

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BICYCLEN MIT P(V)-P(III)-P(V)-BINDUNGEN: STRUKTUR EINES TETRAAZADIPHOSPHOCINS

Mirna R. Estrada-Yáñez^a; Herbert W. Roesky^a; Uwe Scholz Und^a; Mathias Noltemeyer^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Göttingen

To cite this Article Estrada-Yáñez, Mirna R. , Roesky, Herbert W. , Und, Uwe Scholz and Noltemeyer, Mathias(1990) 'BICYCLEN MIT P(V)-P(III)-P(V)-BINDUNGEN: STRUKTUR EINES TETRAAZADIPHOSPHOCINS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 47: 1, 145 – 152

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008046854

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008046854>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BICYCLEN MIT P(V)–P(III)–P(V)-BINDUNGEN: STRUKTUR EINES TETRAAZADIPHOSPHOCINS

MIRNA R. ESTRADA-YÁÑEZ, HERBERT W. ROESKY,†
UWE SCHOLZ und MATHIAS NOLTEMEYER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
D-3400 Göttingen*

(Received March 8, 1989; in final form May 5, 1989)

N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)amidines $\text{RCN}_2(\text{SiMe}_3)_3$, **1a–b** react with different $\text{R}'\text{PCl}_2$ compounds **2a–d** in a molar ratio 2:3 to give the bicycles **3a–h**. Compounds **3a–h** contain a P(V)–P(III)–P(V)-bond. The reactions of the bicycles **3i** and **3j** with SO_2Cl_2 (1:3) yield the eight-membered rings **4a** and **4b**.

EINLEITUNG

Kürzlich konnten wir durch Umsetzung von $\text{PhCN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ ¹ mit PhPCl_2 den ersten Bicyclus mit einer P(V)–P(III)–P(V)-Einheit darstellen und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegen.² Durch Variation der *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)amidine und verschiedener Dichlorphosphane sollte die Allgemeingültigkeit der Darstellungsmethode für Bicyclen überprüft werden. Ferner waren wir daran interessiert zu untersuchen, ob sich das Brücken-P-Atom oxidativ entfernen läßt, um so zu den bislang wenig untersuchten Tetraaza-diphosphocinen zu gelangen.

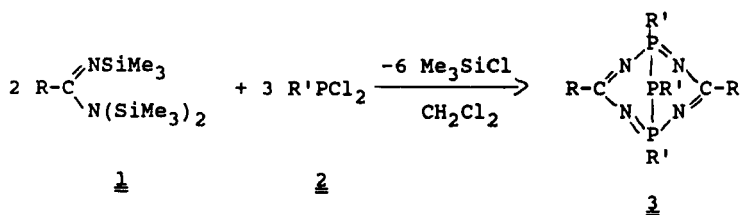
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)amidine **1a–b** reagieren mit den Dichlorphosphanen **2a–d** im Molverhältnis 2:3 in Dichlormethan zu den Bicyclen **3a–h**.

In den ³¹P-NMR Spektren von **3a–h** erkennt man die erwarteten A₂B-Spinsysteme mit den für P(III)–P(V) typischen Kopplungskonstanten zwischen 218 und 255 Hz. Sie nehmen in der Reihe Methyl-Ethyl-Isopropyl am P-Atom zu. Die chemische Verschiebung zeigt in der Reihe **3a–c** bzw. **3e–g** eine Tieffeldverschiebung um 2–3 ppm der P(V)-Atome und für die jeweiligen P(III)-Atome eine entsprechende Verschiebung um 6–16 ppm.

p-CF₃C₆H₄-Gruppen an den endocyclischen C-Atomen bewirken eine um ungefähr 2 ppm betragende Tieffeldverschiebung der P(V)-Atome bzw. eine

† Author to whom all correspondence should be addressed.



R	R'	R	R'
<u>1a</u> CF ₃	<u>2a</u> Me	<u>3a</u> CF ₃	Me
<u>1b</u> CF ₃ C ₆ H ₄	<u>2b</u> Et	<u>3b</u> CF ₃	Et
	<u>2c</u> iPr	<u>3c</u> CF ₃	iPr
	<u>2d</u> Ph	<u>3d</u> CF ₃	Ph
		<u>3e</u> CF ₃ C ₆ H ₄	Me
		<u>3f</u> CF ₃ C ₆ H ₄	Et
		<u>3g</u> CF ₃ C ₆ H ₄	iPr
		<u>3h</u> CF ₃ C ₆ H ₄	Ph

Hochfeldverschiebung für das P(III)-Atom im Vergleich zu **3i**², dem Bicyclus mit fünf Phenylgruppen. Die Kopplungskonstante ¹J(PP) ist bei **3h** mit 227.0 Hz ähnlich groß wie bei **3i** mit 225.0 Hz. Die vollständigen Daten der ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren sind in Tabelle I, die der ¹H-NMR-Spektren in Tabelle II aufgelistet.

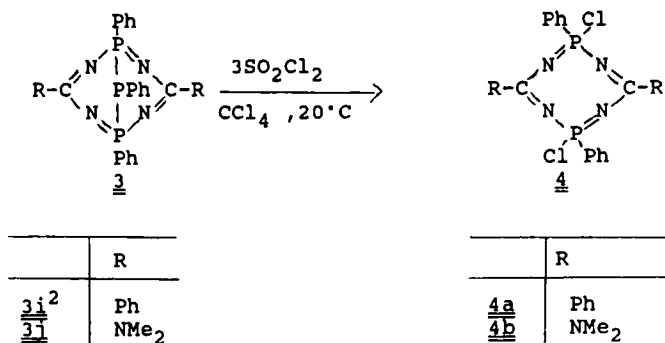
Umsetzungen der Amidine mit tBuPCl₂, MesPCl₂, cyPCl₂ und 1,3,5-(CF₃)₃C₆H₂PCl₂ führten nicht zu analogen Bicyclen. Inwieweit sterische Gründe verantwortlich sind, wird derzeit weiter von uns untersucht.

Zur Eliminierung des Brücken-Phosphor-Atoms wird **3i** und **3j** mit dreifacher molarer Menge SO₂Cl₂ umgesetzt. Man erhält nach dem Umkristallisieren die Tetraazadiphosphocine **4a** und **4b**. Aus dieser Substanzklasse sind bisher nur sieben Verbindungen mit Aryloxygruppen an den P-Atomen durch IR Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert³ worden.

Die Zusammensetzung von **4a** und **4b** wird durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestätigt. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **4a** und **4b** findet man jeweils ein Singulett. Dies ist auf eine in Lösung bei der Meßtemperatur vorhandene Identität der P-Atome zurückzuführen. Die chemischen Verschiebungen von δ = 33.8 für **4a** und δ = 36.5 ppm für **4b** liegen im Bereich der ähnlich wie für cis-N₃P₃Cl₃Ph₃ mit δ = 29.4 ppm⁴ und trans-N₃P₃Cl₃Ph₃ mit δ = 30.3 ppm⁴ gefundenen Werte.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 4a

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **4a** erhält man aus CH₃CN. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **4a**, Tabelle III Atomkoordinaten und Tabelle IV ausgewählte Bindungslängen und -winkel. In Tabelle V



werden einige Bindungslängen und -winkel von **4a** und einige Verbindungen mit ähnlichen Strukturmerkmalen aufgelistet.

Sämtlichen P-N- und C-N-Bindungen werden Mehrfachbindungsanteile zugeschrieben. Der N-P-N-Winkel ist deutlich gegenüber $\text{Me}_2\text{P}(\text{NSN})_2\text{PMe}_2$ und $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_4\text{Ph}_4$ aufgeweitet, eine Folge der nicht mehr vorhandenen Spannung durch das Brücken-P-Atom im Bicyclus **3i**. Die Phosphoratome besitzen eine annähernd tetraedrische Umgebung. Überraschend ist die Anordnung der Phenylgruppen an den C1, C2 und P2-Atomen. Sie liegen alle annähernd in der Molekülebene, während die vierte Phenylgruppe senkrecht dazu angeordnet ist.

TABELLE I
³¹P- und ¹⁹F-NMR-Daten von **3a-j**

	³¹ P δ (ppm)	³¹ P ¹ J(PP) [Hz]	¹⁹ F δ (ppm)	¹⁹ F ⁴ J(PF) [Hz]	¹⁹ F ⁵ J(PF) [Hz]
3a	31.0 d	230.5	-72.9 td	4.8	0.8
	-210.0 t		-73.6 td	4.9	0.6
3b	33.0 d	239.4	-72.9 td	4.6	0.9
	-204.0 t		-73.6 td	4.7	0.5
3c	36.5 d	255.0	-72.9 td	4.4	0.9
	-188.0 t		-73.5 td	4.5	0.5
3d	17.4 d	240.2	-73.2 td	4.8	0.5
	-178.0 t		-73.3 td	4.9	0.8
3e	27.0 d	218.0	-63.2 s		
	-202.0 t		-63.2 s		
3f	31.0 d	227.6	-63.2 s		
	-195.0 t				
3g	33.7 d	240.2	-63.1 s		
	-179.2 t		-63.1 s		
3h	15.0 d	227.0	-62.8 s		
	-168.0 t		-62.8 s		
3i ²	13.3 d	225.0			
	-166.1 t				
3j ²	16.6 d	211.0			
	-142.3 t				

TABELLE II
¹H-NMR-Daten von 3a-j

	δ (ppm)		$^2J(\text{HP})$ [Hz]	$^3J(\text{HP})$ [Hz]	$^2J(\text{HP}) + ^3J(\text{HP})$ [Hz]	$^3J(\text{HH})$ [Hz]
3a	1.1 td	P(III) Me	6.3	12.5	18.4	
	2.1 dd	P(V) Me				
3b	1.3 m					
	2.3 m					
3c	1.2 dd	P(III) Me		17.6		7.1
	1.3 dd	P(V)a Me		23.6		7.1
	1.4 ddd	P(V)b Me		19.1	$^4J(\text{HP}) = 0.9$	6.9
	1.9 sept-dt	P(III) CH	7.0	0.8		7.0
	2.4 sept-dd	P(V) CH	11.0	1.0		7.0
3d	6.0–8.6 m	arom. H				
3e	1.1 td	P(III) Me	6.0	12.0	18.8	
	2.1 dd	P(V) Me				
3f	7.4–8.6 m	arom. H				
	1.2 dt	P(III) Me	18.8		37.5	7.5
	1.5 d	P(V) Me				
	1.5 m	P(III) CH ₂				7.5
	2.3–2.6 m	P(V) CH ₂				
7.5–8.4 m	arom. H					
3g	1.1 m	P(III) CH				
	1.3 dd	P(III) Me		16.6		6.9
	1.5 dd	P(V)a Me		21.8		6.9
	1.6 dd	P(V)b Me		17.1		6.8
	1.9 m	P(V)a CH				
	2.4 m	P(V)b CH				
	7.4–8.6 m	arom. H				
3h	6.2–9.0 m	arom. H				
3i ²	6.8–8.5 m	arom. H				
3j	7.0–8.3 m	arom. H				

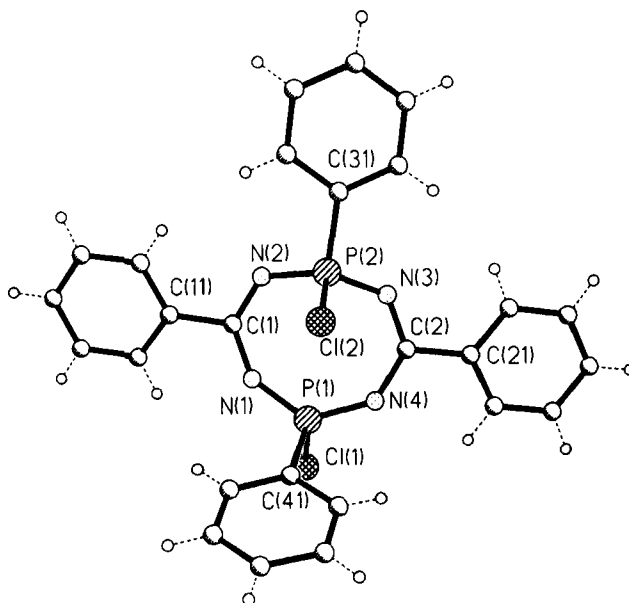


ABBILDUNG 1. Molekülstruktur von 4a

TABELLE III
 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U(eq)
P(1)	6628(1)	4883(1)	3282(1)	54(1)
Cl(1)	6528(1)	3749(1)	3923(1)	87(1)
N(1)	5187(3)	5145(3)	2966(2)	65(2)
C(1)	4366(4)	5531(3)	2292(3)	52(2)
N(2)	4549(3)	5814(2)	1518(2)	54(1)
P(2)	5826(1)	5894(1)	1213(1)	46(1)
Cl(2)	6892(1)	6810(1)	2057(1)	65(1)
N(3)	6775(3)	5144(2)	1167(2)	52(1)
C(2)	7564(4)	4715(3)	1823(3)	50(2)
N(4)	7581(3)	4686(3)	2694(2)	62(1)
C(11)	3076(4)	5680(3)	2442(3)	53(2)
C(12)	2756(5)	5377(4)	3182(4)	88(2)
C(13)	1593(5)	5545(5)	3342(4)	112(3)
C(14)	735(5)	6023(5)	2761(4)	105(3)
C(15)	1042(5)	6349(6)	2038(4)	138(4)
C(16)	2212(5)	6179(5)	1872(3)	105(3)
C(21)	8608(4)	4231(3)	1575(3)	52(2)
C(22)	8782(4)	4269(5)	739(3)	118(3)
C(23)	9771(7)	3839(6)	525(4)	148(4)
C(24)	10593(5)	3382(4)	1121(4)	91(3)
C(25)	10420(7)	3324(5)	1945(5)	143(4)
C(26)	9431(6)	3745(5)	2164(4)	124(3)
C(31)	5396(4)	6381(3)	125(3)	49(2)
C(32)	4349(4)	6926(3)	-100(3)	60(2)
C(33)	4021(5)	7319(3)	-933(3)	72(2)
C(34)	4733(5)	7160(4)	-1550(3)	72(2)
C(35)	5743(5)	6610(3)	-1334(3)	69(2)
C(36)	6094(4)	6218(3)	-504(3)	58(2)
C(41)	7403(4)	5585(3)	4170(3)	52(2)
C(42)	8706(4)	5708(3)	4380(3)	69(2)
C(43)	9271(5)	6284(4)	5050(4)	93(3)
C(44)	8529(7)	6720(4)	5499(4)	95(3)
C(45)	7249(6)	6582(4)	5314(4)	93(3)
C(46)	6674(5)	6014(4)	4649(3)	72(2)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR: Bruker AM 250 und WP 8054. MS: Finnigan MAT 8230. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

1, 5, 9-Trimethyl-3, 7-bis(trifluoro)2, 4, 6, 8-tetraaza-1 λ^5 , 5 λ^5 , 9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1, 3, 5, 7-tetraen (**3a**). Zu einer Lösung von 10.0g (30.5 mmol) **1a** in 20 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -35°C eine Lösung von 5.3 g (45.6 mmol) **2a** in 10 ml CH_2Cl_2 . Man rührt 1.5 h und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das gelbe Pulver wird mit n-Hexan gewaschen und bei 0.1 mbar und 90°C sublimiert. Ausb. 1.9 g (35%), Zers.-P. 130°C . -MS: m/z (%) = 356 (M, 100),

$\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_4\text{P}_3$ (356.0) Ber. C 23.5 H 2.5
 Gef. C 23.5 H 2.6

TABELLE IV
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **4a**

P(1)–Cl(1)	204.4(2)	P(1)–N(1)	156.3(4)
P(1)–N(4)	156.6(4)	P(1)–C(41)	178.2(4)
N(1)–C(1)	132.1(5)	C(1)–N(2)	132.8(6)
C(1)–C(11)	149.1(6)	N(2)–P(2)	157.6(4)
P(2)–Cl(2)	207.0(2)	P(2)–N(3)	157.3(4)
P(2)–C(31)	178.2(4)	N(3)–C(2)	132.2(5)
C(2)–N(4)	133.2(5)		
Cl(1)–P(1)–N(1)	101.7(2)	Cl(1)–P(1)–N(4)	103.3(2)
N(1)–P(1)–N(4)	128.8(2)	Cl(1)–P(1)–C(41)	103.9(2)
N(1)–P(1)–C(41)	108.1(2)	N(4)–P(1)–C(41)	108.1(2)
P(1)–N(1)–C(1)	141.0(4)	N(1)–C(1)–N(2)	128.7(4)
N(1)–C(1)–C(11)	114.7(4)	N(2)–C(1)–C(11)	116.6(3)
C(1)–N(2)–P(2)	129.5(3)	N(2)–P(2)–Cl(2)	105.0(1)
N(2)–P(2)–N(3)	126.0(2)	Cl(2)–P(2)–N(3)	106.3(1)
N(2)–P(2)–C(31)	106.0(2)	Cl(2)–P(2)–C(31)	104.9(1)
N(3)–P(2)–C(31)	107.0(2)	P(2)–N(3)–C(2)	130.2(3)
N(3)–C(2)–N(4)	128.3(4)	N(3)–C(2)–C(21)	116.5(4)
N(4)–C(2)–C(21)	115.1(3)	P(1)–N(4)–C(2)	136.9(3)
P(2)–C(31)–C(32)	119.6(3)	P(2)–C(31)–C(36)	120.9(3)
P(1)–C(41)–C(42)	121.0(4)	P(1)–C(41)–C(46)	119.0(3)

TABELLE V
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4a** und ähnlichen Verbindungen

	d_{P-N} [pm]	d_{P-Cl} [pm]	d_{C-N} [pm]	NPN [°]	NCN [°]
4a	156.9	205.7	132.8	127.7	128.5
3i	161.2	—	135.5	116.3	131.6 ²
(PNCl ₂) ₄	168.0	200.0	—	117.6	— ⁵
Me ₂ P(NSN) ₂ PMe ₂	162.2	—	—	110.8	— ⁶
N ₄ P ₄ Cl ₄ Ph ₄	158.0	203.5	—	121.3	— ⁷

1,5,9-Triethyl-3,7-bis(trifluoro)2,4,6,8-tetraaza-1λ⁵,5λ⁵,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (3b). Zu einer Lösung von 7.3 g (22.2 mmol) **1a** in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man bei –50°C eine Lösung von 3.5 g (26.4 mmol) **2b** in 10 ml CH₂Cl₂. Man rührt 1.5 h und entfernt dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das erhaltene gelbe Pulver wird mit n-Hexan gewaschen und aus CH₂Cl₂/n-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (30%). –MS: m/z (%) = 398 (M, 0.03),

C₁₀H₁₅F₆N₄P₃ (398.0) Ber. C 30.1 H 3.7
Gef. C 29.8 H 3.6

1,5,9-Triisopropyl-3,7-bis(trifluoro)2,4,6,8-tetraaza-1λ⁵,5λ⁵,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (3c). Zu einer Lösung von 5.8 g (17.8 mmol) **1a** in 15 ml CHCl₃ tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 4.0 g (27.5 mmol) **2c** in 15 ml CHCl₃. Es wird 2 d gerührt, und dann werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der erhaltene gelbe Feststoff wird mit n-Hexan gewaschen und aus CH₂Cl₂/n-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.8 g (20%), Zers. –P. 122°C. –MS: m/z (%) = 440 (M, 21),

C₁₃H₂₁F₆N₄P₃ (440.0) Ber. C 35.4 H 4.8 N 12.7 P 21.1
Gef. C 35.1 H 4.8 N 12.6 P 20.7

1,5,9-Triphenyl-3,7-bis(trifluoro)2,4,6,8-tetraaza-1λ⁵,5λ⁵,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (3d). Zu einer Lösung von 14.2 g (43.4 mmol) **1a** in 20 ml CH₂Cl₂ tropft man bei 0°C eine Lösung von 10.4 g (58.2 mmol) **2d** in 10 ml CH₂Cl₂. Man läßt 2 h rühren und zieht dann alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab. Das erhaltene gelbe Pulver wird mit n-Hexan gewaschen und aus CH₂Cl₂/n-Hexan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (30%), Zers. -P 100°C. -MS: *m/z* (%) = 542 (M, 26).

C₂₂H₁₅F₆N₄P₃ (542.1) Ber. C 48.7 H 2.7
Gef. C 50.4 H 3.5

1,5,9-Trimethyl-3,7-bis(4-trifluormethylphenyl)2,4,6,8-tetraaza-1λ⁵,5λ⁵,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (3e). 11.3 g (27.9 mmol) **1b** und 4.9 g (41.8 mmol) **2a** werden analog zu Vorschrift **3b** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1.4 g (20%), Zers. -P. 200°C. -MS: *m/z* (%) = 508 (M, 12).

C₁₉H₁₇F₆N₄P₃ (508.2) Ber. C 44.8 H 3.3 N 11.0 P 18.2
Gef. C 44.6 H 3.5 N 11.0 P 18.1

1,5,9-Triethyl-3,7-bis(4-trifluormethylphenyl)2,4,6,8-tetraaza-1λ⁵,5λ⁵,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (3f). 9.9 g (24.4 mmol) **1b** und 4.8 g (36.7 mmol) **2b** werden analog zu Vorschrift **3b** umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 4.0 g (60%), Zers. -P. 140°C. -MS: *m/z* (%) = 550 (M, 23).

C₂₂H₂₃F₆N₄P₃ (550.3) Ber. C 48.0 H 4.2 F 20.7 N 10.1 P 16.9
Gef. C 48.3 H 4.6 F 21.0 N 9.9 P 17.0

1,5,9-Triisopropyl-3,7-bis(4-trifluormethylphenyl)2,4,6,8-tetraaza-1λ⁵,5λ⁵,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (3g). 11.2 g (27.2 mmol) **1b** und 6.0 g (41.4 mmol) **2c** werden analog zu Vorschrift **3b** umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus n-Pentan umkristallisiert. Man erhält bei Raumtemp. farblose Kristalle. Ausb. 2.0 g (25%), Zers. -P. 190°C. -MS: *m/z* (%) = 592 (M, 3).

C₂₅H₂₉F₆N₄P₃ (592.2) Ber. C 50.6 H 4.9
Gef. C 50.6 H 4.8

1,5,9-Triphenyl-3,7-bis(4-trifluormethylphenyl)2,4,6,8-tetraaza-1λ⁵,5λ⁵,9-triphosphabicyclo[3.3.1]nona-1,3,5,7-tetraen (3h). 5.3 g (13.1 mmol) **1b** und 3.5 g (19.7 mmol) **2d** werden analog zu Vorschrift **3b** umgesetzt. Der ausgefallene Feststoff wird aus CH₃CN umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (50%), Zers. -P 180°C. -MS: *m/z* (%) = 694 (M, 8).

C₃₄H₂₃F₆N₄P₃ (694.3) Ber. C 58.7 H 2.8
Gef. C 57.8 H 3.5

2,6-Dichloro-2,4,6,8-tetraphenyl-1,3,5,7-2λ⁵,6λ⁵-tetraazadiphosphocin (4a). Man suspendiert 130 mg (0.2 mmol) **3i** in 15 ml CCl₄ und gibt bei Raumtemp. 0.08 g (0.6 mmol) SO₂Cl₂ zu. Nach 48 h erhält man eine farblose Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden dann im Vakuum abgezogen. Umkristallisieren des Rohprodukts aus CH₃CN ergibt 50 mg (48%), **4a**, Schmp. 166°C. -IR (KBr/Nujol): 1598 sst, 1500 sst, 1115 sst, 890 st, 740 sst, 728 st, 720 sst, 696 st, 541 sst cm⁻¹. -MS: *m/z* (%) = 520 (M, 12). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.4-8.3 (m, Ph). -³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 33.8(s).

C₂₆H₂₀Cl₂N₄P₂ (521.2) Ber. C 59.9 H 3.8
Gef. C 60.4 H 3.7

4,8-Bis(dimethylamino)2,6-dichloro-2,6-diphenyl-1,3,5,7-2λ⁵,6λ⁵-tetraazadiphosphin (4b). 0.65 g (1.3 mmol) **3j** werden in 20 ml CCl₄ suspendiert und bei Raumtemp. 0.54 g (3.9 mmol) SO₂Cl₂ direkt zugegeben. Nach 24 h scheidet sich gelbes Öl ab. Man dekantiert die Lösung ab, zieht flüchtige Bestandteile im Vakuum ab und erhält 0.25 g (42%) **8** als gelbes Öl. -IR(KBr/Nujol): 1603 sst, 1480 st, 1276 sst, 1127 st, 1042 st, 690 sst, 580 sst, 540 sst cm⁻¹. -MS: *m/z* (%) = 454 (M, 6). -¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3-8.2 (m, Ph), δ = 3.1 (m, NCH₃). -³¹P-NMR: δ = 36.5 (s).

Kristalldaten und Datensammlung von 4a. $C_{26}H_{20}Cl_2N_4P_2$, $M = 521.33$, Raumgruppe $P2_1/c$. $a = 1082.5(8)$, $b = 1564.0(8)$, $c = 1533.0(8)$ pm, $\beta = 105.00(1)^\circ$, $V = 2.5069$ (nm³), $Z = 4$, ρ ber. = 1.38 Mgm⁻³. Kristallgröße (mm³) $0.3 \times 0.5 \times 0.7$, Strahlung Mo-K α , $\mu = 0.53$ mm⁻¹, gemessene Reflexe 5242, symmetrieunabhängige Reflexe 3276, Signifikanzgrenze $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$, verfeinerte Reflexe 2657, verfeinerte Parameter 307, $R = 0.057$, $R_w = 0.062$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0.0004F_0^2$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53691, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M.R.E.Y. dankt dem DAAD für ein Doktorandenstipendium.

LITERATUR

1. R. T. Boéré, R. T. Oakley und R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331**, 161 (1987).
2. H. W. Roesky, U. Scholz, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121**, 1681 (1988).
3. G. I. Derkach und M. V. Kolotilo, *Zh. Obshch. Khim.* **35**, 1001 (1965).
4. B. Grushkin, M. G. Sanchez, M. V. Ernest, J. L. McClanahan, G. E. Ashby und R. G. Rice, *Inorg. Chem.* **4**, 1538 (1965).
5. L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor und H. T. Searle, *J. Chem. Soc.* 2542 (1960).
6. N. Burford, T. Chivers und J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **22**, 1482 (1983).
7. G. J. Bullen und P. R. Mallinson, *Chem. Commun.* 691 (1969).