

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

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



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

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

DIE REAKTION VON 1,1,3,3-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 Λ^5 ,3 Λ^5 -DIPHOSPHET MIT ACETONITRIL

Ekkehard Fluck^a; Bernhard Neumüller^a; Gernot Heckmann^a; Heinz Riffel^b

^a Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt 90 ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Neumüller, Bernhard , Heckmann, Gernot and Riffel, Heinz(1987) 'DIE REAKTION VON 1,1,3,3-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1 Λ^5 ,3 Λ^5 -DIPHOSPHET MIT ACETONITRIL', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 34: 1, 47 — 55

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074306

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074306>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

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

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

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

DIE REAKTION VON 1,1,3,3-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -DIPHOSPHET MIT ACETONITRIL

EKKEHARD FLUCK,[†] BERNHARD NEUMÜLLER, GERNOT HECKMANN und HEINZ RIFFEL

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt 90*

und

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80*

(Received March 20, 1987)

Reaction of 1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphate **1** with acetonitrile yields 3,3,5,5-tetrakis(dimethylamino)-3,5-diphospha-hexa-2,4-dienitrile, **2**. Properties, NMR spectra and the results of an X-ray structural analysis are reported. Die Umsetzung von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet **1** mit Acetonitril liefert 3,3,5,5-Tetrakis(dimethylamino)-3,5-diphospha-hexa-2,4-diennitril, **2**. Eigenschaften, NMR-Spektren und die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse werden mitgeteilt.

EINLEITUNG

In früheren Untersuchungen befaßten wir uns mit dem chemischen Verhalten von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet **1**.¹ Eine im Hinblick auf das Reaktionsprodukt besonders interessante Reaktion war die Umsetzung mit 2,2-Dimethylpropylidindiphosphan, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$, die unter Ringerweiterung zum ersten Derivat des $1\lambda^5,3\lambda^5,5\lambda^3$ -Triphosphabenzols führte.^{2,3} Es stellte sich uns daher die Frage, ob eine vergleichbare Insertionsreaktion auch mit Nitrilen stattfinden könne und auf diesem Wege $1\lambda^5,3\lambda^5,5$ -Diphosphaazabenzole zugänglich würden.

REAKTION DES $1\lambda^5,3\lambda^5$ -DIPHOSPHETS **1** MIT NITRILEN

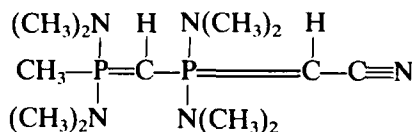
Versuche, 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet **1** mit aprotischen Nitrilen wie Benzonitril oder Pivalonitril zur Reaktion zu bringen, waren erfolglos. Die beiden Komponenten waren auch nach mehrstündigem Erhitzen in Dimethoxyethan unverändert in der Reaktionsmischung vorhanden. Dagegen setzt sich **1** rasch mit Acetonitril um. Schon beim Zutropfen von Acetonitril zu einer Lösung von **1** in Dimethoxyethan tritt unter Erwärmung spontane Reaktion

[†] Author to whom all correspondence should be addressed.

TABELLE I
Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum von 2

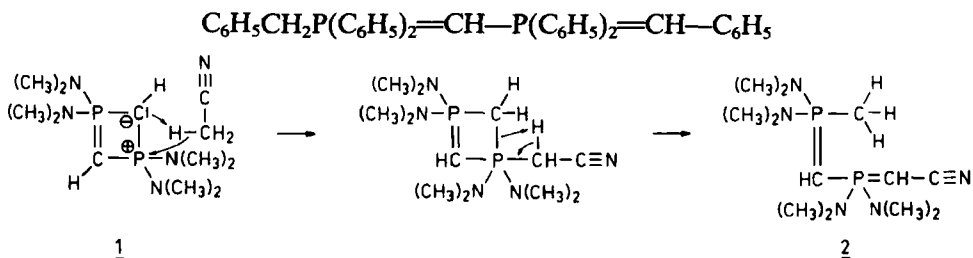
<i>m/e</i>	<i>I</i> _{rel} (%) bei 20 eV	<i>I</i> _{rel} (%) bei 70 eV	Fragment
305	85.85	38.40	M ⁺
262	32.12	18.33	[M - N(CH ₃) ₂ + H] ⁺
247	100	100	[M - N(CH ₃) ₂ - CH ₃ + H] ⁺
222	64.22	83.94	[M - N(CH ₃) ₂ - CHCN] ⁺
218	21.66	46.30	[M - 2N(CH ₃) ₂ + H] ⁺
119	1.91	29.61	{P[N(CH ₃) ₂] ₂ } ⁺
90	1.26	54.19	[CH ₃ PN(CH ₃) ₂] ⁺
44	1.51	39.39	[N(CH ₃) ₂] ⁺

ein. Aus dem Reaktionsprodukt können hellgelbe Kristalle isoliert werden, die gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit sehr empfindlich sind. Thermisch ist die Verbindung stabil. Lösungen in Benzol können mehrere Stunden zum Sieden erhitzt werden, ohne daß Zersetzung beobachtet wird. NMR-Untersuchungen und das in Tabelle I auszugsweise wiedergegebene Massenspektrum ergaben, daß das Hauptprodukt der Umsetzung die offenkettige Verbindung 2 mit der Struktur

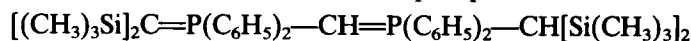


ist. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 2 bestätigte diese Annahme.

Die Reaktion läßt sich am besten ausgehend von der Diylid-Grenzstruktur des Diphosphets 1 verstehen, die den carbanionischen Charakter herausstellt (vgl. l.c. 22). Berechnungen an 1,1,3,3-Tetraamino-1λ⁵,3λ⁵-diphosphet haben gezeigt, daß die Phosphoratome nahezu eine volle positive Ladung tragen, während die negative Ladung an den Kohlenstoffatomen etwa -0.73 beträgt.⁴ Der wahrscheinliche Reaktionsweg ist in Schema 1 dargestellt. Die Basizität des Kohlenstoffs in 1 reicht aus, ein Proton des Acetonitrils zu abstrahieren. Das verbleibende Cyanomethid-Anion greift am positiv geladenen Phosphoratom unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Phosphor-Bindung an. Das Zwischenprodukt mit Phosphor der Koordinationszahl 5 stabilisiert sich durch eine weitere Protonenwanderung und Öffnung des Vierrings zur offenkettigen Struktur 2 mit konjugierten Bindungen. Anzeichen für eine Prototropie, bei der Verbindung 2 in ein Carbodiphosphoran überginge, wurden weder in Lösung noch im Festkörper beobachtet. Ähnlich liegt die Benzylverbindung



nur als konjugiertes Ylid, nicht dagegen als Carbodiphosphoran vor.⁵ Sind jedoch keine mesomeriefähigen Gruppen in die Seitenkette eingeführt, wie z.B. in (CH₃)₃P=C=P(CH₃)₃, so ist nur das Carbodiphosphoran existent.⁶ Bei



liegt das konjugierte Doppelbindungssystem nur im Festkörper vor, in Lösung existiert die Verbindung bei Zimmertemperatur dagegen als Diphosphoran



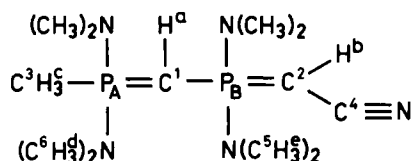
mit zwei endständigen Doppelbindungen.⁷

NMR-SPEKTREN VON 2

Verbindung 2 konnte durch ihre NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden, wobei in benzolischer Lösung der ¹³C-NMR-spektroskopische Nachweis des Nitrilkohlenstoffkerns mit der zugehörigen geminalen CP- und CH-Kopplungskonstanten schwierig war. Die NMR-Daten sind in Tabelle II aufgeli-

TABELLE II

NMR-Parameter von 3,3,5,5-Tetrakis(dimethylamino)-3,5-diphospha-hexa-2,4-diennitril 2 in C₆D₆ bei 304 K (entgast), Konzentration 20 Gew%.



δ/ppm^e			J/Hz^d						
^{31}P :	$\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{B}$	61.5^α 63.0	$^1J(^{13}\text{CX})$ $\text{X} = ^{31}\text{P}, ^1\text{H}^\eta$		$^2J(^{31}\text{PX})$ $\text{X} = ^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}, ^1\text{H}$		$^3J(^{13}\text{CX})$ $\text{X} = ^{31}\text{P}, ^1\text{H}$		
^{13}C :	C^1	5.7	$\text{C}^1\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{B}$	150.5^α	$\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}$	55	$\text{C}^2\text{P}_\text{A}$	+1	
	C^2	3.3		155.0	$\text{C}^4\text{P}_\text{B}$	7.5	$\text{C}^3\text{P}_\text{B}$	<0.3	
	C^3	10.4	$\text{C}^2\text{P}_\text{B}$	+165	$\text{C}^6\text{P}_\text{A}, \text{C}^5\text{P}_\text{B}$	2.2^α	C^3H^a	3.0	
	C^4	129.0	$\text{C}^3\text{P}_\text{A}$	92		2.9	C^2H^a	5.6	
	C^5, C^6	36.6^α	C^1H^a	146.2	$\text{P}_\text{A}, \text{P}_\text{B}\text{H}^a$	8.5^β			
		37.2							
^1H :			C^2H^b	162.5	$\text{P}_\text{A}\text{H}^c$	± 14.0			
	H^a	0.40	C^3H^c	128.5	$\text{P}_\text{B}\text{H}^b$	± 7.5		$^4J(1\text{HX})$ $\text{X} = ^1\text{H}, ^{31}\text{P}$	
	H^b	1.11							
	4H^c	1.62	$\text{C}^5\text{H}^e, \text{C}^6\text{H}^d$	$137.5^{\alpha,\gamma}$					
	H^d, H^e	2.24^α		135.6					
		2.52							
								H^aH^c	0.5
								H^aH^b	<0.3
								$\text{P}_\text{A}\text{H}^b$	∓ 1
								$\text{P}_\text{B}\text{H}^c$	∓ 0.5

α: kann nicht zugeordnet werden

β: Tripletstruktur als X-Teil eines ABMX₃-Systems

γ: ³J(CNCH) = 4.0 Hz; 4.4 Hz

δ: Vorzeichen siehe Text

ε: aus ³¹P{¹H}-, ¹³C{¹H, ³¹P}-bzw. ¹H{³¹P}-Spektren

η: aus ¹³C{³¹P}-Spektren; ²J(C⁴H^b) = 2 Hz

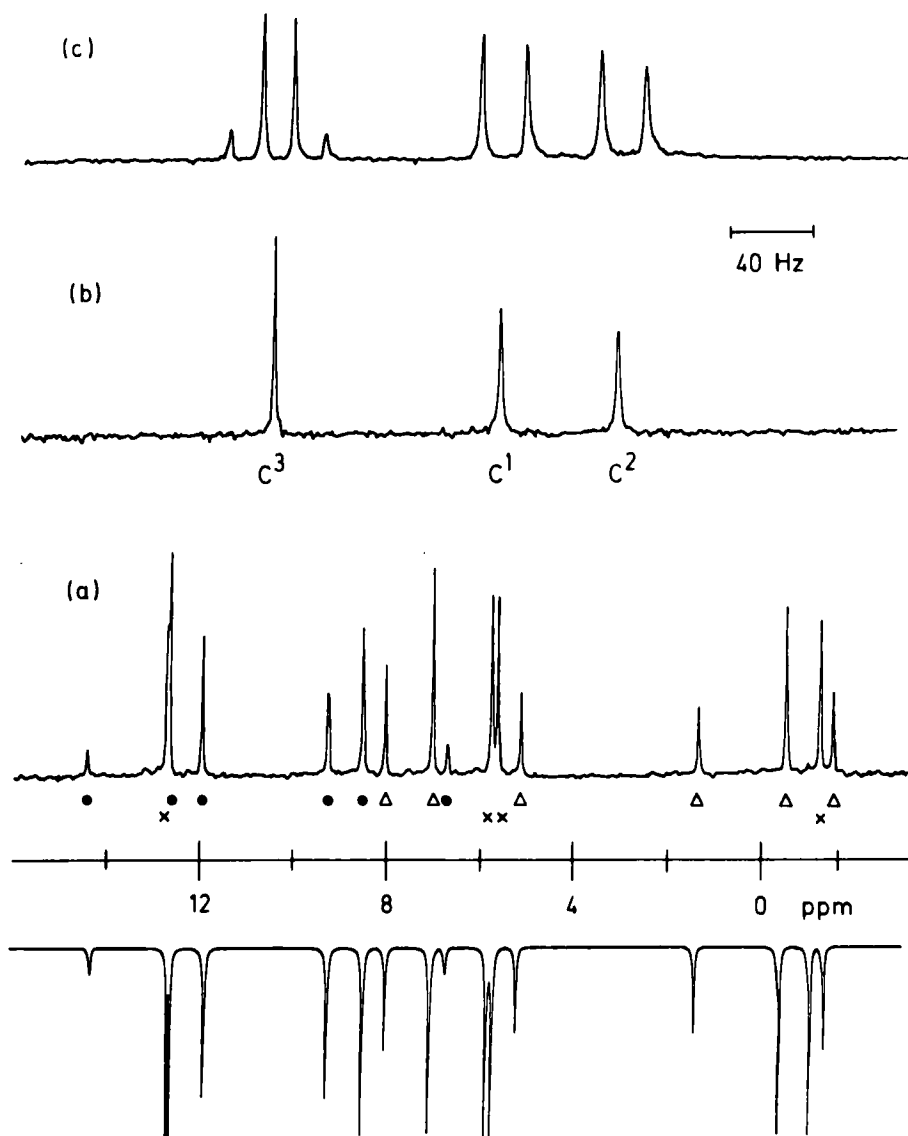


ABBILDUNG I (a) 22.635-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (304 K) sowie Spektrensimulation (unten) mit den zugehörigen Parametersätzen von Tab. I der CPCPC-Struktureinheit von Verbindung 2 (Numerierung der C-Atome siehe Tab. I). Die jeweils gleich markierten Linien gehören zu den X-Teilen der drei ABX-Systeme von C^i , $i = 1, 2, 3$. Die ppm-Skala gilt für Abb. 1(a) bis (c) gemeinsam. (b) 22.635-MHz- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -BB-Tripelresonanzspektrum der C^i , $i = 1, 2, 3$ von 2. Der Frequenzbalken gilt für alle Spektren der Abb. I. (c) ^1H -CW-off resonance entkoppeltes $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum der C^i , $i = 1, 2, 3$ von 2, aus dessen Multipletts sich die Anzahl der direkt an die C^i gebundenen Wasserstoffatome ergibt.

stet. Abbildung I faßt die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der C—P=C—P=C-Sequenz zusammen. Da das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **2** ein AB-System mit $J/\nu_0\delta_{AB}=1.0$ zeigt, sind für diese Atomsequenz im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum drei X-Teile der ABX-Systeme $\text{P}_A\text{P}_B\text{C}^i$, $i=1,2,3$ zu erwarten (Numerierung der Atome und Kennzeichnung der X-Teile siehe Abb. I). Die Auswertung der bei $i=1$ und 2 typischen X-Teil-Aufspaltungsmuster führt zu $^3J(\text{C}^i\text{P})$ -Werten, die nicht nachweisbar bzw. mit einem Betrag von 1 Hz sehr klein sind, wobei für $^1J(\text{C}^2\text{P}_B)$ und $^3J(\text{C}^2\text{P}_A)$ gleiches Vorzeichen gefunden wurde. Diese beiden X-Teile sind Beispiele für den literaturbekannten Begriff "virtuelle Kopplung"⁸—hier bei Heterokernspektren. Die Hochfeldlagen der C^1 - und C^2 -^{5,7,9} sowie der H^a - und H^b -Linien¹² sind für Phosphorylide charakteristisch. Angemerkt sei, daß $^1J(\text{C}^2\text{H}^b)$ lediglich 14.2 Hz kleiner als die $^1J(\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})\text{H})$ -Kopplung des Acrylnitrils ist.¹³

Vergleicht man die $^1J(\text{PC})$ -Werte der P=C—P=C-Struktureinheit von **2** (siehe Tabelle II) mit jenen von konjugierten Doppelyliden, bei denen die Dimethylaminogruppen durch Phenylreste ersetzt sind,^{5,9} so findet man bei **2** bis zu ca. 50 Hz größere $^1J(\text{PC})$ -Beträge. Diese signifikant größeren Kopplungskonstanten sollten auf die relativ zum C-Atom größere Elektronegativität des Stickstoffs zurückgeführt werden können,^{10,11} zumal die bislang bekannten ylidischen P—C-Abstände^{7,14} vergleichbar groß wie die von uns bei **2** ermittelten sind (siehe unten). Diese P—C-Abstände in **2**, die lediglich maximal 1.8 pm voneinander abweichen, spiegeln sich NMR-spektroskopisch in den geringen Unterschieden der $^1J(\text{C}^i\text{P})$ -Werte, $i=1,2$, sowie in den im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichen geminalen H^aP -Kopplungskonstanten wider.

Das $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum zeigt bei 278 K, 304 K und 350 K neben einem H^b -Singulett ($^4J(\text{H}^a\text{H}^b)<0.3$ Hz) ein Quartett und ein Dublett mit gleicher Aufspaltung für H^a bzw. H^c ($^4J(\text{H}^a\text{H}^c)=0.5$ Hz). Damit ist bei **2** ein Ylidprototropieverhalten, bei dem eine P=C=P-Anordnung vorliegt, auszuschließen. Dies wird durch die ^{13}C — ^1H -Dublettstruktur von C^1 und C^2 im $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum (304 K) unterstrichen. Alle $^5J(\text{HH})$ -Kopplungen von **2** sind <0.3 Hz.

Das im ^1H -Spektrum dem H^b -Kern zuzuordnende Dublett mit unsymmetrisch innenliegender Verbreiterung der beiden Einzellinien zeigt, daß in **2** erwartungsgemäß $^4J(\text{PH})$ -Kopplungen auftreten.¹⁵ Die H^b -und entsprechend die H^c -Linien sind als X-Teile von ABX-bzw. ABMX₃-Systemen mit $J/\nu_0\delta_{AB}=1.0$ (siehe oben) zu interpretieren. Spektrensimulationen ergaben für die geminalen P—H-Kopplungskonstanten, deren Beträge im erwarteten Bereich liegen,^{9,12} und für die zugehörigen $^4J(\text{PH})$ -Kopplungen jeweils entgegengesetztes Vorzeichen, wobei nicht von einem negativen Vorzeichen bei $^2J(\text{PH})$ ausgegangen werden darf, da die zu den P—CH- und P=CH-Einheiten von Yliden gehörenden 2J -Kopplungen im selben Molekül unterschiedliche Vorzeichen haben können.¹²

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON **2**

Die Kristalldaten von **2** sind in Tabelle III, die Orts- und isotropen Temperaturparameter in Tabelle IV sowie die Bindungslängen und -winkel des Moleküls in Tabelle V zusammengefaßt. Abbildung II zeigt eine stereoskopische Darstellung

TABELLE III
Kristalldaten [bei ca. 140 K]

Summenformel Kristallsystem	C ₁₂ H ₂₉ N ₅ P ₂ monoklin	Formelgewicht Raumgruppe	305.34 P ₂ /n
a [pm]	696.1 (2)*		
b [pm]	964.7 (3)	β [°]	95.74(2)
c [pm]	2527.0 (6)		
V [pm ³ · 10 ⁶]	1688.4 (8)	Z	4
$\rho_{\text{röntg.}}$ [g · cm ⁻³]	1.200		
μ [cm ⁻¹] (für MoK α)	2.48		

* In dieser und den folgenden Tabellen geben die Zahlen im Klammern die Standardabweichungen, bezogen auf die letzten Dezimalen, an.

TABELLE IV
Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren
(in pm²)

Atom	x/a	y/b	z/c	U
P1	8565 (1)	3060 (<1)	912 (<1)	183 (1)
P2	8884 (1)	5758 (<1)	1538 (<1)	166 (1)
N1	886 (2)	2843 (1)	836 (1)	227 (4)
N2	7302 (2)	1621 (1)	974 (1)	274 (4)
N3	7004 (2)	6864 (1)	1465 (1)	204 (3)
N4	9514 (2)	6000 (1)	2195 (1)	211 (3)
N5	1414 (2)	8755 (2)	934 (1)	362 (5)
C1	7584 (3)	3795 (2)	287 (1)	277 (5)
C2	8295 (2)	4042 (2)	1455 (1)	200 (4)
C3	506 (2)	6247 (2)	1109 (1)	207 (4)
C4	997 (2)	7623 (2)	1023 (1)	235 (4)
C5	2252 (3)	2543 (2)	1297 (1)	362 (6)
C6	1513 (3)	2204 (2)	356 (1)	352 (6)
C7	6806 (3)	716 (2)	515 (1)	433 (6)
C8	7634 (3)	806 (2)	1465 (1)	393 (6)
C9	6112 (2)	7042 (2)	919 (1)	282 (5)
C10	5505 (2)	6658 (2)	1825 (1)	318 (5)
C11	18 (3)	7431 (2)	2352 (1)	307 (5)
C12	934 (3)	5029 (2)	2451 (1)	289 (5)

TABELLE V
Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in °)

P1-N1	165.9 (1)	P2-N3	168.4 (1)	C3-C4	139.3 (2)
P1-N2	166.0 (1)	P2-N4	169.1 (1)	C4-N5	115.8 (2)
P1-C1	180.1 (2)	P2-C2	171.3 (2)		
P1-C2	169.5 (2)	P2-C3	170.8 (2)		
N1-C5	145.7 (2)	N2-C8	146.6 (2)	N4-C11	146.9 (2)
N1-C6	146.6 (2)	N3-C9	146.6 (2)	N4-C12	146.4 (2)
N2-C7	146.6 (2)	N3-C10	146.5 (2)		
N1-P1-N2	115.9 (1)	N3-P2-N4	98.2 (1)	P1-C2-P2	126.5 (1)
N1-P1-C1	103.7 (1)	N3-P2-C2	115.1 (1)	P2-C3-C4	123.4 (1)
N1-P1-C2	110.6 (1)	N3-P2-C3	108.2 (1)	C3-C4-N5	177.7 (2)
N2-P1-C1	104.8 (1)	N4-P2-C2	106.8 (1)		
N2-P1-C2	106.7 (1)	N4-P2-C3	117.5 (1)	P1-N1-C5	119.9 (1)
C1-P1-C2	115.3 (1)	C2-P2-C3	110.8 (1)	P1-N1-C6	121.5 (1)
				C5-N1-C6	110.7 (1)
P1-N2-C7	120.5 (1)	P2-N3-C9	115.3 (1)	P2-N4-C11	115.3 (1)
P1-N2-C8	119.3 (1)	P2-N3-C10	116.2 (1)	P2-N4-C12	116.2 (1)
C7-N2-C8	110.8 (1)	C9-N3-C10	109.9 (1)	C11-N4-C12	110.5 (1)

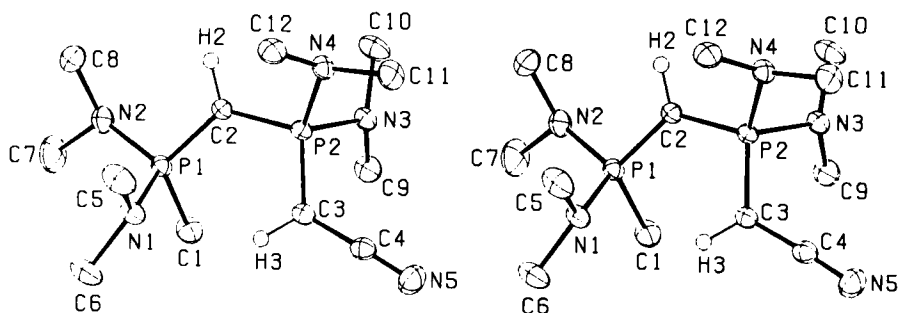


ABBILDUNG II Molekülstruktur von **2**. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm²¹ ORTEP verwendet.

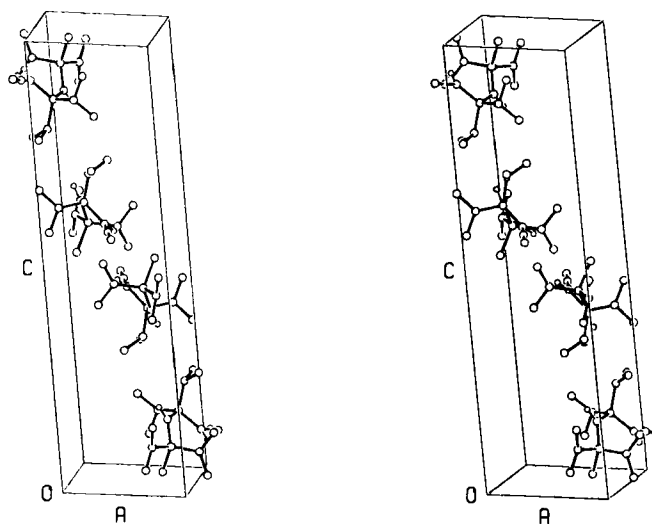


ABBILDUNG III Kristallstruktur von **2**.

der Molekülstruktur, Abbildung III eine solche der Kristallstruktur von **2**. Die Molekülstruktur kann durch zwei ausgezeichnete Ebenen beschrieben werden, von denen eine durch die Atome P1, C2 und P2, die andere durch die Atome P2, C3, C4 und N5 gebildet wird. Die beiden Ebenen sind am Atom P2 um 27° gegeneinander verdreht. Weitere Daten können der Tabelle VI entnommen werden.

TABELLE VI

Ausgezeichnete Ebenen und Abstände von diesen Ebenen (in pm)

Ebene	Atome, welche die Ebene definieren				weitere Atome		
A	P1	C2	P2		C1	N1	N2
	—	—	—		-125.7	+142.7	-37.4
B	P2	C3	C4	N5	N3	N4	
	0	-0.4	+0.9	-0.5	-104.9	+140.0	

Die Bindungswinkel der tetraedrisch koordinierten Phosphoratome weichen zum Teil beträchtlich vom idealen Tetraederwinkel ab, die mittleren Bindungswinkel betragen jedoch 109.5° bzw. 109.4° . Die an den ylidischen C-Atomen gemessenen Bindungswinkel entsprechen mit 126.5° und 123.4° weitgehend den für sp^2 -Hybridisierung erwarteten Valenzwinkeln. Auch die übrigen Bindungswinkel liegen im Bereich der Erwartung, so daß sie keiner weiteren Diskussion bedürfen.

Die in **2** beobachteten Bindungslängen bestätigen die vermutete Delokalisierung der π -Bindungselektronen. Die Längen der mesomeriestabilisierten P—C-Bindungen, aber auch der P—C-Einfachbindung entsprechen denen in ähnlich strukturierten Molekülen. So variiert der P—C-Bindungsabstand im konjugierten System des Bis{diphenyl[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranyl}methans⁷ zwischen 169.3 pm und 176.2 pm, des Kaliumkomplexes des Diphenylphosphonium(diphenyl-phosphinomethylid)(2-pyridinylmethylid)-Anions¹⁶ zwischen 168.9 pm und 175.2 pm und der Verbindung **2** zwischen 169.5 pm und 171.3 pm. Die von uns ermittelten Abstände liegen außerdem im Bereich der P=C-Doppelbindungslängen in Phosphaalkenen (168–172 pm)¹⁷ oder in substituierten Alkylidenphosphoranen $(C_6H_5)_3P=CRR'$.¹⁴ Bei dem nichtstabilisierten Phosphorylid $(C_6H_5)_3P=CH_2$ ¹⁴ tritt ein noch kürzerer P=C-Abstand von 166 pm auf. Bemerkenswert ist, daß in **2** die Konjugation mehrerer P=C-Doppelbindungen nicht zu Abstandsverlängerungen im Vergleich zu isolierten Doppelbindungen führt.

Für P—C-Einfachbindungen findet man Abstände von 182.1 pm,⁷ 182.9 pm (Mittelwert)¹⁶ oder in **2** 180.1 pm. Der auf 139.3 pm verkürzte Abstand C3-C4 weist auf einen ausgeprägten Mehrfachbindungsanteil hin.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Geräte konnten mit einer Hochvakuumapparatur auf 10^{-3} Torr evakuiert werden; mit trockenem Reinstargon wurde Normaldruck hergestellt.

Für die NMR-Untersuchungen stand ein HFX-90-Spektrometer (Fouriermode) der Firma Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, mit zwei angepaßten 40 Watt-Leistungsverstärkern sowie einer synchronisierten Frequenzdekade (Fa. Bruker) zur Verfügung. Positives Vorzeichen der chemischen Verschiebung δ bedeutet relativ zum Standard eine Verschiebung nach niedrigeren Feldstärken. $\delta(^{31}P)$ wird auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure (36.435 MHz), $\delta(^{13}C)$ (22.635 MHz) und $\delta(^1H)$ (90 MHz) werden auf Tetramethylsilan als äußeren Standard bezogen. Das Massenspektrum wurde mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711 aufgenommen.

Der für die kristallographischen Messungen ausgewählte hellgelbe Einkristall wurde in einer Argonatmosphäre in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Zur Bestimmung der Reflexintensitäten bei ca. 140 K stand ein Vierkreisdiffraktometer SYNTEX P2₁ (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm) zur Verfügung. Die Gitterkonstanten wurden aus verfeinerten 2θ -Werten einer Anzahl ausgewählter Reflexe ($24^\circ < 2\theta < 40^\circ$) durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Bis zu einem maximalen Streuwinkel von $2\theta = 60^\circ$ wurden 4917 unabhängige Reflexe gemessen, die Zahl der beobachteten Reflexe mit $F_0 > 3\sigma(F_0)$ betrug 4289. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur konnte die Kristallstruktur mit statistischen Methoden¹⁸ gelöst werden. Die Positionen der Wasserstoff-Atome wurden für ideale Geometrie berechnet, mit einer Differenzfouriersynthese verglichen und zusammen mit isotropen Temperaturfaktoren bei der abschließenden Verfeinerung festgehalten. Folgende R-Werte erreichte man mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome: $R = 0.039$ [$R = \sum ||F_0|| - |F_c|/ \sum |F_0|$] und $R_w = 0.036$ [$R_w = \sum \sqrt{w} (|F_0| - |F_c|) / \sum \sqrt{w} |F_0|$], wobei $w = 1/[\sigma(F_0)]^2$.

Alle Rechnungen zur Kristallstrukturbestimmung wurden mit dem Programmsystem SHELXTL¹⁸ und den darin gespeicherten Atomformfaktoren^{19,20} auf der Rechenanlage ECLIPSE S/250 des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart, durchgeführt.

3,3,5,5-Tetrakis(dimethylamino)-3,5-diphospha-hexa-2,4-diennitril, **2**: 0.87 g (0.0033 mol) 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)- $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -diphosphet werden in 5 ml Dimethoxyethan vorgelegt und aus einer Pipette mit 0.156 g (0.0038 mol) Acetonitril versetzt. Die sich erwärmende Reaktionsmischung wird 30 min einer Temperatur von 40°C ausgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein braunes, zähes Öl zurück, das bei -20°C kristallisiert. Dreimaliges Umkristallisieren aus Dimethoxyethan ergibt hellgelbe, bei 34–36°C im geschlossenen Rohr schmelzende Kristalle, die sich in Benzol und 1,2-Dimethoxyethan lösen. Ausbeute: 0.45 g, d.s. 45% d.Th. $C_{12}H_{29}N_5P_2$ (305.34): Ber.: C, 47.21; H, 9.57; N, 22.93; P 20.29. Gef.: C, 46.91; H, 9.62; N, 22.72. IR in cm^{-1} (Verreibung in Nujol als Film zw. CsBr): 2120 s ($\nu_{C\equiv N}$); 1302 s; 1275 s, br; 1211 s; 1180 s, br; 1110 w; 1069 m; 1055 m; 965 s, br; 905 m; 890 m; 860 m; 815 m; 745 w; 700 m; 670 w; 640 w; 620 w; 545 m; 445 m, br. (s = stark, m = mittelstark, w = schwach, br = breit).

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Heerdt-Lingler-Stiftung, Frankfurt, sind wir für finanzielle Unterstützung der Arbeiten zu Dank verbunden. Einer von uns (B.N.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums.

LITERATUR

1. J. Svava, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1258 (1985).
2. E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann und H. Riffel, *Angew. Chem.* **98**, 1018 (1986).
3. E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann und H. Riffel, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
4. R. Gleiter, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Privatmitteilung.
5. H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 902 (1980).
6. H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **110**, 3501 (1977).
7. R. Appel, G. Haubrich und F. Knoch, *Chem. Ber.* **117**, 2063 (1984).
8. J. I. Musher and E. J. Corey, *Tetrahedron* **18**, 791 (1962).
9. H. Schmidbaur und U. Deschler, *Chem. Ber.* **114**, 2491 (1981).
10. G. Heckmann, E. Fluck und J. Svava, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1355 (1984).
11. G. Heckmann, B. Neumüller und E. Fluck, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
12. H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
13. D. F. Ewing, *Org. Magn. Res.* **5**, 567 (1973).
14. J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 350.
15. G. Mavel, Annual Reports on NMR Spectroscopy (ed. by E. F. Mooney, Academic Press, London, 1973), Vol. VB, S. 59.
16. H. Schmidbaur, U. Deschler, u. B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **115**, 3290 (1982).
17. R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981).
18. G. M. Sheldrick, SHELXTL, Program for Crystal Structure Determination, Revision 5.1, unveröffentlicht (1981).
19. D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
20. D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
21. C.-K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA (1965).
22. B. Neumüller und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur* **29**, 23 (1986).