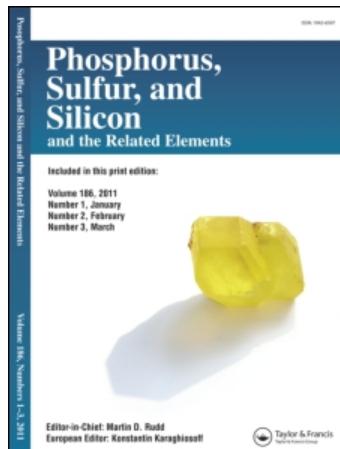


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

ÜBER DIAZADIPHOSPHETIDINE. V¹ SYNTHESE UND STRUKTUR VON 1.3.2.4-DIAZA-Λ⁵,Λ³-UND Λ⁵,Λ⁵-DIPHOSPHETIDINEN

Ekkehard Fluck^a; Horst Richter^b; Heinz Riffel^b; Heinz Hess^b

^a Gmelin-Institut für anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt/M ^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart

To cite this Article Fluck, Ekkehard , Richter, Horst , Riffel, Heinz and Hess, Heinz(1982) 'ÜBER DIAZADIPHOSPHETIDINE. V¹ SYNTHESE UND STRUKTUR VON 1.3.2.4-DIAZA-Λ⁵,Λ³-UND Λ⁵,Λ⁵-DIPHOSPHETIDINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 14: 1, 87 — 98

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208073114

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208073114>

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.

ÜBER DIAZADIPHOSPHETIDINE. V¹ SYNTHESЕ UND STRUKTUR VON 1.3.2.4-DIAZA- λ^5,λ^3 - UND λ^5,λ^5 -DIPHOSPHETIDINEN

EKKEHARD FLUCK

Gmelin-Institut für anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstr. 40/42, D-6000 Frankfurt/M. 90

und

HORST RICHTER, HEINZ RIEFFEL und HEINZ HESS

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

(Received June 7, 1982)

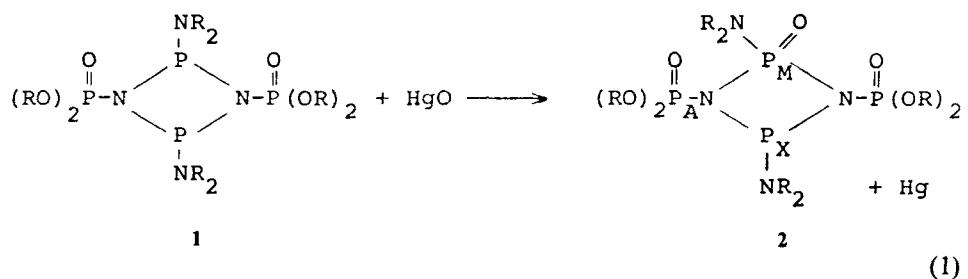
Syntheses, properties, nmr spectra, and structures of trans-1,3-bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2-oxo-1,3,2,4-diaza- λ^5 - λ^3 -diphosphetidine (**2**), trans-1,3-bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2-thio-1,3,2,4-diaza- λ^5 - λ^3 -diphosphetidine (**3**) and trans-1,3-bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2,4-dithio-1,3,2,4-diaza- λ^5 - λ^3 -diphosphetidine (**4**) are reported.

Synthesen, Eigenschaften, NMR-Spektren und Strukturen der Verbindungen trans-1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2-oxo-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin (**2**), trans-1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2-thio-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin (**3**) und trans-1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2,4-dithio-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^5 -diphosphetidin (**4**) werden mitgeteilt.

In einer früheren Arbeit¹ beschrieben wir die Synthese und Struktur von trans-1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-1,3,2,4-diaza- λ^3,λ^3 -diphosphetidin (**1**). Durch partielle Oxidation konnten wir nun zu den entsprechenden 2-Oxo- (**2**) und 2-thio- (**3**) λ^5,λ^3 -diphosphetidinen sowie zum 2,4-Dithio-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^5 -diphosphetidin (**4**) gelangen.

A. TRANS-1,3-BIS(DIETHOXYPHOSPHORYL)-2,4-BIS(DIETHYLAMINO)-2-OXO-1,3,2,4-DIAZA- λ^5 - λ^3 -DIPHOSPHETIDIN (2)

Als einfachstes Oxidationsmittel zur Oxidation des trans-1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-1,3,2,4-diaza- λ^3,λ^3 -diphosphetidins (**1**) zur entsprechenden 2-oxo-Verbindung kann Luftsauerstoff dienen. Tatsächlich beobachtet man schon bei der Darstellung von **1** die Bildung geringer Mengen an **2**. Zweckmäßiger ist jedoch die Oxidation mit Quecksilber (II)-oxid in heterogener Phase:



R = C₂H₅

Dabei wird **2** nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung und Umkristallisation aus Ether in 20% iger Ausbeute erhalten. Die Verbindung fällt in Form großer farbloser Kristalle an, die bei 62°C schmelzen. Höhere Ausbeuten werden bei der Oxidation mit reinem, trockenem Sauerstoff erzielt, doch ist das auf diese Weise dargestellte Produkt mit 3–5% 1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2,4-dioxo-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^5 -diphosphetidin (**5**) verunreinigt.

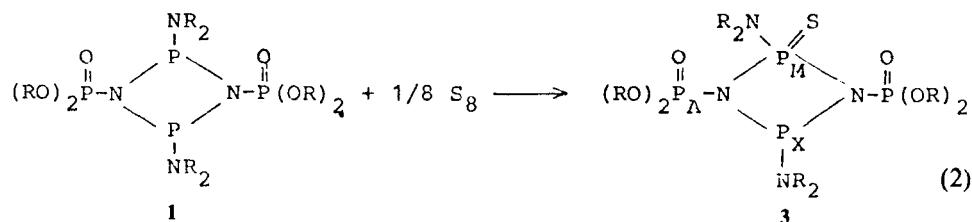
Im ^1H -breitbandentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **2**, das vom A₂MX-Typ ist, treten die in Tabelle I zusammengefaßten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten auf. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** unterscheidet sich nur wenig von dem der Ausgangsverbindung **1** (vgl. Tabelle II).

Ein Auszug aus dem Massenspektrum von **2** ist in Tabelle III wiedergegeben. Mit größter Intensität tritt sowohl bei einer Ionisierungsenergie von 20 eV als auch von 70 eV das Signal des Fragments (2-N, C₂H₅, C₂H₄)⁺ auf.

Tabelle I enthält weiter die ^{31}P -NMR-Daten des in dieser Arbeit nicht näher beschriebenen trans-1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2,4-dioxo-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^5 -diphosphetidins (**5**).

B. TRANS-1,3-BIS(DIETHOXYPHOSPHORYL)-2,4-BIS(DIETHYLAMINO)-2-THIO-1,3,2,4-DIAZA- λ^5,λ^5 -DIPHOSPHETIDIN (**3**)

Versetzt man eine benzolische Lösung von **1** mit einer äquimolaren Menge Schwefel, fest oder in Schwefelkohlenstoff gelöst, so bildet sich hauptsächlich die Verbindung **3**:



R = C₂H₅

Zwei intensitätsschwache Triplets im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigen an, daß daneben eine geringe Menge des 2,4-Dithioderivats von **1**, nämlich die in Abschnitt C beschriebene Verbindung **4** entstanden ist. Sie läßt sich durch fraktionierte Kristallisation vom Hauptprodukt abtrennen. Reines **3** bildet farblose Kristalle, die bei 56–57°C schmelzen.

TABELLE I
 $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2–5**^a

Kern	Chemische Verschiebung [ppm]				Kopplungskonstante [Hz]				
	2	3	4	5	$^2\text{J}(\text{P}_A\text{P}_X)$	2	3	4	5
P_M	–4.4 (dd)	–5.2 (dd)	–9.3 (t)	–7.9 (t)	$^2\text{J}(\text{P}_A\text{P}_X)$	20	30	3.3	2.2
	2.5 (dt)	59.8 (dt)		–8.55 (t)	$^2\text{J}(\text{P}_A\text{P}_M)$	5	10		
P_X	72.4 (2 t)	92.7 (2 t)	43.5 (t)		$^2\text{J}(\text{P}_M\text{P}_X)$	28	40.7		

^a Bezeichnung der Kerne vgl. Gl. (1–3)

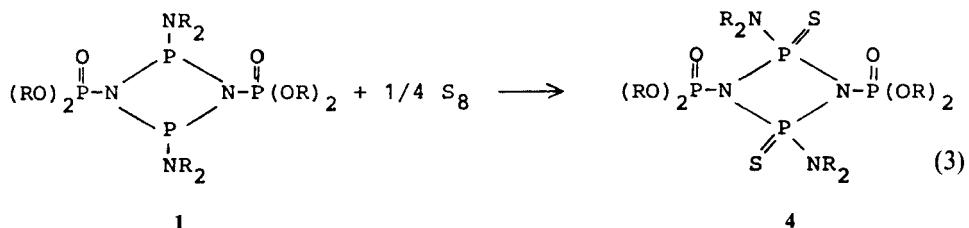
TABELLE II
¹H-NMR-Daten der Verbindungen 2-4

	Chemische Verschiebung [ppm]		Kopplungskonstante [Hz]	
OCH ₂ CH ₃	4.13 (m)	4.19 (m)	4.24 (m)	³ J(HP) 15.7
NCH ₂ CH ₃	3.31 (m)	3.55 (m)	3.55 (m)	
OCH ₂ CH ₃			1.36 (t)	
NCH ₂ CH ₃	1.14 (m)	1.22 (m)	1.23 (t)	

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **3** besteht aus drei Multipletts, deren Struktur sich durch ¹H-Breitbandentkopplung zu dem in Tabelle I beschriebenen Spektrum vereinfacht. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** unterscheidet sich nur wenig von dem der Verbindungen **1** und **2** (vgl. Tabelle II).

C. TRANS-1.3-BIS(DIETHOXYPHOSPHORYL)-2.4-BIS(DIETHYLAMINO)-2.4-DITHIO-1.3.2.4-DIAZA- λ^5,λ^5 -DIPHOSPHETIDIN (**4**)

Wird eine benzolische Lösung von **1** mit einem Äquivalent Schwefel versetzt, so bildet sich in exothermer Reaktion innerhalb weniger Minuten das Monothioderivat **3**. Dagegen reagiert **3** mit einem zweiten Äquivalent Schwefel nicht ohne weiteres zum Dithioderivat. Dieses wird erst beim mehrstündigen Sieden der Reaktionsmischung gebildet:



R = C₂H₅

TABELLE III
Auszug aus dem Massenspektrum von **2**

m/e	I _{rel.} (%) 20 eV	I _{rel.} (%) 70 eV	Fragment
524	4.2	2.0	M ⁺
454	12.1	15.4	[MH-N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺
453	100.0	100.0	
452	6.5	16.1	[M-N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺
451	15.4	17.3	[M-N(C ₂ H ₅) ₂ ,H] ⁺
382	8.2	16.7	[M-2N,2C ₂ H ₅ ,2C ₂ H ₄] ⁺
381	4.0	18.7	[M-2N,3C ₂ H ₅ ,C ₂ H ₄] ⁺
299	5.9	24.6	[M-N(C ₂ H ₅) ₂ ,O,P(O)(OC ₂ H ₅) ₂] ⁺
229	—	12.5	[M-2N,2C ₂ H ₅ ,2C ₂ H ₄ ,O,P(O)(OC ₂ H ₅) ₂] ⁺
73	7.4	10.5	[HN(C ₂ H ₅) ₂] ⁺
72	7.9	45.6	[N(C ₂ H ₅) ₂] ⁺

Die gleiche Abstufung der Reaktivität des Phosphors der Oxidationszahl III in λ^3,λ^3 - und λ^5,λ^3 -Diphosphhetidinen wurde sowohl von uns² als auch Zeiss *et al.*³ bei anderen Beispielen beobachtet.

Die Verbindung **4** kristallisiert aus Ether in Form farbloser Würfel, die bei 135°C schmelzen und an der Luft stabil sind.

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Quintett von Triplets, das von den endocyclischen Phosphoratomen herröhrt, während die exocyclischen Phosphoratome ein wenig aufgelöstes Triplet verursachen. Durch ¹H-Breitbandentkopplung vereinfacht sich das Spektrum zu zwei Triplets. Bezüglich der ³¹P- und ¹H-NMR-Daten vgl. Tabelle I und II.

Das Massenspektrum der Verbindung **4** ist linienarm. Bei einer Ionisierungsenergie von 20 eV beobachtet man im Bereich m/e = 335 – 73 keine Fragmente. In Tabelle IV sind alle m/e-Werte mit einer rel. Intensität $I_{\text{rel.}} > 6\%$ bei den Ionisierungsgenergien 20 und 70 eV wiedergegeben. Das Massenspektrum liefert keinen Hinweis auf die Existenz einer monomeren Form von **4**.

D. STRUKTURANALYSE UND MOLEKÜLGEOMETRIE DER VERBINDUNGEN **2–4**.

Die Metrik der Elementarzelle von **2** und die gleichartigen Auslöschen legten eine Struktur analogie mit **1** nahe. Von den beiden in Frage kommenden Raumgruppen C2/c (Raumgruppe von **1**) und Cc fordert die erstere eine Zentrosymmetrie des Moleküls. Da diese wegen der ungleichen Koordination der beiden Ring-Phosphor-Atome mit Sicherheit nicht vorhanden ist, kann sie nur scheinbar durch eine statistische Wechsellagerung der Moleküle erfüllt werden. Andererseits weist die Intensitätsstatistik deutlich auf das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe hin. Eine erste Strukturfaktorrechnung, ausgehend von den Koordinaten der Atome in **1** und ohne Berücksichtigung des an ein Ring-Phosphor-Atom gebundenen Sauerstoff-Atoms bestätigte mit einem R-Wert von $R = 0,13$ die Richtigkeit der Annahme einer engen Struktur analogie zwischen **2** und **1**. Die weiteren Rechnungen—Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerung nach der Methode der

TABELLE IV
Auszug aus dem Massenspektrum von **4**

m/e	$I_{\text{rel.}} (\%)$	$I_{\text{rel.}} (\%)$	Fragment
574	12.5	—	MH_2^+
573	24.3	—	$\text{MH}^+ (\text{M}^+)$
572	100.0	19.4	M^+
503	9.2	—	$[\text{MH}_3\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$
502	9.6	—	$[\text{MH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$
501	64.6	19.5	$[\text{MH-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$
469	26.6	10.5	$[\text{MH-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]^+$
468	11.4	16.8	$[\text{M-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}]^+$
438	8.8	6.9	$[\text{MH}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2]^+$
430	8.1	6.9	$[\text{MH}_2\text{-2N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$
406	26.2	33.4	$[\text{MH-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$
367	6.1	18.4	$[\text{M-2N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_5]^+$
335	—	16.5	$[\text{M-2N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$
72	98.4	100.0	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$

kleinsten Fehlerquadrate—wurden für beide Raumgruppen getrennt ausgeführt. Die Differenz-Fourier-Synthese in der Raumgruppe Cc zeigte dabei Restelektronendichten, die darauf hinwiesen, daß das Sauerstoff-Atom im Mittel etwa zur Hälfte an jedes der beiden Ring-Phosphor-Atome gebunden ist, was für das Vorliegen der höheren Raumgruppe C2/c spricht. Auch zeigte die Verfeinerungsrechnung in C2/c eine wesentlich bessere Konvergenz und niedrigere Standardabweichungen, so daß die Annahme der zentrosymmetrischen Raumgruppe als gerechtfertigt erscheint. Die Strukturen von **3** und **4** wurden mit Hilfe von direkten Methoden (Programm Multan⁴) gelöst. Bei **3** zeigte eine Differenz-Fourier-Synthese, die bei einem R-Wert von 0,119 gerechnet wurde, eine Aufspaltung der Lage der Atome C9 und C10, die bei den weiteren Rechnungen Berücksichtigung fand (in den Tabellen mit a und b gekennzeichnet). Bei Verbindung **4**, deren Meßdaten aufgrund schlechten Kristallmaterials nicht ganz befriedigten, ließen sich die Parameter der Atome C5 und C6 nicht verfeinern. Die Koordinaten dieser Atome wurden deshalb einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen und ebenso wie die Temperaturparameter bei den abschließenden Rechnungen festgehalten. Bei allen Strukturbestimmungen ermittelte man die Lagen der Wasserstoff-Atome rechnerisch und überprüfte sie anhand einer Differenz-Fourier-Synthese. Die thermischen Parameter übernahm man von den isotropen Temperaturfaktoren der zugehörigen Kohlenstoff-Atome. Bei **2** wurden die Parameter der Wasserstoff-Atome selbst noch verfeinert, bei **3** und **4** jedoch nicht.

Die Geometrie der Moleküle **2**, **3** und **4** weist viele gemeinsame Züge auf. Alle haben als zentrale Baueinheit einen viergliedrigen Ring aus alternierenden Phosphor- und Stickstoff-Atomen. Auf Grund der Kristallsymmetrie ist **4** zentrosymmetrisch, **2** pseudo-symmetrisch. **3** weist kein kristallographisches Symmetrieelement auf. Läßt man jedoch das Schwefel-Atom und die relativ geringen Unterschiede in den Bindungsabständen und -winkeln im Ring außer Betracht, so ist auch dieses Molekül näherungsweise zentrosymmetrisch gebaut. Dies beinhaltet in allen Fällen einen ebenen Bau des Vierrings und trans-Stellung der paarweise vorhandenen Substituenten.

Die P(V)-Atome sind erwartungsgemäß tetraedrisch, die P(III)-Atome pyramidal koordiniert. Die Stickstoff-Atome haben dagegen stets eine ebene Koordination.

Die Abstände der endocyclischen P(II)-N- und P(V)-N-Bindungen sind deutlich verschieden. Bei den entsprechenden exocyclischen Bindungen tritt überraschenderweise ein solcher Unterschied nicht zutage. Beide Bindungstypen entsprechen in ihren Abständen etwa einer endocyclischen P(V)-N-Bindung. Dies wurde auch schon früher beobachtet.⁵ Wegen der Pseudosymmetrie muß naturgemäß die Verbindung **2** von diesen Betrachtungen ausgeschlossen werden.

Für die Angaben der Bindungsabstände und -winkel im einzelnen sei auf die Tabellen IX–XI verwiesen.

Die Molekülgeometrie der Verbindungen **2**, **3** und **4** läßt sich weiterhin durch eine Reihe von Ring- und Koordinationsebenen beschreiben. Eine Zusammenstellung darüber enthält die Tabelle XII.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern WP-60 und WP-80 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Positive Werte bedeuten in allen Fällen Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken.

Die kristallographischen Messungen wurden bei einer Kristalltemperatur von etwa -130°C mit einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2₁ (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator) ausgeführt. Die Gitterkonstanten wurden jeweils aus den Winkelwerten von einer in Tabelle V angegebenen Anzahl von ausgesuchten Reflexen durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung und variabler, der Intensität angepaßter Abtastgeschwindigkeit. Die Absorption wurde vernachlässigt.

Die Rechnungen zur Strukturbestimmung wurden mit dem Programmsystem X-Ray 76⁶ auf der Rechenanlage CDC 6600/CYBER 174 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart ausgeführt. Die Parameter zur Berechnung der Atomformfaktoren entstammten den Tabellen von Cromer und Mann.⁷ Das Gewichtsschema basiert auf dem statistischen Fehler der Messung.

Die Kristalldaten sind zusammen mit weiteren Angaben zur Messung und Strukturbestimmung in der Tabelle V, die Ergebnisse der Strukturbestimmung in den Tabellen VI bis VIII und den Abbildungen 1–3 wiedergegeben. Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm Ortep⁸ verwendet.

Tabellen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren, der anisotropen Temperaturparameter der Nichtwasserstoff-Atome und der Orts- und Temperaturparameter der Wasserstoff-Atome sind bei den Autoren erhältlich.

1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-2-oxo-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin (**2**): 1.1142 g (2.2 mmol) 1,3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2,4-bis(diethylamino)-1,3,2,4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin werden in 10 ml abs. Benzol gelöst und mit 0.475 g (2.2 mmol) gelbem Quecksilberoxid versetzt. Die Suspension wird 3 Tage bei 40°C gerührt. Anschließend wird die benzolische Lösung vom gebildeten Quecksilber dekantiert und durch eine Glasfritte filtriert. Die Lösung wird im Rotationsverdampfer von Benzol befreit. Das zurückbleibende orangefarbene Öl erstarrt im Ölpumpenvakuum zu einem kristallinen Brei. Dieser wird in 10 ml abs. Ether gelöst. Bei -20°C scheiden sich aus der Lösung innerhalb von 3–4 Tagen große, farblose Kristalle ab. Sie werden auf einer Glasfritte gesammelt, einmal mit kaltem, abs. Ether gewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt 62–63°C. Ausbeute: 0.23 g (20% d.Th.). C₁₆H₄₀N₄O₆P₄ (524.4) Ber. C, 36.65; H, 7.69; N, 10.68; O, 21.36; P, 23.63; Gef. C, 36.41; H, 7.79; N, 10.49; P, 23.4.

TABELLE V

Kristalldaten, Angaben zur Messung (bei ca. -130°C) und Strukturbestimmung von **2**, **3** und **4**

	2	3	4
Summenformel	C ₁₆ H ₄₀ N ₄ O ₇ P ₄	C ₁₆ H ₄₀ N ₄ O ₆ P ₄ S	C ₁₆ H ₄₀ N ₄ O ₆ P ₄ S ₂
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /a	P2 ₁ /n
a [pm]	2099.5 (15) ^a	1362.2 (4)	1088.4 (2)
b [pm]	979.7 (6)	1190.4 (3)	1169.2 (2)
c [pm]	1309.0 (6)	1651.7 (5)	1101.8 (2)
β [$^{\circ}$]	103.00 (5)	91.73 (2)	98.98 (1)
V [pm ³ $\times 10^6$]	2623.5	2677.1	1384.9
Z	4	4	2
$\rho_{\text{r\ddot{o}nt}}$ [g/cm ³]	1.328	1.341	1.373
μ [cm ⁻¹] (für MoK α)	3.44	4.10	4.74
Anzahl der Reflexe zur Gitterkonstantenbestimmung	20	17	25
max. 2θ [$^{\circ}$]	50	50	55
Zahl der gemessenen Reflexe	2320	4725	3189
Zahl der beobachteten Reflexe	1403	3526	2867
abschließender R-Faktor	0.086	0.094	0.077
$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $			
abschließender R-Faktor	0.048	0.090	0.064
$R_2 = \left[\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum F_o ^2 \right]^{1/2}$			

^a In dieser und den folgenden Tabellen geben die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen bezogen auf die letzten Dezimalen an.

TABELLE VI

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) in 2

Atom	x/a	y/b	z/c	U
P1	2615 (1)	3292 (1)	839 (1)	227 (3)
P2	1317 (1)	3837 (1)	-723 (1)	191 (3)
N1	2040 (2)	3097 (4)	-340 (2)	205 (10)
N2	3051 (2)	4651 (4)	741 (3)	219 (10)
O1	1289 (2)	5196 (3)	-269 (2)	268 (9)
O2	1151 (1)	3735 (3)	-1964 (2)	243 (9)
O3	831 (1)	2746 (3)	-441 (2)	232 (8)
O4	2423 (3)	3017 (6)	1776 (4)	221 (16)
C1	3270 (2)	5025 (5)	-205 (3)	237 (12)
C2	2988 (2)	6381 (5)	-685 (4)	336 (15)
C3	3298 (2)	5474 (5)	1701 (4)	325 (14)
C4	4003 (3)	5158 (6)	2231 (4)	441 (17)
C5	1415 (2)	4765 (5)	-2587 (3)	287 (13)
C6	979 (3)	5992 (6)	-2783 (4)	372 (15)
C7	125 (3)	3060 (6)	-694 (5)	390 (16)
C8	-211 (3)	2092 (6)	-131 (5)	432 (17)

TABELLE VII

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) in 3

Atom	x/a	y/b	z/c	U
P1	3086 (1)	5674 (1)	7462 (1)	150 (5)
P2	1347 (1)	4688 (1)	7451 (1)	195 (6)
P3	2035 (1)	5848 (1)	9055 (1)	209 (6)
P4	2497 (1)	4474 (1)	5882 (1)	165 (5)
N1	2126 (4)	5571 (4)	8059 (3)	178 (16)
N2	2388 (4)	4795 (4)	6859 (3)	170 (16)
N3	3131 (4)	6936 (4)	7058 (3)	208 (17)
N4	1385 (4)	3418 (4)	7857 (3)	256 (19)
S	4351 (1)	5152 (1)	7858 (1)	236 (6)
O1	2529 (4)	6897 (4)	9290 (3)	361 (18)
O2	2402 (4)	4767 (4)	9510 (3)	328 (17)
O3	908 (4)	5757 (3)	9192 (3)	228 (15)
O4	1983 (4)	3430 (3)	5656 (3)	237 (15)
O5	2122 (4)	5969 (3)	5432 (3)	220 (15)
O6	3620 (4)	4495 (3)	5732 (2)	180 (14)
C1	2221 (6)	7499 (5)	6768 (4)	238 (21)
C2	1944 (6)	8487 (6)	7289 (5)	337 (25)
C3	4063 (5)	7503 (5)	6890 (4)	205 (20)
C4	4429 (6)	7287 (5)	6054 (4)	264 (22)
C5	2280 (6)	2828 (5)	8140 (4)	267 (23)
C6	2482 (7)	1770 (6)	7649 (5)	404 (28)
C7	431 (6)	2877 (6)	7989 (5)	321 (25)
C8	137 (7)	2860 (6)	8861 (5)	373 (27)
C9a	2961 (17)	4824 (17)	295 (13)	411 (56)
C9b	3310 (15)	4569 (17)	9863 (13)	523 (68)
C10a	4051 (16)	4858 (18)	204 (14)	539 (67)
C10b	3401 (18)	4858 (17)	701 (12)	522 (66)
C11	230 (6)	6650 (6)	8938 (4)	317 (25)
C12	-770 (7)	6194 (7)	8886 (5)	419 (29)
C13	2086 (6)	5612 (5)	4545 (4)	261 (22)
C14	1051 (6)	5413 (5)	4238 (5)	297 (24)
C15	4242 (6)	3497 (5)	5908 (4)	269 (23)
C16	5283 (6)	3823 (6)	5947 (4)	307 (25)

TABELLE VIII

Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) in 4

Atom	x/a	y/b	z/c	U
P1	5759 (1)	5615 (1)	760 (1)	146 (4)
P2	6957 (1)	4252 (1)	-1158 (1)	170 (4)
N1	5811 (4)	4592 (4)	-368 (4)	129 (12)
N2	6136 (4)	6876 (4)	297 (4)	165 (12)
S	6524 (1)	5233 (1)	2400 (1)	247 (5)
O1	6727 (3)	3160 (3)	-1796 (3)	245 (11)
O2	7079 (3)	5351 (3)	-1955 (3)	271 (12)
O3	8164 (3)	4348 (3)	-165 (3)	193 (10)
C1	7155 (5)	7564 (5)	961 (5)	241 (16)
C2	8400 (5)	7329 (5)	560 (5)	341 (19)
C3	5544 (5)	7345 (5)	-894 (5)	239 (16)
C4	4665 (6)	8355 (5)	-739 (5)	373 (20)
C5	7487 (—)	5307 (—)	-3149 (—)	400 (—)
C6	6454 (—)	5238 (—)	-4194 (—)	500 (—)
C7	8511 (5)	3392 (5)	690 (5)	276 (17)
C8	9542 (5)	3787 (5)	1641 (5)	280 (17)

TABELLE IX

Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in °) in 2

P1—N1	174.2 (4)	N1—P1—N1'	81.1 (2)
P1—N1'	173.7 (4)	N1—P1—N2	108.0 (2)
P1—N2	163.8 (4)	N1—P1—O4	118.5 (3)
P1—O4	140.0 (6)	N1'—P1—N2	108.6 (2)
		N1'—P1—O4	113.9 (3)
N2—C1	146.2 (6)	N2—P1—O4	120.1 (3)
C1—C2	153.0 (6)		
N2—C3	148.4 (6)	P1—N2—C1	123.9 (3)
C3—C4	151.8 (7)	P1—N2—C3	118.1 (3)
		C1—N2—C3	117.7 (4)
P2—N1	165.6 (4)		
P2—O1	146.4 (3)	N2—C1—C2	113.6 (4)
P2—O2	158.6 (3)	N2—C3—C4	113.3 (4)
P2—O3	157.8 (3)		
		P1—N1—P1'	98.9 (2)
O2—C5	148.2 (6)	P1—N1—P2	128.7 (2)
C5—C6	149.9 (7)	P1'—N1—P2	131.4 (2)
O3—C7	147.6 (6)		
C7—C8	147.5 (9)	N1—P2—O1	113.1 (2)
		N1—P2—O2	105.0 (2)
		N1—P2—O3	103.3 (2)
		O1—P2—O2	117.0 (2)
		O1—P2—O3	115.8 (2)
		O2—P2—O3	101.1 (2)
		P2—O2—C5	119.8 (2)
		O2—C5—C6	110.5 (4)
		P2—O3—C7	118.4 (3)
		O3—C7—C8	108.9 (4)

TABELLE X
Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in °) in 3

P1—N1	166.6 (6)	N1—P1—N2	82.4 (3)
P1—N2	171.2 (5)	N1—P1—N3	110.3 (3)
P1—N3	164.6 (5)	N1—P1—S	119.0 (2)
P1—S	192.8 (3)	N2—P1—N3	110.5 (3)
		N2—P1—S	118.4 (2)
P2—N1	178.2 (5)	N3—P1—S	112.8 (2)
P2—N2	175.1 (6)		
P2—N4	165.4 (5)	N1—P2—N2	78.1 (3)
		N1—P2—N4	107.4 (3)
N3—C1	147.6 (9)	N2—P2—N4	106.1 (3)
C1—C2	151.2 (10)		
N3—C3	147.1 (9)	P1—N3—C1	120.3 (5)
C3—C4	150.5 (10)	P1—N3—C3	122.6 (4)
		C1—N3—C3	116.9 (5)
N4—C5	147.1 (9)		
C5—C6	152.8 (10)	N3—C1—C2	113.0 (6)
N4—C7	147.3 (10)	N3—C3—C4	114.0 (5)
C7—C8	150.6 (11)		
		P2—N4—C5	125.5 (5)
		P2—N4—C7	116.3 (5)
		C5—N4—C7	118.1 (5)
		N4—C5—C6	112.7 (6)
		N4—C7—C8	114.2 (6)
		P1—N1—P2	100.0 (3)
		P1—N1—P3	130.2 (4)
		P2—N1—P3	127.2 (3)
		P1—N2—P2	99.5 (3)
		P1—N2—P4	129.6 (3)
		P2—N2—P4	128.3 (3)
P3—N1	168.6 (5)	N1—P3—O1	112.2 (3)
P3—O1	146.6 (5)	N1—P3—O2	106.0 (3)
P3—O2	156.4 (5)	N1—P3—O3	103.3 (3)
P3—O3	156.2 (6)	O1—P3—O2	115.8 (3)
		O1—P3—O3	117.8 (3)
P4—N2	167.1 (5)	O2—P3—O3	100.1 (3)
P4—O4	146.9 (5)		
P4—O5	157.8 (4)	N2—P4—O4	112.5 (3)
P4—O6	155.7 (5)	N2—P4—O5	103.2 (2)
		N2—P4—O6	105.4 (3)
O2—C9a	148.4 (22)	O4—P4—O5	115.8 (3)
O2—C9b	137.2 (22)	O4—P4—O6	115.9 (3)
C9a—C10a	150.0 (32)	O5—P4—O6	102.6 (3)
C9b—C10b	142.7 (29)		
O3—C11	146.1 (9)	P3—O2—C9a	122.0 (8)
C11—C12	146.7 (12)	P3—O2—C9b	128.1 (9)
		O2—C9a—C10a	113.5 (17)
O5—C13	146.6 (8)	O2—C9b—C10b	114.9 (18)
C13—C14	150.3 (11)	P3—O3—C11	121.5 (4)
O6—C15	148.2 (8)	O3—C11—C12	109.0 (6)
C15—C16	147.0 (11)		
		P4—O5—C13	120.0 (4)
		O5—C13—C14	109.5 (6)
		P4—O6—C15	121.0 (4)
		O6—C15—C16	110.0 (5)

TABELLE XI

Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in °) in 4

P1—N1	173.2 (4)	N1—P1—N1'	82.2 (2)
P1—N1'	171.3 (4)	N1—P1—N2	111.2 (2)
P1—N2	163.4 (5)	N1—P1—S	117.2 (2)
P1—S	192.0 (2)	N1'—P1—N2	109.7 (2)
		N1'—P1—S	118.3 (2)
N2—C1	147.0 (7)	N2—P1—S	114.2 (2)
C1—C2	151.5 (9)		
N2—C3	147.4 (7)	P1—N2—C1	123.0 (3)
C3—C4	154.6 (8)	P1—N2—C3	121.2 (3)
		C1—N2—C3	115.5 (4)
P2—N1	167.7 (7)		
P2—O1	146.1 (4)	N2—C1—C2	113.3 (5)
P2—O2	157.4 (4)	N2—C3—C4	112.2 (4)
P2—O3	157.6 (4)		
		P1—N1—P1'	97.8 (2)
O2—C5	145.4 (—)	P1—N1—P2	130.2 (3)
C5—C6	148.1 (—)	P1'—N1—P2	129.0 (2)
O3—C7	147.3 (7)		
C7—C8	148.4 (7)	N1—P2—O1	111.8 (2)
		N1—P2—O2	103.4 (2)
		N1—P2—O3	103.3 (2)
		O1—P2—O2	117.9 (2)
		O1—P2—O3	117.3 (2)
		O2—P2—O3	101.3 (2)
		P2—O2—C5	122.7 (—)
		O2—C5—C6	113.8 (—)
		P2—O3—C7	119.5 (3)
		O3—C7—C8	107.8 (4)

TABELLE XII

(a) Ausgezeichnete Ebenen und Atomabstände von diesen Ebenen (in pm), (b) ausgewählte Winkel zwischen diesen Ebenen (in °) in 2, 3 und 4

(a) Ebene	Atome, die die Ebene definieren								Weitere Atome		
für 2											
A	P1	0	N1	0	P1'	0	N1'	0	O4	-113.8	P2 -23.6
B	P1	0	N2	0	P1'	0	N2'	0	O4	6.5	
C	N2	-3.7	C1	1.3	C3	1.2	P1	1.2			
für 3											
A	P1	1.1	N1	-1.1	P2	1.1	N2	-1.1	S	-145.2	P3 -42.8 P4 34.1
B	P1	0.7	N3	-0.6	P2	0.6	N4	-0.6	S	-0.5	
C	N3	3.6	C1	-1.2	C3	-1.3	P1	-1.2			
D	N4	-2.4	C5	0.9	C7	0.8	P2	0.8			
für 4											
A	P1	0	N1	0	P1'	0	N1'	0	S	-151.1	P2 40.7
B	P1	0	N2	0	P1'	0	N1'	0	S	0.3	
C	N2	-3.5	C1	1.2	C3	1.2	P1	1.1			
(b)											
für 2											
		B	C								
A		89.4	88.1								
für 3											
		B	C	D							
A		89.6	88.1	87.4							
C				1.0							
für 4											
		B	C								
A		88.9	86.3								

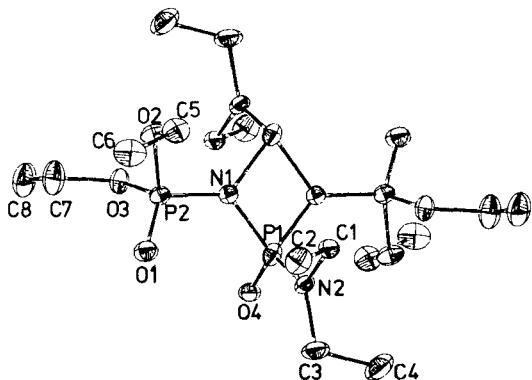


ABBILDUNG 1 Molekülstruktur von $C_{16}H_{40}N_4O_7P_4$ (2). Für die Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) in Abb. 1-3 wurde das Programm ORTEP⁸ verwendet.

1.3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2.4-bis(diethylamino)-2-thio-1.3.2.4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin (3): Zu einer Lösung von 2.1445 g (4.22 mmol) 1.3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2.4-bis(diethylamino)-1.3.2.4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin in 20 ml abs. Benzol lässt man eine Lösung von 0.12 g (3.75 mmol) Schwefel in 10 ml Schwefelkohlenstoff innerhalb von 2 Stunden tropfen. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Nach Entfernen der letzten Lösungsmittelreste im Ölumpenvakuum bildet sich ein hellgelber Kristallbrei. Er wird in 15 ml Ether aufgenommen. Falls sich ein gelbes Öl abscheidet, wird davon dekantiert. Im Kühlschrank bildet sich innerhalb von 12 Stunden eine geringe Menge farblose Kristalle (Mischung aus Mono- und Disulfid von (1), die durch Filtration abgetrennt und verworfen werden. Aus der etherischen Lösung scheiden sich bei $-20^\circ C$ im Verlauf einer Woche farblose Kristalle ab, die durch erneute Filtration abgetrennt und getrocknet werden. Schmelzpunkt 56–57°C. Ausbeute: 1.153 g (51% d. Th.). $C_{16}H_{40}N_4O_6P_4S$ (540.5) Ber. C, 35.56; H, 7.46; N, 10.37; O, 17.76; P, 22.92; S, 5.93; Gef. C, 35.54; H, 7.41, N, 10.26; P, 23.3; S, 5.9.

1.3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2.4-bis(diethylamino)-2.4-dithio-1.3.2.4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin (4): 1.684 g (3.31 mmol) 1.3-Bis(diethoxyphosphoryl)-2.4-bis(diethylamino)-1.3.2.4-diaza- λ^5,λ^3 -diphosphetidin werden in 10 ml abs. Benzol gelöst. Unter Rühren wird die Lösung portionsweise mit 0.30 g (9.375 mmol) Schwefel versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich. Nach ca. 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur erhitzt man 3 Stunden zum Sieden unter Rückfluß. Beim Abkühlen kristallisiert zunächst der größte Teil des überschüssigen Schwefels aus. Wenn sich auch farbloses 4 abzuscheiden beginnt, wird die Mutterlauge von den Kristallen abgetrennt und Benzol im Rotationsverdampfer entfernt. Der hellgelbe Rückstand wird in 50 ml abs. Ether gelöst, und die Lösung durch Filtration von festen Rückständen abgetrennt. Im Kühlschrank scheidet sich 4 in Form kleiner würfelförmiger Kristalle ab. Schmelzpunkt 135°C. Ausbeute: 0.72 g (43% d. Th.). $C_{16}H_{40}N_4O_6P_4S_2$ (572.5) Ber. C, 33.57; H, 7.04; N, 9.79; O, 16.77; P, 21.64; S, 11.20; Gef. C, 33.53; H, 7.14; N, 9.85; P, 21.2; S, 10.7.

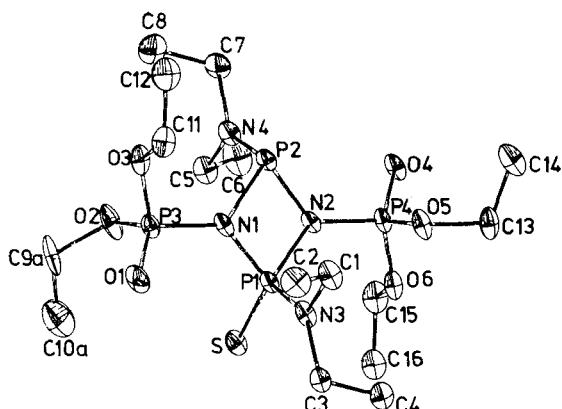
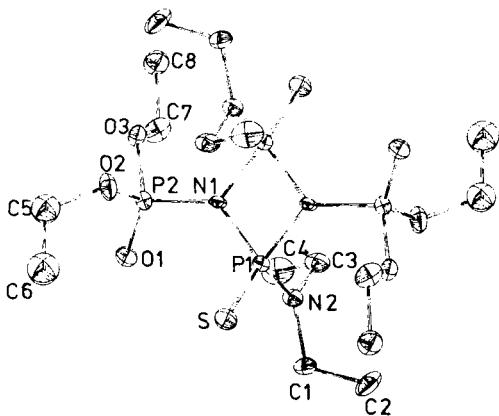


ABBILDUNG 2 Molekülstruktur von $C_{16}H_{40}N_4O_6P_4S$ (3). Die Atome C9b und C10b sind nicht gezeichnet.

ABBILDUNG 3 Molekülstruktur von $C_{16}H_{40}N_4O_6P_4S_2$ (4).

DANK

Herrn Dr. W. Rozdzinski, Inst. f. org. Chem. d. Univ. Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

1. H. Richter, E. Fluck, H. Riffel und H. Hess, *Z. anorg. allg. Chem.*, **486**, 177 (1982).
2. E. Fluck und D. Wachtler, *Liebigs Ann. Chem.*, **1979**, 1125.
3. W. Zeiss, C. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, *Chem. Ber.*, **111**, 1180 (1978).
4. P. Main, L. Lessinger und M. W. Woolfson, "Multan 77", Dept. of Physics, University of York, York, England.
5. W. Schwarz, H. Hess und W. Zeiss, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 723 (1978).
6. J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, "X-Ray 76", Computer Science Center, University of Maryland, Maryland, USA.
7. D. T. Cromer and J. B. Mann, *Acta Cryst.*, **A24**, 321 (1968).
8. C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1965.