

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>

1,2λ⁵,4λ⁵-AZADIPHOSPHORINE (2λ⁵,4λ⁵-DIPHOSPHAPYRIDINE)

Ekkehard Fluck^{ab}; Gernot Heckmann^{ab}; Winfried Plass^{ab}; Hartmut Böigge^c; Achim Müller^c

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart ^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt ^c Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Bielefeld I

To cite this Article Fluck, Ekkehard, Heckmann, Gernot, Plass, Winfried, Böigge, Hartmut and Müller, Achim (1991) '1,2λ⁵,4λ⁵-AZADIPHOSPHORINE (2λ⁵,4λ⁵-DIPHOSPHAPYRIDINE)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 56: 1, 49 – 57

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108038065

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108038065>

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.

1,2 λ^5 ,4 λ^5 -AZADIPHOSPHORINE (2 λ^5 ,4 λ^5 -DIPHOSPHAPYRIDINE)

EKKEHARD FLUCK,‡ GERNOT HECKMANN und WINFRIED PLASS

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

und

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

und

HARTMUT BÖGGE und ACHIM MÜLLER

*Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Postfach 8640,
D-4800 Bielefeld 1*

(Received July 30, 1990)

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-diphosphete, **4**, reacts with benzonitrile and p-trifluoromethylbenzonitrile to give 2,2,4,4-tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1,2 λ^5 ,4 λ^5 -azadiphosphorine, **5**, and 2,2,4,4-tetrakis(dimethylamino)-6-(4-trifluoromethylphenyl)-1,2 λ^5 ,4 λ^5 -azadiphosphorine, **6**. The new compounds are characterized by their nmr-, mass- and ir-spectra. In addition, the results of an X-ray structural analysis of **6** are described.

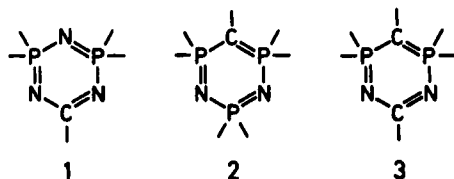
1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-diphosphet **4** reagiert mit Benzonitril und p-Trifluormethylbenzonitril zu 2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1,2 λ^5 ,4 λ^5 -azadiphosphorin **5** und 2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-6-(4-trifluormethylphenyl)-1,2 λ^5 ,4 λ^5 -azadiphosphorin **6**. Die neuen Verbindungen sind durch ihre NMR-, Massen- und IR-Spektren charakterisiert. Für **6** werden die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse beschrieben.

Key words: 1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphete; 1,2 λ^5 ,4 λ^5 -azadiphosphorines; 2 λ^5 ,4 λ^5 -diphosphapyridines; nmr-spectra; crystal structure.

EINLEITUNG

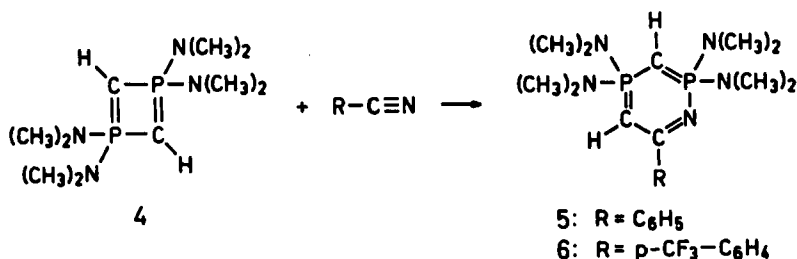
1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 -Triazadiphosphorine **1** sind schon seit langem bekannt.¹ Ebenso sind Vertreter der 1,3,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -Diazatriphosphorine **2** und 1,5,2 λ^5 ,4 λ^5 -Diazadiphosphorine **3** beschrieben worden.² In einer früheren Arbeit,³ in der wir das Verhalten von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphet **4** gegen Acetonitril untersuchten, erwähnten wir, daß aprotische Nitrile wie Pivalonitril oder Benzonitril in siedendem Benzol nicht mit **4** zur Reaktion gebracht werden konnten. Tatsächlich reagieren aber Benzonitril oder auch p-Trifluormethylbenzonitril mit **4** in siedendem Toluol.

‡Author to whom all correspondence should be addressed.

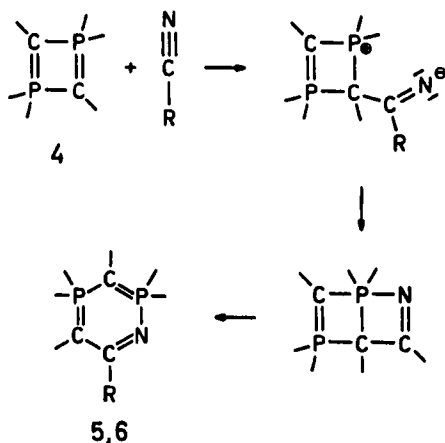


DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER 1,2λ⁵,4λ⁵-AZADIPHOSPHORINE 5 UND 6

Werden Benzonitril oder *p*-Trifluormethylbenzonitril mit 1,1,3,3,-Tetrakis(dimethylamino)-1λ⁵,3λ⁵-diphosphet, **4**, in siedendem Toluol erhitzt, so setzt langsam eine Reaktion ein, deren Ende ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch ermittelt wird. Erwartungsgemäß ist die Reaktionszeit beim Benzonitril mit 60 Stunden erheblich länger als im Falle des mit der *para*-ständigen, elektronenziehenden Trifluormethyl-Gruppe aktivierten Nitrils, bei welchem sie lediglich 13 Stunden beträgt. Die Umsetzungen verlaufen nach Aussage der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren quantitativ zu jeweils einem einzigen Produkt. Aus den vom Toluol befreiten Reaktionsgemischen erhält man durch Kristallisation in Acetonitril gut ausgebildete, gelbe bzw. beige Nadeln. Aufgrund der NMR- und massenspektroskopischen Daten konnten die beiden Reaktionsprodukte als die entsprechenden 2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-1,2λ⁵,4λ⁵-azadiphosphorine **5** und **6** identifiziert werden:



Für die Bildung der 1,2λ⁵,4λ⁵-Azadiphosphorine **5** und **6** schlagen wir den folgenden Reaktionsmechanismus vor:



Das Ringerweiterungsprodukt ist durch die Polarität der C-N-Bindung bestimmt. Der erste Reaktionsschritt besteht im nucleophilen Angriff des carbanionischen Ringkohlenstoffatoms in **4** am C-Atom der Nitrilgruppe mit nachfolgender Ausbildung der P-N-Bindung. Das bicyclische Zwischenaddukt stabilisiert sich durch Ausbildung einer cyclischen Doppelylid-Struktur. Diese Vorstellung bezüglich des Reaktionsmechanismus wird auch durch den oben erwähnten Unterschied in den Reaktionszeiten bestätigt, da durch den elektronenziehenden Einfluß der am Benzolring *para*-ständigen Trifluormethyl-Gruppe der nucleophile Angriff am Nitrilkohlenstoffatom begünstigt wird.

5 bildet beigefarbene, nadelförmige Kristalle, die bei 98–100°C schmelzen und gegen Luftsauerstoff und Wasser wenig empfindlich sind. **6** wird in Form gelber, transparenter und gut ausgebildeter Kristalle erhalten. Es schmilzt bei 79–81°C. Auszüge aus den E.I.-Massenspektren von **5** und **6** sind in den Tabellen I und II wiedergegeben. Die Molekülpeaks treten mit großer Intensität auf.

TABELLE I
Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum von **5**
bei 335 K

m/e	rel. Int. in %		Fragment
	20 eV	70 eV	
367	61.5	34.4	M ⁺
324	100.0	73.0	{M - NMe ₂ + H} ⁺
280	77.3	100.0	{M - 2NMe ₂ + H} ⁺
248	5.6	13.1	{M - P(NMe ₂) ₂ } ⁺
235	9.3	23.4	{M - 3NMe ₂ } ⁺
119	28.4	87.8	P(NMe ₂) ₂ ⁺
76	—	66.8	{PNMe ₂ + H} ⁺
60	—	11.6	PNMe ⁺
44	—	20.5	NMe ₂ ⁺

TABELLE II
Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum von **6**
bei 325 K

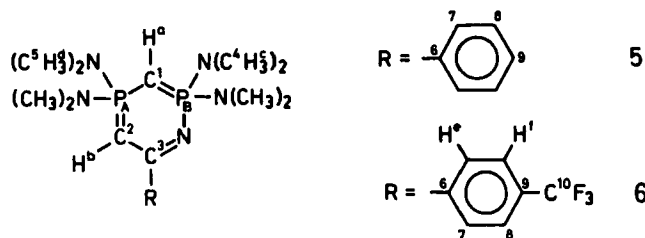
m/e	rel. Int. in %		Fragment
	20 eV	70 eV	
435	58.4	35.0	M ⁺
392	100.0	70.4	{M - NMe ₂ + H} ⁺
348	66.9	100.0	{M - 2NMe ₂ + H} ⁺
316	—	10.7	{M - P(NMe ₂) ₂ } ⁺
303	6.6	20.0	{M - 3NMe ₂ } ⁺
134	6.3	4.2	{CH ₃ P(NMe ₂) ₂ } ⁺
119	21.5	81.0	P(NMe ₂) ₂ ⁺
76	—	64.7	{PNMe ₂ + H} ⁺
60	—	10.9	PNMe ⁺
44	—	20.4	NMe ₂ ⁺

NMR-SPEKTREN DER 1,2λ⁵,4λ⁵-AZADIPHOSPHORINE **5** und **6**

Die NMR-Parameter der beiden 2λ⁵,4λ⁵-Diphosphapyridine **5** und **6** sind in Tabelle III zusammengefaßt. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **5** und **6** findet man jeweils ein AB-System (**5**: $J/\nu_0\delta = 0.089$; **6**: 0.097), dessen A- und B-Linienpaare sich

TABELLE III

NMR-Daten des 2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1,2λ⁵,4λ⁵-azadiphosphorins **5** und des 2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-6-(4-trifluormethylphenyl)-1,2λ⁵,4λ⁵-azadiphosphorins **6** jeweils bei 300 K. Lösungsmittel C₆D₆, 10 Gew% (entgast).



		δ/ppm^a				$^nJ/\text{Hz}$, $n = 1-6$	
		5	6			5	6
^{31}P :	P_{A}	59.3	58.7	$n = 1^{\gamma}$:	$\text{C}^1\text{P}_{\text{A,B}}^a$	130.7	131.4
	P_{B}	51.1	51.1			131.6	132.2
^{13}C :					$\text{C}^2\text{P}_{\text{A}}$	135.9	135.4
	C^1	0.1	0.4	$n = 2^{\delta}$:	C^{10}F		271.8
	C^2	62.0	63.6		$\text{P}_{\text{A}}\text{P}_{\text{B}}$	59.8	59.3
	C^3	167.9	165.9		$\text{C}^3\text{P}_{\text{A,B}}$	4.7	5.3
	$\text{C}^4, \text{C}^{5a}$	36.5	36.4			11.7	12.0
		36.7	36.6		$\text{H}^6\text{P}_{\text{A,B}}^a$	6.7	6.8
	C^6	144.9	148.2		9.4	9.6	
	C^7	127.3	127.5	$\text{P}_{\text{A}}\text{H}^b$	6.7	6.2	
	C^8	127.8	124.7	C^9F		31.9	
	C^9	128.4	130.0	$n = 3$:	$\text{C}^2\text{P}_{\text{B}}$	12.0	11.8
C^{10}		125.4	$\text{C}^6\text{P}_{\text{A,B}}^a$		16.1	16.3	
^{19}F			-61.2			26.1	26.4
				C^8F		3.9	
^1H :					H^cH^i		8.2
	H^a	0.917	0.882	$n = 4^{\eta}$:	H^aH^b	2.6	2.6
	H^b	4.453 ^c	4.339		$\text{H}^b\text{P}_{\text{B}}$	0.7	<0.8 ^e
	$\text{H}^c, \text{H}^{da}$	2.43	2.40		$\text{C}^7\text{P}_{\text{A,B}}^a$	1.0	1.0
		2.58	2.54			1.4	1.4
			7.47		H^iF		0.8
			8.09	$n = 5$:	$\text{C}^8\text{P}_{\text{A,B}}^a$	0.6	0.5
					H^cF		0.8
					C^6F		1.4
				$n = 6$:	C^3F		0.4

^a Kann nicht zugeordnet werden.

^b Die Phenylprotonen von **5** liegen bei 7.15–7.35 ppm und 8.20–8.30 ppm.

^c Bei **6** ist $^1J(\text{C}^1\text{H}^a) = 151.2$ Hz und $^1J(\text{C}^2\text{H}^b) = 155.3$ Hz.

^d Bei **5** und **6** haben $^2J(\text{C}^4\text{P}_B)$ und $^2J(\text{C}^5\text{P}_A)$ jeweils denselben Betrag (2.7 Hz).

^e Vier 1.6 Hz breite Linien.

^f Meßfrequenz ¹H: 200.132 MHz; ¹⁹F: 188.312 MHz; ³¹P: 81.015 MHz; ¹³C: 50.323 Hz.

^g $^1J(\text{C}^7\text{F}) < 0.3$ MHz bei **6**.

beide Verbindungen in der Halbwertsbreite um einen Faktor 2 unterscheiden. Aufgrund der Quadrupolrelaxation des endocyclischen ^{14}N -Kerns wird $\delta(\text{P}_\text{B})$ jeweils den verbreiterten bei höherem Feld liegenden Linien zugeordnet.⁷ (Kennzeichnung der Kerne siehe Tabelle III). Quaternäre C-Atome wurden ^{13}C -DEPT-spektroskopisch ermittelt. Die Ringstruktur der beiden Verbindungen ergibt sich aus dem von den $1\lambda^5, 2\lambda^5$ -Diphosphorinen her bekannten Habitus der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und ihren in Lage und Linienabständen charakteristischen Multiplikts der H^{a} -, H^{b} - sowie C^1 -, C^2 - und C^3 -Kerne.^{4,8-10} Die Existenz einer $\text{C}^2\text{P}_\text{A}\text{C}^1(\text{H}^{\text{a}})\text{P}_\text{B}\text{N}$ -Atomsequenz mit endocyclischem Stickstoffatom kann daran erkannt werden, daß neben den beiden $^1J(\text{C}^1\text{P})$ -Kopplungskonstanten im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum lediglich noch eine Linienaufspaltung zu finden ist, die im erwarteten, von anderen durch Spin-Spin-Kopplung verursachten Linienabständen deutlich separierten Bereich von 100–130 Hz liegt.^{4,8-10} Bemerkenswert ist die dem C^3 -Multiplikt im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **6** mit 0.4 Hz entnommene $^6J(\text{C}^3\text{F})$ -long-range-Kopplungskonstante; $\delta(\text{C}^{10})$, $\delta(^{19}\text{F})$ und $^1J(\text{C}^{10}\text{F})$ von **6** sind mit den entsprechenden Werten der CF_3 -Gruppe von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-4-trifluormethyl- $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -diphosphorin vergleichbar⁹ (siehe Tabelle III).

Das im ^{19}F -NMR-Spektrum von **6** registrierte Quintett mit einer Aufspaltung von 0.8 Hz—die $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -Aufnahme zeigt ein Singulett—entsteht durch die Betragsgleichheit der beiden Kopplungskonstanten $^4J(\text{H}^{\text{f}}\text{F})$ und $^5J(\text{H}^{\text{e}}\text{F})$. Die Phenylprotonen von **6** ergeben im ^1H -Spektrum das für *para*-disubstituierte Benzole typische AB-System ($J/\nu_{\text{H}}\delta = 0.066$) mit $^3J(\text{H}^{\text{e}}\text{H}^{\text{f}}) = 8.2$ Hz und jeweils 2 Hz breiten Linien.

Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten der Ringkohlenstoff-bzw. Phosphoratome ebenso wie die der beiden Wasserstoffatome H^{a} und H^{b} der $2\lambda^5, 4\lambda^5$ -Diphosphapyridine unterscheiden sich von den entsprechenden Werten der $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Diphosphorine nur wenig.^{4,8-10} Dies läßt auf ähnliche Bindungsverhältnisse innerhalb der Ringsysteme der beiden Verbindungsklassen schließen.

MOLEKÜLSTRUKTUR VON **6**

Die Kristalldaten sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Die gefundene Molekülstruktur bestätigt die aufgrund der NMR-spektroskopischen Experimente gemachten strukturellen Aussagen, s. Abbildung 1. Der sechsgliedrige Heterocyclus ist nahezu planar (maximale Abweichung von der Ebene 5 pm). Die in Tabelle V wiedergegebenen Bindungslängen und -winkel entsprechen im wesentlichen den bei $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Diphosphorinen gefundenen (vgl. z.B.⁴). Das Stickstoffatom des sechs-

TABELLE IV
Kristalldaten von Verbindung **6**

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{F}_4\text{P}_2$	Formelgewicht: 435.42
Kristallsystem: orthorhombisch	Raumgruppe: Pbca (Nr. 61)
$a = 2308.5(4)$ pm	$V = 4570(2) \cdot 10^6$ pm ³
$b = 1630.1(3)$ pm	$Z = 8$
$c = 1214.3(2)$ pm	$\mu_{\text{MoK}\alpha} = 2.21$ cm ⁻¹
$\rho_{\text{rönt.}} = 1.266$ g/cm ³	$F(000) = 1840$

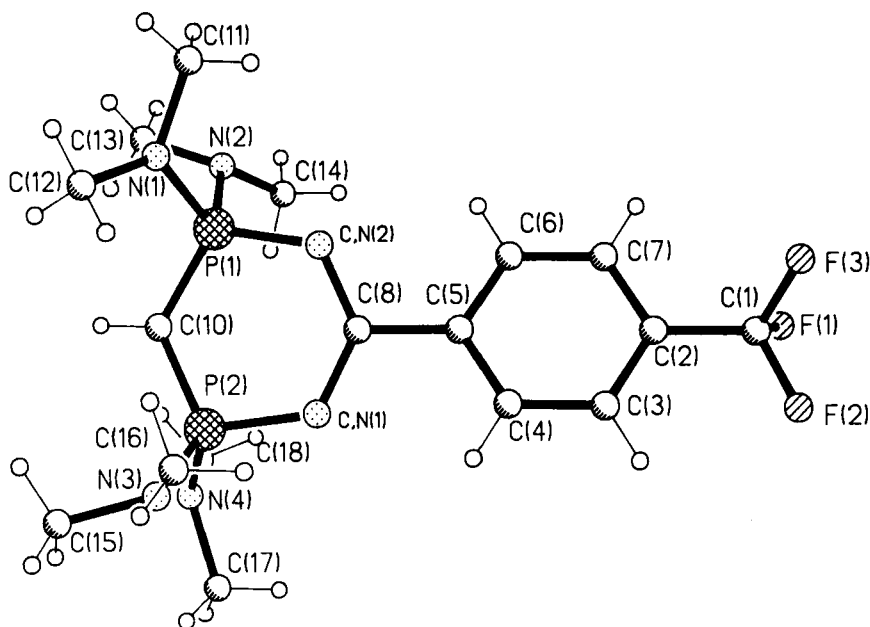


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur der Verbindung 6.

gliedrigen Rings ist auf zwei Positionen fehlgeordnet. Letztere wurden deshalb je zur Hälfte mit Stickstoff-bzw. Kohlenstoffatomen populiert. Wegen der Fehlordnung des Ringstickstoffatoms ist eine detaillierte Diskussion der Bindungsparameter im Ring nicht sinnvoll. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturparameter sind in Tabelle VI festgehalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine Hochvakuumapparatur erlaubte, die Geräte auf 10^{-3} Torr zu evakuieren und mit trockenem Reinstargon zu belüften.

Die ^{31}P -, ^{13}C -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzgeräten WP 80 und AM 200 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^1\text{H})$ auf Tetramethylsilan (TMS). $\delta(^{19}\text{F})$ ist relativ zu CFCl_3 angegeben. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer und CDS-Datenstation.

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Varian, Typ MAT 711, registriert.

Kristalle von 6, die für die kristallographischen Messungen geeignet waren, wurden durch Umkristallisieren aus Acetonitril gewonnen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung sind in Tabelle VII gemacht. Die Lösung der Struktur erfolgte mit dem Programm SHELXTL Plus⁵ mit Hilfe von direkten Methoden. Die abschließenden Verfeinerungen (alle Atome mit Ausnahme des fehlgeordneten N- und der H-Atome anisotrop, Wasserstoff in berechneten Positionen) konvergierten zu $R = 0.080$ für die beobachteten Reflexe bzw. $R' = 0.121$ für den gesamten Datensatz. Die entsprechenden gewichteten Werte betragen $R_w = 0.077$ bzw. $R'_w = 0.085$ ($w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0001 F_o^2$).

2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1,2,3,4-tetraazaphosphorin, 5: 2.30 g (8.7 mmol) 4⁶ und 0.90 g (8.7 mmol) Benzonitril in 5 ml Toluol werden unter $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Kontrolle unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur von ca. 125°C). Nach 60 h Reaktionszeit ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Signal des Edukts vollständig verschwunden. Das Lösungsmittel wird i. Vak. (bis 10^{-3} Torr)

TABELLE V

Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in °) in Verbindung 6

P(1)—N(1)	163.7(5)	N(3)—C(15)	147.0(8)
P(1)—N(2)	166.9(5)	N(3)—C(16)	143.5(9)
P(1)—C,N(2)	162.9(4)	N(4)—C(17)	145.3(8)
P(1)—C(10)	167.3(5)	N(4)—C(18)	144.4(8)
P(2)—N(3)	167.2(5)	C,N(1)—C(8)	135.9(7)
P(2)—N(4)	164.7(5)	C(1)—C(2)	147.6(8)
P(2)—C,N(1)	171.0(5)	C(2)—C(3)	137.4(7)
P(2)—C(10)	167.7(5)	C(2)—C(7)	137.9(8)
F(1)—C(1)	130.6(8)	C(3)—C(4)	137.8(7)
F(2)—C(1)	130.7(8)	C(4)—C(5)	137.1(7)
F(3)—C(1)	130.8(7)	C(5)—C(6)	137.6(7)
N(1)—C(11)	143.6(10)	C(5)—C(8)	149.8(6)
N(1)—C(12)	143.2(8)	C(6)—C(7)	138.7(8)
N(2)—C(13)	145.0(8)	C(8)—C,N(2)	135.0(6)
N(2)—C(14)	144.1(7)		
N(1)—P(1)—N(2)	99.8(2)	C(17)—N(4)—C(18)	111.0(5)
N(1)—P(1)—C,N(2)	112.8(3)	P(2)—C,N(1)—C(8)	124.3(4)
N(2)—P(1)—C,N(2)	104.6(2)	F(1)—C(1)—F(2)	105.6(6)
N(1)—P(1)—C(10)	110.4(3)	F(1)—C(1)—F(3)	104.6(5)
N(2)—P(1)—C(10)	116.0(2)	F(2)—C(1)—F(3)	104.9(5)
C,N(2)—P(1)—C(10)	112.6(2)	F(1)—C(1)—C(2)	113.1(5)
N(3)—P(2)—N(4)	100.4(2)	F(2)—C(1)—C(2)	113.8(5)
N(3)—P(2)—C,N(1)	106.5(2)	F(3)—C(1)—C(2)	113.9(5)
N(4)—P(2)—C,N(1)	113.6(2)	C(1)—C(2)—C(3)	121.6(5)
N(3)—P(2)—C(10)	117.4(3)	C(1)—C(2)—C(7)	120.0(5)
N(4)—P(2)—C(10)	110.0(2)	C(3)—C(2)—C(7)	118.4(5)
C,N(1)—P(2)—C(10)	108.9(2)	C(2)—C(3)—C(4)	120.3(5)
P(1)—N(1)—C(11)	120.9(4)	C(3)—C(4)—C(5)	122.1(4)
P(1)—N(1)—C(12)	123.5(5)	C(4)—C(5)—C(6)	117.5(4)
C(11)—N(1)—C(12)	113.6(5)	C(4)—C(5)—C(8)	122.0(4)
P(1)—N(2)—C(13)	117.2(4)	C(6)—C(5)—C(8)	120.5(4)
P(1)—N(2)—C(14)	116.3(4)	C(5)—C(6)—C(7)	120.9(5)
C(13)—N(2)—C(14)	112.0(5)	C(2)—C(7)—C(6)	120.7(5)
P(2)—N(3)—C(15)	117.1(4)	C,N(1)—C(8)—C(5)	116.7(4)
P(2)—N(3)—C(16)	117.3(4)	C,N(1)—C(8)—C,N(2)	128.2(4)
C(15)—N(3)—C(16)	110.7(5)	C(5)—C(8)—C,N(2)	115.1(4)
P(2)—N(4)—C(17)	120.1(4)	P(1)—C,N(2)—C(8)	124.0(4)
P(2)—N(4)—C(18)	119.5(4)	P(1)—C(10)—P(2)	121.4(3)

entfernt, wobei nahezu farblose Nadeln auskristallisieren. Der braune Kristallbrei wird in 15 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung mittels einer Glasfritte von festen Bestandteilen befreit. Das Lösungsmittel des Filtrats wird bis zur beginnenden Kristallisation von **5** entfernt. Die so erhaltenen Kristalle werden bei -20°C aus Acetonitril umkristallisiert. **5** fällt in Form schwach beigefarbener Nadeln an, die gegen Luftsauerstoff und Wasser wenig empfindlich sind. Fp. $98-100^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 2.01 g, d.s. 63% d. Th. $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{P}_2$ (367.42). Ber.: C, 55.57; H, 8.51; N, 19.06. Gef.: C, 55.60; H, 8.82; N, 18.65. IR, Verreibung in Nujol, kapillar zwischen CsBr-Scheiben (in cm^{-1}): 2790 m; 1580 w; 1500 s; 1400 s; 1395 s; 1290 m; 1260 m; 1210 m; 1180 s; 1175 s; 1160 s; 1140 s; 1055 m; 1030 m; 960 vs; 925 s; 890 s; 840 m; 800 m; 775 m; 720 s; 710 s; 695 s; 660 s; 610 m; 535 m; 480 w; 460 m; 390 vw; 330 w (b). (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit).

2,2,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-6-(4-trifluormethylphenyl)-1,2,4,5-tetrazadiphosphorin, **6**: Eine Lösung aus 2.37 g (9.0 mmol) Diphosphet **4**⁶ und 1.54 g (9.0 mmol) 4-Trifluormethylbenzonitril in 10 ml Toluol wird 13 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der dunklen Reaktionslösung wird Toluol i. Vak. entfernt. Den nahezu schwarzen Rückstand extrahiert man mit 15 ml *n*-Pentan. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird zweimal aus Acetonitril umkristallisiert, wobei gelbe, durchscheinende, gut ausgebildete Kristalle von **6** anfallen. Fp. $79-81^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 2.05

TABELLE VI
Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope
Temperaturparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für
Verbindung 6

Atom	x	y	z	U(eq)*
P(1)	6632(1)	3373(1)	1220(1)	65(1)
P(2)	6409(1)	4662(1)	– 397(1)	64(1)
F(1)	5020(2)	6764(3)	5677(4)	158(2)
F(2)	5589(2)	7695(2)	5226(3)	137(2)
F(3)	5844(2)	6804(2)	6344(3)	116(2)
N(1)	7276(2)	2975(3)	1407(5)	96(2)
N(2)	6222(2)	2581(3)	1609(4)	77(2)
N(3)	6923(2)	5194(3)	– 1054(4)	84(2)
N(4)	5882(2)	4707(3)	– 1309(3)	76(2)
C,N(1)	6263(2)	5184(3)	793(4)	71(1)
C(1)	5560(3)	6908(4)	5422(5)	82(3)
C(2)	5772(2)	6393(3)	4507(4)	61(2)
C(3)	5963(2)	6732(3)	3536(4)	68(2)
C(4)	6144(2)	6234(3)	2686(4)	64(2)
C(5)	6135(2)	5395(3)	2762(3)	50(2)
C(6)	5950(2)	5057(3)	3739(4)	73(2)
C(7)	5761(2)	5550(3)	4598(5)	80(2)
C(8)	6309(2)	4856(3)	1819(4)	52(2)
C,N(2)	6483(2)	4094(2)	2103(3)	55(1)
C(10)	6554(2)	3681(3)	– 86(4)	70(2)
C(11)	7436(3)	2624(5)	2448(7)	132(4)
C(12)	7759(3)	3131(5)	697(6)	131(4)
C(13)	6284(3)	1823(3)	998(6)	117(3)
C(14)	5624(3)	2763(4)	1850(6)	103(3)
C(15)	7107(3)	4888(4)	– 2137(5)	117(3)
C(16)	7414(3)	5455(4)	– 420(6)	118(3)
C(17)	5709(3)	5492(4)	– 1769(6)	121(3)
C(18)	5392(3)	4162(4)	– 1206(5)	101(3)

* Äquivalente isotrope Temperaturparameter U(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

TABELLE VII
Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur
Strukturanalyse von Verbindung 6

Meßtemperatur	294 K
Meßbereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$
Scan-Modus: Scan-Breite ^a	ω -Scan: 1.2°
Meßgeschwindigkeit	$3.9 - 29.3^\circ/\text{min}$
Referenzreflexe	3 nach jeweils 97 gemessenen
Zahl der gemessenen Reflexe	4986
Zahl der unabhängigen Reflexe	
mit $F_o > 4.0 \sigma(F_o)$	2640
max. Restelextronendichte	$0.38 \cdot 10^{30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$

^aDie Untergrundintensität wird zu Beginn und am Ende jeder Messung mit jeweils 25% der gesamten Meßzeit ermittelt.

g, d.s. 53% d. Th. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{F}_3\text{P}_2$ (435.42). Ber.: C, 49.65; H, 6.95; N, 16.08. Gef.: C, 49.76; H, 6.95; N, 16.19. Massenfnebestimmung: $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^+$, ber. 134.0973; gef. 134.0971. IR, Verreibung in Nujol, kapillar zwischen CsBr-Scheiben (cm^{-1}): 2800 m; 1615 m; 1585 w; 1520 m; 1490 s; 1410 m; 1400 m; 1325 vs; 1310 m; 1270 w; 1210 m; 1170 s; 1130 s; 1105 m; 1070 s; 1020 m; 970 vs; 925 s; 890 s; 855 m; 845 w; 835 w; 805 w; 760 w; 725 m; 710 m; 655 s; 590 w; 545 w; 470 m; 410 vw; 325 vw.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Der eine von uns (W.P.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. vgl. z.B. E. Fluck, E. Schmid und W. Haubold, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 808 (1975); E. Fluck und H. Binder in *Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds* (ed. M. Halmann), S. 463, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1972.
2. R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, *Chem. Ber.*, **103**, 3631 (1970).
3. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 47 (1987).
4. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass und P. G. Jones, *New J. Chem.*, **13**, 383 (1989).
5. G. M. Sheldrick, SHELXTL Plus, Programme zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen, 1987.
6. J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.*, **40b**, 1258 (1985).
7. W. Plass, G. Heckmann, E. Fluck, C. Krüger und S. Werner, *Z. Naturforsch.*, **45b**, im Druck.
8. E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge und A. Müller, *Z. Naturforsch.*, **45b**, im Druck.
9. E. Fluck, W. Plass und G. Heckmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
10. E. Fluck, B. Neumüller und G. Heckmann, *Chem.-Ztg.*, **111**, 309 (1987).