

Über cyclische und bicyclische Hydrazinbis(phosphine)

*Heinrich Nöth** und *Richard Ullmann*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 8. Oktober 1975

Durch nucleophile Substitutionsreaktionen an 3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin (**1**) wurden neue 3,6-Derivate dargestellt und der P^{III}-Phosphor mit Schwefel und Selen zu P^V oxidiert. AlCl₃ reagiert mit **1** zu einem „Addukt“, das als Tetrachloroaluminat eines neuen cyclischen Kations mit P der Koordinationszahl 2 aufgefaßt werden kann. Reaktionen von **1** mit Heptamethyldisilazan, Hexamethyldisilthian oder H₂O führen zu den bicyclischen Verbindungen **24 – 26**, während Hydrazin und Methylhydrazin die Hydrazinophosphine **20** und **18** mit Bicyclo[2,2,2]octan-Struktur liefern. Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen werden diskutiert.

New Cyclic and Bicyclic Hydrazinebis(phosphines)

Nucleophilic substitutions at 3,6-dichloro-1,2,4,5-tetramethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorine (**1**) led to new 3,6-derivatives. The P^{III} phosphorus was oxidized to P^V by sulfur and selenium. AlCl₃ reacts with **1** to yield an “adduct” which can be regarded as a tetrachloroaluminate of a new cyclic cation with dicoordinate phosphorus. Reactions of **1** with heptamethyldisilazane, hexamethyldisilthiane or H₂O lead to the bicyclic compounds **24 – 26** while hydrazine and methylhydrazine yield the hydrazinophosphines **20** and **18** with bicyclo[2,2,2]octane structure. The spectroscopic data of the new compounds are discussed.

Hydrazinophosphine zählen wie die Aminophosphine zu elektronenreichen Systemen mit stark basischem Phosphor-Zentrum^{1–4)}. Dementsprechend erfolgen Additionen an den P-Atomen dieser Verbindungen sehr leicht, und ihre PN-Bindung ist sehr reaktiv. In Fortführung unserer Untersuchungen über cyclische⁵⁾ und bicyclische^{4,6)} Hydrazinbis(phosphine) berichten wir über Untersuchungen an Perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorinen und neuen bicyclischen Hydrazinbis(phosphinen). Sie wurden durchgeführt, um die NMR-Spektren dieser Verbindungsgruppen besser interpretieren zu können und ihre Reaktivität und Stabilität kennenzulernen.

Substitutionsreaktionen an **1**

3,6-Dichlor-1,2,4,5-tetramethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin (**1**) wird durch PCl₃-Abbau des Bicyclus **7**^{3,4)} oder durch Dimethylhydrazinolyse von **8**^{3,6)} gewonnen.

¹⁾ E. Fluck, Phosphorus Chem. **4**, 291 (1967).

²⁾ R. P. Nielsen und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **2**, 753 (1963).

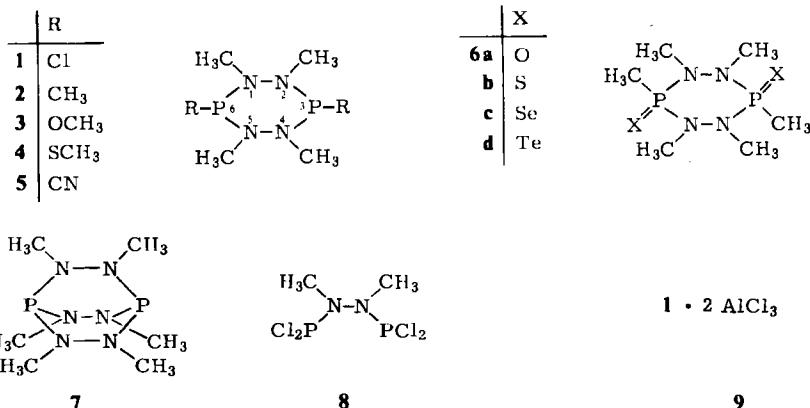
³⁾ M. D. Havlicek und J. W. Gilje, Inorg. Chem. **11**, 1624 (1972).

⁴⁾ R. Goetze, H. Nöth und D. S. Payne, Chem. Ber. **105**, 2637 (1972).

⁵⁾ H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **109**, 1089 (1976).

⁶⁾ H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **107**, 1019 (1974).

1 liegt im festen Zustand in einer stark abgeflachten Sesselform vor⁵⁾. Seine Dimethylaminolyse⁶⁾ belegt die hohe Reaktivität der PCl-Gruppierungen, d. h. die PN-Bindungen von **1** bleiben dabei intakt. Hingegen greifen starke Nucleophile, z. B. Carbanionen, nicht nur die P-Cl-, sondern auch die P-N-Bindungen von Chlor(dimethylamino)phosphinen an^{7, 8)}. In der Kälte reagiert LiCH₃ mit **1** jedoch nur unter Substitution des Chlors zum Permethyllderivat **2**, das auch durch Solvolyse von CH₃PCl₂ mit 1,2-Dimethylhydrazin entsteht.



Die Methylierung von **1** mit Methylolithium führt jedoch zu keinem stereochemisch einheitlichen Produkt, sondern zu zwei Konformeren von **2**. Das bei möglichst tiefer Temperatur unmittelbar nach der Darstellung sublimierte Produkt zeigt jeweils zwei Doublets für die CH₃P- und CH₃N-Gruppen (vgl. Abb. 1a). Bei Raumtemperatur wandelt sich eines der beiden Konformeren in das andere um (vgl. Abb. 1b), das sich weder durch Abkühlen auf -70°C noch durch erneute Sublimation zurückbildet. Wir nehmen daher an, daß das ¹H-NMR-Spektrum der Abb. 1b das stabilste Konformere von **2** repräsentiert und daß es, wie **1**⁵⁾, in der Sesselform mit den Methylgruppen in äquatorialer Stellung vorliegt⁹⁾.

Die nucleophile Substitution des Chlors in **1** durch Methoxid oder Methylthiolat bringt hohe Ausbeuten von **3** bzw. **4**. Zur Einführung der Cyanogruppe bedienten wir uns des Trimethylsilylcyanids. Obwohl hierbei nicht identifizierte Nebenprodukte auftraten, eignet sich diese Cyanierungsmethode sehr viel besser als die heterogene Cyanierung von **1** mit AgCN, obschon sich diese bei der Synthese von Cyanbis(dimethylamino)phosphin¹⁰⁾ bewährte.

⁷⁾ A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

⁸⁾ A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2145 (1960).

⁹⁾ Da die Inversionsbarriere am Phosphor im Vergleich zum Stickstoff groß ist (vgl. etwa H. Friebolin und D. Imbery, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 759 (1968)), sollte sich wegen der relativ schnell erfolgenden Umwandlung des einen Konformeren in das andere Konformere die Konfiguration am Phosphor nicht ändern. Unter Berücksichtigung dieser Annahme und des ¹H-NMR-Spektrums sind Konformationen, die sich von der Wannenform eines P₂N₄-Ringes ableiten, auszuschließen. Eine twist-Konfiguration des Sechsringes, die eine leichte Umwandlung erlauben sollte, ist mit den Beobachtungen besser vereinbar. Bei der Umsetzung von CH₃PCl₂ mit CH₃NH - NHCH₃ zu **2** wurde nur das stabile Konformere beobachtet.

¹⁰⁾ H. Nöth und H.-J. Vetter, Chem. Ber. **96**, 1109 (1963).

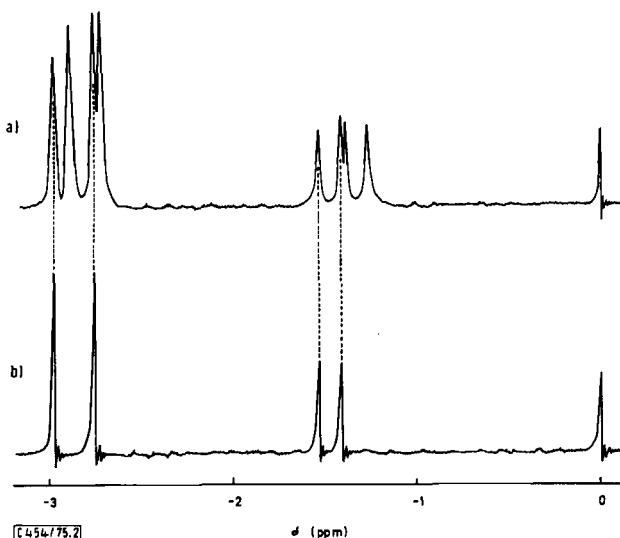


Abb. 1 a) ^1H -NMR-Spektrum des bei möglichst niedriger Temperatur ($40 - 60^\circ\text{C}$) sublimierten, aus LiCH_3 und 1 dargestellten 2
b) nach 12 h bei Raumtemperatur

2 wird von Schwefel schnell zum Disulfid **6b** oxidiert. Demnach ist 2 ungleich reaktiver als **7^a**. Als Folge dieser höheren Reaktivität gelingt die Selenierung von 2 zu **6c** bereits mit grauem Selen. Auch Tellur oxidiert 2 zum Ditellurid **6d**, wie sich NMR-spektroskopisch zeigen lässt, jedoch ist das Produkt bereits so empfindlich, daß Spuren von Luft und/oder Feuchtigkeit zu seiner Zersetzung unter Tellur-Abscheidung führen. Das nur NMR-spektroskopisch nachgewiesene Oxid **6a** wird aus 3 unter Arbusov-Bedingungen erzeugt.

Aluminiumchlorid reagiert mit 1 zu einem 2:1-Addukt **9**. Dessen ^{27}Al -NMR-Signal bei $\delta = -105.0$ ppm spricht für tetrakoordiniertes Aluminium. Für die Addition von AlCl_3 bietet 1 drei Möglichkeiten: a) Addition am Phosphor; b) Addition am Stickstoff; c) Addition am Chlor. Da im ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges Dublett beobachtet wird (vgl. S. 1963), kann eine AlN-Koordination sicher ausgeschlossen werden. Bei der Koordination des AlCl_3 an die P-Atome von 1 sollte ein Signal mit Dublett-Struktur auftreten.

Eine Al-P-Kopplung wurde bei dem relativ schmalen Signal nicht beobachtet. Jedoch ist die fehlende Kopplung kein starkes Argument gegen eine Al-P-Koordination, da etwa im ^{27}Al -NMR-Signal des Addukts $7 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ ebenfalls keine Al-P-Kopplung beobachtet wurde¹¹⁾. Das zu tiefem Feld hin verschobene ^{31}P -NMR-Signal schließt aber Al-P-Koordination aus¹²⁾. Im Einklang mit den NMR-Daten ist hingegen die Addition von AlCl_3 an die Cl-Atome in 1, die zur Bildung von AlCl_4^- führt. Der $\delta^{27}\text{Al}$ -Wert kommt dem Wert für freies AlCl_4^- sehr nahe¹³⁾, eine Tieffeldverschiebung von $\delta^1\text{H}$

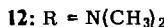
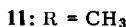
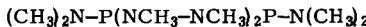
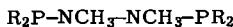
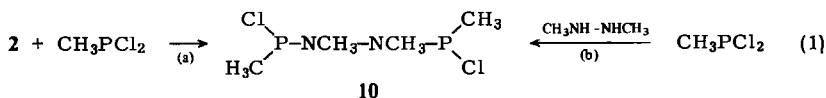
¹¹⁾ R. Ullmann, Dissertation, Univ. München 1975.

¹²⁾ Zum Vergleich sei angeführt, daß $\delta^{31}\text{P}$ von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ bei Komplexbildung mit AlCl_3 von -122.2 nach -26.1 ppm hochfeldverschoben wird¹¹⁾.

¹³⁾ J. F. Hoy, J. Mol. Phys. 15, 57 (1968).

und $\delta^{31}\text{P}$ ist mit der Bildung eines Ionenpaars $[\text{P}(\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3)_2\text{P}](\text{AlCl}_4)_2$, dessen Kation zweifach koordinierten Phosphor enthält, verträglich. Dieser Strukturvorschlag basiert u. a. auf der Existenz des 1,5-Dimethyl-1,5,2-diazaphospholidinium-Ions, das bei der Einwirkung starker Halogenakzeptoren auf 2-Halogen-1,5-dimethyl-1,5,2-diazaphospholidin entsteht^{14, 15).}

Ebenso wie 7 mit Phosphor(III)-halogeniden über $\text{XP}(\text{NCH}_3 - \text{NCH}_3)_2\text{PX}$ zu $\text{X}_2\text{P} - \text{NCH}_3 - \text{NCH}_3 - \text{PX}_2$ abgebaut wird⁶⁾, läßt sich 2 mit CH_3PCl_2 nach (1a) in das Hydrazinbis(phosphin) 10 überführen. Dieses fällt auch bei der partiellen Solvolyse von CH_3PCl_2 mit $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nach (1b) an, nicht aber beim Versuch der Teilmethylierung von $\text{Cl}_2\text{P} - \text{NCH}_3 - \text{NCH}_3 - \text{PCl}_2$ mit LiCH_3 .



Analog (1b) verläuft auch die Dimethylhydrazinolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCl}$ zu 11 bzw. 12. Dabei belegt die 63 proz. 12-Ausbeute die höhere Reaktivität der PCl -im Vergleich zur PN-Bindung. Da aber neben 12, wenn auch stark untergeordnet, 13⁶⁾ und 7 entstehen, scheint auch die PN-Bindung an der Umsetzung beteiligt. Bei der Reaktion von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ ließ sich hingegen weder 12 noch 13 als Zwischenprodukt nachweisen^{6, 16)}. Somit verstärkt das nun vorliegende Ergebnis die Vermutung, daß die Elektrophilie des Phosphors in der Reihe $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, 12, 13 zunimmt. Dementsprechend reagiert 12 bereits bei Raumtemperatur ziemlich rasch zu 7. Dieser Bicyclus entsteht außerdem langsam durch Symmetrisierung von 12. Qualitativ folgt für die Zersetzung nach (2) folgende Tendenz: $\text{X} = \text{CH}_3 < \text{Cl}^{3, 6) } < \text{F}^{3) } < \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Triazadiphospholidine

Fünfgliedrige, phosphorhaltige Ringsysteme gewinnen aus vielen Gründen zunehmendes Interesse¹⁷⁾. Die bisher untersuchten Systeme enthalten Kohlenstoff als Ringglied.

¹⁴⁾ S. Fleming, K. Jehot und M. K. Lupton, Inorg. Chem. 11, 2534 (1972).

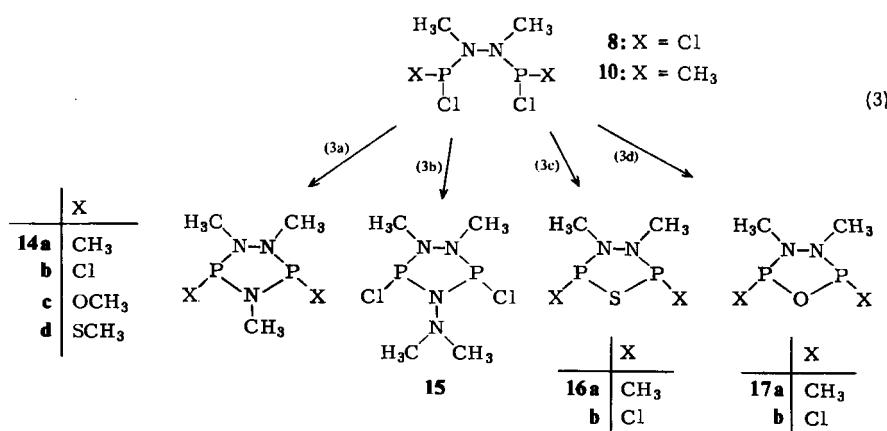
¹⁵⁾ R. W. Parry, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2646 (1974).

¹⁶⁾ Auch bei der „Umannierung“ von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}-\text{NHC}_2\text{H}_5$ ließen sich keine Zwischenstufen nachweisen. Isoliert wurde das bicyclische $\text{P}(\text{NC}_2\text{H}_5-\text{NC}_2\text{H}_5)_3\text{P}$.

¹⁷⁾ R. F. Hudson und Ch. Brown, Acc. Chem. Res. 5, 204 (1972); J. Devillers und J. Navech, Bull. Soc. Chim. France 1970, 4341; D. Bernard und R. Burgada, C. R. Acad. Sci., Ser. C 272, 2077 (1971); O. J. Scherer und J. Wokulat, Z. Anorg. Allg. Chem. 361, 296 (1968); J. Banans und Y. Charbonnel, C. R. Acad. Sci., Ser. C 272, 1675 (1971); A. Schmidpeter und J. Luber, Angew. Chem. 84, 349 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 306 (1972); A. Schmidpeter und W. Zeiss, Angew. Chem. 83, 397 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 396 (1971); M. Baudler, J. Vesper und H. Sandmann, Z. Naturforsch., Teil B 27, 1007 (1972); F. Ramirez, G. V. Loewengart, E. A. Tsolis und K. Tasaka, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3531 (1972); R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. 105, 2476 (1972); K. Bergensen und M. Björk, Acta Chem. Scand. 27, 357 (1973); M. Baudler, K. Glinka, U. Kelsch, H. Sandmann und W. Haller, Phosphorus 2, 161 (1972).

Kohlenstoff-freie Phosphor-Stickstoff-Fünfringe sind unseres Wissens nicht bekannt, sollten aber auch stabil sein. Im Gegensatz zu den offenkettigen Hydrazinbis(phosphinen) sollte in 1,2,3,5-Diazadiphospholidinen die konformative Beweglichkeit stark eingeschränkt sein. Daher sollten sich diese Heterocyclen für Strukturuntersuchungen, insbesondere im Hinblick auf Hybridisierung und n/n-Wechselwirkungen eignen¹⁸⁾.

Für eine 4 + 1-Ringkondensation sind P-funktionelle 1,2-Hydrazinbis(phosphine) wie **8** und **10** geeignet im Gegensatz zu **12**, da sich die beiden verschiedenen PN-Bindungen zu wenig in ihrer Reaktivität unterscheiden.



Der Ringschluß von **8** mit Methylamin zu dem Triazadiphospholidin **14b** gelang nicht¹⁹⁾. Dies ist insofern erstaunlich, als **8** mit 1,1-Dimethylhydrazin unter Kondensation zu **15** cyclisiert. Damit scheint das Reaktionsprodukt durch sterische Faktoren beeinflußt zu werden. Dies belegt auch die Bildung von **14b** aus **8** und dem sperrigen Heptamethyldisilazan.

Nach *Binder et al.*²⁰⁾ ist die Spaltung der zweiten SiN-Bindung in Disilazanen stark von der Acidität des angreifenden Phosphorhalogenids abhängig, die durch steigende Acidität begünstigt wird. Im Fall der Cyclokondensation von **8** mit Heptamethyldisilazan kommt hinzu, daß der intramolekulare Ringschluß im Vergleich zur intermolekularen Kondensation begünstigt werden muß. In siedendem Benzol scheint letztere neben einer Disproportionierung bevorzugt, da unter diesen Bedingungen kein **14b**, wohl aber $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und gelbe, unlösliche Produkte entstehen. Bei Raumtemperatur und entsprechend langer Reaktionszeit dominiert die intramolekulare Cyclisierung zu **14b**. Dieses ließ sich mit LiCH₃ bei -78°C im Gegensatz zu **1** nicht zu **14a** methylieren²¹⁾.

¹⁸⁾ Über die Kristall- und Molekülstruktur von $(\text{CH}_3\text{NPCl})_2\text{NCH}_3$ berichten wir nach Abschluß der laufenden Kristallstrukturbestimmung, desgleichen über PE-Spektren von Hydrazinophosphinen und ihre Interpretation.

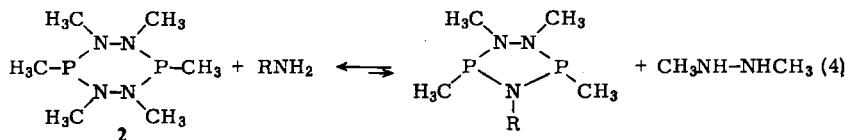
¹⁹⁾ Erhalten wurden dabei nur undefinierte feste Produkte.

²⁰⁾ H. Binder und R. Fischer, Chem. Ber. **107**, 205 (1974).

²¹⁾ Bisher zeichnet sich noch kein klares Bild ab, welche PNCI-Verbindung glatt und welche in komplexer Weise mit LiR reagiert. Offen ist auch, ob gebildetes LiCl das entstehende Amino- bzw. Hydrazinoorganylphosphin koordinativ bindet.

Obwohl die Methylierung von **14b** nicht gelang, ist es wie **1** mit NaOCH_3 bzw. $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ leicht in das Methoxyderivat **14c** bzw. Methylthioderivat **14d** umzuwandeln.

In Analogie zu **14b** entsteht das bei -20°C stabile **14a** jedoch glatt aus **10** und Heptamethyldisilazan. Zwischenprodukte wie $\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{P}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ließen sich auch bei großem Silazan-Überschuss $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisen. Folglich wird die SiN -Bindung eines $>\text{P}^{III}-\text{N}-\text{Si}\equiv$ -Systems durch $>\text{PCl}$ schneller gespalten als eine SiN -Bindung des Disilazans in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen²²⁻²⁵. **14a** sollte sich außerdem gemäß (4) aus **2** durch ringverengende „Umaminierung“ darstellen lassen, eine Reaktion, die bei den entsprechenden BN-Heterocyclen den Triazadiborolidin-Fünfring stark begünstigt²⁶. Jedoch führte die Umsetzung von **2** weder mit CH_3NH_2 oder $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ bis 130°C , noch mit Anilin in Chlorbenzol unter Rückflußbedingungen zu den entsprechenden Triaza-diphospholidinen. Höhere Reaktionstemperaturen verbieten sich, denn bei 140°C liegt die Stabilitätsgrenze von **2**. Setzt man jedoch **14a** mit $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ um, dann wird Methylamin unter Bildung von **2** frei. Die Gleichgewichtsverhältnisse liegen hier also entgegengesetzt zu denen der entsprechenden Bor-Heterocyclen. Der Unterschied ist durch die verschiedenen geometrischen Faktoren (Bindungsabstände und -winkel) und der unterschiedlichen Stabilisierung durch π -Bindungseffekte erklärbar.



Durch Phosphorhalogenide ist nicht nur die SiN -Bindung von Aminosilanen, sondern auch die SiS -Bindung von Thiosilanen spaltbar²⁷. **8** und **10** reagieren mit Hexamethyl-disilthian. Relativ rasch setzt sich dabei das stärker elektrophile **8** bei Raumtemperatur um, wobei das bereits bei Raumtemperatur nur mehr mäßig stabile **16b** mit 69 % Ausbeute isoliert werden konnte. **10** reagiert jedoch unter 50°C mit Hexamethyldisilthian sehr langsam; in siedendem Benzol entstehen statt des flüssigen **16a** nur unlösliche, feste Produkte. Bei $65-70^\circ\text{C}$ vermeidet man bei hinreichender Bildungsgeschwindigkeit von **16a** dessen rasche Zersetzung. Flüssiges **16a** wandelt sich aber bereits bei Raumtemperatur allmählich in ein weißes, zähes Produkt um.

Die Synthese der Oxadiazadiphospholidine **17a** und **b** aus **10** bzw. **8** und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ gelang in siedendem Benzol nicht²⁸. Selbst nach 48 h ergaben sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Anzeichen einer Reaktion. Das stärker polare

²²⁾ E. W. Abel, D. A. Armitage und G. R. Willey, J. Chem. Soc. **1965**, 57.

²³⁾ M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Chem. Ber. **93**, 326 (1960).

²⁴⁾ M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem. Ber. **94**, 1059 (1961).

²⁵⁾ H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967); H. G. Mardersteig, L. Meinel und H. Nöth, ebenda **368**, 254 (1969).

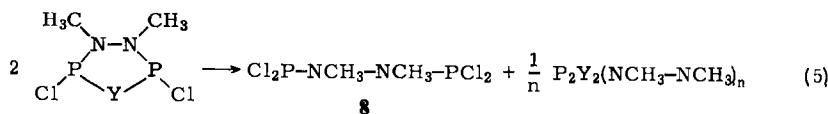
²⁶⁾ H. Nöth und D. Nölle, unveröffentlichte Versuche; vgl. D. Nölle, Dissertation, Univ. München 1975; H. Nöth und W. Regnet, Z. Naturforsch., Teil B **18**, 1138 (1963).

²⁷⁾ E. W. Abel, D. A. Armitage und R. P. Bush, J. Chem. Soc., Suppl. 1, **1964**, 5584.

²⁸⁾ POCl_3 spaltet aber die SiO -Bindung von Hexamethyldisiloxan; A. Binger, H. Schmidbaur und M. Schmidt, Chem. Ber. **93**, 872 (1960).

Hexamethyldistannoxyan setzt sich zwar mit **8** schon bei Raumtemperatur zu dem thermisch empfindlichen **17b** um. Seine Abtrennung von $(CH_3)_3SnCl$, dem zweiten Reaktionsprodukt, gelang aber nicht vollständig. Hingegen liefert die kontrollierte Hydrolyse von **8** in Gegenwart von Triäthylamin **17b** in befriedigender Ausbeute. Nach demselben Verfahren ist **17a** in Lösung zugänglich. Es geht bei Raumtemperatur sehr schnell in ein schlecht lösliches, schwammähnliches, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Produkt der analytischen Zusammensetzung $C_4H_{12}N_2OP_2$ über, dem wir versuchsweise die Kettenstruktur $[-PCH_3-NCH_3-NCH_3-PCH_3-O]_n$ zuschreiben.

In der Reihe der neuen Fünfringsysteme sinkt somit die Ringstabilität gemäß **14** > **16** > **17**, wobei die PCl-Verbindungen (**14b**, **16b**, **17b**) thermisch stabiler als die permethylierten Derivate sind. Erstere zersetzen sich unter Bildung von **8**, das sich NMR-spektroskopisch nachweisen und mit $[(CH_3)_3Si]_2S$ bzw. durch Hydrolyse wieder in **16b** bzw. **17b** überführen läßt. Gleichung (5) beschreibt den Idealfall der Zersetzung von **16b** und **17b**.



Die höhere Ringstabilität der Verbindungen **14b**, **16b** und **17b** hängt offenbar mit dem im Vergleich zu **14a**, **16a** und **17a** positivierten Ringphosphor zusammen, der zu festeren PN- und PY-Bindungen ($Y = NR, S, O$) führen kann²⁹⁻³¹⁾. Ringspannungsargumente lassen eine Stabilitätsordnung $N > O$ und $S > O$ erwarten; diese müssen aber durch Strukturdaten untermauert werden. Wenig wahrscheinlich ist es, daß die „Polymerisation“ von **17a** von einer Art Arbusov-Umlagerung ($>P-O-P \rightarrow P(O)-P<$) begleitet wird. Denn 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin reagiert mit 1,3-Dimethyl-2-oxo-1,3,2λ⁵-diazaphospholidin unter HCl-Abspaltung nicht zu einem Produkt mit $\overset{N}{\underset{N}{P}}(O)-\overset{N}{\underset{N}{P}}-\overset{N}{\underset{N}{O}}$ -Gerüst, sondern zu einer $\overset{N}{\underset{N}{P}}-O-\overset{N}{\underset{N}{P}}-\overset{N}{\underset{N}{O}}$ -Verbindung¹¹⁾.

Alle massenspektroskopisch untersuchten Fünfringe liefern das Molekül-Ion. Das am häufigsten auftretende Fragment mit $m/e = 60$ ist dem Ion $CH_2=P=NH^+$ bzw. $HP=N=CH_2^+$ zuzuordnen. Normiert man die Intensität der Molekül-Ionen auf dieses Teilchen, dann folgt eine Stabilitätsreihe **17b** > **16b** > **14b**, d. h. die Kationenstabilität läuft entgegengesetzt zur thermischen Stabilität. Sie nimmt generell bei den permethylierten Verbindungen noch zu, wobei nun die relative Intensität des Molekülions von **14a** > **16a** ist. Ursache dafür ist, daß die Molekül-Ionen von **14b**, **16b** und **17b** unter Spaltung der P-Cl-Bindung zerfallen, während die P-C-Bindung weniger leicht gespalten wird.

Bicyclische Hydrazinbis(phosphine)

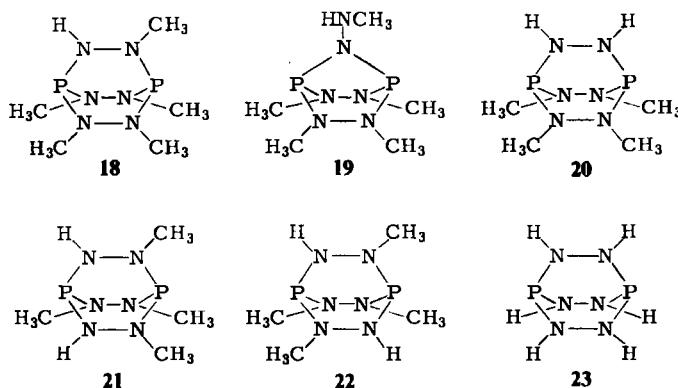
Führt man nucleophile Substitutionen an **1** mit bifunktionellen Verbindungen durch, dann sind entweder bicyclische oder polymere Verbindungen zu erwarten. So erhält

²⁹⁾ D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorous, Elsevier, London 1974.

³⁰⁾ V. A. Naumov, L. L. Tuzowa und N. M. Zarinov, Phosphours **4**, 179 (1974).

³¹⁾ C. V. Vilkov und C. S. Khaikin, Zh. Strukt. Khim. **10**, 1101 (1969) [C. A. **73**, 3341 (1970)].

man z. B. aus **1** und 1,2-Dimethylhydrazin glatt ⁷⁾. Monomethylhydrazin und **1** liefern das Hexaazadiphosphabicyclo[2,2,2]octan **18**.



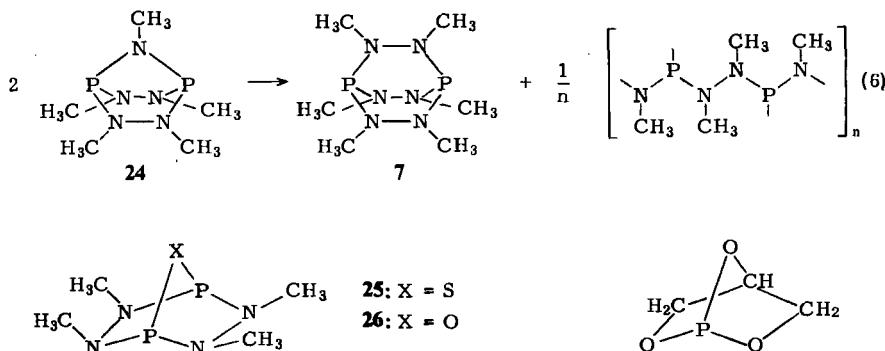
NMR-Spektren schließen die Bildung des isomeren Pentaazadiphosphabicyclo[2,2,1]heptan-Derivats **19** aus.

20 konnte bisher noch nicht als Produkt der Hydrazinolyse von **1** sichergestellt werden. Aus **8** und $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$ erhält man in Gegenwart des HCl-Acceptors $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ein Tetramethyllderivat, das als Isomerengemisch (**21**, **22**) anfallen könnte. Die Isomeriefrage ist z. Zt. noch ungeklärt, denn die $^1\text{H-NMR}$ -Multipletts ließen sich nur ungenügend auflösen. Eine Entscheidung auf Grund eines ^{31}P -Puls-Fourier-Transform-Spektrums ergab wegen der Zersetzung kein eindeutiges Resultat.

Versuche, den unsubstituierten Käfig **23** darzustellen, führten bei der Umsetzung von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit N_2H_4 in CH_3CN unter $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Entwicklung zu einem unlöslichen Produkt, das nurmehr 0.5% C enthielt. Bei Sublimationsversuchen zersetzte es sich explosionsartig; auch mechanische Beanspruchung des Festprodukts kann diesen unkontrollierten Zerfall auslösen. Im Massenspektrometer wurden hauptsächlich Ionen des Hydrazins und des Diimins beobachtet.

Die Bildung eines Bicyclooctanderivats vom Typ **18** ist, wie die Umsetzung von **1** mit $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$ deutlich macht, im Vergleich zum Bicycloheptanderivat **19** bevorzugt. Hierfür kann man Ringspannungegründe verantwortlich machen, die auch bewirken, daß **7** selbst bei 130°C in 72 h nicht mit *n*-Octylamin reagiert, obschon unter diesen Bedingungen 1,2-Dimethylhydrazin aus einem Gleichgewicht schnell entfernt würde. Es ist daher zu erwarten, daß Pentaazadiphosphabicyclo[2,2,1]heptan-Derivate relativ schwer zugänglich sind und sich leicht zersetzen.

Die direkte Aminolyse von **1** mit CH_3NH_2 liefert in der Tat nur undefinierte Produkte im Gegensatz zur Reaktion mit Heptamethyldisilazan⁶⁾. **24** ist thermisch allerdings wenig stabil. Bei Raumtemperatur scheidet sich aus der Flüssigkeit ein Festprodukt ab, aus dem sich **1** absublimieren lässt. Zurück bleibt ein Produkt der angenäherten Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}$, möglicherweise ein Polymerprodukt der in (6) angedeuteten Struktureinheit.



In Analogie zu 24 erhält man 25 aus 1 und Hexamethyldisilthian. Eine gute Ausbeute ist wieder nur in einem schmalen Temperaturbereich zu erzielen, in dem bei hinreichender Bildungsgeschwindigkeit eine möglichst geringe Zersetzung stattfindet. 26, bereitet durch gezielte Hydrolyse von 1, ist der instabilste³²⁾, 25 der stabilste der drei Bicyclen 24–26, bei deren Zersetzung sich stets 7 bildet.

Kernresonanzuntersuchungen

¹⁴N-NMR-Daten

In den meisten Fällen mißlang die Aufnahme brauchbarer ¹⁴N-NMR-Spektren. Der Grund dafür liegt wohl in der Quadrupolrelaxation, denn in den Hydrazinophosphinen sind Stickstoffatome, Atome mit Kernquadrupolen, einander benachbart, so daß kurze Relaxationszeiten möglich sind. Daher resultieren große Linienbreiten im Gegensatz etwa zu Dimethylaminophosphinen³³⁾ (vgl. Tab. 1). Eine Spin-Spin-Kopplung ¹J_{PN} läßt sich aus demselben Grund für beide Verbindungstypen nicht beobachten.

Tab. 1. δ¹⁴N-Werte einiger Hydrazinbis(phosphine) und einiger Dimethylaminophosphine
(Standard: gesättigte wäßrige NaNO₃-Lösung)

	δ ¹⁴ N ^{a)} [ppm]	<i>h</i> _{1/2} [Hz]		δ ¹⁴ N ^{b)} [ppm]	<i>h</i> _{1/2} [Hz]	
P(NCH ₃ –NCH ₃) ₃ P	7	+272	— ^{c)}	P[N(CH ₃) ₂] ₃	+348	562
CH ₃ P(NCH ₃ –NCH ₃) ₂ PCH ₃	2	+295	1130	CH ₃ P[N(CH ₃) ₂] ₂	+342	430
CIP(NCH ₃ –NCH ₃) ₂ PCl	1	+297	— ^{c)}	CIP[N(CH ₃) ₂] ₂	+310	525
Cl ₂ P–NCH ₃ –NCH ₃ –PCl ₂	8	+272	— ^{c)}	Cl ₂ PN(CH ₃) ₂	+325	320

^{a)} Geschätzter Fehler: ± 8 ppm.

^{b)} Geschätzter Fehler: ± 1 ppm.

^{c)} Signal zu breit für Angabe von *h*_{1/2}.

³²⁾ Im Gegensatz zu den bicyclischen Phosphiten P(OCH₂)₃CR vom Bicyclo[2.2.2]octan-Typ zersetzt sich das Bicyclo[2.2.1]heptan 27 i. Vak. oder auch beim Aufbewahren bei tiefer Temperatur als Folge starker Ringspannungen; vgl. D. B. Denney und S. L. Varga, Tetrahedron Lett. 1966, 4935; R. D. Bertrand, J. G. Verkade, D. W. White, D. Gagnaire, J. B. Robert und J. Verrier, J. Magn. Reson. 3, 494 (1970).

³³⁾ B. Wrackmeyer, Dissertation, Univ. München 1973.

Der Gang der $\delta^{14}\text{N}$ -Werte ist mit induktiven Effekten der Substituenten alleine nicht erklärbar. Danach würde man beim Ersatz einer P–N- durch eine P–Cl-Bindung eine Tieffeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals erwarten. Dies ist aber nur bei den Verbindungspaaren $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3/\text{ClP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $1/8$ der Fall. Öffnung des Käfigs 7 zum P_2N_4 -Sechsringheterocyclus 1 und 2 verschiebt $\delta^{14}\text{N}$ zu größeren Werten. Da die Bindungswinkel am Stickstoff in 1 und 7 verschieden sind und in 1 mehr einem sp^2 -hybridisierten N-Atom entsprechen⁵⁾ als in 7³⁴⁾, kann man die beobachtete Hochfeldverschiebung qualitativ mit der verschiedenen Hybridisierung erklären.

^{31}P - und ^1H -NMR-Daten

Die Daten finden sich in den Tab. 2–4. Da die quantitative Erfassung von Substituenteneinflüssen^{35)–37)} und die Berechnung von $\delta^{31}\text{P}$ mit quantenchemischen Methoden immer noch unbefriedigend ist^{38), 39)}, beschränkt sich die folgende Diskussion im wesentlichen auf einen Datenvergleich zwischen Hydrazinbis(phosphinen) und Dimethylaminophosphinen.

Die Abschirmung der P-Kerne in den nichtcyclischen Dimethylhydrazinbis(phosphinen) $\text{X}_2\text{P} – \text{NCH}_3 – \text{NCH}_3 – \text{PX}_2$ und den Dimethylaminophosphinen $\text{X}_2\text{P} – \text{N}(\text{CH}_3)_2$ unterscheiden sich bei gegebenen X nur sehr wenig ($\Delta^{31}\text{P} \pm 2$ ppm; Ausnahme: $\text{X} = \text{Cl}$, $\Delta^{31}\text{P} + 8.9$ ppm). In der Reihe der Verbindungen mit XPN_2 -Skelett, den P_2N_4 -Sechsringen und den Bis(dimethylamino)phosphinen wächst $\Delta^{31}\text{P}$ bis auf 40 ppm an, wobei wiederum bei den Chlorverbindungen die größte Abweichung besteht. Meist sind die P-Atome in den Tetrazadiphosphorinen besser abgeschirmt.

In der Reihe $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ wandern die ^{31}P -Signale zu tieferem Feld. Auf Grund des – I-Effekts und des Anisotropieeffekts der Halogene erwarteten wir aber keine Verschiebung zu höherem Feld. Berücksichtigt man die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Dimethylhydrazingruppen in 1, 28 und 29, die umso schlechter abgeschirmt sind, je elektronegativer das Halogen ist und damit die Elektronendichte abziehende Wirkung der Halogene wiedergeben, so erklärt sich die gute Abschirmung des Phosphors in 1 dadurch, daß mehr Elektronendichte aus der PN-Bindungssphäre an den Phosphor abfließt als das Cl-Atom abzieht. Dennoch befriedigt diese Interpretation, selbst unter Einbeziehung von $\text{dp}(\pi)$ -Bindungen nicht völlig, denn die Abschirmung des Phosphors in der Methylverbindung 2 ist zwar erwartungsgemäß besser als für die Halogenide, aber das Dublett der CH_3N -Protonen liegt im Vergleich mit den Verbindungen $\text{XP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{PX}$ mit $\text{X} = \text{Cl}$, Br , J , OCH_3 , SCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bei tieferem Feld. Die sehr gute Abschirmung des Phosphors in der Cyanverbindung 5 belegt den starken Anisotropieeffekt dieser Gruppe.

Die ^1H -NMR-Signale der Dimethylhydrazingruppen der Perhydrotetrazadiphosphorine werden ausnahmslos als Doublets beobachtet. Die Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PNCH}}$ nehmen in der Reihe der Substituenten $\text{X} = \text{J} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{CN} > \text{OCH}_3 > \text{SCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ab. Für die entsprechenden Dimethylaminophosphine gilt

³⁴⁾ W. V. Doorne, G. W. Hunt, R. W. Perry und A. W. Cordes, Inorg. Chem. **10**, 2591 (1971).

³⁵⁾ G. Mavel, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **1**, 45 (1966).

³⁶⁾ A. B. Burg, K. K. Joshi und J. F. Nixon, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 31 (1966).

³⁷⁾ J. G. Verkade, Coord. Chem. Rev. **9**, 1 (1973/73).

³⁸⁾ J. R. van Wazer und J. H. Letcher, Top. Phosphorus Chem. **5**, 75 (1967).

³⁹⁾ S. O. Grim und W. McFarlane, Nature (London) **208**, 995 (1965).

Tab. 2. NMR-Daten von 1,2,4,5-Tetramethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorinen $\text{XP}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{PX}$ und Derivaten $\text{X}(\text{Y})\text{P}(\text{NCH}_3\text{NCH}_3)_2\text{P}(\text{Y})\text{X}$

X	Y	$\delta^{31}\text{P}^a$ [ppm]	$\delta^{31}\text{P}^b$ [ppm]	$\delta^{31}\text{H}_{\text{CH}_3}^c$ [ppm]	$^3J_{\text{PHCH}}$ [Hz]	$\delta^{1}\text{H}_{\text{X}}^d$ [ppm]	J [Hz]	Lösungs- mittel	Lit.
F				-2.85	15.0			CHCl_3	3)
Cl	1	-120.1	-160.0	-2.65	16.8			C_6H_6	
				-2.98	16.5			CHCl_3	33)
Br	28	-125.3		-2.51	17.8			C_6H_6	5)
J	29	-132.8		-2.20	18.8			C_6H_6	
OCH ₃	3	-127.7	-138.0	-2.92	14.7	-3.19	13.8	C_6H_6	
SCH ₃	4	-117.5		-2.94	14.3	-1.87	12.6	C_6H_6	
N(CH ₃) ₂		-130.0	-122.1	-2.77	9.6	-2.66	8.8	C_6H_6	
				-2.80	6.9	-2.65	5.9	CH_2Cl_2	5)
CN	5	-50.4	-66.1	-2.55	14.8			C_6H_6	
CH ₃	2	-91.1	-86.4	-2.84	13.0	-1.45	7.3	C_6H_6	
CH ₃	O 6a			-2.63	6.7	-1.18	15.2	C_6H_6	
CH ₃	S 6b	-23.9	-83.3	-3.02	9.3	-1.85	14.1	CH_2Cl_2	
CH ₃	Se 6c	-37.5		-3.08	11.2	-1.98	13.0	CH_2Cl_2	
CH ₃	Tc 6d	-84.9		-2.90	11.8	-1.35	13.3	CH_2Cl_2	
CH ₃	BH ₃ ⁴⁰⁾			-2.56	9.1	-1.25	9.2	CH_2Cl_2	
CH ₃	Ni(CO) ₃ ⁴¹⁾			-3.00	11.8	-1.83	3.0	CH_2Cl_2	

^{a)} Standard 85 proz. Phosphorsäure, extern.^{b)} $\text{XP}(\text{NCH}_3)_2\text{J}_2$ und $\text{X}(\text{Y})\text{P}(\text{NCH}_3)_2\text{J}_2$.^{c)} Hydrazin-Methylgruppen.^{d)} Methylgruppen des Substituenten X.

⁴⁰⁾ Diese Verbindung wurde aus **2** und Diboran in THF erhalten. ³¹P-NMR wurde nicht bestimmt. Das ¹B-NMR-Spektrum ist durch ein relativ breites, nicht alzu gut strukturiertes Signal gekennzeichnet. ⁸¹B läßt sich daraus mit +39 ppm (gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) und $J_{\text{BP}} = 70$, $J_{\text{BH}} = 112$ Hz entnehmen.

⁴¹⁾ Erhalten durch Umsetzung von **2** mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Benzol (νCO 2078, 2009, 1963 cm^{-1}). Im Vergleich mit Aminophosphinen muß **2** in dem $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplex ein relativ guter π -Akzeptor-Ligand sein.

Tab. 3. NMR-Daten von Derivaten des Triazadiphospholidins, Thiaziadiphospholidins und Oxadiazadiphospholidins

X	Y	NCH_3	$\delta^{31}\text{P}^a$	NCH_3	${}^3J_{\text{PNCH}}$ [Hz]	X	$\delta^{1}\text{H}^b$	J_{px} [Hz]	X	J_{py} [Hz]	Lösungs- mittel
Cl		14b	-144.8	-2.21 d	17.3			-2.34 t	12.3	C_6H_6	
OCH ₃		14c	-122.0							C_6H_6	
SCH ₃		14d	-149.8	-2.90 d	15.4		-2.07 d	9.0	-2.91 t	C_6H_6	
CH ₃		14a	-117.8	-2.92 d	14.3		-0.95 t	6.5 t*	-2.64 t	C_6H_6	
Cl	NN(CH ₃) ₂	15	-129.6	-2.66 d	17.8				-2.72 s	C_6H_6	
Cl	S	16b	-145.5	-2.59 d	18.0					C_6H_6	
CH ₃	S	16a	-125.9	-2.82 d	13.4		-1.48 d	11.2		C_6H_6	
Cl	O	17b	-150.8	-2.42 d	13.2					C_6H_6	
CH ₃	O	17a	-129.3	-3.05 d	12.8		-1.21 d	7.3		THF	

a) Standard 85 proz. Phosphorsäure, extern. — b) Standard TMS intern; t* = Pseudotriplett.

Tab. 4. NMR-Daten von Hexaazaadiphosphabicyclo[2.2.2]octanen und Tetraazaadiphosphabicyclo[2.2.1]heptanen

X	R	$\text{R}-\text{P}(=\text{O})-\text{N}-\text{R}$	$\delta^{31}\text{P}^a$ [ppm]	CH_3NCH_3	$\delta^{1}\text{H}^b$ [ppm]	J [Hz]	$\delta^{1}\text{H}$ $\text{X}(\text{NCH}_3)$ [ppm]	${}^3J_{\text{PNCH}}$ [Hz]	${}^3J_{\text{PNCH}}$ [Hz]	Lösungs- mittel
CH ₃ N—NCH ₃	CH ₃	7	-109	-2.78 t ^{c)}	15.2		-2.78 t ^{c)}	15.2	15.2	C_6H_6
C ₂ H ₅ N—NC ₂ H ₅	C ₂ H ₅		-98.4							C_6H_6
CH ₃ N—NH	CH ₃	18	-106.7 d ^{e)}	-2.77 d(2)	15.6		-2.81 d(1)	15.0		C_6H_6
CH ₃ N	CH ₃	24	-103.0 d	-2.76 d(2)	15.2					
O	CH ₃	26	-101.8	-2.57 d(4)	15.4		-2.79 t(1)	12.8	C_6H_6	
S	CH ₃	25	-114.0	-2.51 d	14.8					C_6H_6
			-113.0	-2.54 d	17.8					C_6H_6

a) Standard 85 proz. Phosphorsäure, extern.

b) Standard TMS intern.

c) Pseudotriplett.

d) Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte ein Triplett für die CH₃-Gruppen bei -1.19 ppm, ³J_{PNCH} = 7.0 Hz, sowie ein 1:5:10:5:1-„Sextett“ verbreiteter Linien, abgeschätzt zu ³J_{HECH} ≈ 7 Hz.

e) ³J_{PNNP} = 32.0 Hz.

$X = Br > Cl > CN > F > N(CH_3)_2 > CH_3 > OCH_3$ ⁴²⁾. Der Hauptunterschied liegt somit vor allem in der Stellung der Methoxy- und Dimethylaminogruppe.

Für die Größe der Kopplungskonstante spielt der Fermi-Kontaktterm eine wesentliche Rolle. Bei der Behandlung von Spin-Spin-Wechselwirkungen über mehr als eine Bindung hinaus kommt zusätzlich zu den Kontakttermen ein Transmissionsfaktor der Elektronen-spininformation hinzu, der eine Funktion der Austauschintegrale ist und damit von der Hybridisierung, von Bindungswinkeln, Substituenten etc. abhängig ist⁴³⁾. Dieses Modell bewährte sich bei der Vorhersage von Größe und Vorzeichen der Kopplungen in Methylphosphinen⁴³⁻⁴⁵⁾. Bei der Kopplung über drei Bindungen, wie sie etwa in den hier betrachteten Systemen vorliegen, nimmt man ein positives Vorzeichen für $^3J_{PNCH}$ an^{44, 45)}, das bei Aminocyclophosphazenen bestätigt wurde⁴⁶⁾.

Nimmt man für $^3J_{PNCH}$ ebenso wie für $^2J_{PCH}$ eine Abhängigkeit vom s-Charakter der an den Bindungen beteiligten P- und N-Orbitale⁴⁷⁾ an, dann läßt sich der Gang der Kopplungskonstanten erklären. Beispielsweise sind die NPN-Bindungswinkel von $P[N(CH_3)_2]_3$ ³¹⁾ und $CIP[N(CH_3)_2]_2$ ³⁰⁾ praktisch gleich groß, aber die Winkelsumme am Stickstoff beträgt im Tris(amino)phosphin 352.5°, für das Diaminochlorphosphin aber 360°. Die größere Kopplungskonstante in der zweiten Verbindung belegt somit die Relation $J_{PNCH} = f(s\text{-Charakter})$.

Die im Vergleich mit $^2J_{PCH}$ größeren Werte von $^3J_{PNCH}$, die man sowohl bei den Dimethylamino- wie den Hydrazinophosphinen findet, sind insofern ungewöhnlich, als Kopplungen über zwei Bindungen meist sehr viel effektiver sind als über drei Bindungen. Nach Cowley et al.⁴⁷⁾ kann man hierfür dp(π)-Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Phosphor diskutieren. Die Zunahme des Wertes von $^3J_{PNCH}$ etwa in der Reihe $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$, $(CH_3)ClPN(CH_3)_2$ und $Cl_2PN(CH_3)_2$ könnte einerseits durch verstärkte π -Bindung, andererseits durch den Einfluß des elektronegativen Chlors interpretiert werden, da nach Bent⁴⁸⁾ elektronegative Substituenten wegen der höheren Polarisierbarkeit von p-Elektronen Bindungen mit vorwiegend p-Charakter bevorzugen, der atomare s-Charakter sich somit in Bindungen zu elektropositiveren Gruppen konzentriert. Wenn man auch die kleinere Kopplungskonstante $^3J_{PNCH}$ für die Fluorverbindungen im Vergleich zu den Chlorverbindungen dem stärkeren π -Donorcharakter des Fluors zuschreiben kann, so erklären die beiden oben aufgeführten Argumente den Gang innerhalb der Reihe der Halogenverbindungen nicht. Hingegen würde eine Aufweitung der Bindungswinkel am Phosphor in Richtung des sterisch anspruchsvollen Jods die NMR-Befunde verständlich machen. Allerdings fehlen entsprechende strukturelle Daten.

⁴²⁾ J. R. van Wazer und L. Maier, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 811 (1964); K. J. Coskran und C. E. Jones, Inorg. Chem. **10**, 1536 (1971); J. F. Nixon, J. Chem. Soc. A **1968**, 2689; R. Burgada, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 136; G. S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 104 (1965); S. R. Brain, W. S. Brey und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **6**, 515 (1967); H. Nöth und H. J. Vetter, Naturwissenschaften **51**, 240 (1964); J. W. Gilje, A. E. Goja und M. D. Rosario, Inorg. Chem. **6**, 1765 (1967).

⁴³⁾ C. Jameson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6232 (1969).

⁴⁴⁾ G. L. Juvinall, D. D. Elleman, S. L. Manatt und R. I. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6232 (1969).

⁴⁵⁾ J. P. Albrand, J. Deviliers und J. Navech, Org. Magn. Reson. **3**, 177 (1971).

⁴⁶⁾ C. W. Haigh, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **5b**, 44 (1973).

⁴⁷⁾ A. H. Cowley und R. P. Pinell, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4454 (1965).

⁴⁸⁾ H. A. Bent, Chem. Rev. **61**, 275 (1961); J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 43 (1961).

Die im Vergleich zu Dimethylaminophosphinen größeren Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PNCH}}$ der cyclischen Hydrazinbis(phosphine) führen wir zum einen auf den elektronegativeren Charakter des Hydrazinstickstoffs zurück, zum anderen auf die stärkere Abweichung der Substituenten am Stickstoff von einer trigonalplanaren Geometrie, wie die 350°-Winkelsumme an den N-Atomen in 1 belegt.

Mit der Überführung des trikoordinierten Phosphors in den tetrakoordinierten erfährt das ^{31}P -NMR-Signal der Perhydrotetrazadiphosphorine die erwartete Hochfeldverschiebung. Damit verbunden sind kleinere Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PNCH}}$ und größere $^2J_{\text{PCN}}$. Letztere verdoppelt sich nahezu im Vergleich zu 2. Sie spiegelt den höheren s-Anteil in der PC-Bindung, da nun die 3s-Bahnfunktion des Phosphors voll zum Tragen kommt. Das strukturelle Indiz dafür sind aufgeweitete NPN- und CPN-Bindungswinkel. Für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{S})\text{P}(\text{HN}-\text{NH})_2\text{P}(\text{S})\text{OC}_6\text{H}_5$ wurde der Winkel NPN zu 107.2° und der Winkel OPN zu 100.3 bzw. 102.9° bestimmt, die Winkelsumme an den N-Atomen mit 358.8 bzw. 345.6°⁴⁹⁾. Hieraus wird deutlich, daß trotz höheren s-Charakters des Phosphororbitals, das er zum Aufbau der PN-Bindung beisteuert, die zu erwartende Zunahme von $^3J_{\text{PNCH}}$ bei der Koordination am Phosphor durch die Abnahme des s-Anteils seitens des Stickstoffs überkompensiert wird und dadurch die zunächst unerwartete Abnahme des Betrags dieser Kopplungskonstante resultiert⁵⁰⁾.

In den P_2N_3 -Fünfringen 14a–d sind die P-Atome schlechter abgeschirmt als in den entsprechenden P_2N_4 -Sechsringen (vgl. Tab. 3). Ihre $\delta^{31}\text{P}$ -Werte werden noch negativer, wenn man die CH_3N -Gruppe gegen Schwefel oder Sauerstoff ersetzt. Dies gilt auch für die Einführung elektronegativer Atome oder Gruppen an Phosphor oder Stickstoff (z. B. 15).

Die ^1H -NMR-Spektren stehen mit der Fünfringstruktur in Übereinstimmung. Die Protonen der Dimethylhydrazingruppierung werden als einfache Dubletts beobachtet, die der CH_3N -Gruppe als 1:2:1-Triplett. $^3J_{\text{PNCH}}$ ist stets etwas größer als in den vergleichbaren P_2N_4 -Verbindungen, jedoch ist die Abhängigkeit von $^3J_{\text{PNCH}}$ und $^2J_{\text{PCN}}$ von X und Y undurchsichtig. Während die ^1H -NMR-Signale der CH_3P -Gruppe in 16a und 17a als scharfe Dubletts auftreten, liegen sie in 14a als ein „triplet of deceptive simplicity“⁵¹⁾ vor (vgl. Abb. 2). Wieder zeigt sich, daß die Weiterleitung von Spininformation über den Stickstoff günstig ist.

Nimmt man auch für 14a eine Struktur mit „Umschlagform“ an⁵²⁾, dann sind, wenn die Methylgruppen am Phosphor in äquatorialer Stellung stehen, die Methylgruppen isochron und magnetisch nicht äquivalent, so daß sie mit beiden Phosphoratomen in unterschiedlichem Ausmaß koppeln können. Die Geometrie in den Ringsystemen 16a und 17a muß sich dann von der des Triazadiphospholidins 14a stark unterscheiden.

⁴⁹⁾ U. Engelhardt und H. Hartl, Acta Crystallogr., Sect. B 31, 2098 (1975).

⁵⁰⁾ Als Alternative zu dieser Deutung könnte man annehmen, daß das Vorzeichen von $^3J_{\text{PNCH}}$ negativ ist und bei der Winkelauflösung am Phosphor daher ihr Betrag abnimmt.

⁵¹⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964). Danach ist das Spinsystem in 14a als ein $\text{X}_3\text{AA}'\text{X}'_1$ -Fall aufzufassen, und die beiden Flankensignale müssen $|^4J_{\text{PNCH}} + ^2J_{\text{PCN}}|$ repräsentieren.

⁵²⁾ Dies könnte bei Fünfringsystemen vom Typ $(\text{A}_2\text{X}_2\text{P})\text{Y}$ durchaus der Fall sein; so haben z. B. die Dithiaphospholane eine Ringkonformation mit C_s - oder C_1 -Symmetrie („Umschlagform“, verdrillte Form), abhängig vom Aggregatzustand (vgl. G. Y. Schultz, I. Hargittar, J. Martin und J. B. Robert, Tetrahedron 30, 2365 (1974), und die dort zit. Lit.).

Da andererseits keine „Pseudotriplettstruktur“ der $\text{CH}_3\text{N}-\text{NCH}_3$ -Gruppierung erkennbar ist, müssen diese beiden Methylgruppen äquivalent sein.

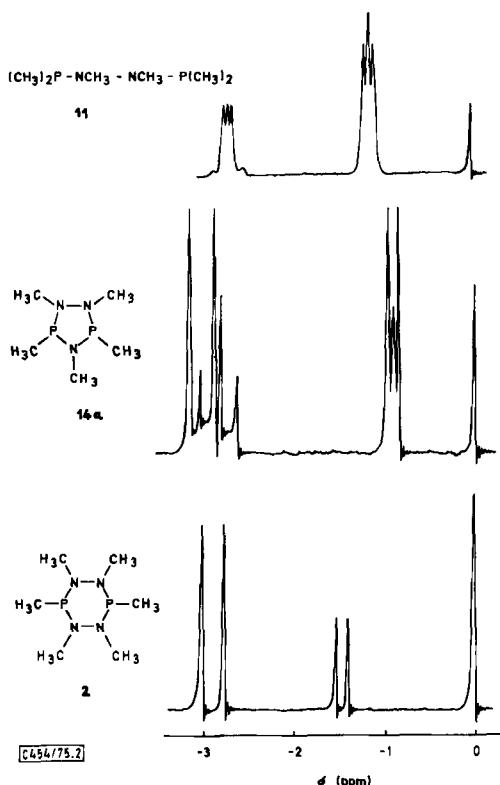


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren von 11, 14a und 2

Dies ist bei Dimethylhydrazinbis(phosphinen) nicht immer der Fall. Ein typisches Beispiel dafür ist $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (11) (vgl. Abb. 2a). Weitere sind $\text{F}_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{PF}_2$ ³⁾, $\text{Cl}_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{PCl}_2$ (8)^{3, 6)} und $\text{P}(\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_3\text{P}$ (7)^{5, 3, 4, 6)} (Tab. 5). Im Gegensatz dazu und durchaus erwartet liefert die P_2N_6 -Käfigverbindung 18 ein aus drei Doublets bestehendes ^1H -NMR-Spektrum (vgl. Abb. 3), da die beiden äquivalenten P-Atome in 7 nun verschieden sind. Dementsprechend besteht das ^{31}P -NMR-Spektrum von 18 aus zwei Doublets, die Folge einer P – P-Kopplung sind. Diese wurde zu $^3J_{\text{PNP}} = 32$ Hz ermittelt⁵⁴⁾. Dieser Wert dürfte auch der PP-Kopplung in 7 sehr nahe kommen. Unter dieser Voraussetzung lässt sich das ^1H -NMR-Spektrum von 7 analysieren. Die beste Näherung an das experimentelle Spektrum wurde

⁵³⁾ D. S. Payne, H. Nöth und G. Henninger, Chem. Commun. 1965, 327.

⁵⁴⁾ Für 7 wurde eine direkte P – P-Spin-Spin-Kopplung angenommen (S. F. Spangenberg und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 8, 1004 (1969)). Der P – P-Abstand in 7 ist mit 2.92 Å sehr viel kürzer als die Summe der van der Waals-Radien des Phosphors (3.8 Å), aber deutlich länger als der Einfachbindungsabstand (2.3 Å).

mit ${}^3J_{\text{PNNP}} = 32.0$, ${}^3J_{\text{PNCH}} = 12.8$ und ${}^4J_{\text{PNNCH}} = 2.4$ Hz für das $\text{AX}_9\text{X}'_9\text{A}'$ -Spektrum erzielt^{55).}

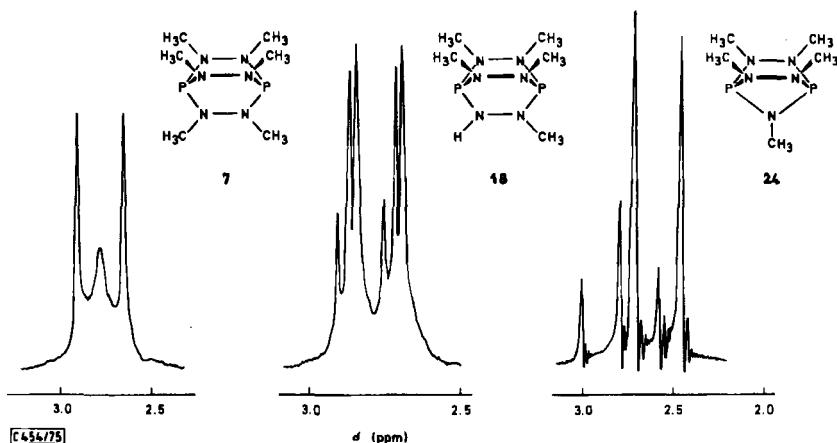


Abb. 3. ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 7, 18 und 24

Tab. 5. NMR-Daten von nicht cyclischen Hydrazinbis(phosphinen)
(Lösungsmittel Benzol, bei $\text{X} = \text{Y} = \text{F:CHCl}_3$)

X	Y		$\delta^{31}\text{P}^{\text{a)}$ [ppm]	NCH ₃ [ppm]	${}^3J_{\text{PNCH}}$ [Hz]	${}^1\text{H}^{\text{b)}$ X [ppm]	J_{PX} [Hz]	Lit.
F	F	8	-157.1	-2.87 m	3.5			3)
Cl	Cl	8	-157.1	-2.55 t*	7.6 ^{c)}			6)
Br	Br		-164.7	-2.56 t*	8.4 ^{c)}			6)
CH ₃	Cl	10	-145.2	-2.65 d	10.6	-1.26 d	12.9	
CH ₃	CH ₃	11	-41.2	-2.64 q*	5.0	-1.05 t*	6.4 ^{d)}	
N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	12	-123.1	-2.46 d	11.9			

a) Standard 86 proz. Phosphorsäure extern.

b) Standard TMS intern. t* = Pseudotriplett, q* = Pseudoquintett (${}^4J_{\text{PNNCH}} = 0.8$ Hz).

c) $J = |{}^3J_{\text{PNCH}} + {}^4J_{\text{PNNCH}}|$.

d) $J = |{}^2J_{\text{PCN}} + {}^5J_{\text{PNNPCH}}|$.

Im Gegensatz zu den Bicyclen vom Typ 7 liegen in den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 24–26 wieder Spektren 1. Ordnung vor. Doublets für die Protonen der Dimethylhydrazin-Gruppen und ein Triplet für die Methylimino-Gruppe. Die Werte für ${}^3J_{\text{PNCH}}$ nehmen mit $\text{X} = \text{O} < \text{NCH}_3 < \text{S}$ zu. Die magnetische Äquivalenz der CH₃-Gruppen in 24–26 legt eine hochsymmetrische Struktur dieser Bicyclo[2.2.1]heptan-Typen nahe. Hierfür kommen Moleküle mit C_{2v}-Symmetrie in Frage⁵⁶⁾. Verglichen mit den P-Methylfünfringen 14a, 16a und 17a liegen in 24–26 besser abgeschirmte P-Kerne vor. Obwohl

⁵⁵⁾ Die Berechnung erfolgte mit dem Programm LAME. Für die Überlassung danken wir Herrn Dr. R. Knorr.

⁵⁶⁾ Die Strukturfrage soll durch eine Röntgenstrukturanalyse an einer der Verbindungen geklärt werden.

für **14a** im Vergleich zum spannungsfreien **7** eher eine Ringspannung zu erwarten ist, sind die $\delta^{31}\text{P}$ -Daten der beiden Verbindungen einander sehr ähnlich. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den ^{31}P -NMR-Daten der Bicyclen $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$ ($\delta^{31}\text{P} = -92 \text{ ppm}$)⁵⁷⁾ und **27** ($\delta^{31}\text{P} = -105 \text{ ppm}$)⁵⁸⁾. Auf Grund des für das Bicyclo[2,2,1]-heptanphosphit **27** zu erwartenden größeren Winkels zwischen dem „freien“ Elektronenpaar und der PO-Bindung sollte der Phosphor besser als im $\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$ abgeschirmt sein⁵⁹⁾. Unter diesem Aspekt ordnet sich auch $\delta^{31}\text{P} = -87 \text{ ppm}$ von $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_3\text{CCH}_3$ ein⁶⁰⁾, für das zwar ein ähnlicher NPN-Bindungswinkel wie in **7** zu erwarten ist, wegen der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs einer $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -Gruppe im Vergleich zur $\text{N}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3$ -Gruppe aber eine Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals. Aber erst bei Kenntnis der Struktur nichtcyclischer, cyclischer und bicyclischer Hydrazinbis(phosphine) wird man die interessanten NMR-Phänomene dieser Verbindungen auf eine besser gesicherte Basis stellen können.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-AG* für die Förderung dieser Arbeit. Außerdem bedanken wir uns bei Fräulein *G. Bienlein*, Frau *D. Ewald*, Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* sowie Herrn Dr. *B. Wrackmeyer* für die Aufnahme zahlreicher Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß unter N_2 -Schutzgas oder i. Vak. unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel ausgeführt. Elementaranalysen fertigte das mikroanalytische Labor des Instituts. – ^1H -NMR-Spektren: 60 MHz, Varian A60. – ^{31}P -NMR-Spektren: Varian HA-100. – Massenspektren: Varian-CH7. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-325. – 1 erhielten wir aus **7** und PCl_3 ⁶¹⁾; alle anderen Verbindungen waren über den Handel beziehbar oder wurden nach gängigen Verfahren dargestellt.

Hexamethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin (2)

a) Zu 5.85 g **1** (23.5 mmol) in 150 ml Diäthyläther wurde bei -78°C unter Röhren eine Lösung von 1.03 g LiCH_3 (47 mmol) in 100 ml Äther getropft. Danach ließ man langsam auftauen. Nach 1 h Röhren bei Raumtemp. wurde vom unlöslichen (hauptsächlich LiCl) abgetrennt, der Äther vom Filtrat i. Vak. verjagt und der Rückstand i. Hochvak. bei 70°C in eine auf -40°C gekühlte Sublimationsröhre sublimiert. Ausb. 3.85 g (68.5%), Schmp. 108°C .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{P}$ (208.2) Ber. C 34.62 H 8.71 N 26.91

Gef. C 34.10 H 8.20 N 26.70 Mol.-Masse 208 (MS)

b) In eine Lösung von 585 mg CH_3PCl_2 (5.0 mmol) und 1.01 g Triäthylamin (10 mmol) in 40 ml Benzol tropfte unter Röhren eine Lösung von 300 mg 1,2-Dimethylhydrazin in 30 ml Benzol. In schwach exothermer Reaktion entstand unter Nebelbildung ein zähkristalliner Niederschlag, der abfiltriert wurde. Das Filtrat lieferte einen Rückstand von **2**, der nach Sublimation bei 107 bis 108°C schmolz und mit dem unter a) dargestellten Produkt identisch war (IR, ^1H - und ^{31}P -NMR). Ausb. 950 mg (91%).

⁵⁷⁾ R. D. Bertrand, R. D. Compton und J. G. Verkade, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 2702 (1969).

⁵⁸⁾ D. B. Denney und S. L. Varge, Tetrahedron Lett. **1966**, 4935; R. D. Bertrand, J. G. Verkade, D. W. White, D. Gagnaire, J. B. Robert und J. Verrier, J. Magn. Reson. **3**, 494 (1970).

⁵⁹⁾ V. Marek und J. R. van Wazer, J. Org. Chem. **32**, 1187 (1967).

⁶⁰⁾ R. L. Keiter und J. G. Verkade, Inorg. Chem. **8**, 2115 (1969).

3,6-Dimethoxy-1,2,4,5-tetramethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin (3): 249 mg **1** (1.00 mmol) wurden mit 108 mg feingepulvertem NaOCH₃ (2.00 mmol) in 15 ml Benzol 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verjagen des Benzols vom Filtrat i. Vak. sublimierten 196 mg **3** (82 %) bei 30°C i. Hochvak., Schmp. 54.5°C.

C₆H₁₈N₄O₂P₂ (240.2) Ber. C 30.01 H 7.55 N 23.33 Gef. C 29.85 H 7.41 N 23.42

Nach 1 h Erhitzen einer benzol. Lösung von **3** mit einem Tropfen CH₃I zeigte das ¹H-NMR-Spektrum nur mehr 2 neue Dubletts bei -2.63 ppm, ³J_{PNCH} 6.7 Hz und -1.18 ppm, ²J_{PCH} 15.2 Hz, im Verhältnis 2 : 1, die dem **3**-Dioxid **6a** zuzuordnen sind.

1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-bis(methylthio)-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin (4): 249 mg **1** wurden zusammen mit 500 mg Pb(SCH₃)₂ (1.65 mmol) in 5 ml Benzol 2 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Aus dem Filtrat ließen sich durch Sublimation bei 60°C/10⁻³ Torr farblose Blättchen isolieren. Ausb. 234 mg (86 %), Schmp. 70°C.

C₆H₁₈N₄P₂S₂ (272.3) Ber. C 26.47 H 6.66 N 20.57

Gef. C 26.21 H 6.34 N 20.88 Mol.-Masse 272 (MS)

1,2,4,5-Tetramethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin-3,6-dicarbonitril (5): 249 mg **1** (1 mmol) rührte man 2 d in 2 ml (CH₃)₂SiCN (30 mmol). Nach Abziehen alles Flüchtigen i. Vak. bei Raumtemp. sublimierten aus dem gelben Rückstand bei 80°C/10⁻³ Torr 179 mg (78 %) farblose Kristalle vom Schmp. 175°C.

C₆H₁₂N₆P₂ (230.2) Ber. C 31.31 H 5.26 N 36.51 Gef. C 31.22 H 5.23 N 36.71

Hexamethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin-3,6-disulfid (6b): 208 mg **2** (1.00 mmol) und 64 mg Schwefel wurden in 5 ml Benzol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle aus. Umlösen aus Benzol brachte 163 mg (59 %) vom Schmp. 165°C.

C₆H₁₈N₄P₂S₂ (272.2) Ber. C 26.53 H 6.62 N 20.58 Gef. C 26.12 H 6.60 N 20.73

Hexamethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin-3,6-diselenid (6c): Wie vorstehend wurden 208 mg **2** mit 158 mg grauem Selen 12 h unter Rückfluß umgesetzt. Ausb. 150 mg (41 %). Schmp. 195°C.

C₆H₁₈N₄P₂Se₂ (366.1) Ber. C 19.68 H 4.93 N 15.31 Gef. C 19.81 H 4.77 N 15.50

Versuch zur Darstellung von Hexamethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin-3,6-ditellurid (6d): 208 mg **2** (1 mmol) und 255 mg gepulvertes Tellur (2 mmol) hatten sich nach 48 h Kochen unter Rückfluß noch nicht vollständig miteinander umgesetzt. Beim Einengen des Filtrats fielen schwarze Flocken aus. **6d** war durch sein ³¹P-NMR-Signal bei -84.9 ppm (Standard 85 proz. Phosphorsäure) nachzuweisen.

1,2-Dimethyl-1,2-hydrazinbis(chlormethylphosphin) (10)

a) 722 mg **2** (3.47 mmol) in 15 ml Benzol hielt man mit 812 mg CH₃PCl₂ (6.94 mmol) 2 h unter Rückfluß. ¹H-NMR-spektroskopisch war die Umsetzung danach quantitativ. Bei 10 Torr wurde das Benzol vertrieben. Der flüssige, farblose Rückstand lieferte bei 50°C Ölbadtemperatur i. Hochvak. 1.45 g **10** (95 %).

b) Zu einer Mischung von 1.17 g CH₃PCl₂ (10.0 mmol), 1.01 g Triäthylamin und 30 ml Benzol tropfte man unter kräftigem Rühren eine Lösung von 300 mg 1,2-Dimethylhydrazin (5.0 mmol) in 30 ml Benzol. Unter „Rauchen“ entstand ein Niederschlag (1.37 g Triäthylammoniumchlorid). Das klare Filtrat lieferte nach Verjagen des Benzols 750 mg **10** (67 %) vom Sdp. 43–47°C/10⁻² Torr.

C₄H₁₂Cl₂N₂P₂ (221.0) Ber. C 21.74 H 5.47 Cl 32.08 N 12.67

Gef. C 22.29 H 5.59 Cl 31.5 N 13.21

Mol.-Masse 220 (MS, ber. 220 für ³⁵Cl)

1,2-Dimethyl-1,2-hydrazinbis[bis(dimethylamino)phosphin] (12): 1,2-Dimethylhydrazin (600 mg, 10.0 mmol) und Triäthylamin (2.12 g, 21.0 mmol) wurden in 30 ml Äther bei -20°C unter Rühren mit einer Lösung von 3.0 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCl}$ in 10 ml Äther umgesetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 2 h bei Raumtemp. weitergeführt und danach vom unlöslichen abgetrennt. $^1\text{H-NMR}$ -und $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch ließen sich neben **12** noch **13** ($\delta^{31}\text{P} = -131$ ppm) und **7** ($\delta^{31}\text{P} = -109$ ppm, $\delta^1\text{H} = -2.80$ ppm) nachweisen. Ihr Anteil betrug, bezogen auf **12**, 3–5 %. Die destillative Aufarbeitung brachte 1.87 g **12** (63 %) vom Sdp. $40^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr und ein mit **13** verunreinigtes **12**. Bei höherer Temp. ($60-90^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr) sublimierte **7**, Schmp. 118 bis 120°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{P}_2$ (296.3) Ber. C 40.53 H 10.20 N 28.36 Gef. C 40.86 H 10.28 N 28.23

12 ist ziemlich hydrolyseempfindlich. Bei längerem Aufbewahren (mehrere Wochen) trübt es sich, letztlich unter Abscheiden von **7**. $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch sind dann $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ($\delta^{31}\text{P} = -121.5$ ppm) und **7** ($\delta^{31}\text{P} = -108$ ppm) nachweisbar.

Gibt man zu **12** 1,2-Dimethylhydrazin, dann bildet sich bereits bei Raumtemp. unter Gasen (Dimethylamin) **7**, Schmp. 118–121 °C.

1,2-Dimethyl-1,2-hydrazinbis(dimethylphosphin) (11): Analog zur Darstellung von **10** nach b) wurden 1.07 g (11.1 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ mit 1.12 g Triäthylamin (11.1 mmol) und 0.33 g 1,2-Dimethylhydrazin (5.6 mmol) in 30 ml Benzol umgesetzt. Ausb. 0.91 g (90 %), Sdp. $65-67^{\circ}\text{C}/10$ Torr.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{P}_2$ (180.2) Ber. C 39.96 H 10.04 N 15.53 Gef. C 40.21 H 10.10 N 14.93

11 ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Mit Säuren setzt es sich explosionsartig heftig um. Es greift offenbar Metalle sehr rasch an und wirkt daher korrodierend. Silikonfett wird leicht gelöst und angegriffen. Die Verbindung ist mutmaßlich sehr toxisch.

2,3,5,6,7,8-Hexäethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan (7, C_2H_5 statt CH_3): Eine Mischung von 3.26 g 1,2-Diäthylhydrazin (37.2 mmol), 4.02 g $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (24.8 mmol) und 30 ml Benzol wurden 5 Tage unter Rückfluß gehalten. Dabei entwich zunächst rasch, später langsam Dimethylamin. Bei der Destillation gingen nach dem Benzol 3.5 g Produkt (88 %) bei $58-62^{\circ}\text{C}/\approx 10^{-3}$ Torr als farblose Flüssigkeit über.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{P}_2$ (320.2) Ber. C 44.99 H 9.44 N 26.23

Gef. C 44.33 H 9.51 N 26.01 Mol.-Masse 320 (MS)

3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin (14b): 2.90 g **8** (11.1 mmol) wurden zusammen mit 1.80 g Heptamethyldisilan in 50 ml Benzol 15 h bei Raumtemp. gerührt. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch war danach die Umsetzung quantitativ. Nach Abziehen von Benzol und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ i. Vak. wurde der feste, weiße Rückstand bei 80°C i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 2.0 g (82 %), Schmp. 86 °C.

Massenspektrum (bei Cl-haltigen Bruchstücken nur Fragment mit dem ^{35}Cl -Isotop; in Klammern relative Intensität): $m/e = 219$ (11.0) M^+ , 184 (23.7) $\text{M} - \text{Cl}$, 149 (3.1) $\text{M} - 2\text{Cl}$, 74.5 ($\text{M} - 2\text{Cl}$) $^{2+}$, 155 (2.7) $\text{M} - (\text{Cl} + \text{NCH}_3)$, 124 (10.4) $\text{ClPNCH}_3\text{NCH}_3$, 120 (3.5) $\text{P}_2(\text{NCH}_3)_2$, 93 (17.1) ClPNCH_3 , 89 (9.0) $\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, 60 (100) PNCH_3 ($\text{HP} = \text{N} = \text{CH}_2^+$ oder $\text{HN} = \text{P} = \text{CH}_2^+$?), 58 (4.5) CH_3NNCH_3 , 43 (35.5) CH_3N_2 .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{P}_2$ (220.0) Ber. C 16.38 H 4.12 Cl 31.87 N 19.10

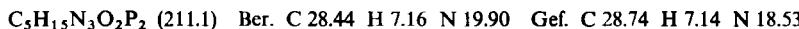
Gef. C 16.49 H 4.39 Cl 31.3 N 18.41

Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin (14a): 410 mg **10** (1.85 mmol) und 325 mg Heptamethyldisilan (1.85 mmol) wurden in 5 ml Benzol 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkondensieren des bei Raumtemp. i. Hochvak. flüchtigen ließen sich bei 50°C 214 mg **14a** (73 %) abdestillieren und bei -10°C kondensieren. **14a** war bei Raumtemp. instabil ($^1\text{H-NMR}$!), bei -30°C jedoch haltbar.

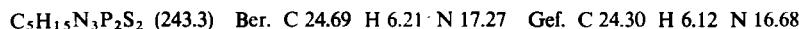
Massenspektrum: $m/e = 179$ (53.9 %) M^+ , 164 (100.0) $M - CH_3$, 150 (7.7) $M - NCH_3$, 135 (30.8) $M - (CH_3 + NCH_3)$, 121 (12.8) $(CH_3P)_2NCH_3$, 118 (4.1) $P(NCH_3)_3$, 106 (34.5) $CH_3P(NCH_3)P$, 104 (6.7) $CH_3P(NCH_3)_2$, 92 (13.8) $P_2(CH_3)_2$, 91 (4.1) P_2NCH_3 , 89 (15.4) $P(NCH_3)_2$, 75 (11.3) CH_3PNCH_3 , 74 (10.8) PN_2CH_3 , 76 (41.0) P_2N , 60 (100) $PNCH_3$ ($HN = P = CH_2^+$?), 58 (6.7) CH_3NNCH_3 , 46 (7.7) $CH_3P(HPCH_2?)$, 43 (22.6) CH_3N_2 .



3,5-Dimethoxy-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin (14c): 200 mg $NaOCH_3$ (3.1 mmol) reagierten mit 340 mg **14b** (1.55 mmol) in 10 ml Benzol leicht exotherm. Nach 30 min Röhren wurde vom unlöslichen abgetrennt. Nach Destillation des Filtrats bei $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 255 mg (78 %) farblose Flüssigkeit.



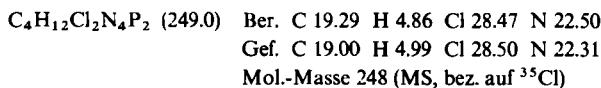
1,2,4-Trimethyl-3,5-bis(methylthio)-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin (14d): 110 mg $Pb(SCH_3)_2$ (3.65 mmol) wurden mit 360 mg **14b** (1.64 mmol) in 15 ml Benzol 2 h kräftig gerührt. Danach wurde vom nun farblosen unlöslichen abgetrennt, das Benzol i. Vak. verjagt und das zurückgebliebene Öl bei 80°C i. Hochvak. umkondensiert. Ausb. 300 mg (57 %).



Versuche zur Ringverengung von 2: Die unter a – d) genannten Mengen wurden in abgeschmolzenen Glasampullen im Trockenschrank erhitzt und nach der angegebenen Zeit $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Nach Abkondensieren des Amins lag unverändertes **2**, Schmp. $100 - 108^\circ\text{C}$, vor. Auch beim Ansatz e) war keine Umsetzung feststellbar.

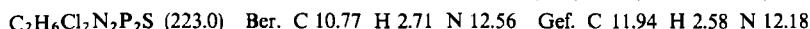
- a) 210 mg **2**, 620 mg Methylamin, 15 h, 95°C ;
- b) 174 mg **2**, 500 mg Methylamin, 25 h, $120 - 130^\circ\text{C}$;
- c) 174.2 mg **2**, 26 mg Methylamin, 0.5 ml Benzol, 15 h, 110°C ;
- d) 210 mg **2**, 1 g sec-Butylamin, 15 h, 110°C ;
- e) 313 mg **2**, 140 mg Benzylamin, 10 ml Chlorbenzol, 3 h, Rückfluß.

3,5-Dichlor-4-dimethylamino-1,2-dimethyl-1,2,4,3,5-triazadiphospholidin (15): Zu einer Lösung von 3.77 g **8** (14.4 mmol) und 2.6 g Triäthylamin in 50 ml Benzol tropfte man unter kräftigem Röhren bei Kühlung mit einem Eisbad 0.87 g 1,1-Dimethylhydrazin in 7 ml Benzol. Nach 2 h wurde das entstandene unlösliche abgetrennt, bei 10 Torr das Benzol entfernt und der feste Rückstand bei $55 - 60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. 2.10 g (60 %), Schmp. 64°C .



2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiphospholidin (16b): 2.9 g **8** (11 mmol) wurden in 50 ml Benzol mit 1.98 g Hexamethyldisilthian (11.1 mmol) 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verjagen von Benzol und $(CH_3)_3SiCl$ lag eine fast farblose Flüssigkeit vor, die bei 50°C i. Hochvak. umkondensiert wurde. Ausb. 170 g (69 %). **16b** ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und reagiert mit Wasser „explosionsartig“.

Massenspektrum (bez. auf ^{35}Cl): $m/e = 222$ (15.6 %) M^+ , 190 (0.7) $M - S$, 187 (5.3) $M - Cl$, 155 (1.0) $M - (Cl + S)$; 152 (4.2) $M - 2Cl$, 124 (28.4) $CIP(NCH_3)_2$, 110 (3.5)?, 95 (4.2) $CIPNCH_3$, 94 (3.2) P_2S , 63 (22.0) PS , 60 (100) $PNCH_3 = HPNCH_2$, 58 (36.1) $(CH_3)_2N_2$, 43 (79.0) CH_3N_2 .



Bei längerem Aufbewahren, rascher bei 50°C , scheidet sich aus **16b** ein gelbes, festes Produkt ab. In der Flüssigkeit reichert sich, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen, **8** an, das bei Zugabe von Hexamethyldisilthian wieder in **16b** und $(CH_3)_3SiCl$ übergeführt werden kann.

Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiphospholidin (16a): Eine Lösung von 370 mg **10** und 300 mg Hexamethyldisilthian (je 1.67 mmol) in 5 ml Benzol wurde 15 h bei 65–70°C gehalten. Nach Abziehen von Benzol und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bei 10 Torr blieb ein Öl zurück, das i. Hochvak. bei 50°C umkondensiert wurde. Es war nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein mit $\approx 5\%$ verunreinigtes **16a**. Ausb. 200 mg (66%).

Massenspektrum: $m/e = 182$ (30.8%) M^+ ; 167 (20.0) $\text{M} - \text{CH}_3$, 150 (7.4) $\text{M} - \text{S}$, 138 (10.4) $\text{M} - (\text{CH}_3 + \text{NCH}_3)$, 135 (11.3) $\text{M} - (\text{CH}_3 + \text{S})$, 124 (17.3) $\text{CH}_3\text{PSPCH}_3$, 109 (6.8) CH_3PSP , 107 (3.6) $\text{CH}_3\text{P}(\text{NCH}_3)\text{S}$, 105 (4.6) $\text{CH}_3\text{P}(\text{NCH}_3)_2$, 92 (4.5) SPNCH_3 , 75 (11.8) CH_3PNCH_3 , 63 (14.5) PS , 60 (100) $\text{PNCH}_3 = \text{HPNCH}_2$.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (182.2) Ber. C 26.37 H 6.64 N 15.38 Gef. C 26.72 H 6.94 N 13.80

2,5-Dichlor-3,4-dimethyl-1,3,4,2,5-oxadiazadiphospholidin (17b): In 25 ml Tetrahydrofuran (THF) wurden 2.0 g Triäthylamin und 2.54 g **8** (9.7 mmol) gelöst. Dazu tropfte man bei 0°C unter heftigem Rühren 0.17 ml Wasser (9.7 mmol), gelöst in 10 ml THF. In schwach exothermer Reaktion (Nebel!) entstand ein Niederschlag, der nach 30 min abgetrennt wurde. Im Vak. wurde sodann das THF abkondensiert und die zurückbleibende Flüssigkeit vorsichtig bei 40°C i. Hochvak. umkondensiert. Ausb. 1.1 g (55%). In der Tiefkühltruhe (-30°C) ließ sich **17b** einige Tage unzersetzt aufbewahren. Bei Raumtemp. entstand relativ rasch (einige h) ein festes Produkt neben **8**. **17b** ist sehr hydrolyseanfällig.

Massenspektrum (bez. auf ^{35}Cl): $m/e = 206$ (30.4%) M^+ , 191 (1.5) $\text{M} - \text{CH}_3$, 171 (28.5) $\text{M} - \text{Cl}$, 148 (2.9) ClPOPCl , 124 (6.9) $\text{ClP}(\text{NCH}_3)_2$, 109 (1.3) ClPN_2CH_3 , 66 (3.0) PCl , 60 (100) $\text{PNCH}_3 = \text{HPNCH}_2$, 58 (12.0) CH_3NNCH_3 , 47 (21.6) PO , 43 (71.0) CH_3N_2 .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OP}_2$ (206.9) Ber. C 11.61 H 2.92 N 13.54 Gef. C 12.20 H 3.03 N 12.81

Versuche zur Darstellung von Tetramethyl-1,3,4,2,5-oxadiazadiphospholidin (17a): Wie vorstehend wurden 453 mg **10** (3.86 mmol) und 780 mg Triäthylamin (7.7 mmol) in 30 ml THF mit 70 mg Wasser in 20 ml THF umgesetzt. Nach Abtrennen von 1.06 g (100%) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]Cl$ zeigte die eingeengte THF-Lösung ein $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal bei $\delta = -129$ ppm und zwei Dubletts (1:1) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Kurz vor dem vollständigen Entfernen von THF blähte sich der Rückstand schwammartig auf. Das Produkt war danach in THF mäßig, in Benzol kaum löslich und im Massenspektrometer nicht mehr flüchtig. Das sehr luftempfindliche Produkt schmolz bei etwa 60°C und zeigte eine Elementarzusammensetzung, die angenähert der von **17a** entspricht.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OP}_2$ (166.1) Ber. C 28.92 H 7.28 N 16.86 Gef. C 26.98 H 6.71 N 15.30

2,3,5,6,7-Pentamethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan (18): Zu 639 mg **1** (2.57 mmol) und 519 mg Triäthylamin (5.04 mmol) in 40 ml Äther ließ man unter Röhren 118.5 mg Methylhydrazin (2.57 mmol) tropfen. Es bildete sich ein Niederschlag. Nach Abziehen des Äthers wurde der feste Rückstand mit Benzol extrahiert. Es blieben 540 mg $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]Cl$ (35%) ungelöst. Nach Verjagen des Benzols i. Hochvak. sublimierten bei 40°C 490 mg **18** (86%) vom Schmp. 45°C ab.

$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{N}_6\text{P}_2$ (222.2) Ber. C 27.03 H 7.26 N 37.83

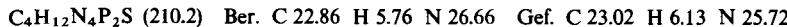
Gef. C 27.10 H 7.01 N 37.23 Mol.-Masse 222 (MS)

Tetramethyl-2,3,5,6,7,8-hexaaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octan (21/22): Zu einer Lösung von 1.05 g **8** (4.00 mmol) und 1.62 g Triäthylamin (16.0 mmol) in 20 ml Benzol tropfte man unter Eiskühlung und Röhren 369 mg Methylhydrazin (8.0 mmol). Nach dem Aufstauen (2–3 h) wurde das unlösliche abfiltriert und das Filtrat vom Benzol befreit. Der feste Rückstand verpuffte bei Sublimationsversuchen. Umlösen aus Toluol/Pentan brachte 590 mg **21/22** (71%) vom Schmp. 50°C (Zers.)

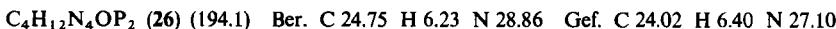
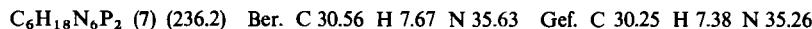
$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_6\text{P}_2$ (208.1) Ber. C 23.08 H 6.78 N 40.37

Gef. C 23.64 H 6.79 N 39.55 Mol.-Masse 208 (MS)

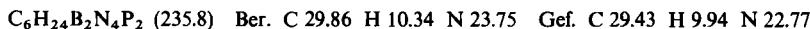
2,3,5,6-Tetramethyl-7-thia-2,3,5,6-tetraaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (25): 1.13 g 1 (4.55 mmol) und 0.81 g Hexamethyldisilthian (4.55 mmol) wurden in 25 ml Benzol 90 min auf 70°C erwärmt. Danach entfernte man bei 20 Torr das Benzol und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Der Rückstand brachte bei der möglichst rasch durchgeführten Destillation i. Hochvak. 650 mg 25 (68 %) vom Sdp. 40–45°C, das sich leicht zersetzt und sehr hydrolyseempfindlich ist.



2,3,5,6-Tetramethyl-7-oxa-2,3,5,6-tetraaza-1,4-diphosphabicyclo[2.2.1]heptan (26): Eine Lösung von 816.2 mg 1 (3.28 mmol) und 664 mg Triäthylamin (6.56 mmol) in 30 ml THF ließ man mit 65.7 mg Wasser (3.28 mmol) in 90 ml THF reagieren. Nach 2 h wurde das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen. Vom Unlöslichen wurde abgetrennt. Aus dem Filtrat destillierten nach Verjagen des Benzols bei 40–50°C/Hochvak. 450 mg 26 (70 %) ab. Danach sublimierten bei 70–80°C 49 mg 7 (6.3 %) vom Schmp. 120°C. Beim Aufbewahren schied sich aus 26 laufend ein Festprodukt ab, aus dem wie oben 7 absublimiert werden konnte. Innerhalb von 3 Tagen war 26 völlig zersetzt. 26 löst sich gut in polaren, weniger gut in apolaren Lösungsmitteln und ist sehr feuchtigkeitsempfindlich.



1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin-P,P'-bis(boran): Zu der auf 0°C abgekühlten Lösung von 208 mg 2 (1 mmol) in wenig THF fügte man 8 ml einer 0.5 M BH_3 -Lösung in THF. Nach 1 h wurde bei 25°C i. Vak. eingeengt. Dabei fiel das Addukt aus, das abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde, Schmp. 214°C (Zers.); Ausb. 217 mg (92 %).



μ -(Hexamethyl-perhydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiphosphorin-P,P')-bis(tricarbonylnickel): Eine Lösung von 208 mg 2 und 171 mg $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in ≈ 10 ml Benzol entwickelte rasch CO-Gas. Gleichzeitig fiel ein schmutzig-weißer Niederschlag aus, der sich bei 230–240°C zersetzte und wegen Schwerlöslichkeit in Äther, Benzol und Toluol nicht umzukristallisierten war.



Versuch zur Uminierung von 7: 472.4 mg 7 (2.00 mmol) wurden mit 1.33 ml n-Octylamin (8 mmol) auf 130°C erhitzt. Nach 72 h zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in Benzol gelösten Reaktionsmischung nur unveränderte Signale.

Versuch zur Darstellung von 23: Etwa 0.5 g 7 in 5 ml Acetonitril wurden mit einem N_2H_4 -Überschuss versetzt. Bereits bei Raumtemp. wurde $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ frei. Aus der Lösung schied sich ein festes, farbloses Produkt ab, das sich nicht sublimieren ließ und das sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzte. In den üblichen protonenaktiven Lösungsmitteln löste sich das Produkt kaum. Nach Waschen mit Äther und Pentan wurde das trockene Produkt analysiert.



Darstellung des AlCl_3 -Addukts von 1 (= 9): Zu der auf –30°C abgekühlten Lösung von 825 mg AlCl_3 (6.18 mmol) in CH_2Cl_2 tropfte man eine Lösung von 771 mg 1 (3.09 mmol) in CHCl_3 . Nach dem Aufstauen lag eine klare, dunkelgefärbte Lösung vor, die spektroskopisch untersucht wurde. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene fast farblose Produkt löste sich außerordentlich gut in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und Benzol. Es konnte durch Umlösen nicht gereinigt werden. Daher wurde es nur spektroskopisch untersucht: $\delta^{31}\text{P} = -143.4$ ppm, $\delta^1\text{H} = -3.36$ ppm, $^3J_{\text{PNCH}} = 15.4$ Hz, $\delta^{27}\text{Al} = -105.0$ ppm (in CH_2Cl_2).

[454/75]