

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>

REAKTIONEN DES 1,1,3,3-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1λ⁵,3λ⁵-DIPHOSPHETS MIT CARBONYLAKTIVEN VERBINDUNGEN

Winfried Plass^a; Gernot Heckmann^a; Ekkehard Fluck^b

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

To cite this Article Plass, Winfried , Heckmann, Gernot and Fluck, Ekkehard(1991) 'REAKTIONEN DES 1,1,3,3-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1λ⁵,3λ⁵-DIPHOSPHETS MIT CARBONYLAKTIVEN VERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 55: 1, 19 — 26

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045917

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045917>

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.

REAKTIONEN DES 1,1,3,3-TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-1Λ⁵,3Λ⁵-DIPHOSPHETS MIT CARBONYLAKTIVEN VERBINDUNGEN

WINFRIED PLASS und GERNOT HECKMANN

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

und

EKKEHARD FLUCK†

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

(Received May 29, 1990)

Reaction of 1,1,3,3-tetrakis(dimethylamino)-1Λ⁵,3Λ⁵-diphosphete (1) with benzaldehyde yields [(2-phenyl-1-ethenyl)-bis(dimethylamino)phosphoranylidene]methylphosphonic-bis(dimethylamide) (2), while 1 reacts with phenylisocyanate to give the heterocyclic compound 3, i.e., 1-phenyl-2,2,4,4-tetrakis(dimethylamino)-6-oxo-1,2Λ⁵,4Λ⁵-azadiphosphorine. 2 and 3 are characterized by their nmr, mass, and i.r. spectra. In 3, the signs of the coupling constants ¹J(PC²) and ³J(PC²) are found to be opposite. Mechanisms for the formation of 2 and 3 are discussed.

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1Λ⁵,3Λ⁵-diphosphete (1) reagiert mit Benzaldehyd zu [(2-Phenyl-1-ethenyl)-1-bis(dimethylamino)phosphoranylidene]methylphosphonsäure-bis(dimethylamid) (2), während mit Phenylisocyanat die heterocyclische Verbindung 3, d.i. 1-Phenyl-2,2,4,4-tetrakis(dimethylamino)-6-oxo-1,2Λ⁵,4Λ⁵-azadiphosphorin gebildet wird. 2 und 3 sind durch ihre NMR-, Massen- und IR-Spektren charakterisiert. In 3 haben die Kopplungskonstanten ¹J(PC²) und ³J(PC²) entgegengesetzte Vorzeichen. Bildungsmechanismen für 2 und 3 werden diskutiert.

Key words: Diphosphetes; carbonyl active compounds; NMR; IR; mass spectra.

EINLEITUNG

Für alle bisher beobachteten Reaktionen des 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1Λ⁵,3Λ⁵-diphosphets 1 spielt der carbanionische Charakter die entscheidende Rolle.¹⁻⁵ Es erhob sich daher die Frage, ob 1 auch die für Phosphor-Ylide typische Wittig-Reaktion eingeht und mit Benzaldehyd oder Phenylisocyanat wie andere C—H-funktionelle Phosphor-Ylide reagiert.

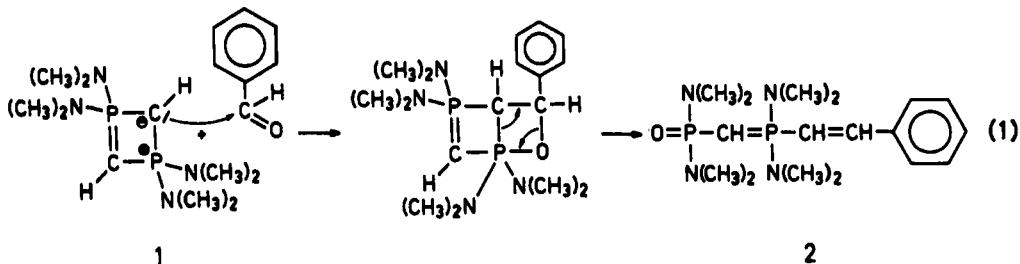
REAKTION VON 1 MIT BENZALDEHYD

Beim Zutropfen von Benzaldehyd zu einer Lösung der äquimolaren Menge von 1 in Toluol beobachtet man eine spontan einsetzende exotherme Reaktion. Im

† Author to whom all correspondence should be addressed.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung treten zwei Doublets mit der gleichen Kopplungskonstante auf. Die Anwendung überschüssigen Benzaldehyds ist ohne Einfluß auf das ^{31}P -NMR-Spektrum. Durch fraktionierte Destillation des nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden Öls läßt sich das Reaktionsprodukt 2 als gelbes Öl, das bei $160\text{--}165^\circ\text{C}$ (10^{-3} Torr) siedet und bei -30°C erstarrt, isolieren.

Der Reaktionsweg folgt dem der Wittig-Reaktion. Der Angriff des nucleophilen Kohlenstoffatoms in 1 am Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe führt über ein cyclisches Zwischenprodukt mit nachfolgender Ringöffnung zu 2 (siehe Gl. (1)).



NMR-SPEKTREN VON 2

Die NMR-Daten von Verbindung **2** sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome liegen mit 39.27 ppm und 58.41 ppm in dem für Phosphonsäurediamide bzw. Phosphor-Ylide charakteristischen Bereich,^{6,7,11} die Linienbreiten sind im P_A -Dublett (1 Hz) etwa doppelt so groß wie jene des P_B -Dublettts (Kennzeichnung der Atome siehe Tabelle I). Mit Hilfe von selektiven $^1H(^{31}P_{A,B}-CW)$ -Doppelresonanzspektren können die $\delta(^1H)$ -Werte von H^a , H^d und H^e sowie die zugehörigen PH-Kopplungskonstanten eindeutig bestimmt werden. Dagegen gelang es nicht, die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der vinylischen Protonen zu ermitteln (siehe Tabelle I, Fußnote 8). Dieser Befund bedeutet, daß 1H -NMR-spektroskopisch keine Aussage über die Stellung der beiden Substituenten an der $C=C$ -Doppelbindung von **2** gemacht werden kann.

Außer im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erkennt man stets nur die Resonanzsignale eines der beiden möglichen *E*- und *Z*-Isomere von **2**. Unterschiede in den δ - und J -Werten der Atome dieser Isomere sollten hauptsächlich im Bereich der vinyli- schen Doppelbindung zu erwarten sein. Tatsächlich findet man nur für die Atome C^2 , C^3 und C^6 ein zweites Multiplett mit einer Intensität von jeweils 5%. Die zu den einzelnen ^{13}C -Multipletts von **2** gehörenden Resonanzsignale wurden durch ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -Tripelresonanzexperiment identifiziert. Die beiden Kohlenstoff- atome C^2 und C^6 des in geringer Menge vorliegenden Isomers sind um 1.48 ppm bzw. 0.21 ppm geringfügig nach höherem Feld verschoben, während das Atom C^3 der Doppelbindung eine deutliche Tieffeldverschiebung um 5.98 ppm sowie mit 5.6 Hz einen etwas größeren $^2J(\text{C}^2\text{P}_\text{B})$ -Betrag zeigt (siehe Tabelle I, Fußnote ζ). Beide Isomere unterscheiden sich in der Kopplungskonstante $^1J(\text{C}^2\text{P}_\text{B})$ gravierend: für das weniger häufige beobachtet man einen um 25.7 Hz größeren Wert, wobei außerdem $^3J(\text{C}^2\text{P}_\text{A}) < 0.1$ Hz gemessen wurde.

TABELLE I
NMR-Parameter von Verbindung 2 in C₆D₆ bei 300 K; 20 Gew%
(entgast)

		δ/ppm ^a	ⁿ J/Hz; n = 1-5	
³¹ P:	P _A	39.27	n = 1	¹ J _{A,B}
	P _B	58.41		175.8
¹³ C: ^ζ	C ¹	7.79	n = 2	C ² P _B
	C ²	119.27		P _A P _B
¹³ C: ^ζ	C ³	141.62		C ³ P _B
	C ⁴ ,C ^{5B}	36.92 37.36		C ⁴ P _A ,C ⁵ P _B
¹³ C: ^ζ	C ⁶	136.51		3.0
	C ⁷ ,C ^{8B}	127.68 128.95	n = 3	P _A H ^a P _B H ^a
¹ H:	H ^a	129.27		C ² P _A
	H ^b ,H ^c	0.770 δ	n = 4,5	C ⁶ P _B
¹ H:	H ^d	2.756		P _A H ^d
	H ^e	2.495		P _B H ^c
				0.9
				10.2
				10.5
				19.3

^a: Meßfrequenzen: ¹H: 200.13 MHz; ³¹P: 81.015 MHz; ¹³C: 50.323 MHz.

^b: nicht zugeordnet; die jeweils ersten bzw. zweiten J- und δ-Werte gehören zusammen.

^c: kann nicht zugeordnet werden.

^d: Die Resonanzsignale liegen innerhalb der Phenylprotonenmultiplets (6.80-7.20 ppm) und können auch mit ¹H(³¹P—CW)-Messungen nicht zugeordnet werden.

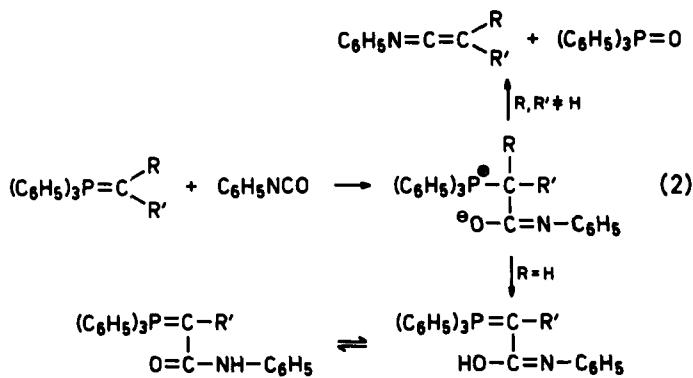
^e: Linienbreite ca. 0.8 Hz.

^ζ: für das in geringer Menge vorliegende Isomer gilt: δ(C²) = 117.79 ppm, ¹J(C²P_B) = 152.4 Hz, ³J(C²P_A) < 0.1 Hz; δ(C³) = 147.60 ppm, ¹J(C³P_B) = 5.6 Hz; δ(C⁶) = 136.30 ppm, ³J(C⁶P_B) = 19.5 Hz.

Eine Zuordnung der beiden Isomere *E* und *Z* über die Größe der vicinalen Kopplung zwischen dem Phosphoratom P_B und dem ipso-Kohlenstoffatom C⁶ des Phenylrings, wie sie bei anderen Phosphorverbindungen möglich ist,⁸ kann im Falle der Verbindung 2 nicht erfolgen, da ³J(C⁶P_B) für das im Überschuß vorhandene Isomer mit 19.3 Hz um lediglich 0.3 Hz kleiner ist, als jene des anderen Isomers.

REAKTION VON 1 MIT PHENYLISOCYANAT

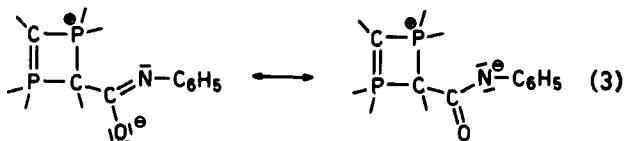
Phenylisocyanat reagiert mit Triphenylalkylidenphosphoranen in Abhängigkeit von den Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom nach Gl. (2) zu zwei verschiedenen Produkten:⁹



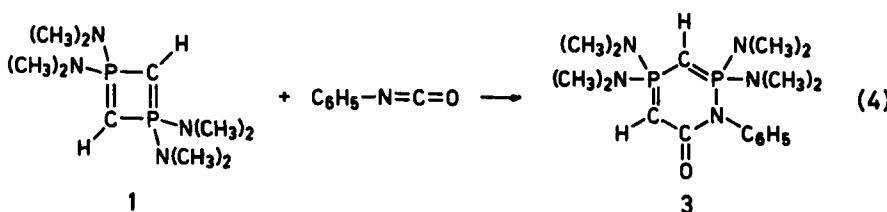
Es war zu erwarten, daß 1 als C—H-funktionelles Phosphor-Ylid mit Phenylisocyanat entsprechend Gl. (2) zu einem cyclischen Carbonsäureamid-Derivat reagiert. Tropft man Phenylisocyanat zu einer Lösung von 1 in Toluol bei Zimmertemperatur, so zeigen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung, daß die Umsetzung einheitlich und quantitativ verläuft. Für das Reaktionsprodukt wird ein AB-Spin-System beobachtet.

Wird Toluol aus der Reaktionsmischung entfernt und das zurückbleibende Öl in Ether aufgenommen, so kristallisieren in der Kälte hellgelbe Nadeln aus. Sie bleiben an der Luft über mehrere Tage unverändert. Die elementaranalytischen, massenspektroskopischen und insbesondere NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung zeigen, daß der viergliedrige Ring in 1 erweitert und die N=C-Gruppe des Phenylisocyanats unter Bildung des sechsgliedrigen 6-Oxo-1,2 λ^5 ,4 λ^5 -azadi-phosphorins 3 eingeschoben worden ist.

Im ersten Reaktionsschritt wird das angreifende, carbanionische Ringkohlenstoffatom in 1 an das Carbonylkohlenstoffatom der Isocyanatgruppe unter Bildung eines ambivalenten Nucleophils addiert (Gl. (3)):



Das so entstandene Stickstoff-Nucleophil greift unter Ausbildung einer P—N-Bindung am positivierten Phosphoratom in 1 an. Der dadurch gebildete Bicyclus stabilisiert sich zum konjugierten Diylid-Carbonsäureamid-Heterocyclus 3, wie es analog bei den Reaktionen von 1 mit Nitrilen¹⁰ oder Acetylenen¹² beobachtet wird. Die Bruttoreaktion wird durch Gl. (4) beschrieben:



NMR-SPEKTREN VON 3

Die ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten von Verbindung 3 sind in Tabelle II zusammengestellt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 3 zeigt ein AB-Spinsystem ($J/\nu_0\delta = 0.588$), das bei den beiden bei höherem Feld liegenden Resonanzsignalen eine geringe Linienverbreiterung erkennen lässt (Faktor 1.2). Bei den $2\lambda^5$, $4\lambda^5$ -Diphosphapyridinen fanden wir eine durch Quadrupolrelaxationseffekte bedingte Verbreiterung der ^{31}P -Signale der endocyclischen P—N-Gruppe.¹⁰ In Analogie hierzu wird dem Phosphoratom P_B von 3 (Kennzeichnung der Atome siehe Tabelle II) der kleinere ^{31}P -Verschiebungswert zugeordnet.

Die Kopplungskonstante $^4J(\text{H}^\text{a}\text{H}^\text{b})$ konnte aus $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren bzw. homoentkoppelten ^1H -Spektren zu 3.5 Hz bestimmt werden. Ähnliche Werte wurden auch bei $1,2\lambda^5,4\lambda^5$ -Azadiphosphorinen¹⁰ und $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphorinen^{2,12,13} beobachtet. Dies belegt ebenso wie die für die Kohlenstoffatome C^2 und C^3 im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachteten X -Teile von ABX-Spinsystemen die Ringsstruktur von 3. Die X -Teile wurden unter Vernachlässigung von Isotopeneffekten (vgl. l.c. 12) durch Spektrensimulation ausgewertet; quaternäre C-Atome wurden mit einer DEPT90-Pulsfolge bestimmt.

Für die Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ und $^3J(\text{PC})$ von Verbindungen mit vierfach koordiniertem Phosphor erwartet man jeweils gleiches (positives) Vorzeichen.⁸ Dies

TABELLE II
NMR-Daten der Verbindung 3 in C_6D_6 bei 300 K; 20 Gew%
(entgast)

		δ/ppm^α	$^nJ/\text{Hz}; n = 1-5$		
^{31}P :	P_A	57.12	$n = 1$	$\text{C}^1\text{P}_\text{A,B}^\alpha$	132.3
	P_B	55.48		$\text{C}^2\text{P}_\text{A}$	167.6
^{13}C :	C^1	-1.63	$n = 2$	$\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B}$	+ 140.9
	C^2	38.85		$\text{C}^3\text{P}_\text{A,B}^\alpha$	78.4
	C^3	166.61			20.2
	C^4, C^5	36.78		$\text{P}_\text{A}\text{H}^\text{b}$	5.8
		37.12		$\text{P}_\text{A,B}\text{H}^\text{a}\alpha$	2.3
	C^6	140.39			11.8
	C^7, C^8	128.36	$n = 3$	$\text{C}^2\text{P}_\text{B}$	2.3
		131.43	$n = 4$	$\text{H}^\text{a}\text{H}^\text{b}$	-4.3
	C^9	126.59	$n = 5$	$\text{C}^3\text{P}_\text{B}$	3.5
^1H : ^β	H^a	0.560			1.3
	H^b	3.089			
	$\text{H}^\text{c,da}$	2.110			
		2.471			

α : kann nicht zugeordnet werden.

β : Verschiebungsbereich der Phenylprotonen: 7.00–7.40 ppm.

konnte bei acyclischen Doppelylidien¹¹ und bei mono- sowie disubstituierten Diphosphabenzolen^{2,12} bestätigt werden. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die Auswertung des 6-Linien-X-Teils des ABX-Systems $P_A P_B C^2$ von 3 unerwartet bei positiv angenommener Kopplungskonstante $^1J(C^2P_A)$ für die vicinale Kopplung $^3J(C^2P_B)$ einen Wert mit negativem Vorzeichen (−4.3 Hz) ergibt. Dies ist unseres Wissens die erste negative $^3J(PC)$ -Kopplungskonstante in doppelylidischen $C=P=C=P$ -Struktureinheiten.

Eine dem Angriff des Sauerstoff-Nucleophils (siehe Gl. (3)) entsprechende Ringerweiterung von 1 kann ausgeschlossen werden, da für diesen Fall ein wesentlich größerer Unterschied in den chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome zu erwarten wäre. Diese Variante erscheint überdies aus chemischer Sicht als wenig wahrscheinlich, da einerseits das intermediär gebildete Stickstoffanion durch den Phenylsubstituenten und andererseits das durch den Angriff des Stickstoff-Nucleophils entstehende Insertionsprodukt elektronisch wesentlich besser stabilisiert ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wobei eine Feinvakuumapparatur zur Verfügung stand, an der die Geräte auf 10^{-3} Torr evakuiert und mit getrocknetem Reinstargon belüftet werden konnten. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt.

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WP 80 und AM 200 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^3P)$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard; $\delta(^1C)$ und $\delta(^1H)$ auf Tetramethylsilan (TMS, jeweils über die entsprechenden Signale der deuterierten Lösungsmittel). Positive δ -Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. Die Spektrensimulationen wurden mit Hilfe des PANIC-Programms (Bruker Software) auf einem Bruker-Aspect 3000-Rechner durchgeführt.

Die Massenspektren der Verbindungen 2 (Auszug siehe Tabelle III) und 3 (Auszug siehe Tabelle IV) wurden mit einem Spektrometer der Firma Varian, Typ MAT 711, registriert. Im Massenspektrum von 3 tritt der Molekülpeak mit großer Intensität auf (rel. Intensität bei 20 eV: 54.4%; bei 70 eV: 31.3%).

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

TABELLE III
Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum der Verbindung 2

m/e	Rel. Int. in %		Fragment
	20 eV/340 K	70 eV/335 K	
370	15.3	4.4	M^+
326	14.1	8.2	$\{M - NMe_2\}^+$
283	11.1	6.5	$\{M - 2NMe_2 + H\}^+$
238	22.0	31.7	$\{M - 3NMe_2\}^+$
194	21.2	54.1	$\{M - 4NMe_2\}^+$
149	8.9	64.2	$CH_2OP(NMe_2)_2^+$
119	100.0	62.7	$P(NMe_2)_2^+$
104	3.4	14.0	$CH_2=CH(C_6H_5)^+$
92	4.6	26.8	$\{OPNMe_2 + H\}^+ / CH_2(C_6H_5)^+$
77	—	20.0	C_6H_5
76	—	25.2	$\{PNMe_2 + H\}^+$
44	19.6	100.0	NMe_2^+

TABELLE IV
Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum der Verbindung 3
bei 300 K

m/e	Rel. Int. in %		Fragment
	20 eV	70 eV	
383	54.4	31.3	M^+
340	44.2	28.3	$\{M - NMe_2 + H\}^+$
296	100.0	100.0	$\{M - 2NMe_2 + H\}^+$
264	58.5	44.0	$\{M - P(NMe_2)_2\}^+$ $\{M - C_6H_5NCO\}^+$
251	3.6	8.0	$\{M - 3NMe_2\}^+$
248	27.2	39.9	$\{M - NMe_2 - NC_6H_5\}^+$
221	19.0	12.7	$\{M - NMe_2 - C_6H_5NCO + H\}^+$ $\{M - P(NMe_2)_2 - NMe_2 + H\}^+$
119	12.4	46.4	$P(NMe_2)_2/C_6H_5NCO^+$
76	—	48.1	$\{PNMe_2 + H\}^+$
44	3.5	34.2	NMe_2^+

[(2-Phenyl-1-ethenyl)-bis(dimethylamino)phosphoranylidene]methylphosphonsäure-bis(dimethylamid), 2. Zu einer Lösung von 2.10 g Diphosphet 1 (8.0 mmol) in 5 ml Toluol werden bei Zimmertemperatur 0.84 g Benzaldehyd (8.0 mmol) unter Rühren langsam zugetropft. Hierbei tritt Erwärmung auf ca. 40°C ein. Es wird ca. 30 min. gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt (10^{-3} Torr) und das zurückbleibende orangefarbene Öl bei verminderterem Druck destilliert. Man erhält ein gelbes bei -30°C erstarrendes Öl. Sdp. $160-165^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; Ausbeute: 1.35 g, d.s. 46% d. Th. $C_{17}H_{22}N_4OP_2$ (370.42). Ber.: C, 55.12; H, 8.71; N, 15.13. Gef.: C, 54.70; H, 8.83; N, 14.58. IR, reine Substanz, kapillar zwischen CsBr-Scheiben (in cm^{-1}): 3050 w; 3020 w; 2990 m; 2920 s; 2870 s; 2790 m; 1610 w; 1570 w; 1490 m; 1450 s; 1285 s; 1185 s(b); 1060 m; 965 vs; 855 m; 825 m; 815 m; 790 m; 745 s; 715 s; 690 m; 665 m; 645 m; 580 vw; 520 w; 485 m; 470 m (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit).

1-Phenyl-2,2,4,4-tetrakis(dimethylamino)-6-oxo-1,2 λ^5 ,4 λ^5 -azadiphosphorin, 3. 2.03 g Diphosphet 1 (7.7 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und bei Zimmertemperatur langsam mit einer Lösung von 0.92 g Phenylisocyanat (7.7 mmol) in 5 ml Toluol versetzt. Während der Zugabe färbt sich die Lösung leicht orange. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende viskose Öl wird in ca. 5 ml Diethylether aufgenommen. Bei -20°C kristallisieren feine, hellgelbe Nadeln aus, die zweimal mit wenig Diethylether gewaschen werden. Schmp. $107-108^\circ\text{C}$. Ausbeute: 2.27 g, d.s. 65% d. Th. $C_{17}H_{31}N_4OP_2$ (383.41). Ber.: C, 53.26; H, 8.15; N, 18.27. Gef.: C, 53.39; H, 8.39; N, 17.99. IR, Verreibung in Nujol, kapillar zwischen CsBr-Scheiben (in cm^{-1}): 3110 vw; 3080 vw; 3040 w; 3000 m; 2790 w; 1607 s; 1589 s; 1490 m; 1410 vw; 1314 s; 1290 m; 1270 w; 1235 m; 1219 w; 1200 m; 1172-1188 m; 1160 m; 1080 w; 1065 m; 1053 m; 1043 m; 1022 w; 1000 m; 970 s; 955 s(b); 925 m; 903 m; 850 m; 768 w; 742 m; 727 s; 700 m; 692 m; 670 m; 625 m; 605 w; 595 m; 551 m; 527 w; 507 w; 475 vw; 458 w; 322 vw.

DANK

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

LITERATUR

1. J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforschg.*, **40b**, 1258 (1985).
2. s. z. B. E. Fluck, B. Neumüller und G. Heckmann, *Chem-Ztg.*, **111**, 309 (1987); E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, W. Plass und P. G. Jones, *New J. Chem.*, **13**, 383 (1989).
3. E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann und H. Riffel, *Angew. Chem.*, **98**, 1018 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 280 (1986).

4. E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann und H. Riffel, *Z. Naturforschg.*, **42b**, 1213 (1987).
5. E. Fluck und B. Neumüller, in "Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements," S. 195ff., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1989.
6. J. C. Tebby in "Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis," VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, 1987, S. 1.
7. E. Fluck und H. Binder in "Analytical Chemistry of Phosphorus Compounds," S. 463, J. Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1972.
8. L. D. Quin in loc. cit., **6**, S. 391.
9. S. Trippett und D. M. Walker, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3874.
10. E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, H. Bögge und A. Müller, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.
11. E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann und H. Riffel, *Phosphorus and Sulfur*, **34**, 47 (1987).
12. E. Fluck, W. Plass und G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
13. E. Fluck, W. Plass, G. Heckmann, H. Bögge und A. Müller, *Z. Naturforschg.*, **45b**, im Druck.