cyclischer, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{N}$ -substituierter Chlor-Phosphorverbindungen in entsprechende fünfgliedrige Ringe mit dem $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}$ -Strukturelement durch Natriumtetraphenylborat wurde bereits zur Darstellung von $\lambda^3\text{P(III)}$ -Verbindungen mit einer $\text{Me}_2\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Donator-Akzeptor-Wechselwirkung angewandt³.

Schema 1

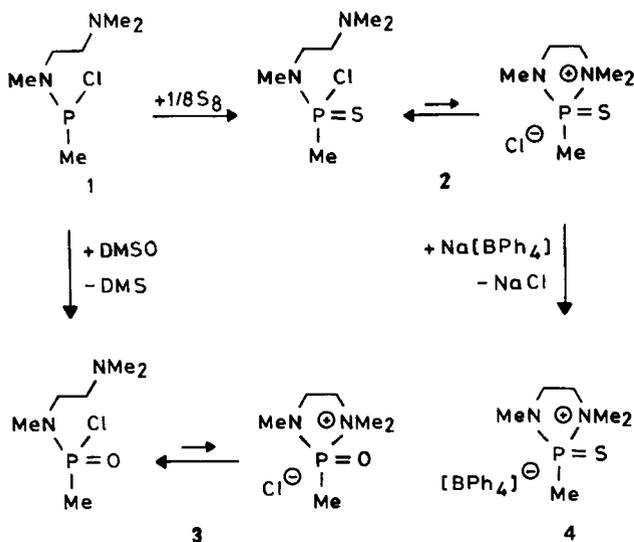


X = Halogen, $[\text{BPh}_4]$ oder $[\text{AlCl}_4]$

Z = stark elektronegativer zweiwertiger Substituent

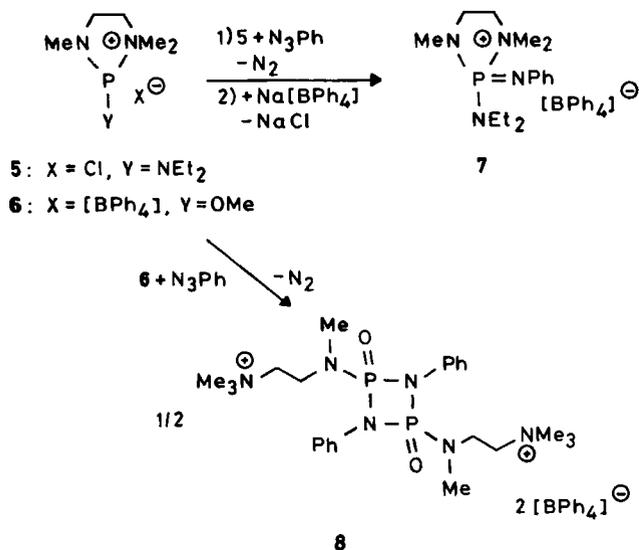
Y, Y', Y'' = gleiche oder unterschiedliche einwertige Substituenten

Schema 2



Die Umsetzung von **5** mit Phenylazid führte in einer langsamen Reaktion zur Bildung des nicht isolierbaren (Phenylimido)phosphorsäurediamidochlorids, $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{NPh})(\text{NEt}_2)\text{Cl}$, das als kristallines (Phenylimino)diazaphospholidinium-tetraphenylborat **7** isoliert werden konnte (Schema 3).

Schema 3



Die Umsetzung des zu **5** analogen Methoxydiazaphospholidinium-Salzes **6** mit Phenylazid führte unter Methylierung des Me_2NCH_2 -Stickstoffatoms zur Bildung des dimeren Diazadiphosphetidin-bis(tetraphenylborats) **8** (Schema 3).

Charakterisierung der Verbindungen 2–4, 7 und 8 und Diskussion der Ergebnisse

Von **2–4, 7** und **8** wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des (Phenylimino)diazaphospholidinium-tetraphenylborats **7** und des Diazadiphosphetidin-bis(tetraphenylborats) **8** stützen die in Schema 3 formulierten Strukturen.

Der $\delta(\text{P})$ -Wert von **7** (+8.5) allein erlaubt keine Unterscheidung zwischen der formulierten monomeren Form und einer denkbaren dimeren Diazadiphosphetidin-Struktur. Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** stützt jedoch eindeutig die monomere Formulierung. So werden im Einklang mit der formulierten Struktur für die Protonenresonanzen der NCH_3 -Gruppen drei Dubletts im Bereich $\delta = 2.59\text{--}2.66$ mit $^3J(\text{PH})$ zwischen 8.0 und 9.7 Hz beobachtet. Die Unterscheidbarkeit der beiden am Donator-N-Atom gebundenen Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum wird durch das chirale $\lambda^4\text{P}$ -Atom hervorgerufen. Für die ebenfalls diastereotopen Methylgruppen der $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung wird dagegen bei 200 MHz Meßfrequenz nur ein gemeinsames Triplett bei $\delta = 1.05$ mit $^3J(\text{HH}) = 7.1$ Hz beobachtet. Für die alternative dimere Diazadiphosphetidin-Struktur wäre ein komplexeres Spektrum des Typs $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Protonen der PNCH}_3\text{C-Gruppe}, \text{X}, \text{X}' = \text{P-Atome}$) zu erwarten. Dieser Spektrentyp sollte bei der dann vorliegenden symmetrischen Substitution der beiden im viergliedrigen Ring eingebundenen Phosphoratom zu Pseudotripletts für die $\text{PNCH}_3\text{C-}$ Protonen im ^1H -NMR-Spektrum führen, wie sie jedoch nicht beobachtet wurden.

Im Falle von **8** sprechen die NMR-spektroskopischen Daten, im Gegensatz zu **7**, für eine dimere Struktur als Diazadiphosphetidin-bis(tetraphenylborat). Während der $\delta(\text{P})$ -Wert von -1.2 das Vorliegen als monomeres (Phenylimino)diazaphospholidinium-tetraphenylborat nicht ausschließt, stützen die ^1H -NMR-Daten eindeutig die in Schema 4 formulierte Struktur von **8**. So wird für die Protonenresonanzen der $\text{PNCH}_3\text{C-}$ Gruppierung das zu erwartende Pseudotriplett bei $\delta = 2.81$ mit einem Abstand der äußeren Linien $N = 11.5$ Hz beobachtet. Dieser Wert ist mit den gefundenen Werten für einen anderen PNPV-Vierling mit einer $\text{PN}(\text{CH}_3)\text{R-}$ Gruppierung vergleichbar (Verbindung **87** in Lit.⁸): $N = 11.6$ Hz). ^1H -NMR-Spektren eines vergleichbaren Typs wurden auch für Tetramethyldiphosphan angegeben⁹.

Die dimere Struktur **8** wird durch Röntgenstrukturanalyse (s. u.) und FAB-Massenspektrum bestätigt. In 2-Nitrophenyl-*n*-octylether als Matrix wird im FAB(+)-Spektrum der Peak höchster Masse bei m/z (%) = 827 beobachtet. Masse und Isotopenverteilung dieses Peaks entsprechen der berechneten Masse und Isotopenverteilung für ein Kation der Summenformel $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{BN}_6\text{O}_2\text{P}_2$, das sich als Cluster aus dem Dikation von **8** ($\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$) und dem Tetraphenylborat-Anion ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$) formulieren läßt. Im FAB(-)-Spektrum wird auch das Anion ($m/z = 319$) beobachtet, dessen Masse und Isotopenverteilung ebenfalls mit den berechneten Werten übereinstimmen.

Das nicht isolierte (Phenylimido)phosphorsäurediamidochlorid $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{NPh})(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ (aus der Umsetzung von **5** mit Phenylazid, Schritt 1 in Schema 3) dürfte überwiegend in der kovalenten Form und nicht in der Phospholidinstruktur $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{NPh})(\text{NEt}_2)]^+ \text{Cl}^-$ vorliegen, da die Verbindung auch in

nichtpolaren Lösungsmitteln gut löslich ist. Der $\delta(\text{P})$ -Wert von +12.4 weicht merklich vom beobachteten Wert von +8.5 für das (Phenylimino)diazaphospholidinium-tetraphenylborat **7** ab; ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen des (Phenylimido)phosphorsäurediamidochlorids in der kovalenten Form, da ein einfacher Wechsel des Anions (Cl^- gegen $[\text{BPh}_4]^-$) den $\delta(\text{P})$ -Wert nicht so stark verändern sollte.

Die NMR-Spektren von **2–4** sind, im Gegensatz zu den oben diskutierten Spektren der Verbindungen **7** und **8**, sehr komplex. In Tab. 1 sind die $\delta(\text{P})$ -Werte des Phosphorsäureamidochlorids **3**, des Thiophosphorsäureamidochlorids **2** und des Diazaphospholidiniumtetraphenylborats **4** aufgeführt. Alle beobachteten $\delta(\text{P})$ -Werte sind, bedingt durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom von drei auf vier, gegenüber dem Wert von **1** [$\delta(\text{P}) = +149.8$], hochfeldverschoben. Während für **2** lediglich ein Signal beobachtet wurde, weisen die ^{31}P -NMR-Daten von **3** und **4** auf Isomere in Lösung hin. Dabei fällt auf, daß die Gruppe der zwei nahe beieinander liegenden Signale sowohl für **3** als auch für **4** gegenüber dem einzelnen Signal deutlich hochfeldverschoben ist. Die relativen Intensitäten der Signale sind in einer hier nicht näher untersuchten Weise sowohl konzentrations- als auch zeitabhängig. Dabei bleibt das Verhältnis der beiden hochfeldverschobenen Signale fast gleich, während die Intensität des Signals bei tiefem Feld im Tetraphenylborat **4** mit der Zeit abnimmt.

Die ^1H -NMR-Daten von **2–4** spiegeln im wesentlichen das Erscheinungsbild der ^{31}P -NMR-Spektren wider. Ent-

sprechend den Daten in Tab. 1 werden zumindest beim Tetraphenylborat **4** drei Signalsätze gefunden, die sich drei Isomeren **a**, **b** und **c** zuordnen lassen. Wie im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** nimmt die Intensität der den Isomeren **b** und **c** zugeordneten Signale im ^1H -NMR-Spektrum mit der Zeit zu.

Obwohl im ^{31}P -NMR-Spektrum des Phosphorsäureamidochlorids **3** Isomere zu erkennen sind, treten diese im ^1H -NMR-Spektrum nicht deutlich genug hervor. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden zwei Signalsätze beobachtet (Tab. 1). Die extrem große Linienbreite für die ^{13}C -Resonanz der PCH_3 -Gruppe macht die Zuordnung zu beiden Signalsätzen plausibel. Im zweiten Signalsatz wird die zweite Resonanz für eines der beiden Methylen-C-Atome der $\text{MeNCH}_2\text{CH}_2$ -Gruppierung nicht beobachtet. Dies kann durch Überlagerung des Signals durch eine andere Methylenresonanz oder durch geringe Intensität des Signals erklärt werden.

Die NMR-Daten der Verbindungen **2–4** machen folgende Isomerisierung entsprechend Schema 4 in Lösung plausibel: Das Isomer **a** dimerisiert unter Ausbildung der Dioxo- bzw. Dithiadiphosphetidinstrukturen **b** bzw. **c**. Diese Reaktion hat Ähnlichkeit mit der Dimerisierung von Phosphanimiden zu Diazadiphosphetidinen bei der Staudinger-Reaktion¹⁰. Für die Protonen der NCH_3 - und der PCH_3 -Gruppe werden für ein $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}'_3$ -Spektrum typische, als Pseudotriplets bezeichnete, Resonanzlinien gefunden. Weiter werden, im Einklang mit den vorgeschlagenen Vierringstrukturen **b** und **c**, Singulets für die Protonen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung beobachtet (Tab. 1). Der doppelte Signalsatz für die Vierringstruktur kann durch das Auftreten von *cis*- und *trans*-Isomeren, entsprechend **b** und **c**, gedeutet werden. Für die Form **a** ist nur ein Signalsatz zu erwarten, was ebenfalls im Einklang mit den beobachteten NMR-Spektren (Tab. 1) steht.

Tab. 1. NMR-Daten von $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(=\text{Z})(\text{Me})\text{Cl}$ ($\text{Z} = \text{S}$ **2**; $\text{Z} = \text{O}$, **3**) und $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{P}(=\text{S})(\text{Me})]^+ [\text{BPh}_4]^-$ (**4**), δ -Werte, $^nJ(\text{PX})$ -Kopplungskonstanten in runden Klammern [Hz], **a**, **b**, **c** = Isomere (siehe Text)

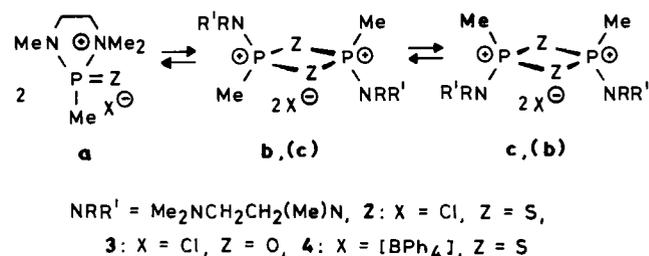
^{31}P -NMR (81 MHz):				
2 ^{a)}	+ 89.7			
3 ^{a)}	a : + 47.8	und	b, c : + 30.3,	+ 30.0
4	a : + 117.4	und	b, c : + 87.5,	+ 86.4

	^1H -NMR [ν]: 200 MHz, [ν]: 400 MHz]:		
	PCH_3	NCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
2 ^{a, y)}	1.72 (14.7)	2.33 (16.2)	1.97, scharf
3	1.69 (16.2)	2.41 (14.5)	2.04, s, breit
4a	2.14 (13.8)	2.64 (12.3)	2.85 (9.6); 2.90 (9.1)
4b ^{b, x, y)}	1.96 (14.0)*	2.75 (12.0)*	2.78, s;
4c ^{b, x, y)}	2.06 (14.7)*	2.71 (12.5)*	2.79, s

^{13}C -NMR (100.6 MHz) von 3 ^{a)} :					
	PCH_3	NCH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2}$	$\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2}$
a	19.89 (119.8)	33.21 (2.3)	45.05 (0)	45.37 (0)	56.29 (6.2)
b, c		32.64 (0)	44.62 (0)	44.9 (0)	—

^{a)} In CDCl_3 . — ^{b)} In CD_3CN . — ^{c)} In C_6D_6 . — *Pseudotriplets mit Abstand N der äußeren Linien [Hz]. $^nJ(\text{PX})$ -Kopplungskonstanten in runden Klammern [Hz].

Schema 4



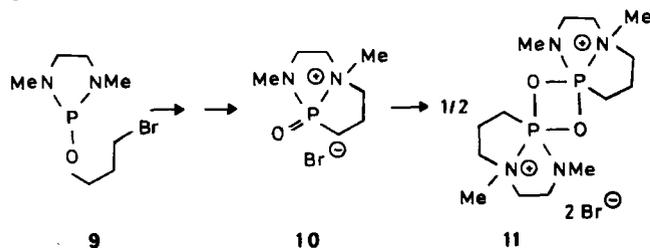
Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** konnten zwar keine eindeutig den Isomeren **b** bzw. **c** (Schema 4) zuzuordnenden Signale gefunden werden, die ^{31}P -NMR-Spektren weisen jedoch auf Isomere entsprechend **b** und **c** hin (Signale bei $\delta = +30.3$ und $+30.0$ neben dem Hauptsignal bei $+47.8$ für **2a**). Ebenso sind die $\delta(\text{P})$ -Werte von $+87.5$ und $+86.4$ den entsprechenden Isomeren **b** und **c** des Tetraphenylborats **4** zuzuordnen.

Die Dimerisierung einer $\text{P}=\text{O}$ - bzw. einer $\text{P}=\text{S}$ -haltigen Spezies wird, wegen der großen Stabilität zumindest der

P=O-Bindung in P(V)-Verbindungen, normalerweise nicht beobachtet. Die Ausbildung der P=O-Bindung ist ja gerade die treibende Kraft vieler Reaktionen (z.B. Michaelis-Arbuzov- und verwandte Reaktionen). Die leichte Austauschbarkeit von Chlor in **2** durch [BPh₄]⁻ (Schema 2) zeigt, daß in **4** ein λ³/P(V)[⊕]-Atom vorliegt, dessen Koordinationszahl intramolekular durch koordinative Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom der NMe₂-Gruppierung auf vier erhöht wird. Damit ist die für P(V)-Verbindungen stabilste Koordinationszahl des Phosphors erreicht. Die Dimerisierung nach Schema 4 ergibt jedoch ebenfalls die stabile λ⁴P-Koordination. Offenbar konkurrieren in Lösung die beiden Möglichkeiten zur Stabilisierung des λ³P(V)[⊕]-Atoms. Die ungünstige Konzentration von zwei positiven Ladungen im Vierring könnte durch das leicht polarisierbare S-Atom, durch (p→d)_π-Rückbindung, gemildert werden. Eine schwache, im ¹H-NMR-Spektrum durch ³J(PH)-Kopplung der N(CH₃)₂-Protonen nicht nachweisbare, Donator-Akzeptorwechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom der Me₂N-Gruppe und dem P(V)-Atom in **b** und **c** könnte zur weiteren Stabilisierung des Dikations beitragen.

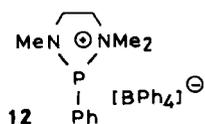
In Lit.^[11] wird ebenfalls über die ungewöhnliche Bildung eines Dioxadiphosphetidins aus einer Spezies mit P=O-Bindung berichtet. In einer langsamen Reaktion konnte die Bildung von **11** entsprechend Schema 5 beobachtet werden. Die hierbei vorgeschlagene Zwischenstufe **10** ist mit der Form **a** in Schema 4 vergleichbar. Für die isolierbare Verbindung **11** konnte, in Bezug auf die Ebene des Vierrings, ebenfalls cisoide und transoide Geometrie in Analogie zu den Formen **b** und **c** in Schema 4 nebeneinander nachgewiesen werden.

Schema 5



Röntgenstrukturanalysen des Diazaphospholidinium-tetraphenylborats **4 und des Diazadiphosphetidin-bis(tetraphenylborats) **8****

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren von **2–4** ließen komplexe Gleichgewichte in Lösung erkennen (s. o.). Die Struktur von **4** im Festkörper konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden (Abb. 1). Im Kristall liegt ein intramolekularer Donator-Akzeptorkomplex vor. Die Struktur ähnelt der des Phenyl-λ³-phospholidin-tetraphenylborats



nylborats [Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(Ph)]⁺ [BPh₄]⁻ (**12**)^[3], sofern das nichtbindende Elektronenpaar durch ein Schwefelatom und der Phenylsubstituent durch eine Methylgruppe ersetzt wird. Einige ausgewählte Bindungsparameter des Kations von **4** sind in Tab. 3 aufgeführt. Obwohl eine Librationskorrektur durchgeführt wurde, diskutieren wir hier nicht-korrigierte Bindungslängen, um einen besseren Vergleich zu anderen nicht-korrigierten Strukturen zu ermöglichen.

Der Fünfring von **4** weist eine „Briefumschlag“-Konformation auf, wobei das Donator-Atom N(2) die „Lasche“

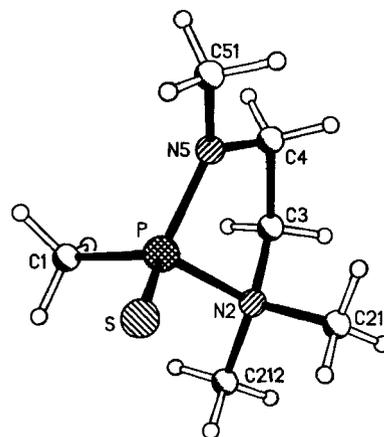


Abb. 1. Struktur des Kations von [Me₂NCH₂CH₂N(Me)P(=S)(Me)]⁺ [BPh₄]⁻ (**4**) im Kristall

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) von **4**

P	428.8(7)	1472.9(5)	804.9(5)	48(1)
S	802(1)	257.0(6)	1183.6(6)	74(1)
C(1)	1123(3)	1775(3)	-99(2)	76(1)
N(2)	850(2)	2438(2)	1467(1)	51(1)
C(3)	53(3)	3222(2)	1196(2)	62(1)
C(4)	-1146(3)	2788(3)	1017(2)	75(1)
N(5)	-942(2)	1817(2)	796(2)	61(1)
C(211)	546(3)	2172(3)	2294(2)	78(1)
C(212)	2134(3)	2686(3)	1429(2)	79(2)
C(51)	-1949(3)	1183(3)	768(3)	94(2)
B	5079(3)	1119(2)	2659(2)	36(1)
C(11)	6094(2)	1071(2)	3362(2)	34(1)
C(12)	7233(2)	1423(2)	3268(2)	43(1)
C(13)	8115(2)	1322(2)	3833(2)	48(1)
C(14)	7891(3)	853(2)	4520(2)	45(1)
C(15)	6786(3)	486(2)	4636(2)	45(1)
C(16)	5906(2)	602(2)	4072(2)	39(1)
C(21)	5262(2)	2081(2)	2131(2)	37(1)
C(22)	5188(2)	2115(2)	1315(2)	45(1)
C(23)	5355(3)	2918(2)	884(2)	58(1)
C(24)	5624(3)	3746(2)	1252(2)	63(1)
C(25)	5703(3)	3758(2)	2057(2)	65(1)
C(26)	5530(3)	2943(2)	2483(2)	54(1)
C(31)	5246(2)	202(2)	2086(2)	36(1)
C(32)	6236(3)	-380(2)	2108(2)	45(1)
C(33)	6412(3)	-1101(2)	1577(2)	59(1)
C(34)	5618(3)	-1281(2)	997(2)	66(1)
C(35)	4610(3)	-740(2)	954(2)	66(1)
C(36)	4426(3)	-26(2)	1493(2)	52(1)
C(41)	3768(2)	1112(2)	3087(2)	42(1)
C(42)	3006(2)	347(2)	3074(2)	50(1)
C(43)	1951(3)	320(3)	3495(2)	66(1)
C(44)	1630(3)	1059(3)	3946(2)	67(1)
C(45)	2329(3)	1833(3)	3963(2)	74(1)
C(46)	3382(3)	1863(3)	3539(2)	64(1)

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Kations von $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Mc})\text{P}(=\text{S})(\text{Me})]^+$ $[\text{BPh}_4]^-$ (4)

P-S	189.7 (2), 191.4	P-C(1)	178.3 (4), 180.3
P-N(2)	183.8 (3), 185.1	P-N(5)	163.0 (4), 164.6
N(2)-C(3)	150.5 (5), 151.8	N(2)-C(211)	149.8 (5), 151.5
N(2)-C(212)	149.6 (6), 151.1	C(3)-C(4)	152.9 (6), 154.3
C(4)-N(5)	145.4 (6), 146.4	N(5)-C(51)	144.9 (6), 146.2
S-P-C(1)	114.6 (2)	S-P-N(2)	114.8 (1)
C(1)-P-N(2)	103.5 (2)	S-P-N(5)	119.1 (1)
C(1)-P-N(5)	110.2 (2)	N(2)-P-N(5)	91.4 (2)
P-N(2)-C(3)	102.5 (2)	P-N(2)-C(211)	108.8 (2)
C(3)-N(2)-C(211)	109.8 (3)	P-N(2)-C(212)	113.7 (3)
C(3)-N(2)-C(212)	112.4 (3)	C(211)-N(2)-C(212)	109.5 (3)
N(2)-C(3)-C(4)	106.9 (3)	C(3)-C(4)-N(5)	107.1 (4)
P-N(5)-C(4)	115.9 (3)	P-N(5)-C(51)	123.5 (3)
C(4)-N(5)-C(51)	119.0 (4)		

Librationskorrigierte Bindungslängen sind ohne Standardabweichungen angegeben.

bildet [Torsionswinkel um C(4)–N(5) = 0.5°]. Wie erwartet, ist N(2) tetraedrisch koordiniert; die Bindungswinkel um N(2) liegen im Bereich 102.5–113.7° mit dem Mittelwert 109.5°. Die Donator-Akzeptor-Bindung ist mit 183.8 pm um 4.8 pm kürzer als die gleiche Bindung in **12**. Das andere Stickstoffatom (N(5)) ist fast planar koordiniert (Winkelsumme 358.4°); im Einklang hiermit sind die Bindungen zu N(5) kurz (s. auch Diskussion der Struktur von **8**). Die N(5)–P-Bindung ist mit 163.0 pm um 2.5 pm kürzer als die analoge Bindung in **12**. Angesichts der relativ hohen Standardabweichungen in **12** (ca. 2 pm) kann jedoch festgestellt werden, daß die Akzeptoreigenschaften des Phosphoratoms der $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NPPh}]^+$ -Einheit in **12** mit denen der $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}(=\text{S})\text{Me}]^+$ -Einheit in **4** vergleichbar sind.

Die Röntgenstruktur von **4** entspricht den ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten für das Isomer **4a** (Tab. 1 und Schema 4). Die Chiralität des Phosphoratoms führt dazu, daß die beiden Methylgruppen am Donator-N-Atom, genau wie im (Phenylimino)diazaphospholidinium-tetraphenylborat **7** im ^1H -NMR-Spektrum unterscheidbar werden. Das Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** bei $\delta = +117.4$ paßt ebenfalls zum Isomer **4a**, entsprechend Schema 4.

Die gut ausgebildeten Kristalle von **8** ermöglichen ebenfalls die Bestimmung der Struktur im Festkörper durch eine Röntgenstrukturanalyse. Im folgenden wird nur die Struktur des Dikations diskutiert (Abb. 2). Im Festkörper liegen die gleichen Verhältnisse wie in Lösung vor. Der kristallographisch zentrosymmetrische, planare Vierring wird aus zwei tetrakoordinierten P-Atomen, mit angenäherter sp^3 -Geometrie und zwei planaren, dreifach koordinierten N-Atomen gebildet [Winkelsumme an N(1) 360°]. Die Substituenten an den P-Atomen sind, bezogen auf die Ringebene, *trans*-ständig angeordnet (ein Aminsubstituent oberhalb, der andere unterhalb der Ebene). Die Ebene der Phenylringe an den Ring-N-Atomen ist deutlich gegen die Ebene des Vier-

rings verdrillt (Torsionswinkel 34–35°), so daß eine wirksame C(111)–N(1)-(p-p) $_{\pi}$ -Wechselwirkung ausgeschlossen werden kann. Die Planarität des N(1)-Ringatoms spricht demnach für eine ausgeprägte N→P-(p-d) $_{\pi}$ -Wechselwirkung, ebenso die kurzen N(1)–P-Bindungslängen von 167.1 bzw. 168.1 pm. Gleiches gilt für die Bindung des Phosphors zu dem exocyclisch gebundenen, ebenfalls fast planaren Stickstoffatom N(2) [Winkelsumme an N(2) 355.6°], die mit 162.2 pm ebenfalls recht kurz ist. Damit übereinstimmend sind die Kohlenstoff–N(2)-Bindungslängen mit 146.3 und 146.7 pm deutlich kürzer als die vom tetraedrisch sp^3 -koordinierten, quartären N(4)-Atom ausgehenden Bindungen von 149.1 bis 149.7 pm zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen. Der kurze N(2)–P(1)-Abstand von 162.2 pm spricht auch hier für eine wirksame N→P-(p-d) $_{\pi}$ -Wechselwirkung.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **8**

	x	y	z	U(eq)
P(1)	5258(1)	5122(1)	358.8(4)	57(1)
O(1)	6176(3)	5540(2)	531(1)	72(1)
N(1)	5396(3)	4344(3)	5(1)	60(1)
C(111)	5900(5)	3495(4)	20(1)	64(2)
C(112)	5489(6)	2781(4)	-190(2)	80(2)
C(113)	5957(8)	1958(5)	-168(2)	109(4)
C(114)	6805(8)	1836(6)	65(3)	123(4)
C(115)	7228(6)	2537(6)	271(2)	119(4)
C(116)	6772(5)	3382(5)	249(2)	87(3)
N(2)	4487(3)	4734(3)	701(1)	69(2)
C(20)	3496(5)	4328(6)	579(2)	119(4)
C(2)	4537(5)	5074(4)	1110(2)	80(2)
C(3)	4382(4)	4383(4)	1438(2)	76(2)
N(4)	5195(4)	3668(3)	1492(1)	72(2)
C(41)	5145(6)	2972(4)	1171(2)	95(3)
C(42)	6253(5)	4082(5)	1496(2)	92(3)
C(43)	4988(5)	3226(5)	1884(2)	90(3)
B(1)	5087(5)	3413(4)	3383(2)	57(2)
C(121)	4067(4)	2771(3)	3337(1)	53(2)
C(122)	3766(4)	2208(3)	3656(2)	66(2)
C(123)	2946(5)	1617(4)	3639(2)	75(2)
C(124)	2353(5)	1567(4)	3302(2)	76(2)
C(125)	2606(5)	2083(4)	2982(2)	76(2)
C(126)	3443(4)	2676(4)	3001(2)	65(2)
C(131)	4975(4)	4089(3)	3773(1)	57(2)
C(132)	4052(5)	4267(4)	3968(2)	78(2)
C(133)	3967(5)	4897(5)	4265(2)	103(3)
C(134)	4822(6)	5361(4)	4391(2)	95(3)
C(135)	5758(5)	5203(4)	4200(2)	78(2)
C(136)	5821(4)	4593(3)	3900(2)	63(2)
C(141)	5270(4)	4099(3)	3011(1)	58(2)
C(142)	4459(5)	4654(3)	2886(2)	71(2)
C(143)	4567(5)	5319(4)	2601(2)	81(2)
C(144)	5525(6)	5447(4)	2420(2)	80(2)
C(145)	6339(5)	4910(4)	2537(2)	77(2)
C(146)	6213(5)	4249(4)	2820(2)	68(2)
C(151)	6072(4)	2728(3)	3434(1)	55(2)
C(152)	6619(4)	2592(3)	3793(2)	61(2)
C(153)	7449(5)	1998(4)	3826(2)	74(2)
C(154)	7760(5)	1511(4)	3496(2)	78(2)
C(155)	7234(5)	1607(4)	3147(2)	81(2)
C(156)	6409(5)	2202(4)	3120(2)	76(2)

Die Bindungslängen und -winkel des Vierrings stimmen gut mit den entsprechenden Werten des 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dichlor-2,4-dioxo-1,3,2 λ^4 ,4 λ^4 -diazadiphosphetidins¹² überein. Das gleiche gilt für die P–O-Bindungslänge. In Tab. 5 sind ausgewählte Bindungsparameter des Dikations von **8** aufgeführt.

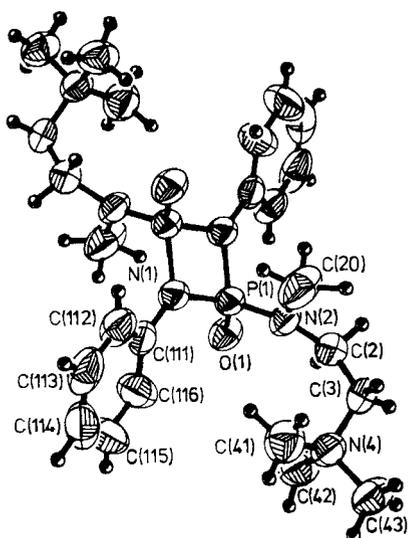


Abb. 2. Struktur des Dikations des Diazadiphosphetidin-bis(tetra-phenylborats) **8** im Kristall

Tab. 5. Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des Dikations des Diazadiphosphetidins **8**

P(1)-O(1)	145.4 (4)	P(1)-N(1)	167.1 (4)
P(1)-N(2)	162.2 (4)	P(1)-N(1i)	168.1 (4)
N(1)-C(111)	142.4 (7)	C(111)-C(112)	138.1 (8)
C(111)-C(116)	136.8 (8)	C(112)-C(113)	137.0 (9)
C(113)-C(114)	135.2 (14)	C(114)-C(115)	136.6 (13)
C(115)-C(116)	139.2 (11)	N(2)-C(20)	146.7 (8)
N(2)-C(2)	146.3 (6)	C(2)-C(3)	152.1 (8)
C(3)-N(4)	150.5 (7)	N(4)-C(41)	149.6 (8)
N(4)-C(42)	149.1 (8)	N(4)-C(43)	149.7 (8)
O(1)-P(1)-N(1)	119.7(2)	O(1)-P(1)-N(2)	111.5(2)
N(1)-P(1)-N(2)	108.6(2)	O(1)-P(1)-N(1i)	119.3(2)
N(1)-P(1)-N(1i)	82.4(2)	N(2)-P(1)-N(1i)	112.2(2)
P(1)-N(1)-C(111)	129.9(3)	P(1)-N(1)-P(1i)	97.6(2)
C(111)-N(1)-P(1)	132.5(3)	N(1)-C(111)-C(112)	119.7(5)
N(1)-C(111)-C(116)	120.1(5)	C(112)-C(111)-C(116)	120.2(6)
C(111)-C(112)-C(113)	119.9(6)	C(112)-C(113)-C(114)	120.2(7)
C(113)-C(114)-C(115)	120.6(8)	C(114)-C(115)-C(116)	120.0(8)
C(111)-C(116)-C(115)	119.0(6)	P(1)-N(2)-C(20)	118.6(4)
P(1)-N(2)-C(2)	120.8(4)	C(20)-N(2)-C(2)	116.2(4)
N(2)-C(2)-C(3)	115.9(5)	C(2)-C(3)-N(4)	118.5(5)
C(3)-N(4)-C(41)	112.1(4)	C(3)-N(4)-C(42)	109.8(5)
C(41)-N(4)-C(42)	109.5(5)	C(3)-N(4)-C(43)	107.2(4)
C(41)-N(4)-C(43)	108.5(5)	C(42)-N(4)-C(43)	109.7(5)

Symmetrioperator (i): 1 - x, 1 - y, - z.

Wir danken der *BASF AG*, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Bereitstellung von Chemikalien und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. H. M. Schiebel sei für die Aufnahme der FAB-(+)- und FAB(-)-Massenspektren von Verbindung **8** gedankt.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen: Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen unter nachgereinigtem Stickstoff (beheizter BTS-Katalysator, *BASF AG*, Ludwigshafen; anschließende Trocknung mit Silicagel und Sicapent) durchgeführt. Sofern nicht anders vermerkt, wurde magnetisch gerührt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet¹³ und über Molekularsieb gelagert. Zum Abtrennen von

Feststoffen wurden, sofern nicht anders vermerkt, Umkehrfritten verwendet. Alle Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeflämmt und mit nachgereinigtem Stickstoff belüftet.

NMR-Spektren: Spektrometer JEOL JNM-C [31P{1H}] bei 24.3 MHz], Bruker AC-200 (1H bei 200.1 MHz, 31P bei 81.0 MHz) und AM-400 (1H bei 400.1 MHz, 13C bei 100.6 MHz). Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebung mit positivem Vorzeichen gegenüber TMS (bei 1H- und 13C-) und H3PO4 (bei 31P-NMR-Spektren) angegeben. Die 31P-Verschiebungen beziehen sich für Messungen in CDCl3 auf $\Xi = 40.480716$ (entsprechend ext. H3PO4 in CDCl3, $\delta = 0$), in CD3CN auf $\Xi = 40.480682$ (entsprechend ext. H3PO4 in CD3CN, $\delta = 0$) und in C6D6 auf $\Xi = 40.480717$ MHz (entsprechend ext. H3PO4 in C6D6). Bei den 1H- und 13C-NMR-Spektren dienten die Restprotonen-Signale bzw. die 13C-Resonanzsignale der Lösungsmittel als Standard, sofern sich kein Tetramethylsilan, TMS [$\delta(H) = \delta(C) = 0$], in der Probe befand: $\delta(CHCl_3) = +7.25$, $\delta(CDCl_3) = +77.05$, $\delta(CD_2HCN) = +1.93$, $\delta(CD_3CN) = +1.3$, $\delta(CH_2Cl_2) = +5.32$, $\delta(CD_2Cl_2) = +53.8$. Für die 31P-NMR-Spektren bei 24.3 MHz diente als weitere externe Referenz Trimethylphosphit (TMP) mit $\delta(P) = +141.0$.

Ausgangsverbindungen: Die nicht aufgeführten Verbindungen waren kommerziell erhältlich. Folgende Verbindungen wurden nach den Literaturangaben synthetisiert oder standen im Institut zur Verfügung: Dichlormethylphosphan (Geschenk von Dr. W. Klose, Hoechst AG, Werk Knapsack), Dichlormethylphosphit¹⁴, *N,N,N'*-Trimethyl-*N'*-(trimethylsilyl)ethylendiamin¹⁵, Phenylazid¹⁶, *N*-(Chlormethylphosphino)-*N,N,N'*-trimethylethylendiamin (**1**)², 2-(Diethylamino)-1,1,3-trimethyl-1,3,2-diazaphospholidinium-chlorid (**5**)² und 2-Methoxy-1,1,3-trimethyl-1,3,2-diazaphospholidinium-chlorid (**7**)³.

***N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N*-(methyl)methylphosphonsäureamidochlorid (**3**):** Einer auf -25°C gekühlten und gerührten Lösung von 5.28 g (28.9 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wurden innerhalb von 5 min 2.23 g (28.5 mmol) DMSO zugetropft. Es wurde 1 h gerührt, bis das Kühlbad eine Temperatur von +15°C erreicht hatte. Anschließend wurde bei 0.1 Torr zur Trockene eingeeengt. Im Kondensat konnte 1H-NMR-spektroskopisch Dimethylsulfid, das sich auch durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar machte, nachgewiesen werden. Der Rückstand wurde in 10 ml Dichlormethan unter Erwärmen aufgenommen. Der beim Abkühlen auf Raumtemp. ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt und verworfen. Das Filtrat wurde mit 5 ml Diethylether versetzt. Dabei bildete sich eine zweite ölige Phase aus, die durch Zusatz von ca. 2 ml Dichlormethan weitgehend wieder in Lösung gebracht wurde. Die Lösung wurde von kleinen Resten ungelösten Öls dekantiert und soweit eingeeengt, bis sich ein Niederschlag bildete. Durch Kühlung mit Eis/Wasser wurde die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wurde abgetrennt, dreimal mit einer Mischung aus insgesamt 1 ml Dichlormethan und 9 ml Diethylether gewaschen und getrocknet (5 h/0.1 Torr). Aus der eingeeengten Mutterlauge konnte auf die gleiche Weise weiteres Produkt gewonnen werden. Die so isolierte Verbindung **3** ließ im 1H-NMR-Spektrum keine Verunreinigungen erkennen. Ausb. 2.59 g (46%), farbloses, amorphes Pulver. Das Produkt konnte durch Sublimation (75°C/Hg-Diffusionspumpen-Vakuum) gereinigt werden. Die Elementaranalyse wurde für das Sublimat durchgeführt. Die 1H-, 13C- und 31P-NMR-Daten von **3** sind in Tab. 1 aufgeführt.

C6H16ClN2OP (198.6) Ber. C 36.28 H 8.12 Cl 17.85
Gef. C 36.13 H 8.13 Cl 17.92

***N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N*-(methyl)methylthiophosphonsäureamidochlorid (**2**):** Eine Mischung aus 0.86 g (26.9 mmol) im Vakuum (4 h/0.1 Torr) getrockneter Schwefelblüte, 5.19 g (28.4

mmol) **1** und 8 ml Toluol wurde 1 h unter Rühren auf 60°C erwärmt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fiel der in der Wärme vollständig gelöste Schwefel in nadelförmigen Kristallen aus. Nach Zusatz von einigen Tropfen Zinntetrachlorid wurde 1 h unter Rühren auf 100°C erwärmt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. setzte sich eine kleine Menge feinverteilter, nahezu farblosener Feststoff ab, der abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde bei 0.1 Torr zur Trockene eingengt und der Rückstand 4 h getrocknet. Auf diese Weise konnten 4.56 g (79%) **2** als fast farbloses, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch reines Produkt isoliert werden. Zur weiteren Reinigung wurde bei 75°C im Hg-Diffusionspumpen-Vakuum sublimiert (farblos, in Tropfenform am Kühlfänger aufwachsender Feststoff). Verbindung **2** ist schwerlöslich in Tetrachlormethan, unter rascher Zersetzung löslich in Chloroform, schlechter löslich in Dichlormethan und gut löslich in Toluol oder Benzol. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von **3** sind in Tab. 1 aufgeführt. Die Elementaranalyse wurde für das Sublimat durchgeführt.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ClN}_2\text{PS}$ (214.7) Ber. C 33.56 H 7.51 Cl 16.51
Gef. C 33.46 H 7.55 Cl 16.28

1,1,2,3-Tetramethyl-1,3,2-diazaphospholidinium-2-sulfid-tetraphenylborat (4): Zu einer gerührten und mit Eiswasser gekühlten Lösung von 0.62 g (2.89 mmol) **2** in 5 ml Dichlormethan wurde in 5 min eine Lösung von 0.99 g (2.89 mmol) Natriumtetraphenylborat in einem Gemisch aus 2 ml Dichlormethan und 3 ml Acetonitril getropft. Nach Zugabe von 5 ml Acetonitril wurde das ausgefallene Natriumchlorid abzentrifugiert (10 min bei 7000 U/min). Das Filtrat wurde bei 0.1 Torr eingengt, bis ein dicker Kristallbrei entstanden war. Anschließend wurde solange erwärmt, bis eine klare Lösung vorlag. Durch langsames Abkühlen, zuletzt in Eis/Wasser, konnten gut ausgebildete, farblose Kristalle des Tetraphenylborats **4** erhalten werden. Die Mutterlauge wurde abgetrennt. Die Kristalle wurden schnell mit drei Portionen von jeweils 3 ml Acetonitril gewaschen und getrocknet (3 h/0.1 Torr). Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von **4** sind in Tab. 1 aufgeführt.

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{PS}$ (498.5) Gef. C 71.91 H 7.51 P 6.47
Gef. C 72.29 H 7.28 P 6.21

Röntgenstrukturanalyse von 4¹⁷⁾: Kristalldaten: $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BN}_2\text{PS}$, $M_r = 498.48$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1131.4(5)$, $b = 1426.9(6)$, $c = 1700.2(6)$ pm, $\beta = 90.39(3)^\circ$, $V = 2.745 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.21 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$, $\mu = 0.2 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1064$, $T = 293 \text{ K}$. – Datensammlung und -reduktion: Ein farbloses Prisma von ca. $0.45 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}$ wurde in einer Glaskapillare montiert. Auf einem Nicolet-PS-Vierkreisdiffraktometer wurden 6839 Intensitäten gemessen (monochromatisierte Mo-K α -Strahlung, ω -Scans, 2θ 6–50°). Nach Mittelung äquivalenter Reflexe verblieben 4804 unabhängige ($R_{\text{int}} 0.022$), von denen 3107 mit $F > 4\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem SIEMENS SHELXTL-PLUS, geschrieben von G. M. Sheldrick). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 46 Reflexen im Bereich 2θ 20–22° verfeinert. – Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden mit einem Riding-Modell in der Verfeinerung berücksichtigt. Der endgültige R -Wert betrug 0.047, mit R_w 0.048. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00025F^2$. 319 Parameter; S 1.9; max. Δ/σ 0.09 für die Methylgruppe an C(51), sonst 0.01; max. $\Delta\rho$ $0.25 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Atomkoordinaten sind in Tab. 2, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 3 zusammengestellt.

2-(Diethylamino)-1,1,3-trimethyl-2-(phenylimino)-1,3,2-diazaphospholidinium-tetraphenylborat (7): Zu einer gerührten Lösung von 4.96 g (21 mmol) **5** in 30 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.51 g (21 mmol) Phenylazid in 10 ml

Dichlormethan getropft. Dabei wurde die Reaktionsmischung allmählich auf 30°C erwärmt und anschließend ca. 12 h bei dieser Temp. weitergerührt. Es gelang nicht, aus der eingengen, tief rotbraunen Lösung das Produkt mit Ether oder Petrolether zu fällen. Nach Einengen bei 0.1 Torr bis zur Trockene wurde der Rückstand in der gerade notwendigen Menge Dichlormethan (einige ml) aufgenommen, die Lösung mit 30 ml Tetrachlormethan verdünnt und mehrere Tage bei –25°C aufbewahrt. Da keine Niederschlagsbildung zu beobachten war, wurde erneut bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand von stark verunreinigtem *N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N,N'*-diethyl-*N*-methyl(phenylimido)phosphorsäurediamidochlorid wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert (24.3 MHz (CH_2Cl_2); $\delta = +12.4$). Er wurde in 15 ml Dichlormethan gelöst. Dieser Lösung wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 6.21 g (18 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 ml Acetonitril und 5 ml Dichlormethan unter Rühren zugetropft. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde durch Zentrifugieren (10 min bei 7000 U/min) abgetrennt. Das Filtrat wurde durch Abdampfen von 17 ml Lösungsmittel eingengt, der ausgefallene Kristallbrei durch Erwärmen und Zugabe weniger ml Dichlormethan gelöst und die Lösung nach Abkühlen auf Raumtemp. ca. 12 h in Eis/Wasser aufbewahrt. Die ausgefallenen, farblosen Kristalle wurden abgetrennt, dreimal mit Portionen von je 2–3 ml Acetonitril gewaschen und getrocknet (3 h/0.1 Torr). Aus der Mutterlauge konnte weiteres, farbloses Produkt auskristallisiert werden. Ausb. 4.35 g (39%, bezogen auf eingesetztes Natriumtetraphenylborat) **7**. – ^1H NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.05$ [t, $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$, 6H, CH_2CH_3], 2.59 (d, $^3J(\text{PH}) = 8.9 \text{ Hz}$) und 2.61 [d, $^3J(\text{PH}) = 8.0 \text{ Hz}$, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.66 [d, $^3J(\text{PH}) = 9.7 \text{ Hz}$, 3H, NCH_3], 2.7 bis 3.5 (breites m, 8H, CH_2CH_2), 6.8 bis 7.6 (breites m, 25H, Aryl-H). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (24.3 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = +8.5$ (s).

$\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{BN}_4\text{P}$ (614.6) Ber. C 76.21 H 7.87 N 9.12
Gef. C 76.67 H 8.01 N 9.12

2,4-Bis(methyl[2-(trimethylammonio)ethyl]amino)-1,3-diphenyl-1,3,2,4-diazadiphosphetidin-2,4-dioxid (8): Eine Mischung aus 5.90 g (12.2 mmol) **6**, 8 ml Dichlormethan und 2.08 g (17.4 mmol) Phenylazid wurde 7 d gerührt. Dabei bildete sich eine dunkelbraune, fast undurchsichtige Lösung. Es wurde bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde unter vorsichtigem Erwärmen mit dem Handfön in 16 ml Acetonitril aufgenommen und die Lösung filtriert. Der aus dem Filtrat beim Stehenlassen in Eis/Wasser (3 d) ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt, mit insgesamt 5 ml Acetonitril in drei Portionen gewaschen und erneut auf die gleiche Weise aus etwa 15 ml Acetonitril umkristallisiert. Aus der Mutterlauge fielen beim Stehenlassen in Eiswasser weitere Kristalle aus, die ebenfalls abgetrennt und mit wenig Acetonitril gewaschen wurden. Nach Trocknen (3 h/0.1 Torr) konnten insgesamt 0.65 g (9%) **8** gewonnen werden. – ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.93$ [s, 18H, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$], 2.81 (pseudo-t, $N = 5.7 \text{ Hz}$, 6H, NCH_3), 3.23 und 3.63 (m, 8H, CH_2CH_2), 7.27 und 7.44 (m, 50H, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 34.69$ (s, NCH_3), 43.92 (s, PNCH_2), 54.41 [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$], 64.03 (s, Me_3NCH_2), 119.55 (pseudo-t, $N = 7.3 \text{ Hz}$, Phenyl-*o*-C), 125.88 und 131.13 (s, Phenyl-*m*- u. *p*-C) 136.13 (s, Phenyl-*i*-C). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.2$ (s). – MS (70 eV, Matrix: 2-Nitrophenyl-*n*-octylether): FAB(+): $m/z = 827$ ([Dikation + $[\text{BPh}_4]^-$] $^+$, in Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung für $\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{BN}_6\text{O}_2\text{P}_2$), FAB(–): $m/z = 319$ ($[\text{BPh}_4]^-$, in Übereinstimmung mit der berechneten Isotopenverteilung für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$).

$\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$ (1147.1) Ber. C 75.4 H 7.2 N 7.3 P 5.4
Gef. C 76.2 H 7.4 N 7.9 P 6.0

Röntgenstrukturanalyse von 8¹⁷⁾: Kristalldaten: $\text{C}_{72}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2$, $M_r = 1147.1$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 1283.3(4)$,

$b = 1492.8(4)$, $c = 3353.9(8)$ pm, $V = 6.425$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1.185$ Mg cm⁻³, $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 154.18$ pm, $\mu = 0.915$ mm⁻¹, $F(000) = 2448.0$, $T = 293$ K. – Datensammlung und -reduktion: Ein farblos Kristall, ca. $0.3 \times 0.4 \times 0.5$ mm, wurde in einer Glaskapillare montiert. Auf einem P2₁-Diffraktometer der Firma Nicolet wurden 5716 Reflexe gemessen (monochromatisierte Cu-K α -Strahlung, $\Theta/2\Theta$ -Scans, 2Θ 3–135°). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. 2977 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$ wurden für alle Berechnungen verwendet (Programmsystem wie oben). Die Orientierungsmatrix wurde aus Diffraktometerwinkeln von 18 Reflexen im Bereich 2Θ 25–40° verfeinert. – Strukturlösung und -verfeinerung. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und anisotrop verfeinert. H-Atome wurden geometrisch positioniert und mit einem Riding-Modell verfeinert. Der endgültige R -Wert betrug 0.074, mit $R_w = 0.074$. Das Gewichtsschema war $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0007F^2$. 391 Parameter, S 1.7; max. Δ/σ 0.1 für die Methylgruppe an C(20), sonst 0.01; max. $\Delta\rho$ 0.25×10^{-6} e pm⁻³. Atomkoordinaten sind in Tab. 4, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 5 zusammengestellt.

CAS-Registry-Nummern

1: 122833-34-5 / 2: 127184-34-3 / 3: 127184-35-4 / 4: 127184-37-6 / 5: 122833-37-8 / 6: 125729-76-2 / 7: 127184-39-8 / 8: 127184-41-2

¹⁾ G. Bettermann, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **28** (1986) 327.

²⁾ W. Becker, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **37** (1988) 231.

- ³⁾ W. Becker, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* **42** (1989) 21.
- ⁴⁾ T. Kaukorat, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 481.
- ⁵⁾ J. C. Clardy, D. S. Milbrath, J. P. Springer, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 623.
- ⁶⁾ E. H. Amonoo-Neizer, S. K. Ray, R. A. Shaw, B. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4296.
- ⁷⁾ L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4, S. 3, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- ⁸⁾ J. Breker, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, 1988, S. 94.
- ⁹⁾ E. G. Finer, R. K. Harris, *Mol. Phys.* **12** (1967) 457.
- ¹⁰⁾ Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **37** (1980) 437.
- ¹¹⁾ J. Powell, K. S. Ng, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1131.
- ¹²⁾ L. Manojlovič-Muir, K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2395.
- ¹³⁾ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig 1966.
- ¹⁴⁾ J. E. Malowan, D. R. Martín, P. J. Pizzolato, *Inorg. Synth.* **4** (1953) 63.
- ¹⁵⁾ R. Krebs, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 285.
- ¹⁶⁾ R. O. Lindsay, C. F. H. Allen, *Org. Synth., Coll. Vol.* **3** (1955) 710.
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zu beiden Kristallstrukturen wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, deponiert, und können von dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Deponiernummer CSD-54426 angefordert werden.

[35/90]