

Synthese und Struktur von Bis[bis(diisopropylamino)phosphino]chalkogeniden

Hermann Westermann, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 11. Mai 1990

Key Words: Diphosphines, tetrakis(diisopropylamino)- / Phosphinous anhydrides

Synthesis and Structure of Bis[bis(diisopropylamino)phosphino]chalcogenides

Phosphorodiamidous chalcogeno-anhydrides $[(R_2N)_2P]_2X (R = Me_2CH; X = S, Se, Te) (2a-c)$ have been obtained by insertion of elemental sulfur, selenium, or tellurium into the P-P

bond of the corresponding diphosphane (1). The structure of 2a and 2c has been confirmed by an X-ray diffraction.

Insertionsreaktionen von Chalkogenen in die P–P-Bindung sind anhand einer Reihe von Beispielen gut dokumentiert¹⁻⁴⁾. Hingegen beschränkt sich die Existenz entsprechender Phosphorigsäure-bis(dialkylamid)-chalkogenoanhydride auf wenige Sauerstoff- und Schwefelderivate⁵⁾, die durch Reaktion von Diaminochlorphosphanen mit Hexamethyldisilathian⁶⁾ bzw. mit Phosphorigsäurediamiden⁷⁾ gewonnen werden konnten.

Im Rahmen von Arbeiten zum Reaktionsverhalten von Aminophosphanen und -diphosphanen⁸⁾ gelang uns durch reduktive Kopplung von Chlorbis(diisopropylamino)phosphan der Zugang zu einem elektronenreichen Diphosphan (1) mit einer labilen PP-Bindung^{8,9)}.

Wir berichten hier nun über das Reaktionsverhalten dieses Diphosphans gegenüber Chalkogenen, wobei unter Insertion in die PP-Bindung Chalkogenphosphorigsäure-Derivate erhalten werden, sowie über die Struktur der entsprechenden Schwefel- und Tellurverbindung.

Darstellung von 1 und Reaktionen mit Schwefel, Selen und Tellur

Für die Synthese des Tetrakis(amino)diphosphans 1 wählten wir den Weg über die reduktive Kopplung von Chlorbis(diisopropylamino)phosphan¹⁰ mittels Magnesium¹¹. Durch Kristallisation aus Pentan bei -30 °C wird die Verbindung mit 57% Ausbeute in Form beständiger Kristalle erhalten.

Mit einem Äquivalent Schwefel reagiert 1 in Toluol bei -30 °C rasch unter Bildung des "Diphosphinosulfids" 2a, das durch Kristallisation aus Et₂O bei -4 °C in Form farb-

loser Kristalle erhalten wurde. Nebenprodukte der Reaktion (<5%) sind die gemischtvalente Verbindung **3a** sowie das Diphosphan-1,2-disulfid **4a**, die aufgrund ihrer charakteristischen ³¹P-NMR-Daten identifiziert werden konnten¹².

Im Gegensatz dazu erfordert die Reaktion von 1 mit Selen schärfere Reaktionsbedingungen und führt bei 0°C zu einem Gemisch aus 1, dem "Diphosphinoselenid" 2b sowie der zweifach selenierten P^{III}P^V-Verbindung 3b¹¹). Im weiteren Verlauf der Reaktion (3 Tage, Raumtemperatur) findet dann zwischen 3b und noch vorhandenem Edukt praktisch eine vollständige Konproportionierung zu 2b statt, das sich durch Umkristallisation aus Dichlormethan in Form farbloser Kristalle analysenrein gewinnen läßt.

 $R = Me_2CH$

Bei der Umsetzung des Diphosphans 1 mit einer äquimolaren Menge Tellur in Toluol bei Raumtemperatur ist erst nach einigen Stunden die Bildung des "Diphosphinotellurids" $2c^{31}P$ -NMR-spektroskopisch zu beobachten, wobei sich nach einer Woche eine Gleichgewichtskonzentration von 1:2c = 1:1 einstellt. Das Tellurderivat 2c wird durch Umkristallisation aus Dichlormethan in hellgelben Kristallen rein isoliert.

NMR-spektroskopische und Kristallstruktur-Untersuchungen

Die ³¹P-NMR-Werte der "Diphosphinochalkogenide" liegen mit $\delta = 87.3$ (2a), 97.9 (2b) und 91.2 (2c) in einem engen Bereich und lassen auf eine vergleichbare Bindungssituation am Phosphoratom schließen. Der Betrag der ³¹P-⁷⁷Se(¹²⁵Te)-Kopplung von 264 Hz (562 Hz) entspricht den bekannten Werten für eine P^(III)-Se(Te)-Wechselwirkung^{13,14}. Ein tautomeres Gleichgewicht zwischen der Anhydrid- (A) und der

Chem. Ber. 124 (1991) 13-16 © VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1991 0009-2940/91/0101-0013 \$ 3.50+.25/0

Monochalkogenid-Form (**B**), das für eine Reihe von Verbindungen wohl dokumentiert ist¹⁻⁶, konnte im Fall der vorliegenden Systeme spektroskopisch nicht beobachtet werden.

$$(R_2N)_2P-X-P(NR_2)_2 \xrightarrow{X} (R_2N)_2P-P(NR_2)_2$$

Abb. 1 und 2 geben die Molekülstruktur von **2a** und **2c** im Kristall wieder, die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen. Tab. 1 und 2 enthalten die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome, Tab. 3 führt ausgewählte Bindungslängen und -winkel auf.



Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)



Abb. 2. Molekülstruktur von 2c (eines der beiden unabhängigen Moleküle; thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Das Tellurderivat 2c besitzt zwei unabhängige Moleküle pro asymmetrischer Einheit, die sich hinsichtlich ihrer Struktur aber nur unwesentlich unterscheiden. Die gemittelten Phosphor-Tellur-Abstände sind mit 256 pm signifikant länger als die Summe der Kovalenzradien (245 pm¹⁵⁾), während die Phosphor-Schwefel-Bindungsabstände mit 216 pm im Bereich des theoretischen Wertes von 214 pm¹⁵⁾ liegen. Die vergleichsweise schwache P-Te-Bindung kann als Folge eines hohen p-Anteils in der Bindung interpretiert werden. Auch der relativ kleine P-Te-P-Winkel von 94.5° legt im Vergleich zu 100° im entsprechenden Schwefelderivat eine derartige Interpretation nahe. Die Phosphor-Stickstoff-Bindungslängen von 167.6(2)-170.4(7) pm in 2a und 2c weisen diese als "normale" Einfachbindung aus¹⁶⁾. Die Konfiguration an den Stickstoff-Atomen ist nahezu planar, die P-Atome zeigen die erwartete pyramidale Geometrie [Winkelsummen 308° (2a) bzw. 312° (2c)]. Die Winkel zwischen den NPN-Ebenen und den P-S- bzw. P-Te-Bindungen betragen im Mittel bei 107° (2a) bzw. 112° (2c). Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist der unterschiedliche Winkel zwischen den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome in beiden Verbindungen. So kommt die räumliche Anordnung der "lone pairs" in 2c einer syn-periplanaren Konformation ($\tau = 4$ bzw. 13°) nahe, während bei **2a** eine mehr (+)-syn-clinale Konformation (63°) zu beobachten ist (Abb. 3). Als mögliche Erklärung der in Richtung einer gauche-orientierten Konformation von 2a kann der verringerte Phosphor-Phosphor-Abstand (P... P 332 pm in 2a gegenüber 377 bzw. 374 pm in 2c) und die daraus resultierende größere Abstoßung der Phosphor-"lone-pairs" angesehen werden.



Abb. 3. Newman-Projektion von 2a (oben) und 2c (Mitte und unten) (ohne Isopropylgruppen; Blick entlang der P-P-Achse)

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

Experimenteller Teil

-

Alle Versuche wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Inertgas (Argon) durchgeführt. Die verwendeten Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden vorbereitet. $-{}^{31}$ P-NMR: Varian FT 80A (32.2 MHz), ext. Standard 85proz. H₃PO₄. $-{}^{13}$ C-NMR: Varian FT 80A (20.0 MHz). $-{}^{77}$ Se-NMR: Varian FT 80A (15.17 MHz), ext. Standard H₂SeO₃. 31 P-, 13 C- und 77 Se-NMR-Spektren wurden 'H-breitbandentkoppelt aufgenommen; positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. - MS: Varian MAT 311 A bzw. VG Instruments VG 12–250, EI, 45–70 eV, Direkteinlaß. Die angegebenen Massenzahlen beziehen sich jeweils auf das häufigste Isotop eines Elements. - Elementaranalysen: C, H und N wurden im Mikromaßstab an einem Gerät Heraeus CHN-O-Rapid sowie von der Firma Beller, Göttingen, bestimmt. - Schmelzpunkte: Büchi-Bestimmungsapparat, unkorrigiert.

Chlorbis(diisopropylamino) phosphan¹⁰) wurde nach der in der Literatur beschriebenen Methode erhalten; Schwefel sowie Selen- und Tellurpulver wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

Tab. 1. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **2a**. Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	У	z	U(eq)
S(1)	-433(1)	1641(1)	1772(1)	50(1)
P(1)	-1057(1)	2625(1)	2499(1)	40(1)
P(2)	987(1)	2365(1)	1611(1)	43(1)
N(1)	-541(2)	2263(2)	3418(1)	47(1)
C(1)	114(3)	2923(2)	3975(2)	62(1)
C(2)	1075(4)	3273(4)	3689(3)	118(2)
C(3)	-527(4)	3704(3)	4195(3)	117(2)
C(4)	-564(3)	1308(2)	3700(2)	61(1)
C(5)	-1088(3)	1234(3)	4401(2)	92(2)
C(6)	533(3)	858(3)	3860(2)	91(2)
N(2)	-2354(2)	2282(2)	2263(1)	48(1)
C(7)	-2747(2)	1334(2)	2061(2)	53(1)
C(8)	-3497(3)	1003(3)	2587(2)	71(1)
C(9)	-3253(3)	1215(3)	1191(2)	76(2)
C(10)	-3175(3)	3022(2)	2094(2)	63(1)
C(11)	-3095(3)	3598(3)	1379(3)	94(2)
C(12)	-3176(3)	3630(3)	2800(3)	93(2)
N(3)	1675(2)	1421(2)	1417(2)	57(1)
C(13)	1234(3)	548(2)	1047(2)	71(1)
C(14)	1354(3)	-254(3)	162 9 (3)	98(2)
C(15)	1672(3)	302(3)	323(2)	97(2)
C(16)	2849(2)	1427(3)	1723(2)	68(1)
C(17)	3414(3)	2075(4)	1267(3)	128(3)
C(18)	3143(3)	1 617(4)	2587(2)	108(2)
N(4)	584(2)	2944(2)	770(1)	50(1)
C(19)	-2(3)	2522(3)	38(2)	62(1)
C(20)	-1151(3)	2831(3)	-18 6 (2)	89(2)
C(21)	586(3)	2652(3)	-639(2)	91(2)
C(22)	693(3)	3967(2)	764(2)	62(1)
C(23)	87(3)	4443(3)	1309(2)	87(2)
C(24)	1836(3)	4282(3)	918(3)	104(2)

Tetrakis (diisopropylamino) diphosphan (1): Eine Lösung von 8.0 g (30 mmol) (iPr₂N)₂PCl in 50 ml THF wird mit einem Überschuß an Magnesiumspänen sowie einigen Tropfen Methyliodid versetzt. Nach Abklingen der nach einigen min einsetzenden exothermen Reaktion rührt man ca. 12 h nach, engt ein, rührt den Rückstand mit 150 ml Pentan auf, filtriert und engt das Filtrat bis zur beginnenden Trübung ein. Man läßt bei -30 °C auskristallisieren und trennt den ausgefallenen farblosen Feststoff ab. Ausb. 3.9 g (57%) 1, Schmp. 141–143 °C. -3^{1} P-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = 83.0$ (s). -1^{3} C-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = 25.1$ (t, J = 3.0 Hz), 25.7 (t, J = 4.2Hz), PNCC; 50.5 (t, J = 9.5 Hz) PNC. -1^{1} H-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = 1.3$ (dd, J = 2.9/6.7 Hz) PNCCH₃; 3.6 (dsept. J = 4.9/6.5 Hz) PNCH. - MS: m/z (%) = 231 [$(iPr_2N)_2P$]⁺ (62), 132 [iPr_2NPH]⁺ (100), 100 [$NiPr_2$]⁺ (15) und weitere Fragmente.

$$\begin{array}{c} C_{24}H_{56}N_4P_2 \ (462.7) & \text{Ber. C} \ 62.30 \ H \ 12.20 \ N \ 12.11 \\ & \text{Gef. C} \ 62.32 \ H \ 12.12 \ N \ 12.14 \end{array}$$

Phosphorigsäure-bis(diisopropylamid)-thioanhydrid (2a): Zu einer auf -30 °C gekühlten Lösung von 0.84 g (1.81 mmol) 1 in 10 ml Toluol werden 0.058 g (1.81 mmol) Schwefel gegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 30 min nach und engt die Lösung zur Trockne ein. Der Rückstand wird in wenig Ether gelöst und bei -6 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält so 0.74 g (82%) 2a, Schmp. 134 – 136 °C. $-^{31}$ P-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = 87.3$ (s). $-^{13}$ C-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = 24.2$ (d, J = 8.1 Hz), 24.4 (d, J = 5.1Hz), PNCC; 47.9 (t, J = 5.9 Hz) PNC. $-^{1}$ H-NMR (C₆D₆, 25 °C): $\delta = 1.4$ (dd, J = 6.6/14.1 Hz) PNCCH₃; 3.8 (sept, J = 9.0 Hz) PNCH. - MS: m/z (%) = 263 [(iPr₂N)₂PS]⁺ (13), 231 [(iPr₂-

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² × 10⁻¹) von 2c. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ii} -Tensors

	x	У	z	U(eq)
Te(1)	0	1574(1)	0	44(1)
Te(2)	358(1)	5782(1)	1667(1)	44(1)
P(1)	960(1)	979(1)	1305(1)	36(1)
P(2)	- 554 (1)	1197(1)	1069(1)	38(1)
P(3)	928(1)	6316(1)	794(1)	36(1)
P(4)	-566(1)	6471(1)	624(2)	39(1)
N(1)	1463(2)	1549(2)	1997(4)	42(2)
N(2)	1114(3)	675(3)	313(5)	45(2)
N(3)	-789(3)	1870(3)	1372(5)	48(3)
N(4)	-1181(2)	848(2)	21(5)	42(2)
N(5)	1553(2)	6545(2)	1998(5)	44(2)
N(6)	1123(2)	5733(2)	209(5)	41(2)
N(7)	-637(3)	6816(3)	1709(5)	49(3)
N(8)	-1113(2)	5932(2)	32(5)	48(2)
C(11)	1691(4)	1606(3)	3248(6)	61(4)
C(12)	2100(5)	1085(5)	3954(8)	96(5)
C(13)	1202(5)	1691(3)	3550(8)	95(6)
C(15)	1365(4)	2007(3)	1579(0)	23(3)
C(16)	2257(4)	2000(4)	1785(0)	95(5)
C(21)	1350(3)	32(3)	526(7)	56(3)
C(22)	1956(5)	-22(5)	1536(10)	107(6)
C(23)	932(5)	-433(4)	603(11)	91(7)
C(24)	976(4)	945(3)	-822(6)	54(3)
C(25)	482(4)	574(4)	-1830(7)	76(5)
C(26)	1520(5)	1008(5)	-969(9)	83(5)
C(31)	-806 (3)	1888(4)	2477(7)	59(4)
C(32)	-1251(5)	1440(5)	2485(9)	92(6)
C(33)	-203(4)	1797(6)	3543(8)	102(6)
C(34)	-924(3)	2445(3)	732(6)	54(3)
C(35)	-462(4)	2959(4)	1371(9)	78(5)
C(36)	-1560(4)	2680(5)	348(9)	81(5)
C(41)	-1173(4)	159(3)	3(7)	61(4)
C(42)	-644(4)	-101(4)	-/5(9)	81(5)
C(43)	-1221(4)	-106(4)	1010(9)	5((2)
C(45)	-1619(4)	1016(5)	-2122(7)	91(A)
C(46)	-2254(3)	1046(5)	-1158(9)	82(5)
C(51)	1829(3)	7133(3)	1884(7)	54(3)
C(52)	2056(4)	7086(4)	1013(9)	76(5)
C(53)	1418(4)	7690(3)	1615(7)	66(4)
C(54)	1858(3)	6252(3)	3148(6)	52(3)
C(55)	1808(5)	6649(5)	4051(7)	79(5)
C(56)	2505(3)	6087(4)	3557(8)	78(4)
C(61)	785(3)	5656(3)	-1062(6)	54(3)
C(62)	112(3)	5617(4)	-1533(7)	68(4)
C(63)	938(4)	6172(4)	-1681(7)	76(5)
C(64)	1512(3)	5199(3)	851(7)	53(3)
	2021(2)	4399(3)	644(8)	08(4)
C(71)	2031(3)	6502(4)	2650(7)	60(4)
C(72)	-120(4)	6538(4)	3805(7)	74(5)
C(73)	-1235(5)	6716(6)	2697(10)	107(7)
C(74)	-495(4)	7481(3)	1896(8)	68(4)
C(75)	131(5)	7629(4)	2084(11)	100(7)
C(76)	-982(6)	7873(5)	919(11)	114(7)
C(81)	-1136(3)	5322(3)	504(7)	62(4)
C(82)	-1099(5)	4784(4)	-233(11)	106(6)
C(83)	-1674(4)	5230(5)	658(11)	99(6)
C(84)	-1619(3)	6075(4)	-1115(7)	65(4)
C(85)	-1995(5)	6598(5)	-1093(12)	119(7)
C(86)	-1422(5)	6183(6)	-2012(8)	111(6)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Bis(phosphino)chalkogenide 2a und 2c

M =	2a S	2c ^{a)} Te	
$\begin{array}{l} M - P(1) [pm] \\ M - P(2) [pm] \\ P(1) - M - P(2) [^{\circ}] \\ P(1) \cdots P(2) [pm] \\ \tau [^{\circ}]^{b)} \end{array}$	216.3(1)	255.9(1)	[254.0(2)]
	216.2(1)	257.6(2)	[255.8(2)]
	100.1(1)	94.4(1)	[94.5(1)]
	331.7	376.9	(374.4)
	63	4	(13)

^{a)} Zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. ^{b)} τ = Diederwinkel zwischen den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome.

N_2P ⁺ (35), 132 [*i*Pr₂NPH]⁺ (100), 100 [N*i*Pr₂]⁺ (16), 63 [PS]⁺ (11) sowie weitere Fragmente.

C₂₄H₅₆N₄P₂S (494.7) Ber. C 58.26 H 11.32 N 11.24 Gef. C 56.99 H 11.07 N 11.59

Phosphorigsäure-bis(diisopropylamid)-selenoanhydrid (2b): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 2.31 g (5.0 mmol) 1 in 30 ml CH₂Cl₂ werden 0.045 g (5.0 mmol) Selenpulver gegeben. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt 3 d nach. Die Lösung wird i. Vak. bis zur beginnenden Trübung eingeengt und bei -6° C zur Kristallisation belassen. Man erhält 1.9 g (70%) 2b, Schmp. $105 - 107 \,^{\circ}\text{C}. - {}^{31}\text{P-NMR} (\text{CD}_2\text{Cl}_2, 25 \,^{\circ}\text{C}): 97.9 \text{ (s)}, J^{77}\text{Se}, {}^{31}\text{P} = 264$ Hz. $- {}^{77}$ Se-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 224.5$ (s), J^{77} Se, 31 P = 264 Hz. $- {}^{1}$ H-NMR (CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta = 1.1$ (dd, J = 6.6/2.4 Hz) PNCCH₃; 3.5 (m) PNCH. - MS: m/z (%) = 311 [$(iPr_2N)_2PSc$]⁺ (1), 231 $[(iPr_2N)_2P]^+$ (56), 132 $[iPr_2NPH]^+$ (100), 111 $[PSe]^+$ (16), 88 [iPrNPH]⁺ (58) sowie weitere Fragmente.

C₂₄H₅₆N₄P₂Se (541.2) Ber. C 53.26 H 10.35 N 10.35 Gef. C 53.54 H 10.26 N 10.46

Phosphorigsäure-bis(diisopropylamid)-telluroanhydrid (2c): Zu einer Lösung von 3.70 g (8.0 mmol) 1 in 20 ml Toluol werden 1.02 g (8.0 mmol) Tellurpulver gegeben. Man läßt bis zur vollständigen Umsetzung bei Raumtemp. rühren (ca. 6 d, ³¹P-NMR-Kontrolle), filtriert und entfernt alle flüchtigen Produkte i. Vak. Der gelbe Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst und bei $-6^{\circ}C$ umkristallisiert. Man erhält 2.1 g (44%) **2c**, Schmp. 127°C (Zers.). – ³¹P-NMR (CDCl₃, -70°C): $\delta = 91.2$, J^{125} Te,³¹P = 562 Hz. – ¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C): $\delta = 1.3$ (dd, J = 6.6/12.5 Hz) PNCCH₃; 3.6 (sept, J = 9.6 Hz) PNCH. - MS: m/z (%) = 361 $[(i\mathbf{Pr}_2\mathbf{N})_2\mathbf{PTe}]^+$ (1), 261 $[iPr_2NPTe]^+$ (3), 231 $[(iPr_2N)_2P]^+$ (37), 161 $[PTe]^+$ (10), 132 $[iPr_2NPH]^+$ (86), 100 $[NiPr_2]^+$ (64) und weitere Fragmente.

> C₂₄H₅₆N₄P₂Te (589.9) Ber. C 48.86 H 9.49 N 9.50 Gef. C 49.82 H 8.87 N 9.83

Röntgenstrukturanalyse von 2a, b¹⁷⁾

Ein farbloser (2a) bzw. gelber (2c) Kristall wurde auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) vermessen (ω -Scans).

2a: Von 5447 Symmetrie-unabhängigen Reflexen wurden 3986 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome, durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisicrt, mit einem Reiter-Modell verfeinert. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-PLUS Programm-System¹⁸⁾ durchgeführt.

Kristallgröße 0.4 \times 0.6 \times 0.8 mm; monoklin; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14); Summenformel C₂₄H₅₆N₄P₂S; Molekülmasse 494.7; a =12.769(2), b = 14.476(3), c = 17.421(4) Å, $\beta = 101.83(2)^{\circ}$; V =

3.152 nm³; Z = 4; μ (Mo- K_{α}) = 0.24 mm⁻¹; $\varrho_{ber.} = 1.04$ g cm⁻³; $2\Theta_{\text{max.}} = 50^{\circ}$; 280 verfeinerte Parameter; Restelektronendichte 0.22 $e/Å^3$; R = 0.051; $R_w = 0.054$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$).

2c: Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von Ψ -Scans durchgeführt ($T_{\text{max/min.}} = 0.944/0.763, R_{\text{INT}} = 0.048$). Von 5891 Symmetrie-unabhängigen Reflexen wurden 5262 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Patterson-Methode) und -verfeinerung verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop. die H-Atome, durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert, mit einem Reiter-Modell verfcinert. Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit dem SHELXTL-Programm-System¹⁹⁾ durchgeführt.

Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.7$ mm; monoklin; Raumgruppe Cc (Nr. 9); Summenformel $C_{24}H_{56}N_4P_2Te$; Molekülmasse 590.3; a =25.649(11), b = 21.579(11), c = 13.229(5) Å, $\beta = 119.16(3)^{\circ}$; V =6.394 nm³; Z = 8; μ (Mo- K_{α}) = 1.05 mm⁻¹; $\varrho_{ber.} = 1.23$ g cm⁻³; $2\Theta_{\text{max.}} = 50^{\circ}$; 557 verfeinerte Parameter; Restelektronendichte 1.40 $e/Å^3$ in der Nähe der Te-Atome; R = 0.037; $R_w = 0.037$ ($w^{-1} =$ $\sigma^2(F) + 0.0008 F^2$).

CAS-Registry-Nummern

1: 128388-72-7 / 2a: 128388-73-8 / 2b: 128388-74-9 / 2c: 128388-75-0 / (*i*Pr₂N)₂PCl: 56183-63-2

- ¹⁾ W.-W. Du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange, T. Severengiz, Phosphorus Sulfur **30** (1987) 373. ²¹ V. L. Foss, Y. A. Veit, P. L. Kukhmisterov, V. A. Solodenko, I.
- F. Lutscnko, Zh. Obshch. Khim. 47 (1977) 477.
- ³⁾ W.-W. Du Mont, R. Hensel, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, M. L. Ziegler, O. Serhadli, Chem. Ber. 122 (1989) 37
- ⁴⁾ W.-W. Du Mont, R. Hensel, Z. Anorg. Allg. Chem. 579 (1989) 134.
- ⁵⁾ I. F. Lutsenko, V. L. Foss, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 917.
- ⁶⁾ E. P. Lebedev, M. D. Mizhiritskii, V. A. Baburina, E. N. Ofitserov, Zh. Obshch. Khim. 49 (1979) 1730.
- ⁷⁾ V. L. Foss, Yu. A. Veits, N. V. Lukashev, I. F. Lutsenko, J. Organomet. Chem. 121 (1976) C 27.
- ⁸⁾ H. Westermann, Dissertation, Univ. Bielefeld, 1989.
- E. Irmer, Staatsexamensarbeit, Univ. Göttingen, 1987.
- ¹⁰⁾ W. Zeiß, C. Feldt, J. Weis, G. Dunkel, Chem. Ber. 93 (1981) 902.
- ¹¹⁾ H. P. Fritz, T. Schöttle, J. Organomet. Chem. Ber. 56 (1961) 502. ¹²⁾ **3a**: ³¹P-NMR: $\delta = 107.2$ (d, J = 75 Hz) N₂P(S); $\delta = 78.1$ (d, J = 75 Hz) N₂P. **3b**: ³¹P-NMR: $\delta = 130.7$ (d, J = 74 Hz) N₂P(Se); $\delta = 51.7$ (d, J = 74 Hz) N₂P. **4a**: ³¹P-NMR: $\delta = 71.6$ (g); vgl. auch D. Troy, J. P. Legros, Inorg. Chim. Acta **58** (1982) 217.
- ¹³⁾ I. J. Colquhoun, H. C. E. Mc Farlane, W. Mc Farlane, J. A. Nash, R. Keat, D. S. Rycroft, D. G. Thompson, Org. Magn. Reson. 12 (1979) 473.
- 14) W.-W. Du Mont, H.-J. Kroth, Z. Naturforsch., Teil B, 36 (1981) 332
- ¹⁵⁾ R. T. Sanderson, Chemical Bonds and Bond Energy, 2. Aufl., Academic Press, New York 1976.
- ¹⁶⁾ J. C. Clardy, R. L. Kolpa, J. G. Verkade, Phosphorus 4 (1974) 133
- ¹⁷⁾ Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54647, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison/Wisconsin 1988
- 19) G. M. Sheldrick, SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. Göttingen, 1978; G. M. Sheldrick, SHELXTL User Manual, Nicolet XRD Corp., Freemont/California 1981.

[161/90]