

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 11 · SEITE 3213–3520

Dieses Heft wurde am 4. November 1986 ausgegeben.



## 4,6-Diamino-1,3,5-triaza-2-phosphapentalene<sup>1)</sup>

*Konstantin Karaghiosoff<sup>a</sup>, William S. Sheldrick<sup>b</sup> und  
Alfred Schmidpeter\*<sup>a</sup>*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>a</sup>,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2, und

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>b</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 30. Juni 1986

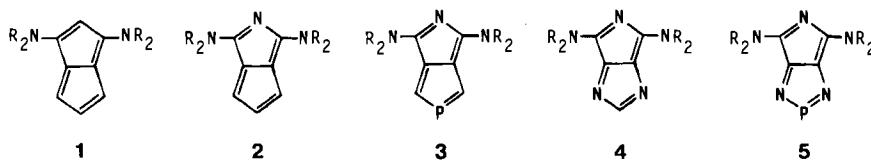
Die Titelverbindungen **5** bilden sich leicht aus den 4,5-Dicyan-1,3,2-diazaphosphol-Derivaten **7–9** und Dialkylaminen. MNDO-Rechnungen, NMR- und Elektronenspektren sowie eine Röntgen-Strukturuntersuchung (**5b**) zeigen übereinstimmend eine weitgehende Aufgliederung des Pentalen- $\pi$ -Systems in einen positiv geladenen 2-Azaallyl- und einen negativ geladenen 1,3,2-Diazaphospholyl-Teil. Dazu tragen einerseits die 4,6-Aminosubstituenten und andererseits sowohl N-1,3 wie auch P-2 bei. **5** lässt sich in 1-Stellung methylieren.

## 4,6-Diamino-1,3,5-triaza-2-phosphapentalenes<sup>1)</sup>

The title compounds **5** are formed easily from the 4,6-dicyano-1,3,2-diazaphosphole derivatives **7–9** and dialkylamines. MNDO calculations, NMR and electron spectra as well as an X-ray structure investigation (**5b**) consistently show their pentalene  $\pi$ -system to divide extensively into a positively charged 2-azaallyl and a negatively charged 1,3,2-diazaphospholyl part. This is caused on the one hand by the 4,6-amino substituents and on the other hand by N-1,3 as well as by P-2. **5** is methylated in 1-position.

8 $\pi$ -Pentalene und -Heteropentalene werden durch 1-ständige Donorsubstituenten stabilisiert; das wurde insbesondere am 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen **1b**<sup>2)</sup> und -2-azapentalen **2b**<sup>3)</sup> aufgezeigt. Eine früher von uns gemachte Beobachtung<sup>4,5)</sup>

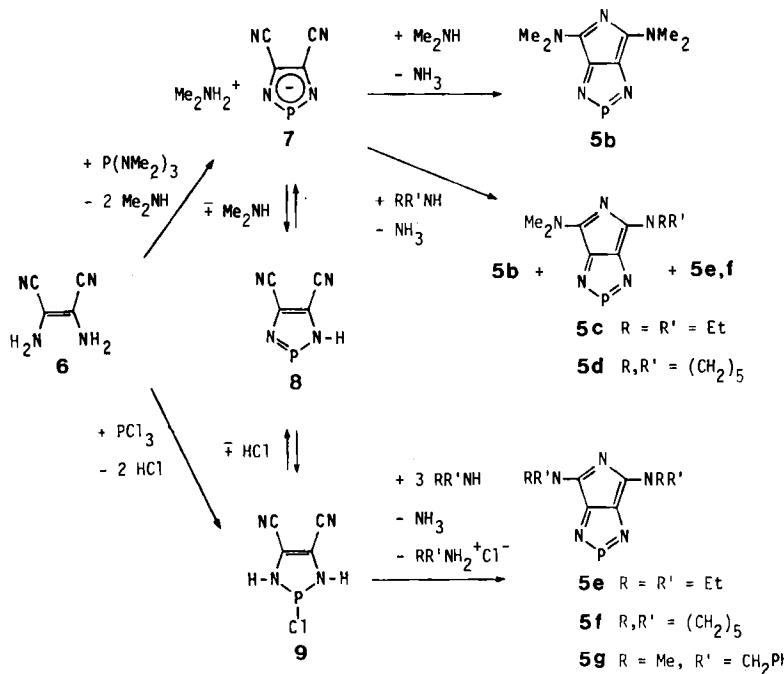
eröffnet nun einen Weg zu den im Titel bezeichneten, in der gleichen Weise aminosubstituierten Phosphapentalenen **5**. Mit der Entwicklung der Azaphosphole<sup>6)</sup> gewinnt andererseits die Funktion des zweifachkoordinierten Phosphors als Glied delokalizierter Ringsysteme zunehmendes Interesse. Wir haben uns deshalb mit der Frage befaßt, welche Veränderung das 1,3-Diaminopentalen-System beim Übergang von **2** nach **5** insbesondere durch den Phosphoreinbau erfährt; für die Berechnungen wurden auch die noch nicht dargestellten Systeme **3** und **4** mit einbezogen.



a: R = H; b: R = Me

## Darstellung

Diaminomaleodinitril **6** reagiert mit  $\text{PCl}_3$  in siedendem Acetonitril quantitativ zum 2-Chlor-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaphosphol-4,5-dicarbonitril (**9**)<sup>3</sup>, welches mit 3 mol eines sekundären Amins in siedendem Chloroform zu den Pentalenen **5e, f, g** umgesetzt werden kann; die Reaktionsgeschwindigkeit steigt offenbar mit der Basizität des Amins an.



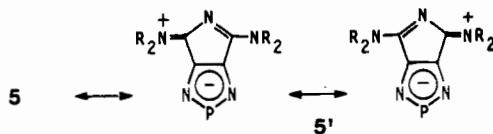
Mit  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  reagiert **6** über das  $1H$ -1,3,2-Diazaphosphol-4,5-dicarbonitril (**8**) zu dessen Dimethylammoniumsalz **7**, sowie mit dem dabei freigesetzten Dimethylamin in zweiter Stufe weiter zu **5b**<sup>4,6</sup>. Die Produktverteilung hängt stark vom Lösungsmittel ab; in siedendem Chloroform durchgeführt, eignet sich diese Umsetzung zur präparativen Gewinnung von **5b**. Bei der Umsetzung von **7** mit Diethylamin oder Piperidin entstehen neben den symmetrisch substituierten Pentalenen **5b** und **5e** bzw. **5f** auch die unsymmetrisch substituierten **5c** bzw. **5d**; in den Produktgemischen sind die  $\text{Me}_2\text{N}$ -substituierten Vertreter **5b** und **5e** bzw. **5d** etwas stärker vertreten als es der statistischen Verteilung entspricht. Schwächer basische Amine wie z.B. Aniline reagieren nicht mit **7**.

Der gefundene Ringschluß des Diazaphospholdicarbonitrils **8** zu den Triazaphosphapentalenen **5** ist unerwartet, da Nitrilgruppen mit Aminen sonst nicht unter so milden Bedingungen reagieren und da außerdem ein derartiger Ringschluß bei den gut untersuchten  $\alpha$ -Dicyanazolen nicht bekannt ist<sup>7</sup>. Er ist weiterhin insofern bemerkenswert, als der Reaktionspartner hier nicht am Phosphor angreift und dieser bei der Umsetzung in seiner Zweifachkoordination erhalten bleibt. Das weist einerseits auf die Stabilisierung hin, welche die Phosphor-Zweifachkoordination im 1,3,2-Diazaphospholat-Ring erfährt<sup>4,6</sup> und lässt andererseits vermuten, daß auch in **5** eine gleichartige Stabilisierung vorliegt (vgl. die folgenden Abschnitte). Die erhaltenen Pentalene **5** sind orange- bis dunkelrote Substanzen, die sich in polaren Solventien mit tiefroter, in unpolaren wie Diethylether oder Hexan mit rotvioletter Farbe lösen (vgl. Abschnitt Elektronenspektren).

## MNDO-Rechnungen

Zum Pentalen-Thema<sup>8</sup> liegen zahlreiche theoretische Arbeiten vor, die meist dem Grundkörper gewidmet sind. Im Hinblick auf die Verbindungen **5** sind EHT-Berechnungen der Diaminopentalene **1a** und **2a** von Interesse<sup>9</sup>. Von letzterem führt der Austausch der CH-Glieder gegen die Heteroglieder N und P zu **5a**. Um die Auswirkungen zu beleuchten, die dieser Austausch mit sich bringt, wurden für **2a** und **5a**, sowie für die Zwischenglieder **3a** und **4a** MNDO-Rechnungen ange stellt. Abb. 1 gibt die resultierenden Molekülgeometrien, Abb. 2 die Ladungsverteilungen und Abb. 3 die Grenzorbitale (für **2a** und **5a**) wieder.

Für alle vier Pentalene liegt das Energieminimum bei einem planaren, symmetrischen Bicyclus. Die vom aminosubstituierten Ringkohlenstoff ausgehende CC-Bindung erscheint bereits in **2a** verhältnismäßig lang, und ihre Länge nimmt mit der Zahl der Heteroglieder weiter zu. Gleichzeitig verkürzen sich die beiden anliegenden CN-Bindungen sowie die CC- bzw. CN-Bindungen im anderen Ring. Für **5** werden die Unterschiede mithin besonders kraß und legen eine Aufgliederung des Diaminopentalens in zwei konjugativ unabhängige Teile nahe. Im Sinne der Grenzformeln **5'** werden dabei aus dem ladungsfreien  $8\pi$ -Polyen **5** unter Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Aminogruppen zwei  $6\pi$ -Systeme, die nur durch zwei CC-Einfachbindungen zusammenhängen, nämlich ein kationisches 1,3-Diamino-2-azaallyl- und ein anionisches 1,3,2-Diazaphospholyl-System. Bei **2** ist die entsprechende Aufgliederung weniger deutlich.



Die berechneten Ladungsverteilungen stützen diese Betrachtung. In allen vier Fällen ergibt sich für den Allylteil eine positive, für den unsubstituierten Fünfring eine negative  $\pi$ - und auch Gesamtladung, wobei erstere stets ein wenig größer ist. Die Ladungen nehmen mit der Zahl der Heteroglieder, also in der Reihe **2a** < **3a** < **4a** < **5a** zu, erreichen allerdings auch für **5a** nicht ganz den Wert 1.

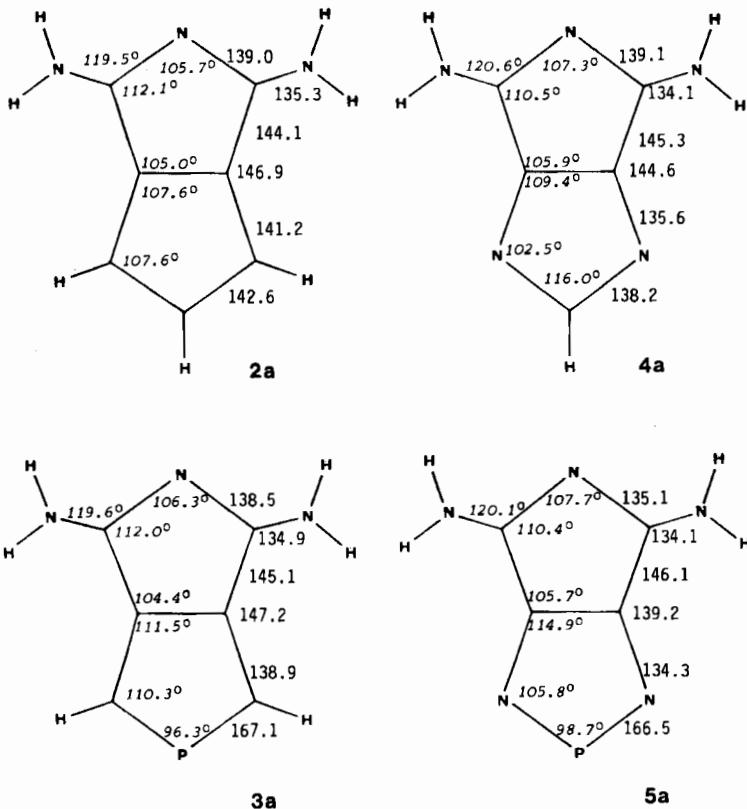


Abb. 1. Berechnete Bindungswinkel und Bindungslängen [pm] in den Diaminoheteropentalenen **2a**, **3a**, **4a** und **5a**

Bei den phosphorfreien Systemen **2a** und **4a** stimmt die Gesamtladung der einzelnen Ringatome weitgehend mit dem Beitrag der  $\pi$ -Ladung überein. Die in **4a** eingeführten elektronegativen Stickstoffglieder begünstigen dabei erwartungsgemäß die negative Ladung des Fünfrings und mithin die Ladungstrennung. Gle-

ches gilt für den Vergleich von **5a** mit **3a**. Beide Male steigt komplementär die positive Ladung der Aminogruppen an.

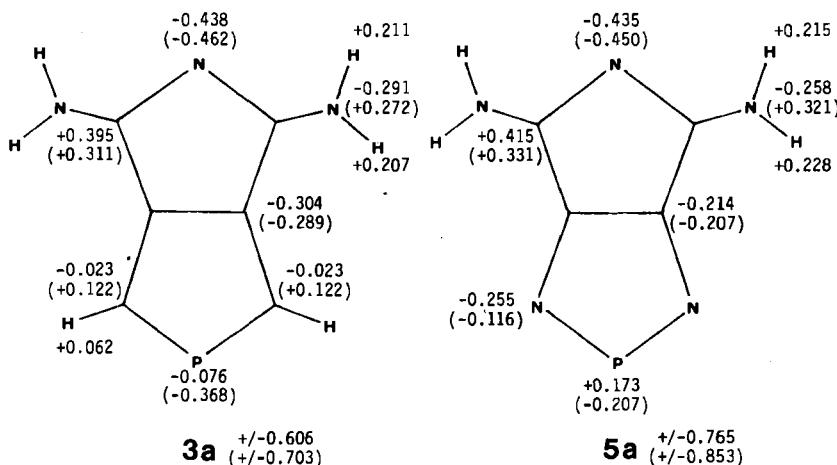
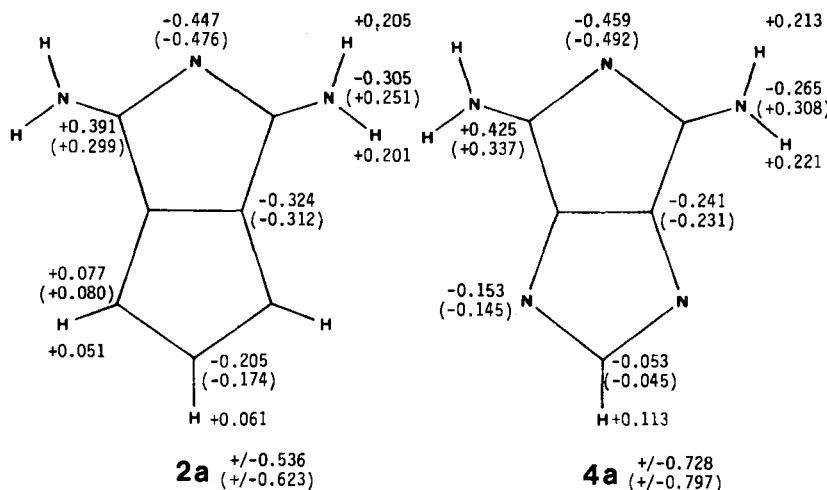


Abb. 2. Berechnete Verteilung der Gesamtladung ( $\pi$ -Ladung) in den Diaminoheteropentalen **2a**, **3a**, **4a** und **5a**, sowie die sich daraus ergebenden Ladungen des Diaminoazaallyl- und des Cyclopentadienyl-, Phospholyl-, Imidazolyl- bzw. Diazaphospholyl-Teils

Andererseits liegen in **3a** und **5a**  $\pi$ - und Gesamtladung an den Phosphorgliedern deutlich, nämlich um 0.3 bzw. 0.4 Einheiten auseinander. Indem der Phosphor eine hohe  $\pi$ -Ladung auf sich zieht<sup>10)</sup>, verstärkt auch er die negative Ladung des Fünfrings und bewirkt ebenfalls einen erhöhten  $\pi$ -Beitrag der Aminogruppen, so daß sich **5** der zwitterionischen Beschreibung am weitesten annähert. Der Di-

azaphospholring trägt in **5a** sogar eine etwas höhere negative Ladung als im Anion **7**<sup>11</sup>.

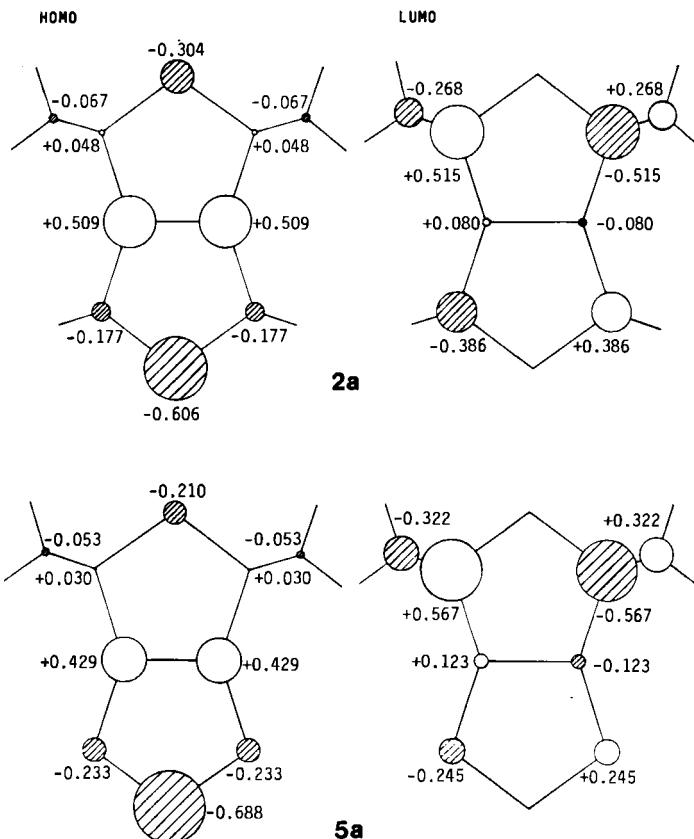


Abb. 3. Berechnete Grenzorbitale mit LCAO-Koeffizienten für die Diaminoheteropentalene **2a** und **5a**

Die Grenzorbitale der vier untersuchten Pentalene sind alle ähnlich strukturiert und haben reinen  $\pi$ -Charakter. Das HOMO ist vorwiegend im unsubstituierten Fünfring, das LUMO vorwiegend im Azaallylteil lokalisiert; die Lokalisierung ist wiederum für **5** ausgeprägter als für **2** (Abb. 3).

### NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen der P- und C-Ringglieder und deren Kopplungen liegen für die dargestellten Vertreter von **5** in engen Grenzen:  $\delta^{31}\text{P} = 299 - 301$ ;  $\delta^{13}\text{C} = 154 - 155$  (C-7, -8;  $J_{\text{PNC}} = 4$  Hz), 164 - 167 (C-4, -6);  $J_{\text{PNCC}} = 7 - 8$  Hz). Im Vergleich zum Ausgangssystem **7** sind alle Signale zu tieferem Feld verschoben und die Kopplungen kleiner.  $\delta^{13}\text{C}$ -4, -6 entspricht dem Wert (169.9)<sup>3</sup>)

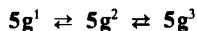
im Azapentalen **2b**. Die Spiegelsymmetrie des Pentalengerüsts in **5b, e, f, g<sup>1</sup>, g<sup>3</sup>** (s. u.) wird durch die Isochronie entsprechender <sup>13</sup>C-Signale belegt.

Die beiden Alkylreste eines Dimethylamino- oder Diethylamino-Substituenten in **5b** bzw. **5e** erscheinen in ihren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren als nicht äquivalent (Tab. 1). Auch bei 110°C wird noch keine Koaleszenz erreicht. Die Aminogruppen sind also durch die Konjugation nach **5'** dauerhaft in der Ringebene fixiert. Versuchsweise ordnen wir den Verschiebungen zu tieferem Feld die Alkylreste R<sup>1</sup> zu, die dem Diazaphospholring zugewandt sind (Tab. 1).

Tab. 1. δ<sup>1</sup>H- und δ<sup>13</sup>C-Werte der Methyl- und Ethylreste sowie des CH<sub>2</sub>-Teils der Benzylreste in den Pentalenen **5a, e, g** in Abhängigkeit von ihrer Stellung als R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> (versuchsweise Zuordnung)

		R <sup>1</sup>	δ <sup>1</sup> H	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	δ <sup>13</sup> C	R <sup>2</sup>
Me	<b>5b</b>		3.67			39.6	
	<b>5g<sup>1</sup></b>			3.13			38.4
	<b>5g<sup>2</sup></b>		3.82		3.26		35.7
	<b>5g<sup>3</sup></b>		3.72		3.29		
Et (CH <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> )	<b>5e</b>		4.14		3.56	44.5	
	<b>5e</b>		1.16		1.10	13.8	43.4
CH <sub>2</sub> Ph	<b>5g<sup>1</sup></b>		5.65			55.9	
	<b>5g<sup>2</sup></b>		5.39		4.83		
	<b>5g<sup>3</sup></b>			4.96			

Wo die Aminogruppen zwei verschiedene Alkylreste tragen, sind dafür zwei symmetrische und eine unsymmetrische Anordnung möglich. Von **5g** beobachtet man dementsprechend drei Isomere ( $\delta^{31}\text{P} = 300.8$  (**5g<sup>1</sup>**), 300.5 (**5g<sup>2</sup>**), 300.2 (**5g<sup>3</sup>**); δ<sup>1</sup>H vgl. Tab. 1) im statistischen Verhältnis 1:2:1. Eines davon (**5g<sup>1</sup>**) kann kristallin isoliert werden. Es handelt sich um einen symmetrischen Fall, wahrscheinlich mit CH<sub>2</sub>Ph = R<sup>1</sup>. In Lösung stellt sich daraus die Gleichgewichtsverteilung innerhalb von 14 d wieder ein, und zwar erkennbar und erwartungsgemäß in zwei aufeinanderfolgenden Schritten:



### Elektronenspektren

1,3,2-Diazaphospholyl-Anionen (wie Beispiel 7) und einfache 1,3-Diamino-azaallyl-Kationen<sup>12)</sup> sind farblos, die aus diesen beiden Strukturelementen zusammengesetzte gedachten Verbindungen **5** dagegen intensiv rot. Die Farbe geht auf eine Intensitätsschwäche, breite Bande bei 500 nm zurück (Abb. 4, untersuchtes Beispiel **5e**), die sich in polaren Lösungsmitteln hypsochrom verschiebt (Tab. 2). Bei der Anregung geht demnach die Polarität des Systems zurück. Auf der Basis von **5'** lässt sich danach die Bande als CT-Übergang interpretieren: Aus dem

negativ geladenen Diazaphospholring, in dem das HOMO vorwiegend lokalisiert ist, geht Elektronendichte auf den positiv geladenen Azaallylteil, in dem das LUMO große Koeffizienten aufweist (Abb. 3), über. Die beobachtete negative Solvatochromie wird auch für **2b** gefunden<sup>3</sup>.

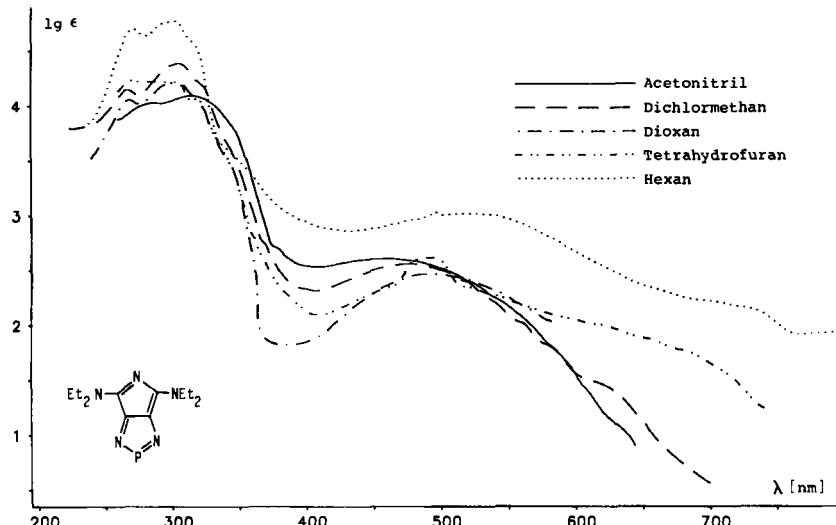


Abb. 4. Elektronenspektrum von **5e** in verschiedenen Lösungsmitteln

Tab. 2.  $\lambda_{\max}$  ( $\lg \epsilon$ )-Werte der längstwelligen Absorption der Diaminopentalene **1b**<sup>2</sup>, **2b**<sup>3</sup> und **5e** in verschiedenen Lösungsmitteln

	<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>5e</b>
Festsubstanz	dunkelblau	dunkelrot	dunkelrot
Lösung in Hexan		534 (2.76)	520 (3.02)
Dioxan		504 (2.74)	492 (2.47)
Tetrahydrofuran			490 (2.99)
Dichlormethan	618 (2.56)	489 (2.73)	480 (2.56)
Acetonitril			460 (2.61)

Bezogen auf **1** und **2** ist die längstwellige Absorption von **5** erheblich bzw. geringfügig hypsochrom verschoben (Tab. 2). Das geht im ersten Fall ersichtlich auf den Stickstoff in 2-Stellung zurück, der selektiv das HOMO absenkt. Wie sich im zweiten Fall der Einfluß der beiden weiteren Stickstoffe und des Phosphors zusammenfügt, läßt sich dagegen kaum abschätzen.

### Kristall- und Molekülstruktur von **5b**

Wie die Röntgen-Strukturuntersuchung ergibt, kristallisiert **5b** monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 5). Die Moleküle sind eben (maximale Abweichung 1.7 pm, abgesehen von den Wasserstoff-

atomen) und bilden Stapel entlang der *c*-Achse; ihre Ebenen liegen parallel zur *b*-Achse und schließen mit der *c*-Achse einen Winkel von  $58.5^\circ$  ein. In einem Stapel übereinanderliegende Moleküle sind abwechselnd gegeneinander verdreht, so daß der (negativ geladene) Diazaphospholring jeweils zwischen zwei (positiv geladene) Dimethylaminogruppen zu liegen kommt (Abb. 5). Der Abstand zwischen den Molekülebenen beträgt 350 pm.

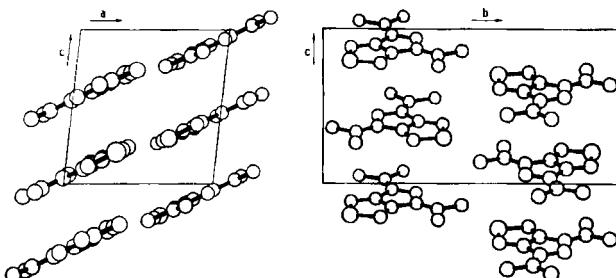


Abb. 5. Kristallstruktur von 5b; Projektion in Richtung der *b*-Achse (links) und der *a*-Achse (rechts)

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von 5b (mit Standardabweichungen)

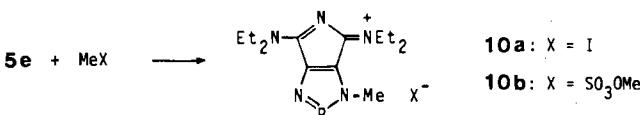
	P-N1	166.1(2)	N1-P-N3	99.8(1)
	P-N3	166.5(2)	P-N1-C7	104.3(1)
	N1-C7	134.9(2)	P-N3-C8	104.5(1)
	N3-C8	134.5(2)	N1-C7-C8	115.8(2)
	C7-C8	137.6(2)	N3-C8-C7	115.6(2)
	C6-C7	147.0(2)	N1-C7-C6	138.6(2)
	C4-C8	147.4(2)	N3-C8-C4	138.8(2)
	C6-N5	135.6(2)	C7-C6-N6	127.0(2)
	C4-N5	135.4(2)	C8-C4-N4	127.3(2)
	C6-N6	131.5(2)	C7-C6-N5	111.4(1)
	C4-N4	131.4(2)	C8-C4-N5	111.3(1)
			C6-C7-C8	105.6(1)
			C4-C8-C7	105.6(1)
			N5-C6-N6	121.7(2)
			N5-C4-N4	121.4(2)
			C4-N5-C6	106.2(1)

Das Molekülgerüst ist innerhalb der Fehlergrenzen spiegelsymmetrisch (Tab. 3). Bindungslängen und -winkel stimmen im wesentlichen mit den berechneten überein, abgesehen von drei signifikanten Abweichungen bei den Bindungslängen. Diese sind in sich konsistent und zeigen, daß das  $\pi$ -System noch deutlicher nach 5' gegliedert ist, als es sich aus der Rechnung ergibt: Die die beiden Teilsysteme verknüpfenden Bindungen C4-C8 und C6-C7 entsprechen mit 147 pm exakt

einer Einfachbindung zwischen trigonalen Kohlenstoffen ( $147 - 148 \text{ pm}^{13}$ ), der Abstand zwischen Aminostickstoff und Ringkohlenstoff (C4 – N4 und C6 – N6, 131.5 pm) wird in genau gleicher Größe auch für das isolierte 1,3-Bis(dimethylamino)-2-azaallyl-Kation<sup>14)</sup> beobachtet. Schließlich ist auch die Bindung C7 – C8 kürzer als berechnet. Die Abstände im Diazaphospholring entsprechen den bei monocyclischen Azaphospholen<sup>6)</sup> gefundenen. Als einziger nennenswerter Unterschied ist der NPN-Winkel einige Grade größer als dort, offenbar bedingt durch die Anellierung des zweiten Rings.

### Methylierung

Überträgt man die allgemeine Erfahrung mit Azaphospholen<sup>6)</sup> auf **5**, so scheidet eine Alkylierung am Phosphor von vornherein aus und lässt als Möglichkeiten die Alkylierung an N-1 oder N-5 übrig<sup>15)</sup>. Sowohl Dimethylsulfat wie Methyliodid reagieren mit **5e** in Diethylether bei Raumtemperatur glatt zu den roten kristallinen 4,6-Bis(diethylamino)-1-methyl-1,3,5-triaza-2-phosphapentalenium-Salzen **10**



Die Methylierung entspricht damit der von **7**; sie wird auch in beiden Fällen von einer Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals um 20 – 30 Einheiten zu höherem Feld und von ähnlichen Änderungen der Kopplungskonstanten begleitet<sup>4)</sup>. Da von **5** nach **10** die Spiegelsymmetrie verloren geht, die Gerüstplanarität aber erhalten bleibt, sind in **10** alle Ringkohlenstoffe und alle Ethylgruppen verschieden.

Herrn Dr. Jürgen Kröner danken wir für seine Hilfe bei den MNDO-Rechnungen, Herrn Dipl.-Chem. H. Klehr für die Aufnahme der UV-Spektren und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für seine Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ar-Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. –  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Jeol FX-90-Q. – UV-Spektren: Zeiss RQP-20-C. – Die MNDO-Rechnungen wurden am *Leibniz-Rechenzentrum München* an einer Rechenanlage Cyber 175 durchgeführt.

**2-Chlor-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaphosphol-4,5-dicarbonitril (9)**<sup>4)</sup>: Zu 10.0 g (92.5 mmol) **6** in 60 ml Acetonitril wurden unter starkem Rühren 12.7 g (92.5 mmol) Phosphortrichlorid zugetropft, wobei ein flockiger farbloser Niederschlag entstand. Beim Erwärmen auf 60°C setzte langsame HCl-Entwicklung ein. Nach 12 h Kochen unter Rückfluß war die Reaktionslösung klar und gelb und enthielt laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ausschließlich **9**. Beim Abkühlen schieden sich 6.3 g, nach dem Einengen weitere 3.5 g **9** (zusammen 61%) ab; schwach gelber, an feuchter Luft rauchender kristalliner Feststoff vom Schmp. 190°C

(Zers.). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 134.8$  (s). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 110.8$  (d,  $^2J_{\text{PNC}} = 12.8$  Hz; C-4, -5), 110.1 (d,  $^3J_{\text{PNCC}} = 1.7$  Hz; 4-, 5-CN). — IR (Nujol):  $2240\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CN})$ .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{ClN}_4\text{P}$  (172.5) Ber. C 27.85 H 1.17 N 32.48 Gef. C 27.35 H 1.50 N 32.68

**4,6-Bis(diethylamino)-1,3,5-triaza-2-phosphapentalen (5e):** Die wie vorstehend gewonnene Reaktionslösung wurde zur Trockne eingedampft, der verbleibende gelbe Feststoff (9) in 150 ml Chloroform aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von 20.3 g (277.5 mmol) Diethylamin 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende dunkelrote Öl fünfmal mit jeweils 150 ml Diethylether digeriert. Nach Abziehen des Ethers verblieb ein dunkelrotes zähes Öl, das durch Rühren mit 100 ml Pentan zur Kristallisation gebracht wurde. Nach Entfernen des Pentans wurden 16.3 g (67%) 5e als roter feinkristalliner Feststoff vom Schmp.  $82-83^\circ\text{C}$  erhalten. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 301.0$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.14$  (q,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.2$  Hz; 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.56 (q,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.2$  Hz; 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.16 (t,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.2$  Hz; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.10 (t,  $^3J_{\text{HCCH}} = 7.2$  Hz; 6H,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 165.4$  (dtt,  $^3J_{\text{PNCC}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.9$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.8$  Hz; C-4, -6), 154.1 (d,  $^2J_{\text{PNC}} = 4.0$  Hz; C-7, -8), 44.5 (tqt,  $^1J_{\text{CH}} = 140.7$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 4.4$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 4.4$  Hz;  $\text{NCH}_2$ ), 43.4 (tqtd,  $^1J_{\text{CH}} = 141.0$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 4.0$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 4.0$  Hz,  $^5J_{\text{PNCCNC}} = 0.7$  Hz;  $\text{NCH}_2$ ), 13.8 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 127.9$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 3.7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 13.0 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 128.2$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 3.7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ). — UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 272$  ( $\lg \epsilon = 4.70$ ), 292 (4.74), 302 (4.77), 320 (4.49), 520 nm (3.02); (Dioxan): 269 nm (4.06), 292 (4.18), 305 (4.22), 324 (4.00), 492 nm (2.47); (THF): 270 (4.84), 292 (4.83), 304 (4.81), 328 (4.46), 490 nm (2.99); ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 266 (4.15), 292 (4.31), 306 (4.39), 324 (4.18), 480 nm (2.56); ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): 286 (4.03), 314 (4.10), 460 nm (2.61).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{P}$  (265.3) Ber. C 54.33 H 7.60 N 26.40 Gef. C 53.95 H 7.20 N 26.67

**4,6-Bis(piperidino)-1,3,5-triaza-2-phosphapentalen (5f):** Wie vorstehend aus 5.0 g (46.3 mmol) 6, 6.4 g (46.3 mmol)  $\text{PCl}_3$  und 11.9 g (138.8 mmol) Piperidin. Nach Abziehen des Ethers blieben 1.0 g (7%) 5f als dunkelrotes zähes Öl zurück, das auch durch wiederholtes Rühren mit Pentan nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 298.9$  (s). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.2$  (dtt,  $^3J_{\text{PNCC}} = 7.1$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.9$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.9$  Hz; C-4, -6), 154.4 (d,  $^2J_{\text{PNC}} = 4.3$  Hz; C-7, -8), 48.7 (m;  $\text{NCH}_2$ ), 47.0 (m;  $\text{NCH}_2$ ), 26.3 (m;  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (m;  $\text{CH}_2$ ), 25.4 (m;  $\text{CH}_2$ ); das  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Piperidyl-Teils wurde wegen Überlagerung der Signale nicht ausgewertet.

**4,6-Bis(benzylmethylamino)-1,3,5-triaza-2-phosphapentalen (5g):** Wie vorstehend aus 4.0 g (37.0 mmol) 6, 5.1 g (37.0 mmol)  $\text{PCl}_3$  und 13.5 g (111.4 mmol) *N*-Methylbenzylamin. Das zunächst entstehende Diazaphospholat 7 ( $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}_2^\oplus$  statt  $\text{Me}_2\text{NH}_2^\oplus$ ) hatte sich laut  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach 2 d erst zu 32%, nach 7 d zu 60% und nach 52 d zu 66% weiter zu 5g umgesetzt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisierte Benzylmethylammoniumchlorid aus und wurde abgetrennt. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte die Anwesenheit von drei Isomeren 5g<sup>1,2,3</sup> (s. u.) im Verhältnis 1:2:1. Nach dem Eindampfen verblieb ein orangeroter Feststoff, der nach Digerieren mit 60 ml Dichlormethan 3.2 g (24%) kristallines orangefarbenes 5g<sup>1</sup> vom Schmp.  $183-185^\circ\text{C}$  ergab. Aus dem Filtrat konnten keine weiteren kristallinen Fraktionen gewonnen werden.

**5g<sup>1</sup>:**  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 300.8$  (s). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.65$  (s; 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.26 (s; 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.55 (s; 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.8$  (dtq,  $^3J_{\text{PNCC}} = 6.7$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.3$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.3$  Hz; C-4, -6), 154.6 (d,  $^2J_{\text{PNC}} = 4.3$  Hz; C-7, -8), 134.3 (m; C-i), 128.9 (m; C-o), 128.6 (m; C-m), 128.5 (m; C-p), 55.9 (tq,  $^1J_{\text{CH}} = 142.9$  Hz,  $^3J_{\text{CCH}} = 2.9$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 4.4$  Hz;  $\text{NCH}_2$ ), 35.7 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 141.0$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 4.0$  Hz;  $\text{NCH}_3$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{P}$  (361.4) Ber. C 66.47 H 5.58 N 19.38 Gef. C 66.76 H 6.01 N 19.59

**5g<sup>2</sup>:**  $^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 300.5 (s). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.39 (s; 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.83 (s; 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.82 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.29 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.3 (breit; 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**5g<sup>3</sup>:**  $^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 300.2 (s). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.96 (s; 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.73 (s; 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.44 (s; 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

61.8 mg (0.17 mmol) **5g<sup>1</sup>** wurden bei Raumtemp. in 0.3 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst; relative Intensitäten im  $^{31}\text{P}$ -NMR:

	$\delta$ = 300.8	300.4	300.0
nach 1 h	100	—	—
nach 3 d	61	39	—
nach 14 d	24	50	25

**Reaktion von 6 mit Phosphorigsäure-tris(dimethylamid):** Jeweils 3 mmol der beiden Reaktanten in 3 ml Solvens zeigten nach der angegebenen Reaktionszeit folgende relative Intensitäten der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale:

	$\delta$ = 219.9	233.0	255.0 (8)	262.0 (7)	300.0 (5b)
--	------------------	-------	-----------	-----------	------------

Diethylether, 20°C, 14 d			60	40
Benzol, 40°C, 12 h		13	84	3
Acetonitril, 40°C, 12 h		8	70	22
Dichlormethan, 40°C, 12 h	12	6	79	3
Chloroform, 40°C, 12 h		7	12	81

**4,6-Bis(dimethylamino)-1,3,5-traza-2-phosphapentalen (5b)<sup>3</sup>:** 5.0 g (46.3 mmol) **6** in 80 ml Chloroform und 7.5 g (46.3 mmol) Phosphorigsäure-tris(dimethylamid) wurden unter Rückfluß erhitzt. Die dunkelrote filtrierte Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 30 ml Dichlormethan digeriert. Bei -30°C kristallisierten daraus 1.3 g (27%) **5b** in dunkelroten Nadeln vom Schmp. 249–250°C. —  $^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 300.0 (s). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.67 (s; 6H, NCH<sub>3</sub>), 3.17 (s; 6H, NCH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 166.3 (dqq,  $^3J_{\text{PNCC}} = 7.7$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.2$  Hz,  $^3J_{\text{CNCN}} = 3.2$  Hz; C-4, -6), 154.4 (d,  $^2J_{\text{PNC}} = 4.3$  Hz; C-7, -8), 39.6 (qq,  $^1J_{\text{CH}} = 140.2$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.5$  Hz; NCH<sub>3</sub>), 38.4 (qq,  $^1J_{\text{CH}} = 140.1$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.4$  Hz; NCH<sub>3</sub>).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{P}$  (209.2) Ber. C 45.93 H 5.78 N 33.48 Gef. C 45.58 H 6.04 N 33.53

**4-(Diethylamino)-6-(dimethylamino)-1,3,5-traza-2-phosphapentalen (5c):** 59.2 mg (0.33 mmol) **7<sup>4</sup>** und 47.8 mg (0.65 mmol) Diethylamin wurden in 0.4 ml Chloroform während 2 d auf 60°C erwärmt. Es entstand eine dunkelrote klare Reaktionslösung. —  $^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 301.5 (**5e**, 38%), 300.8 (**5c**, 48%), 300.6 (**5b**, 14%).

**4-(Dimethylamino)-6-(piperidino)-1,3,5-traza-2-phosphapentalen (5d):** Wie vorstehend aus 138.0 mg (0.76 mmol) **7<sup>4</sup>** und 129.7 mg (1.52 mmol) Piperidin. Nach 12 h wurde  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch kein **7** mehr nachgewiesen. —  $^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 300.6 (**5b**, 15%), 299.6 (**5d**, 50%), 298.5 (**5f**, 35%).

**4,6-Bis(diethylamino)-1-methyl-1,3,5-traza-2-phosphapentalenium-methylsulfat (10b):** Aus der Lösung von 474.2 mg (1.7 mmol) **5e** und 212.6 mg (1.7 mmol) Dimethylsulfat in 15 ml Diethylether kristallisierten während 14 d 380 mg (58%) **10b** in bis zu 1 cm langen roten Nadeln vom Schmp. 86–88°C. —  $^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 277.5 (s). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.56 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.14 (d,  $^3J_{\text{PNCH}} = 9.1$  Hz; 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.44 (t,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.5$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (t,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.4$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (t,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.2$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (t,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.2$  Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 4.25 (q,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.2$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 4.12 (q,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.2$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (q,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.4$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (q,  $^3J_{\text{HCCN}} = 7.4$  Hz; 2H, CH<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C}$ -

**NMR** ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 54.0$  (q,  $^1J_{\text{CH}} = 145.1$  Hz;  $\text{OCH}_3$ ), 35.8 (qd,  $^1J_{\text{CH}} = 142.5$  Hz,  $^2J_{\text{PNC}} = 19.1$  Hz;  $\text{NCH}_3$ ), 143.9 (dq,  $^2J_{\text{PNC}} = 11.0$  Hz;  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.3$  Hz; C-7), 154.8 (d,  $^2J_{\text{PNC}} = 11.0$  Hz; C-8), 162.0 (dtt,  $^3J_{\text{PNCC}} = 5.1$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 4.0$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 4.0$  Hz; C-4), 161.4 (ttd,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.6$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}} = 3.6$  Hz,  $^3J_{\text{PNCC}} = 0.7$  Hz; C-6), 15.5 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 128.2$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 2.9$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 14.4 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 128.6$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 3.3$  Hz; CH), 13.1 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 128.2$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 3.3$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 13.0 (qt,  $^1J_{\text{CH}} = 128.6$  Hz,  $^2J_{\text{CCH}} = 3.7$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 48.4 (ttq,  $^1J_{\text{CH}} = 142.5$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}}$  und  $^2J_{\text{CCH}}$  nicht aufgelöst;  $\text{CH}_2$ ), 47.4 (ttq,  $^1J_{\text{CH}} = 143.4$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}}$  und  $^2J_{\text{CCH}}$  nicht aufgelöst;  $\text{CH}_2$ ), 45.7 (ttq,  $^1J_{\text{CH}} = 141.7$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}}$  und  $^2J_{\text{CCH}}$  nicht aufgelöst;  $\text{CH}_2$ ), 45.2 (dttt,  $^3J_{\text{PNCCNC}} = 1.5$  Hz,  $^1J_{\text{CH}} = 146.8$  Hz,  $^3J_{\text{CNCH}}$  und  $^2J_{\text{CCH}}$  nicht aufgelöst;  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{O}_4\text{PS}$  (391.4) Ber. C 42.96 H 6.69 N 17.89 Gef. C 41.91 H 7.13 N 17.69

**4,6-Bis(diethylamino)-1-methyl-1,3,5-triaza-2-phosphapentalenium-iodid (10a):** Aus der Lösung von 831.9 mg (3.1 mmol) **5e** und 445.0 mg (3.1 mmol) Methyliodid in 20 ml Diethylether fallen innerhalb von 7 d 765 mg (60%) **10a** als dunkelroter feinkristalliner Feststoff aus; Schmp. 153–155°C. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 279.7$  (s). –  $^1\text{H-NMR}$  wie **10b**.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{IN}_5\text{P}$  (407.2) Ber. C 38.33 H 5.69 N 17.19 Gef. C 38.09 H 6.09 N 17.35

**Röntgen-Strukturuntersuchung von **5b**<sup>10</sup>:**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_5\text{P}$  kristallisiert monoklin,  $P2_1/n$ , mit  $a = 791.3$  (3),  $b = 1589.0$  (5),  $c = 817.8$  (3) pm,  $\beta = 96.25$  (3)°,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Größe des vermessenen Einkristalls  $0.65 \times 0.44 \times 0.42$  mm. Scangeschwindigkeit zwischen 2.0 und 29.3° min<sup>-1</sup>;  $\omega$ -Scan; Scanbreite von  $K_{\alpha 1} - 1.0$ ° bis  $K_{\alpha 2} + 1.0$ °. Von den 2341 gemessenen Reflexen wurden 1787 mit  $F_o^2 \geq 2.0\sigma(F_o^2)$  als beobachtet eingestuft ( $2\Theta \leq 55$ °, Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\mu = 2.3 \text{ cm}^{-1}$ , Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer). Die Struktur wurde mit Hilfe von Direkten Methoden (SHELX-76) gelöst und zu  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.044$  verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten frei verfeinert werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Gewichte waren durch die Gleichung  $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$  gegeben.

Tab. 4. Lageparameter der Atome von **5b** mit isotropen Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ]

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}$
P	0.3308(1)	0.4083(1)	0.2945(1)	0.057(1)
N1	0.3694(2)	0.3060(1)	0.2800(2)	0.049(1)
N3	0.1516(2)	0.4048(1)	0.3836(2)	0.049(1)
N4	-0.1445(2)	0.2906(1)	0.5288(2)	0.044(1)
N5	0.0272(2)	0.1850(1)	0.4393(2)	0.041(1)
N6	0.2455(2)	0.1120(1)	0.3315(2)	0.044(1)
C4	-0.0084(2)	0.2673(1)	0.4619(2)	0.037(1)
C6	0.1754(2)	0.1833(1)	0.3704(2)	0.038(1)
C7	0.2387(2)	0.2687(1)	0.3447(2)	0.038(1)
C8	0.1213(2)	0.3222(1)	0.4012(2)	0.038(1)
C41	-0.1864(3)	0.3783(1)	0.5531(3)	0.058(1)
C42	-0.2638(3)	0.2286(1)	0.5809(3)	0.061(1)
C61	0.4072(3)	0.1104(2)	0.2621(4)	0.062(1)
C62	0.1674(4)	0.0313(1)	0.3585(4)	0.066(1)

#### CAS-Registry-Nummern

**2** (R = H): 104091-73-8 / **3** (R = H): 104091-74-9 / **4** (R = H): 104091-75-0 / **5** (R = H): 104091-76-1 / **5b**: 87161-37-3 / **5c**: 104091-69-2 / **5d**: 104091-70-5 / **5e**: 87161-38-4 / **5f**: 104091-71-6 / **5g**: 104091-72-7 / **6**: 1187-42-4 / **7**: 80154-39-8 / **7** ( $\text{PhCH}_2(\text{Me})\text{NH}_2^+$  statt  $\text{Me}_2\text{NH}_2^+$ ): 104091-77-2 / **8**: 80154-38-7 / **9**: 87161-35-1 / **10a**: 104091-80-7 / **10b**: 104091-79-4

- 1) 71. Mitteil. über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen; 70. Mitteil.: *A. Schmidpeter und B. Wrackmeyer*, Z. Naturforsch., Teil B **41**, 553 (1986).
- 2) *K. Hafner, K. F. Bangert und V. Orfanos*, Angew. Chem. **79**, 414 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 451 (1967).
- 3) *H.-J. Gais und K. Hafner*, Tetrahedron Lett. **1974**, 771.
- 4) *A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1273 (1981).
- 5) *K. Karaghiosoff, J. P. Majoral, A. Meriem, J. Navech und A. Schmidpeter*, Tetrahedron Lett. **24**, 2137 (1983).
- 6) *A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **33**, 793 (1985).
- 7) *K. Schofield, M. R. Grimmett und B. R. T. Keene*, The Azoles, Cambridge University Press, Cambridge 1976.
- 8) Vgl. *K. Hafner*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 222 (1980), und die dort zitierte Literatur.
- 9) *K. Hafner, H.-G. Kläs und M. C. Böhm*, Tetrahedron Lett. **21**, 41 (1980). Bezuglich Ladungsverteilung und Orbitalkoeffizienten in **2a** stimmen die Ergebnisse mit denen der vorliegenden Arbeit im wesentlichen überein.
- 10) Vgl. dazu den entsprechenden Befund beim Phosphinin: *H. Oehling und A. Schweig*, Tetrahedron Lett. **1970**, 4941.
- 11) Nach eigenen MNDO-Berechnungen: -0.709 (-0.925).
- 12) *R. Gompper und C. S. Schneider*, Synthesis **1979**, 215.
- 13) *D. R. Lide*, Tetrahedron **17**, 125 (1962).
- 14) *H. Pritzkow und H. Hartl*, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 1777 (1973).
- 15) **2b** läßt sich an N-5 protonieren<sup>3)</sup>.
- 16) Strukturfaktorlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52061, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[132/86]