

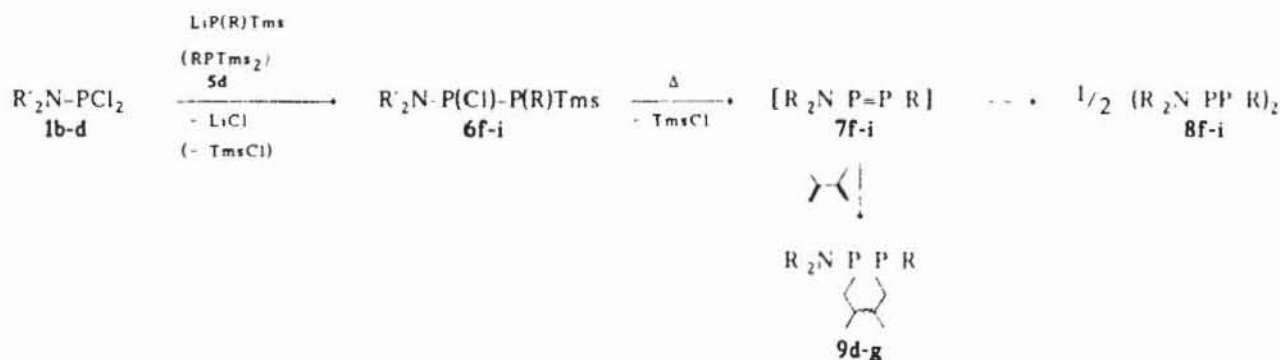
**6a, 7a, 8a:** Tms = Trimethylsilyl; **5a, 6b, 7b, 8b, 9a:** R = Phenyl = Ph; **5b, 6c, 7c, 8c, 8c', 9b:** R = 4-Dimethylamino(phenyl) = 4-Ph\*; **5c, 6d, 7d, 8d:** R = 2-Pyridyl = 2-Py; **5d, 6e, 7e, 8e, 9c:** R = 2-[6-(Tms)-pyridyl] = 2-Py\*.

Schema 2.

silyl- und halogensubstituierten Aminodiphosphane **6a** sowie **6b-e** zugänglich, die bei  $-60^\circ\text{C}$  anhand ihrer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten identifiziert werden können (Schema 2).

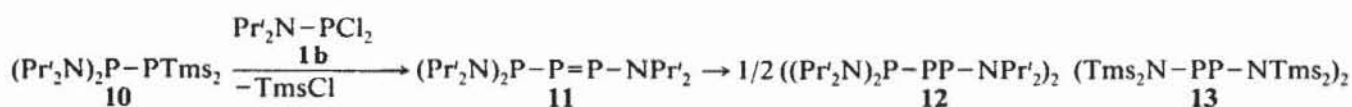
Die Verbindungen **6a-e** spalten beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Bildung der Tetraphosphetane **8a-e** Trimethylchlorosilan ab. Die ausschließlich beobachtete Bildung des Vierringsystems deutet darauf hin, daß der Zerfall über die Stufe der Diphosphene **7a-e** abläuft, welche stereo- und regioselektiv dimerisieren. Im Fall der Zwischenstufen **7b,c** und **7d** gelang es, diese mittels Dimethylbutadien in Form der 1,2,3,6-Tetrahydro-diphosphinine **9a-c** abzufangen [12] (Schema 2).

In entsprechender Weise wie **1a** reagieren die Dialkylaminodichlorphosphane **1b-d** mit Lithio-bis(trimethylsilyl)phosphid oder mit den pyridyl-substituierten Disilylphosphanen **5c,d** ebenfalls zu den Tetraphosphetanen **8f-i** [13]. Hierbei konnte das thermolabile Diphosphan **6f** durch Kristallisation aus der Reaktionslösung bei  $-50^\circ\text{C}$  als farbloser Feststoff isoliert werden. Die anderen Diphosphan-Zwischenstufen **6g-i** hingegen erwiesen sich selbst für eine NMR-spektroskopische Identifizierung als zu instabil. Die daraus hervorgehenden Diphosphane **7f-i** lassen sich in Form ihrer [2+4]-Cycloaddukte **9d-g** nachweisen, wobei die Bildung nur eines Isomeren beobachtet wird [12] (Schema 3).



**1b, 6f, 7f, 8f, 9d:** R' = Pr'. R = Tms; **5d, 6g, 7g, 8g, 9e:** R' = Pr'. R = 2-Py\*; **1c, 5d, 6h, 7h, 8h, 9f:** R' = Et, R = 2-Py\*; **1d, 5d, 6i, 7i, 8i, 9g:** R' = Me, R = 2-Py\*.

Schema 3.



Schema 4.

**8a** und **8f** sind durch Kristallisation aus polaren Lösungsmitteln, **8b, c, e** und **8c'** aus unpolaren Lösungsmitteln rein zugänglich. Die Cyclotetraphosphane **8g–i** konnten ebenso wie die [2+4]-Cycloaddukte **9a–g** nur in Form viskoser Flüssigkeiten erhalten werden.

Wie wir kürzlich zeigen konnten, lassen sich durch basenkatalysierte Abspaltung von Trimethylchlorsilan aus dem 1,1-Diamino-2,2-disilyldiphosphan (**10**) und entsprechenden Dichlorphosphanen eine Reihe stabiler Aminotriphosphene gewinnen [14]. Ein kinetisch labiler Vertreter dieser Substanzklasse ist das di-iso-propylaminosubstituierte Derivat (**11**), das unter den gewählten Reaktionsbedingungen einer Dimerisation zum Tetraphosphetan (**12**) unterliegt und aus polaren Solventien als hellgelber Feststoff auskristallisiert werden kann (Schema 4).

Das durch [2+2]-Cyclodimerisation des entsprechenden Tetrakis-(silyl)diaminodiphosphens entstehende Tetraphosphetan **13**, welches in Form

farbloser, praktisch inerte Kristalle isoliert werden kann [6], wurde ebenfalls mit in die Strukturuntersuchungen einbezogen (Schema 4).

#### NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Tetraphosphetane **8a–i** und **12, 13** sind zusammen mit den zu Vergleichszwecken aus der Literatur entnommenen Daten der Verbindungen **A–D** in Tab. I aufgeführt. Das Auftreten eines Singulets bei den Derivaten des Typs  $(\text{RP})_4$  (**4a, 13**) spricht für das Vorliegen einer sterisch begünstigten „all-trans“-Anordnung in Lösung. Im Fall der Diamino(diorgano)-substituierten Tetraphosphetane **8a–i** zeigen die Spektren – mit Ausnahme von **8c** – die für  $\text{A}_2\text{B}_2$  bzw.  $\text{A}_2\text{M}_2$ -Spinsysteme typischen Aufspaltungsmuster. Damit wird das Vorliegen jeweils eines einzigen Stereoisomeren belegt, für das ein alternierendes Substitutionsmuster („Kopfschwanz“-Cyclodimerisation) anzunehmen ist. Im

R	R'	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	R'P	$J_{\text{PP}}$ [Hz]	Lit.
		RP			
<b>13</b>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	63,8	a	[6]
<b>4a</b>	Tmp	Tmp	50,2	a	
<b>A</b>	NHx' <sub>2</sub>	NHx' <sub>2</sub>	25,1	a	[7b]
<b>B</b>	NPr' <sub>2</sub>	NPr' <sub>2</sub>	18,7	a	[7a]
<b>8a</b>	Tmp	SiMe <sub>3</sub>	-6,7	-25,0	-168,3
<b>C</b>	NMe <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	0	-73	-161
<b>8b</b>	Tmp	Ph	33,6	-5,4	-158,4
<b>8c</b>	Tmp	4-Ph*	37,8	-12,7	-159
<b>8c'</b>	Tmp	4-Ph*	59,0	-39,3	-175,4 ( $J_{\text{AA}'}$ ) -160,0 ( $J_{\text{BB}'}$ ) -154,2 ( $J_{\text{AB}}^b$ )
<b>8d</b>	Tmp	Py	20,5	5,9	-161,2
<b>8e</b>	Tmp	2-Py*	20,3	5,0	-163,8
<b>8f</b>	NPr' <sub>2</sub>	SiMe <sub>3</sub>	-38,2	-42,3	-160,0
<b>8g</b>	NPr' <sub>2</sub>	2-Py*	11,8	-16,0	-152,6
<b>8h</b>	NEt <sub>2</sub>	2-Py*	36,8	-13,5	-157,4
<b>8i</b>	NMe <sub>2</sub>	2-Py*	43,5	-27,2	-156,8
<b>12</b>	P(NPr' <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	NPr' <sub>2</sub> <sup>c</sup>	-16,8 (P <sub>A</sub> )	-7,8 (P <sub>B</sub> )	
<b>D</b>	R - N - P <sup>1</sup> - P <sup>2</sup> - P <sup>3</sup> - R'		108,4	-42,8	-147 ( $J_{14}$ )
	R' - P <sup>5</sup> - P <sup>4</sup> - P <sup>3</sup> - N - R				-100 ( $J_{12}$ )
<b>E</b>	NS(O)Me <sub>2</sub>	Mes <sup>+</sup> <sup>d</sup>	a	a	[5h] [5i]

Tab. I.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von Tetraphosphetanen des Typs  $(\text{RPPR}')_2$  (R = Amino; R' = Amino, Silyl, Aryl).

<sup>a</sup> Nicht bekannt; <sup>b</sup>  $^2J_{\text{P(A)P(B)}}$  = 169,0 Hz; <sup>c</sup> AA'B<sub>2</sub>MM'-System; weitere unabhängige Parameter:  $\delta_{\text{P(M)}}$  = 77,5 ppm,  $^1J_{\text{AM}}$  = -287,6 Hz,  $^2J_{\text{AA}'}$  = 63,5 Hz,  $^2J_{\text{BM}}$  = 182,5 Hz,  $^3J_{\text{AM}'}$  = 14,6 Hz,  $^4J_{\text{MM}'}$  = 0,1 Hz; <sup>d</sup> Mes<sup>+</sup> = 2,4,6-Tris-(tri-fluormethyl)phenyl-.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des anilinosubstituierten Derivats **8c** treten zwei überlagerte Subspektren gleicher Intensität auf, deren Aufspaltungsmuster einem  $A_2B_2$ - bzw. einem  $AA'BB'$ -Spinsystem entspricht. Dies impliziert das Vorliegen zweier unterschiedlicher Diastereomere, wobei der Spektrentyp das Vorliegen eines „Kopf-Schwanz“-Additionsprodukts **8c** mit alternierendem Substitutionsmuster neben einem entsprechenden „Kopf-Kopf“-Additionsprodukt **8c'** nahelegt.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen weisen infolge der starken Variation sterischer und elektronischer Eigenschaften der Substituenten starke Unterschiede auf. Demgegenüber erweist sich die Größe der endocyclischen  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplung – die beobachteten Werte liegen zwischen  $-153$  Hz (**8g**) und  $-175$  Hz (**8c'**) [15] – als weitgehend unempfindlich gegenüber Substituenteneinflüssen. Der Betrag der Kopplung zeigt insgesamt eine leichte Erhöhung im Vergleich zu den für alkylsubstituierte Tetraphosphetane publizierten Werten [16, 17], was auf die höhere Gruppenelektronegativität [18] der Aminosubstituenten zurückgeführt werden kann. Für das „Kopf-Kopf“-Dimere **8c'** impliziert der außerordentlich große positive Wert ( $+169$  Hz) für  $^2J_{\text{PP}}$  eine starke räumliche Annäherung der lonepairs der beteiligten Phosphoratome. Ein derartiger Effekt ist mit dem Vorliegen eines gefalteten Ringes vereinbar, an dem die Substituenten jeweils eine pseudo-äquatoriale Stellung einnehmen und die lonepairs pseudo-axial orientiert sind.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **12** zeigt, bedingt durch die Anwesenheit exocyclischer Phosphinogruppen, das komplexe Aufspaltungsmuster eines  $AA'B_2MM'$ -Systems, wobei die Resonanz der

exocyclischen P-Atome dem tieffeldverschobenen  $MM'$ -Teil zuzuordnen ist. Die Isochronie dieser Signale und die resultierende  $AA'B_2$ -Aufspaltung für die Ringatome belegt auch hier ein alternierendes Substitutionsmuster mit *trans*-Konstellation aller Liganden. Im Vergleich zu den Tetraphosphetanen **8a–i** sowie einem weiteren Bis-phosphinotetraphosphetan [19] erscheint der Betrag der endocyclischen  $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten ( $J_{AB'AB}$ ) für **12** signifikant vergrößert. Dies kann dahingehend interpretiert werden, daß die, durch Röntgenstrukturanalyse belegte, vergleichsweise starke Planarisierung des Ringes in kristallinem **12** auch in Lösung fortbesteht. Als Folge einer derartigen Deformation sollte eine Abschwächung von transannularen lone-pair-Wechselwirkungen resultieren, die mit der starken Verringerung der endocyclischen  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten ( $J_{AA}$ ) im Vergleich zu **8c'** im Einklang ist (s. Tab. I). Die exocyclische  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung ( $J_{MB,MB}$ ) entspricht größenordnungsmäßig dem arithmetischen Mittel vergleichbarer Kopplungen in bekannten alkylsubstituierten Phosphinotetraphosphetanen [16, 17]. Auch **12** liegt damit in Lösung vorzugsweise in einer Konformation vor, bei der eine starke räumliche Annäherung zwischen den lonepairs der exocyclischen P-Atome und der ( $\text{Pr}'_2\text{N}$ )-substituierten Ringatome besteht [17], wobei die beobachtete Symmetrie des Spektrums eine ungehinderte Rotation der exocyclischen Phosphinogruppen impliziert.

#### Kristallstruktur-analytische Untersuchungen

Die Strukturen der untersuchten Tetraphosphetane gehen aus Abb. 1–6 hervor, die Strukturdaten sind in Tab. II–VIII zusammengefaßt.

	<b>13*</b>	<b>8b</b>	<b>4a</b>	<b>8e</b>	<b>8f</b>	<b>12*</b>	
$R^{1,3}$	NTms <sub>2</sub>	Tmp	Tmp	Tmp	NPr' <sub>2</sub>	NPr' <sub>2</sub>	
$R^{2,4}$	NTms <sub>2</sub>	Ph	Tmp	6-Py*	Tms	P(NPr' <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
$\omega$ [°]	45,7	43,2	40,7	35,6	30,9	23,8	22,5
$\theta^1$ [°]	79,8	84,7	82,6	86,2	84,3	88,8	88,9
$\theta^2$ [°]	–	77,4	81,6	82,0	86,9	86,2	86,6
$\psi^1$ [°]	113,9	115,4	120,9	127,9	136,3	145,7	147,6
$\psi^2$ [°]	–	119,3	121,4	129,7	135,3	146,5	148,2
d [pm]	223,4	224,4	225,0	224,2	223,5	222,9	223,4
D <sup>1</sup> [pm]	287,0	280,3	294,0	294,3	307,4	304,5	306,3
D <sup>2</sup> [pm]	–	302,4	297,0	306,3	300,1	311,8	312,9

Tab. II. Charakteristische Strukturparameter der Tetraphosphetane **4a**, **8b**, **8e**, **8f**, **12** und **13**.

\* Zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. d: gemittelte PP-Bindungslänge im Ring,  $\omega$ : gemittelte Torsionswinkel im Ring,  $\theta$ : intraannulare PPP-Winkel,  $\psi$ : Faltungswinkel des Ringsystems ( $\psi^1 = |\text{P}^2\text{P}^1\text{P}^3\text{P}^4|$ ,  $\psi^2 = |\text{P}^1\text{P}^2\text{P}^4\text{P}^3|$ ), D: transannuläre PP-Abstände; gemäß Schema 5.

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **4a**.

P(1)–P(2)	224,7(2)	P(2)–P(1)–P(2a)	82,6(1)
P(1)–P(2a)	225,2(3)	P(1)–P(2)–P(1a)	81,6(1)
P(1)–N(10)	172,3(5)	P(2)–P(1)–N(10)	117,0(2)
P(2)–N(20)	173,1(4)	P(2a)–P(1)–N(10)	106,0(2)
		P(1)–P(2)–N(20)	116,2(2)
		P(1a)–P(2)–N(20)	106,1(2)

Tab. VI. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **8a**.

P(1)–P(2)	223,5(2)	P(1)–P(2)–P(3)	86,9(1)
P(2)–P(3)	223,5(2)	P(2)–P(1)–P(2a)	84,3(1)
P(1)–N(1)	168,8(5)	P(2)–P(3)–P(2a)	84,3(1)
P(2)–Si(2)	225,6(2)	P(2)–P(1)–N(1)	106,5(1)
P(3)–N(3)	169,5(5)	P(1)–P(2)–Si(2)	101,9(1)
		P(3)–P(2)–Si(2)	101,7(1)
		P(2)–P(3)–N(3)	106,4(2)

P(1)–P(2)	224,6(1)	P(1)–N(10)	170,7(2)
P(2)–P(3)	224,0(1)	P(2)–C(21)	183,9(3)
P(3)–P(4)	224,3(1)	P(3)–N(30)	170,6(2)
P(1)–P(4)	224,6(1)	P(4)–C(41)	184,0(3)
P(2)–P(1)–P(4)	84,6(<1)	P(2)–P(3)–N(30)	115,0(1)
P(1)–P(2)–P(3)	77,4(<1)	P(4)–P(3)–N(30)	111,7(1)
P(2)–P(3)–P(4)	84,8(<1)	P(1)–P(2)–C(21)	103,5(1)
P(1)–P(4)–P(3)	77,3(<1)	P(3)–P(2)–C(21)	102,4(1)
P(2)–P(1)–N(10)	114,5(1)	P(1)–P(4)–C(41)	102,1(1)
P(4)–P(1)–N(10)	112,3(1)	P(3)–P(4)–C(41)	101,2(1)

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **8b**.Tab. V. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **8e**.

P(1)–P(2)	223,9(1)	P(1)–P(2)–P(1a)	82,0(<1)
P(1)–P(2a)	224,5(1)	P(2)–P(1)–P(2a)	86,2(<1)
P(1)–N(10)	171,3(2)	P(2)–P(1)–N(10)	109,5(1)
P(2)–C(22)	185,7(3)	P(2a)–P(1)–N(10)	114,4(1)
		P(1)–P(2)–C(22)	104,0(1)
		P(1a)–P(2)–C(22)	96,3(1)

P(2)–P(3)	222,6(2)	P(8)–P(9)	224,8(2)
P(3)–P(5)	222,6(2)	P(8)–P(10)	223,2(2)
P(4)–P(5)	223,4(2)	P(10)–P(11)	222,8(2)
P(2)–P(4)	222,9(2)	P(9)–P(11)	222,9(2)
P(1)–P(2)	225,2(2)	P(7)–P(8)	224,2(2)
P(5)–P(6)	223,8(2)	P(11)–P(12)	226,2(2)
P(3)–N(3)	169,3(5)	P(9)–N(9)	169,7(5)
P(4)–N(4)	169,4(5)	P(10)–N(10)	169,3(5)
P(3)–P(2)–P(4)	88,8(1)	P(9)–P(8)–P(10)	88,6(1)
P(2)–P(3)–P(5)	86,3(1)	P(8)–P(10)–P(11)	86,8(1)
P(3)–P(5)–P(4)	88,7(1)	P(9)–P(11)–P(10)	89,2(1)
P(2)–P(4)–P(5)	86,0(1)	P(8)–P(9)–P(11)	86,3(1)
P(1)–P(2)–P(3)	100,9(1)	P(7)–P(8)–P(9)	120,7(1)
P(1)–P(2)–P(4)	99,3(1)	P(7)–P(8)–P(10)	97,5(1)
P(3)–P(5)–P(6)	98,2(1)	P(9)–P(11)–P(12)	100,3(1)
P(4)–P(5)–P(6)	116,1(1)	P(10)–P(11)–P(12)	99,8(1)
P(2)–P(3)–N(3)	104,0(1)	P(8)–P(9)–N(9)	106,2(2)
P(5)–P(3)–N(3)	106,0(2)	P(11)–P(9)–N(9)	104,6(2)
P(2)–P(4)–N(4)	104,2(2)	P(8)–P(10)–N(10)	105,9(2)
P(5)–P(4)–N(4)	106,8(2)	P(11)–P(10)–N(10)	104,1(1)

Tab. VII. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **12**.

Tab. VIII. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 13.

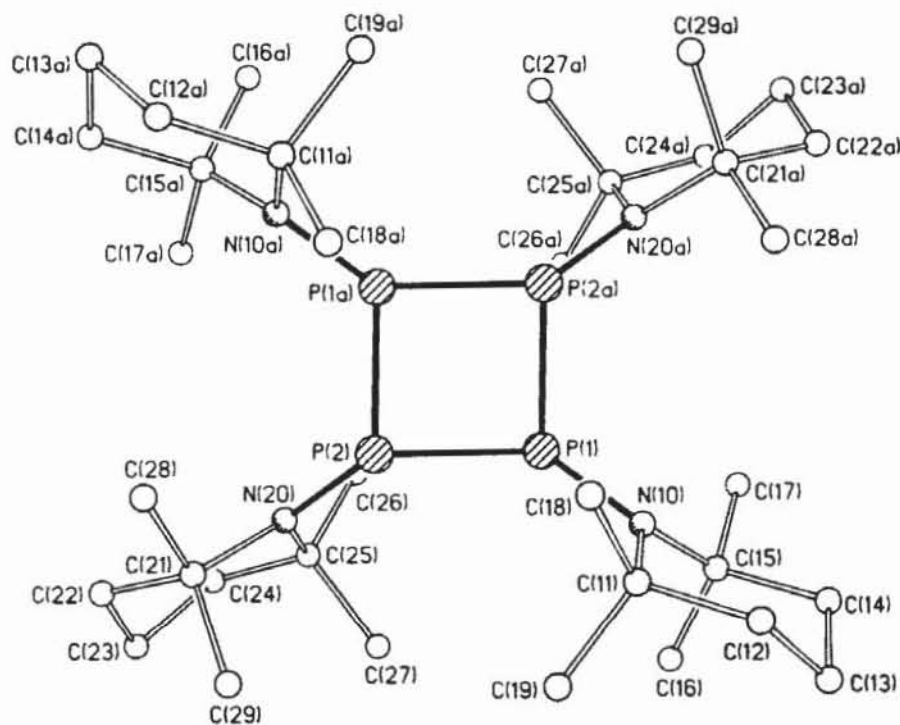
P(1)–P(2)	221,9(3)	P(5)–P(6)	222,2(3)
P(2)–P(3)	224,6(3)	P(6)–P(7)	225,0(3)
P(3)–P(4)	220,0(3)	P(7)–P(8)	222,6(3)
P(1)–P(4)	225,0(3)	P(5)–P(8)	225,5(3)
P(1)–N(1)	172,8(6)	P(5)–N(5)	173,1(7)
P(2)–N(2)	172,7(7)	P(6)–N(6)	174,2(7)
P(3)–N(3)	171,9(7)	P(7)–N(7)	172,3(7)
P(4)–N(4)	173,6(7)	P(8)–N(8)	174,2(6)
P(2)–P(1)–P(4)	80,1(1)	P(6)–P(5)–P(8)	80,0(1)
P(1)–P(2)–P(3)	79,8(1)	P(5)–P(6)–P(7)	79,6(1)
P(2)–P(3)–P(4)	80,2(1)	P(6)–P(7)–P(8)	80,0(1)
P(1)–P(4)–P(3)	79,6(1)	P(5)–P(8)–P(7)	79,4(1)
P(2)–P(1)–N(1)	110,5(2)	P(6)–P(5)–N(5)	111,0(2)
P(4)–P(1)–N(1)	109,2(3)	P(8)–P(5)–N(5)	107,9(3)
P(1)–P(2)–N(2)	111,0(2)	P(5)–P(6)–N(6)	111,6(3)
P(3)–P(2)–N(2)	108,0(2)	P(7)–P(6)–N(6)	107,8(2)
P(2)–P(3)–N(3)	107,5(2)	P(6)–P(7)–N(7)	108,5(2)
P(4)–P(3)–N(3)	111,4(3)	P(8)–P(7)–N(7)	111,9(2)
P(3)–P(4)–N(4)	111,1(2)	P(7)–P(8)–N(8)	111,2(2)
P(1)–P(4)–N(4)	108,6(3)	P(5)–P(8)–N(8)	109,2(3)

Das tetrakis-Tmp-substituierte Tetraphosphetan **4a** (Abb. 1) besitzt einen Faltungswinkel von 121° sowie annulare Torsionswinkel von  $\pm 40,7^\circ$ . Die Aminosubstituenten sind planar koordiniert und schließen mit dem Vierring einen Winkel von 75° ein. Die P–N-Bindung entspricht mit 172 pm einer „normalen“ Einfachbindung [20], die gemit-

telten P–P-Abstände liegen mit 225 pm im oberen Bereich der strukturell untersuchten Tetraphosphetane (Tab. II). Das alternierend Tmp-/Phenyl-substituierte Tetraphosphetan **8b** (Abb. 2) mit normalen Bindungslängen und -winkeln (Tab. IV) besitzt mit  $\pm 43,2^\circ$  einen relativ großen Torsionswinkel. Die Ringfaltung liegt mit 119,3° (P(1)–P(2)–P(3)/P(1)–P(3)–P(4)) bzw. 115,4° (P(1)–P(2)–P(4)/P(2)–P(3)–P(4)) ebenfalls im oberen Bereich der untersuchten Verbindungen. Bemerkenswert ist, daß der Vierring entlang der phenylsubstituierten P-Atome stärker gefaltet ist, was sich in den stark differierenden annularen Winkeln (84,7° bzw. 77,4°) niederschlägt.

In Verbindung **8e** (Abb. 3) nehmen die Liganden wie erwartet die sterisch begünstigte „all-trans“-Konformation ein und bilden mit der Ebene durch die P-Atome des Ringsystems einen Winkel von 104°. Der Torsionswinkel im Ring beträgt  $\pm 35,5^\circ$ , die endocyclischen Faltungswinkel betragen 127,9° (Winkel zwischen den Ebenen P(1)–P(2)–P(2a)/P(2)–P(1a)–P(2a)) bzw. 129,7° (P(1)–P(2)–P(1a)/P(1)–P(1a)–P(2)).

Verbindung **8f** (Abb. 4) zeigt ebenfalls eine alternierende Anordnung der „all-trans“-konfigurierten Liganden. Die P–P-Bindungslängen (223,5 pm) entsprechen ebenso wie die P–N-Abstände (169 pm) normalen Einfachbindungen. Die endo-

Abb. 1. Molekülstruktur des Tetraphosphetans **4a**.

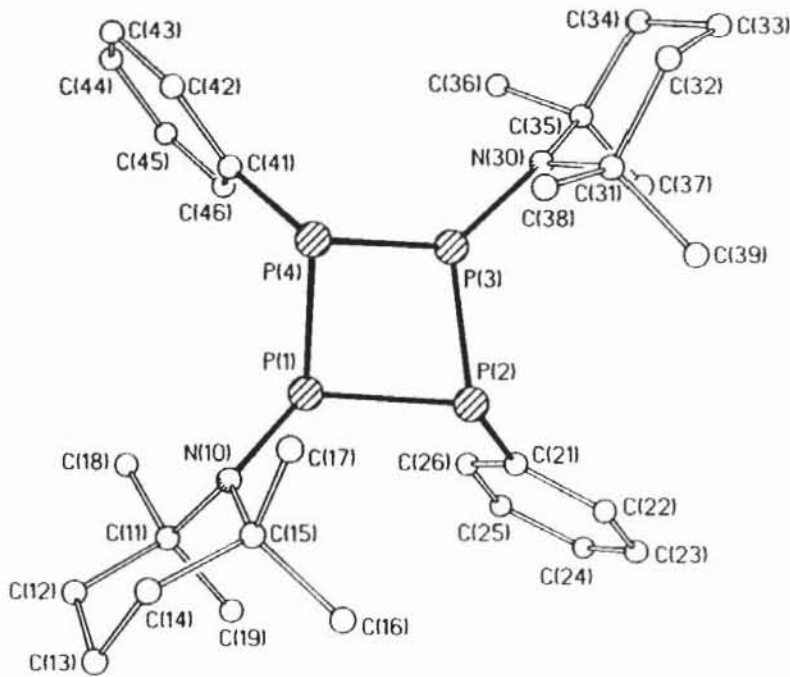


Abb. 2. Molekülstruktur des Tetraphosphetans 8b.

cyclischen Valenzwinkel liegen bei  $84,3^\circ$  (P(2)–P(1)–P(2a)) bzw.  $86,9^\circ$  (P(1)–P(2)–P(3)). Der Torsionswinkel im Ring beträgt  $\pm 30,9^\circ$ , der Faltungswinkel  $136,3^\circ$  bzw.  $135,3^\circ$ .

Verbindung 12 (Abb. 5) kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei eine der beiden exocyclischen Phosphinogruppen fehlgeordnet ist. Die Mittelwerte der exocyclischen P–P-Bindungslängen (Tab. VII)

sind mit 225 pm nur unwesentlich länger als die gemittelten P–P-Abstände im Ring (223 pm). Die Torsionswinkel im Ring betragen  $\pm 23,8^\circ$  (bzw.  $22,5^\circ$ ), während der Faltungswinkel Werte von  $146,5^\circ$  (bzw.  $148,2^\circ$ ) annimmt. Die endocyclischen Valenzwinkel liegen im Mittel bei  $87,5^\circ$ . Die exocyclischen Phosphinoliganden weisen gegenüber dem entsprechenden Pentamethylcyclopentadienyl-substituierten Derivat  $[(iPr_2N)_2P-PP-$

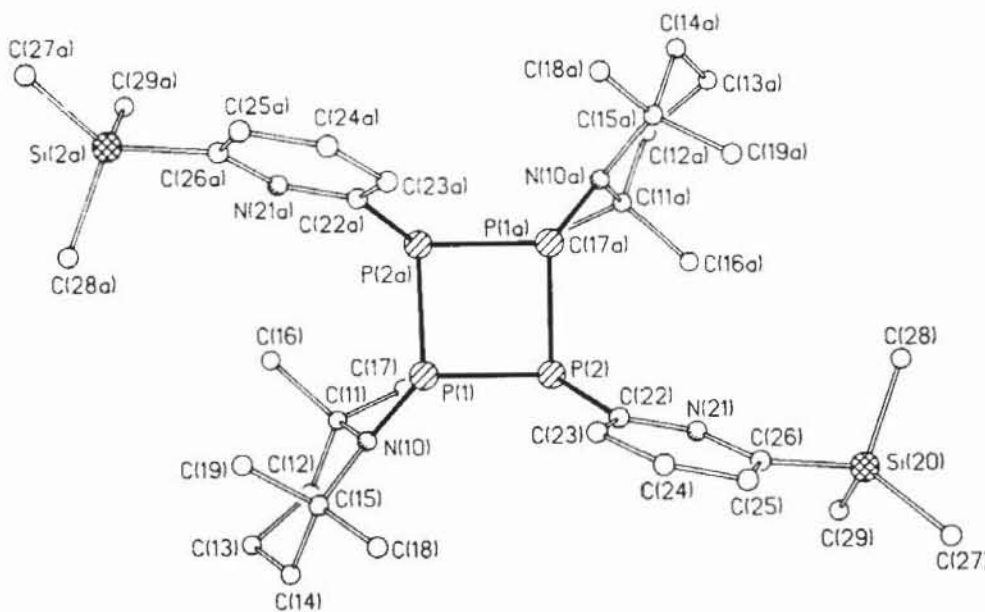


Abb. 3. Molekülstruktur des Tetraphosphetans 8e.

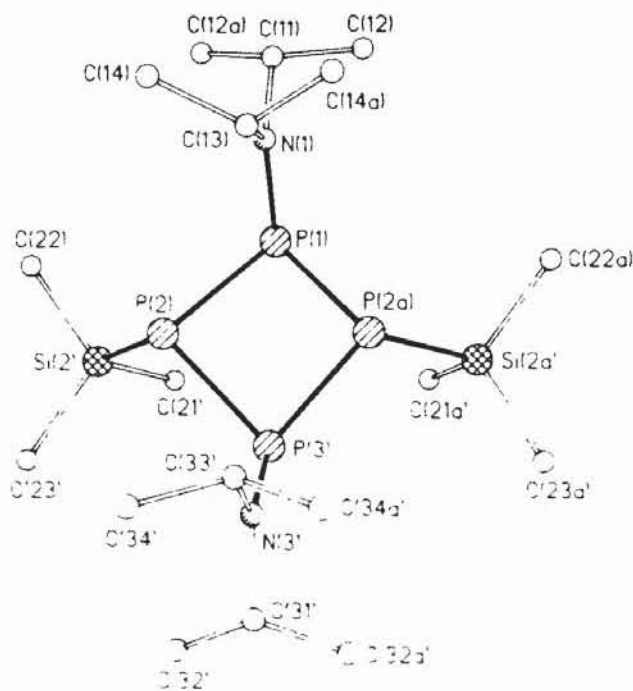
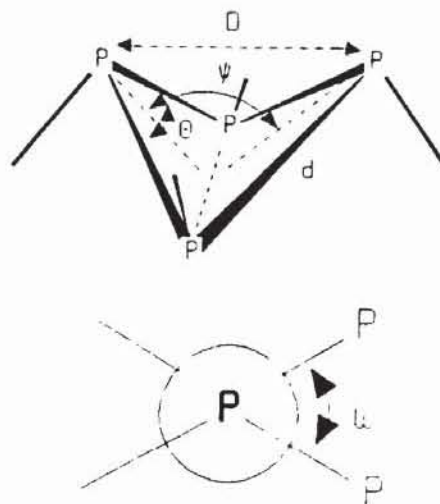


Abb. 4. Molekülstruktur des Tetraphosphetans **8f** (ohne Lösungsmittel).

$C_5Me_5$ ]<sub>2</sub> [19] eine unterschiedliche Konformation auf. So schließen die freien Elektronenpaare an P(6) (bzw. P(7)) und P(5) (P(8)) einen Winkel von  $103^\circ$  ( $92^\circ$ ) ein.

Das Bis(silyl)amino-substituierte Tetraphosphetan **13** (Abb. 6) kristallisiert in zwei unabhängigen,

identischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Es fällt auf (Tab. VIII), daß in der Verbindung relativ lange Phosphor–Stickstoff-Abstände ( $173(1)$  pm) auftreten. Der annulare Torsionswinkel beträgt  $\pm 46^\circ$  und der Faltungswinkel  $113^\circ$ . Das Molekül besitzt damit die am stärksten ausgeprägte Faltung aller bisher strukturanalytisch untersuchten Cyclotetraphosphane.



Schema 5.

Die in Tab. II zusammengefaßten charakteristischen Strukturdaten der Verbindungen zeigen, daß die Ringfaltung mit der Art der Substituenten

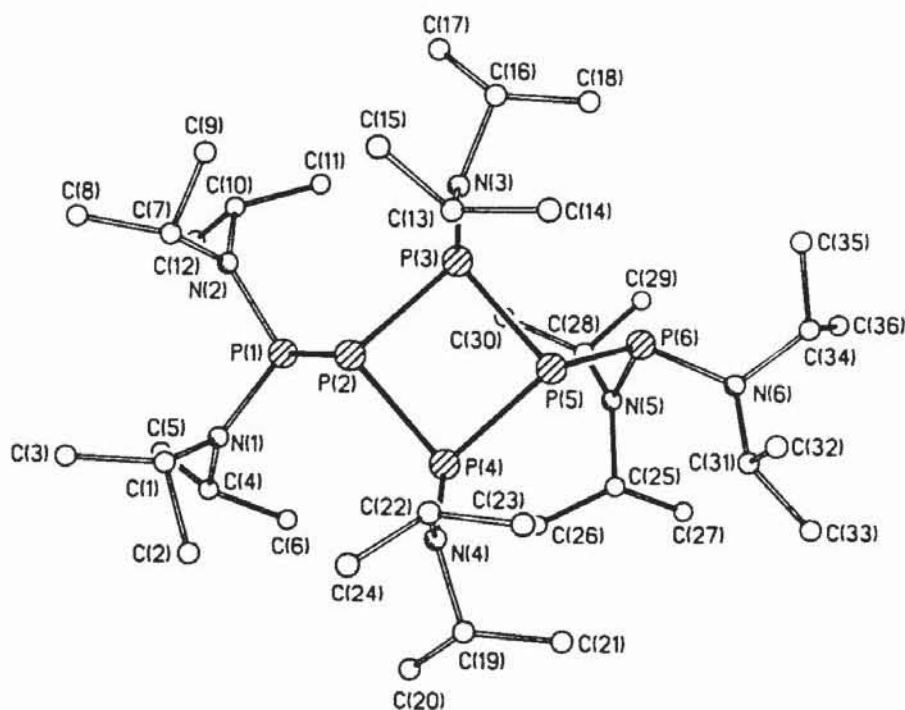


Abb. 5. Molekülstruktur des Tetraphosphetans **12** (eines der beiden unabhängigen Moleküle; ohne fehlgeordnetes Atom P6a).



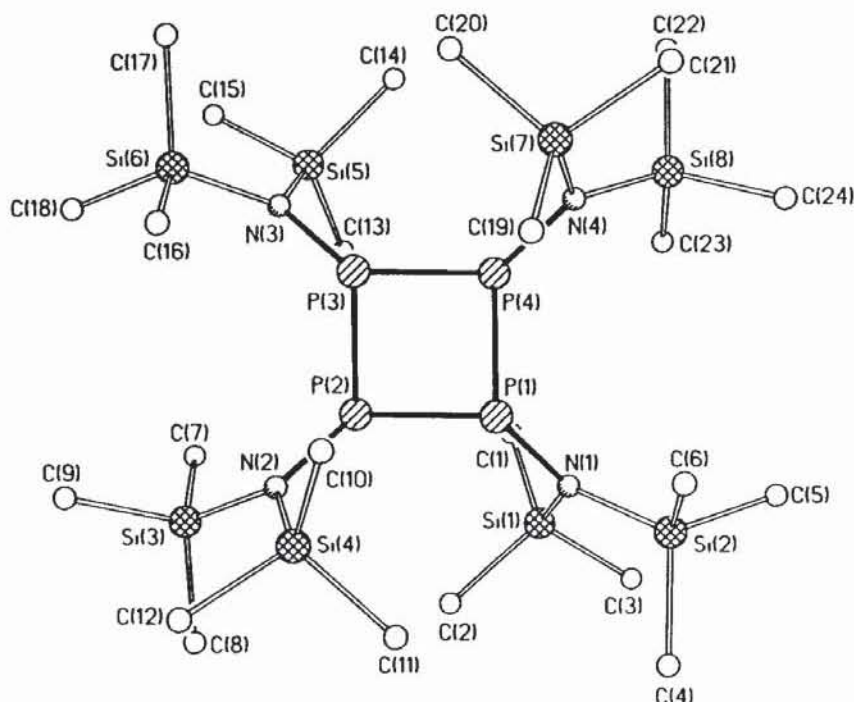


Abb. 6. Molekülstruktur des Tetraphosphetans 13 (eines der beiden unabhängigen Moleküle).

korreliert. So hängt die Ringgeometrie von Tetraphosphetanen zum einen von der Gruppenelektro-negativität des Liganden ab, wobei mit steigendem „I-Effekt“, wie aus den Werten der alkyl- bzw. arylsubstituierten Verbindungen ersichtlich ist, die Ringfaltung,  $\Psi$ , abnimmt. Dieser Befund läßt sich auch durch quantenmechanische Rechnungen untermauern [21] (Tab. IX). Im Gegensatz dazu besitzt das Trifluormethyl-substituierte Ringsy-

stem, mit einer hohen Ligandenelektro-negativität ( $\chi$   $\text{CF}_3$ : 3,36 [18]), eine geringere Faltung als das Bis(silyl)amino-substituierte Tetraphosphetan ( $\chi$  NTms<sub>2</sub>: 2,52 [18]).

Der Raumbedarf der jeweiligen Substituenten ist ebenfalls ein die Geometrie bestimmender Faktor. Als „effektiver sterischer Parameter“  $\nu$  des Tri-fluormethylrests wird ein Wert von 0,90 angegeben [22], während der für den Bis(isopropyl)-amino-Liganden mehr als doppelt so groß ist ( $\nu$ : 2,01 [22]). Sterisch anspruchsvolle Substituenten verkleinern somit den Faltungswinkel  $\Psi$ .

Tab. IX. Experimentell ermittelte (oben) und berechnete (unten) Faltungswinkel  $\Psi$ , Gruppenelektro-negativität  $\chi$  [19] sowie effektive sterische Parameter  $\nu$  [23] von Tetraphosphetanen mit  $D_{2d}$ -Symmetrie.

R	$\Psi$ [°]	$\chi$ [eV <sup>1/2</sup> ]	$\nu^a$
Bu'	145,1	2,69	1,24
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	135,0	2,34	0,87
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>	133,9	3,04	~0,57
CF <sub>3</sub>	131,1	3,36	0,90
2-OMePh	129,0		
2,2,6,6-tmp	121,1	~2,6	>2,01 <sup>b</sup>
CH <sub>2</sub> P(S)F <sub>2</sub>	117,0		
NTms <sub>2</sub>	113,6	2,52	>2,01 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub>	140,2	2,30	0,52
H	138,2	2,20	0,00
Cl	131,0	2,94	0,55
F	126,2	3,87	0,27

<sup>a</sup>  $\nu$  normiert auf  $\nu\text{H} = 0$ ; <sup>b</sup> 2,01 =  $\nu\text{NPr}'_2$ .

Dieser Einfluß sterischer und elektronischer Effekte auf die Ringgeometrie spiegelt sich auch in den untersuchten Tetraphosphetanen **4a**, **8b,e,f**, **12** sowie **13** wider.

So zeigt ein Vergleich der Tmp-substituierten Tetraphosphetane **4a**, **8b** und **8e**, daß die Substitution zweier Aminoliganden R<sup>2,4</sup> bei **4a** durch „stärker elektropositiv“ Silylpyridyl-Liganden, wie in **8e**, eine stärkere Einebnung des Ringgerü-stes zur Folge hat. Überraschenderweise führt die Einführung sterisch weniger anspruchsvoller Phenylreste ( $\nu$  Ph: 0,50 [22]) zu einer stärkeren Ring-faltung. Der Effekt ist besonders ausgeprägt beim Faltungswinkel  $\Psi^1$ , der unmittelbar mit den Tmp-Substituenten korrespondiert ( $\Psi^1$  **8e/4a/8b**: 128°/121°/115°). Auch der intraannuläre Winkel  $\theta$  kor-

reliert mit dem sterischen Anspruch der exocyclischen Liganden, wobei wenig raumfüllende R<sup>2,4</sup>-Substituenten (Ph bzw. 6-Py\*) den Winkel am entsprechenden P-Atom ( $\theta^2$ ) verkleinern bzw. den an benachbarten P-Atomen ( $\theta^1$ ) vergrößern. Dies ist besonders ausgeprägt in der Verbindung **8b**, mit  $\Delta\theta$  von *ca.* 7°. Eine Erklärung für die stark differierende Faltung und die „Ausnahmestellung“ des Tetraphosphetans **8b** ist in der Stellung der Substituenten zueinander wie auch zum Ringsystem zu sehen. Während in den strukturell recht ähnlichen Verbindungen **4a** und **8e** die Substituenten *ca.* 30° gegeneinander verdreht sind und mit dem Vier-ringsystem einen Winkel von 75° bilden (Tab. X), sind die Aminosubstituenten in **8b** nahezu coplanar angeordnet, die Phenylreste um 20° gegeneinander verdreht. Ein weiterer Unterschied von **8b** zu den Verbindungen **4a** und **8e** wird in der Stellung der Substituenten deutlich, welche zum Ringsystem eine fast orthogonale Position ( $|\Delta\beta| = 8^\circ$ ) einnehmen. Die stärkere Faltung entlang der phenylsubstituierten Phosphoratome sollte somit vor allem durch die räumlich günstige Konfiguration der Phenylsubstituenten ermöglicht werden. Bei den Bis(diisopropyl)amino-substituierten Tetraphosphetanen wird eine um etwa 11° größere Faltung des bis-silylsubstituierten Tetraphosphetans **8f** gegenüber der bis-phosphinosubstituierten Verbindung **12** beobachtet, wobei sich beide Verbindungen deutlich hinsichtlich der Stellung der Liganden zueinander unterscheiden. So sind die Aminosubstituenten, die nahezu orthogonal zum zentralen Ringsystem stehen, in Verbindung **8f** coplanar angeordnet, während sie in Verbindung **12**

eine beträchtliche Verdrillung um 25° aufweisen. Auch die unterschiedliche Konformation der Phosphinosubstituenten sollte eine Faltungswinkelauflösung in Verbindung **12** zur Folge haben.

Bei den Tetrakis(amino)-substituierten Tetraphosphetanen **4a** und **13** ist die Faltung der letzteren Verbindung ausgeprägter, obwohl der sterische Anspruch des Tetramethylpiperidyl- höher als der des Bismethylsilyl-Substituenten einzuschätzen ist. Mitentscheidend für die unerwartet starke Faltung scheinen zwei Faktoren zu sein. Zum einen wird hier, im Vergleich zu den bisher diskutierten Amino-substituierten Tetraphosphetanen, für den Winkel  $\gamma$  zwischen den Ebenennormalen der „least-squares“-Ebenen, die durch einander gegenüberliegende Liganden gelegt sind, mit 45° der höchste Wert beobachtet. Zum anderen führen auch die stärker herausgedrehten Aminoliganden ( $|\Delta\beta| = 23^\circ$ ) zu einer intensiveren Faltung.

## Experimenteller Teil

### Darstellung der Verbindungen

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden gereinigt, getrocknet und gegebenenfalls entgast.

2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-dichlorphosphan (**1a**) und Diisopropylaminodichlorphosphan (**1b**) wurden in Anlehnung an die entsprechende Literaturvorschrift [23] durch baseninduzierte HCl-Eliminierung dargestellt, wobei jedoch das  $\text{PCl}_3$  in Methylenchlorid vorgelegt wurde und die Zugabe des jeweiligenamins bei 0°C erfolgte; Diethylaminodichlorphosphan (**1c**) [23], Dimethylaminodichlorphosphan (**1d**) [23], Bis-(diisopropylamino)chlorphosphan (**1f**) [24], Lithio-bis-(trimethylsilyl)phosphid [25], Phenyl-bis-(trimethylsilyl)phosphan (**5a**) [26], 4-(N,N-Dimethylanilino)-bis-(trimethylsilyl)phosphan (**5b**) [27], Pyridyl-bis-(trimethylsilyl)phosphan (**5c**) [9], 2-(6-Trimethylsilyl)pyridyl-bis-(trimethylsilyl)phosphan (**5d**) [9] und 1,2,3,4-Tetrakis-(bis-trimethylsilylamino)tetraphosphetan (**13**) [6] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

### 1,2,3-Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-triphosphiran (**3a**) und 1,2,3,4-Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)tetraphosphetan (**4**)

Eine Lösung von 10,0 mmol (2,42 g) **1a** in 25 ml THF wird mit 11,0 mmol (0,26 g) Magnesiumspä-

Tab. X. Strukturparameter aminosubstituierter Tetraphosphetane.

Verbindung	$\Psi$ [°]	$\gamma$ [°]	$ \Delta\beta $ [°]	$r_{\text{PN}}$ [pm]
<b>13</b>	114	45	23	173,1
<b>8b</b>	115	5	7	170,7
<b>4a</b>	121	30	15	172,7
<b>8e</b>	128	30	15	171,3
<b>8f</b>	136	0	0	169,2
<b>12</b>	146	25	5	169,4
<b>E</b>	133/141	12	5	170,0

$\Psi$ : Faltungswinkel des Ringsystems;  $\gamma$ : Winkel zwischen den Ebenennormalen der „least-squares“-Ebenen, die durch einander gegenüberstehende Substituenten gelegt sind;  $\beta$ : Winkel zwischen den Ebenennormalen durch den Substituenten und das Ringsystem ( $|\Delta\beta| = |90^\circ - \beta|$ ); r: Bindungslänge.

nen sowie einigen Tropfen MeI versetzt. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion läßt man über Nacht bei R.T. rühren, engt anschließend im Vak. zur Trockne ein, versetzt den Rückstand mit 150 ml Petrolether, filtriert und entfernt alle flüchtigen Produkte im Vak. Der Rückstand wird in Ether gelöst und bei  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert.

**3a:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{P}_3$  (513,24)

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 29,5 ( $\text{A}_2\text{B}$ , 224 Hz)  $\underline{\text{P}}_{\text{A}}$ ;  
-41,8 ( $\text{A}_2\text{B}$ , 224 Hz)  $\underline{\text{P}}_{\text{B}}$ .

**4a:** Ausb.: 0,36 g (21%), Schmp.: Zersetzung ab  $245\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{P}_4$  (684,32)

Ber. C 63,19 H 10,52 N 8,19,  
Gef. C 62,54 H 10,25 N 8,04.

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,2 (s).

MS (250  $^{\circ}\text{C}$ , 70 eV):  $m/e$  684 (3)  $[\text{M}]^+$ ; 544 (74)  $[\text{M-Tmp}]^+$ ; 373 (22)  $[\text{Tmp}_2\text{P}_3]^+$ ; 342 (94)  $[(\text{TmpP})_2]^+$ ; 311 (10)  $[\text{Tmp}_2\text{P}]^+$ ; 202 (100)  $[\text{TmpP}_2]^+$ ; 124 (17)  $[\text{P}_4]^+$ .

*1-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1-chloro-2,2-bis-(trimethylsilyl)-diphosphan (6a) und 1-Diisopropylamino-1-chloro-2,2-bis-(trimethylsilyl)-diphosphan (6f)*

Zu einer auf  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 7,61 mmol (1,84 g) **1a** bzw. 7,61 mmol (1,54 g) **1b** in 10 ml Pentan wird innerhalb von 15 min eine äquimolare Lösung von  $\text{LiPTms}_2$  ( $\times 1,8$  THF) in 25 ml Pentan getropft. Man läßt 4 h bei  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  rühren, filtriert in der Kälte, engt auf etwa 1/3 des Volumens ein und kühlt die Lösung auf  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ab. Die ausgefallenen Feststoffe werden bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet.

**6a:** Ausb.: 0,6 g (20%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{ClNP}_2\text{Si}_2$  (384,03)

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ,  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): 160,6 (d, 233 Hz)  $\underline{\text{CINP}}$ ; -124,7 (d, 233 Hz)  $\underline{\text{PSi}_2}$ .

**6f:** Ausb.: 1,4 g (54%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{ClNP}_2\text{Si}_2$  (343,96)

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ,  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): 173,4 (d, 210 Hz)  $\underline{\text{CINP}}$ ; -155,2 (d, 210 Hz)  $\underline{\text{PSi}_2}$ .

$\delta^{13}\text{C}$ -NMR (Toluol- $d_8$ ,  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): 53,5 (dd, 13,0/21,3 Hz); 47,4 (dd, 1,5/23,5 Hz)  $\underline{\text{PNC}}$ ; 26,4 (d, 5,8 Hz); 24,7 (d, 22,6 Hz); 22,6 (d, 1,8 Hz); 21,8 (br)  $\underline{\text{PNCC}}$ ; 2,6 (d, 15,9 Hz)  $\underline{\text{PSiC}_3}$ .

*1-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1-chloro-2-phenyl-2-trimethylsilyl-diphosphan (6b) und 1-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1-chloro-2-(4-dimethylaminophenyl)-diphosphan (6c)*

Eine Lösung von 4,1 mmol (1,0 g) **1a** in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und tropfenweise mit einer äquimolaren Menge **5a** bzw. **5b** versetzt. Man läßt unter Rühren auf R.T. kommen und zieht alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum rasch ab. Die Diphosphane **6b** und **6c** bleiben hierbei als zähflüssige Öle zurück.

**6b:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{ClNP}_2\text{Si}$  (387,15)

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 144,1 (d, 206 Hz)  $\underline{\text{CIP}}$ ;  
-62,3 (d, 206 Hz)  $\underline{\text{PSi}}$ .

MS (Hochauflösung, 70 eV,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): 387,1471  $[\text{M}]^+$ ; ber.: 387,1468.

**6c:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{Si}$  (430,18)

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 146,6 (d, 209 Hz)  $\underline{\text{CIP}}$ ;  
-64,5 (d, 209 Hz)  $\underline{\text{PSi}}$ .

*1,3-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2,4-bis-(trimethylsilyl)-tetraphosphetan (8a) und 1,3-Bis-(diisopropylamino)-2,4-bis-(trimethylsilyl)-tetraphosphetan (8f)*

Eine Lösung von 4,30 mmol (1,65 g) **6a** in 25 ml Ether bzw. 4,30 mmol (1,48 g) **6f** in 20 ml Pentan wird 12 h bei R.T. gerührt. Nach der Abtrennung des entstandenen Niederschlags engt man ein, nimmt in wenig Toluol auf und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Acetonitril. Nach erneutem Einengen nimmt man den Rückstand in Ether auf und beläßt die Lösung zur Kristallisation bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der hellgelbe Feststoff wird abgetrennt, mit etwas Pentan gewaschen und im Vak. getrocknet.

**8a:** Ausb.: 1,1 g (46%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{P}_4\text{Si}_2$  (550,77)

Ber. C 52,34 H 9,88 N 5,09,  
Gef. C 51,66 H 9,29 N 5,01.

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -6,7 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 168 Hz)  $\underline{\text{NP}}$ ;  
-25,0 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 168 Hz)  $\underline{\text{SiP}}$ .

$\delta^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 59,6 (p-t, 5,2 Hz)  $\underline{\text{PNC}}$ ;  
43,2 (s)  $\underline{\text{PNCC}}$ ; 33,4 (p-sept, 26,2 Hz  $|J_{\text{PC}}|$ )  $\underline{\text{PN}(\underline{\text{CMe}_2)}$ ;  
17,5 (s)  $\underline{\text{PNCC}}$ ; 0,4 (p-quint, 4,8 Hz  $|J_{\text{PC}}|$ )  $\underline{\text{PSiC}_3}$ .

MS:  $m/e$  550 (30)  $[\text{M}]^+$ ; 410 (62)  $[\text{M-Tmp}]^+$ ;  
337 (37)  $[\text{M-PSiMe}_3\text{-SiMe}_3]^+$ ; 275 (4)  $[\text{P}_2\text{SiMe}_3\text{Tmp}]^+$ ;  
244 (8)  $[\text{PSiMe}_3\text{Tmp}]^+$ ; 171 (10)  $[\text{PTmp}]^+$ ;  
126 (95)  $[\text{Tmp-CH}_2]^+$ ; 73 (100)  $[\text{SiMe}_3]^+$ .

**8f:** Ausb.: 0,8 g (33%), Schmp.: 97–99 °C.

$C_{18}H_{46}N_2P_4Si_2$  (470,64)

Ber. C 45,94 H 9,85 N 5,95,

Gef. C 44,40 H 9,30 N 5,54.

$\delta^{31}P$ -NMR ( $C_6D_6$ ): -38,2 ( $A_2B_2$ , 160 Hz)  $\underline{NP}$ ;  
-42,3 ( $A_2B_2$ , 160 Hz)  $\underline{SiP}$ .

$\delta^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ): (p-quint, 14,6 Hz  $|J_{PC}|$ )  
 $\underline{PNC}$ ; 23,9 (s, br)  $\underline{PNCC}$ ; -0,7 (p-quint, 19,0  
Hz  $|J_{PC}|$ )  $\underline{PSiC}$ .

MS: *m/e* 470 (30)  $[M]^+$ ; 370 (10)  $[M-NPr_2]^+$ ;  
293 (29)  $[P_3(NPr_2)_2]^+$ ; 231 (36)  $[P(NPr_2)_2]^+$ ;  
132 (45)  $[HPNPr_2]^+$ ; 100 (36)  $[NPr_2]^+$ ; 73  
(100)  $[SiMe_3]^+$ .

*1,3-Diphenyl-2,4-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-tetraphosphetan (8b)*, *1,3-(4-Dimethylamino-phenyl)-2,4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-tetraphosphetan (8c)* und *1,2-(4-Dimethylamino-phenyl)-3,4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-tetraphosphetan (8c')*

Eine Reaktionslösung von 4,1 mmol (1,59 g) **6b** bzw. **6c** in 2 ml  $CH_2Cl_2$  wird 48 h bei R. T. gerührt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Sowohl die Kristallisation von Verbindung **8b** als auch die fraktionierende Kristallisation der beiden Isomere **8c** und **8c'** erfolgte bei 4 °C.

**8b:** Ausb.: 0,8 g (35%), Schmp.: 200 °C.

$C_{30}H_{46}N_2P_4$  (558,26)

Ber. C 64,50 H 8,30,

Gef. C 64,03 H 8,34.

$\delta^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 33,6 ( $A_2B_2$ , 158 Hz)  $\underline{NP}$ ;  
-5,4 ( $A_2B_2$ , 158 Hz)  $\underline{CP}$ .

$\delta^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 127,9 (t, 3,6 Hz)  $\underline{PCC}$ ;  
128,4 (s)  $\underline{PCCCC}$ ; 134,4 (m)  $\underline{PCCC}$ ;  
141,6 (m)  $\underline{PC}$ .

MS (Hochauflösung, 70 eV, 80 °C): *m/e*  
558,2616  $[M]^+$ , Ber.: 558,2611; 418  $[M-Tmp]^+$ ;  
342 (100)  $[P_2Tmp_2]^+$ ; 279  $[M/2]^+$ ; 202  $[M-2Ph]^+$ .

**8c:** Ausb.: 0,7 g (27%), Schmp.: 205 °C.

$C_{34}H_{56}N_4P_4$  (644,34)

Ber. C 63,38 H 8,69,

Gef. C 60,51 H 8,20.

$\delta^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 37,8 ( $A_2B_2$ , 159 Hz)  $\underline{NP}$ ;  
-12,7 ( $A_2B_2$ , 159 Hz)  $\underline{CP}$ .

$\delta^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 7,7 (m) o- $\underline{H}$ ; 6,7 (d, 9  
Hz) m- $\underline{H}$ ; 2,9 (s)  $\underline{NCH_3}$ ; 1,2–1,5 (m)  $\underline{H}$   
(Tmp).

MS (Hochauflösung, 70 eV, 80 °C): *m/e*  
644,3439  $[M]^+$ , Ber.: 644,3445; 504  $[M-Tmp]^+$ ;  
342  $[P_2Tmp_2]^+$ ; 322  $[M/2]^+$ ; 202  $[M/2-(4-Ph^*)]^+$ ; 182 (100)  $[M/2-Tmp]^+$ .

**8c':** Ausb.: 1,1 g (42%), Schmp.: 210 °C.

$C_{34}H_{56}N_4P_4$  (644,34)

Ber. C 63,38 H 8,69 P 19,23,

Gef. C 63,17 H 8,69 P 18,40.

$\delta^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ): AA'BB'-Spinsystem,  
59,0  $\underline{NP}_A$ , -39,3  $\underline{CP}_B$ ;  $J_{AA'} = 161$  Hz,  $J_{BB'} = 175$  Hz,  $J_{AB} = 154$  Hz.

$\delta^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): 7,5 (ttt, 9,0/5,7/0,6 Hz)  
o- $\underline{H}$ ; 6,6 (d, 9,0 Hz) m- $\underline{H}$ ; 2,9 (s)  $\underline{NCH_3}$ ; 1,27–  
1,44 (m)  $\underline{H}$  (Tmp).

MS (Hochauflösung; 70 eV, 80 °C): *m/e*  
644,3461  $[M]^+$ , Ber.: 644,3445; 504  $[M-Tmp]^+$ ;  
342  $[P_2Tmp_2]^+$ ; 322  $[M/2]^+$ ; 202  $[M/2-(4-Ph^*)]^+$ ; 182 (100)  $[M/2-Tmp]^+$ .

*1,3-Bis-(2-pyridyl)-2,4-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-tetraphosphetan (8d)*

Man läßt eine auf -60 °C gekühlte Lösung von 3,9 mmol (0,94 g) **1a** sowie (1,0 g) **5c** in 5 ml Toluol langsam auf R. T. kommen, rührt 2 h, entfernt alle flüchtigen Produkte im Vakuum, nimmt den Rückstand in wenig Hexan auf und kristallisiert bei -30 °C um.

**8d:** Ausb.: nicht bestimmt, Schmp.: 230 °C.

$C_{28}H_{44}N_4P_4$  (560,23)

$\delta^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 20,5 ( $A_2B_2$ , 161 Hz)  $\underline{PN}$ ;  
5,9 ( $A_2B_2$ , 161 Hz)  $\underline{PC=N}$ .

MS (70 eV, 200 °C): *m/e* 281  $[M+H/2]^+$ ; 171  
 $[Tmp-P]^+$ ; 109  $[2-Py-P]^+$ .

*1,3-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-2,4-bis-[2-(6-trimethylsilyl)pyridino]-tetraphosphetan (8e)*.

*1,3-Bis-(di-iso-propylamino)-2,4-bis-[2-(6-trimethylsilyl)pyridino]-tetraphosphetan (8g)*,  
*1,3-Bis-(diethylamino)-2,4-bis-[2-(6-trimethylsilyl)pyridino]-tetraphosphetan (8h)*  
und *1,3-Bis-(dimethylamino)-2,4-bis-[2-(6-trimethylsilyl)pyridino]-tetraphosphetan (8i)*

Eine Lösung von 4,0 mmol des jeweiligen Aminodichlorphosphans **1a–d** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  wird bei -60 °C mit einer Lösung von 4,0 mmol (1,3 g) **5d** versetzt. Man läßt langsam auf R. T. kommen, rührt 2 h und engt die Reaktionslösung im Vakuum ein. Im Falle von **8e** und **8g** konnte eine Kristallisation des öligen Rückstands aus Hexan bei -5 °C erfolgen. Die wenig hydrolyse- und sau-

erststoffempfindlichen Kristalle wurden abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**8e:** Ausb.: nicht bestimmt, Schmp.: 160 °C.



Ber. C 57,93 H 8,57 P 17,58,

Gef. C 57,89 H 8,52 P 17,70.

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 20,3 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 164 Hz)  $\underline{\text{PN}}$ ;  
5,4 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 164 Hz)  $\underline{\text{PC}}=\text{N}$ .

MS (Hochauflösung, 70 eV, 80 °C): *m/e* 704,3321 [ $\text{M}^+$ ], Ber.: 704,3307; 564 [ $\text{M-Tmp}^+$ ]; 352 (100) [ $\text{M}/2^+$ ]; 342 [ $\text{Tmp}_2\text{P}_2^+$ ]; 212 [ $\text{M}/2\text{-Tmp}^+$ ]; 73 [ $\text{SiMe}_3^+$ ].

**8g:** Ausb.: nicht bestimmt, Schmp.: 126 °C.



$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 11,8 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 153 Hz)  $\underline{\text{PN}}$ ;  
-16,0 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 153 Hz)  $\underline{\text{PC}}=\text{N}$

MS (Hochauflösung, 70 eV, 150 °C): *m/e* 624,2689 [ $\text{M}^+$ ], Ber.: 624,2681.

**8h:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_2 (568,36)$

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 36,8 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 157 Hz)  $\underline{\text{PN}}$ ;  
-13,5 ( $\text{A}_2\text{B}_2$ , 157 Hz)  $\underline{\text{PC}}=\text{N}$ .

**8i:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_2 (512,31)$

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 43,5 ( $\text{A}_2\text{X}_2$ , 157 Hz)  $\underline{\text{PN}}$ ;  
-27,2 ( $\text{A}_2\text{X}_2$ , 157 Hz)  $\underline{\text{PC}}=\text{N}$ .

*1,1-Bis-(diisopropylamino)-2,2-bis-(trimethylsilyl)-diphosphan (10)*

Zu einer auf -35 °C gekühlten Lösung von 11,2 mmol (3,0 g) **1e** in 25 ml Pentan wird innerhalb von ca. 15 min eine äquimolare Menge  $\text{LiPTms}_2$  ( $\times 1,8$  THF), gelöst in 30 ml Pentan, hinzugegeben. Man rührt 4 h bei R.T., filtriert, engt das Filtrat bis zur beginnenden Trübung ein und beläßt die Reaktionslösung zur Kristallisation bei -78 °C. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abgetrennt und im Vakuum getrocknet.

**10:** Ausb.: 3,02 g (66%), Schmp.: 87–89 °C.



Ber. C 52,90 H 11,34 N 6,85,

Gef. C 52,32 H 11,01 N 6,86.

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 79,5 (d, 474 Hz)  $\text{N}_2\text{P}$ ;  
-157,8 (d, 474 Hz)  $\text{PSi}_2$ .

$\delta^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,5 (dd, 3,8/10,2 Hz)  $\text{PPNC}$ ;  
24,5 (d, 5,1 Hz); 23,5 (dd, 1,5/8,8 Hz)  $\text{PPNC}_2$ ;  
4,1 (dd, 3,5/11,5 Hz)  $\text{PPSiC}_3$ .

$\delta^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 3,4 (d-sept, 6,6/11,8 Hz)  $\text{PPNCH}$ ;  
1,2 (d, 6,8 Hz)  $\text{PPNCCH}_3$ ; 0,5 (d, 4,5 Hz)  $\text{PPSiCH}_3$ .

*1,1,3-Tris-(diisopropylamino)-triphosphen-(2) (11) und 1,3-Bis-[(diisopropylamino)phosphino]-2,4-bis-(diisopropylamino)-tetraphosphetan (12)*

Eine Lösung von 5,0 mmol (2,04 g) **10** sowie 5,0 mmol (1,01 g) **1b** in 25 ml Ether wird mit einer katalytischen Menge HMPT versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung bei 0 °C unter  $^{31}\text{P}$ -NMR-Kontrolle gerührt. Man entfernt alle flüchtigen Produkte im Hochvakuum und nimmt das intensiv orange gefärbte Öl in wenig Ether auf. Läßt man diese Lösung einige Tage bei R.T. stehen, so erfolgt unter Entfärbung die Bildung des [2+2]-Cycloaddukts **12**, welches durch Kristallisation aus Ether bei 4 °C als hellgelber Feststoff isoliert werden kann.

**11:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}_3 (393,14)$

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol- $d_8$ , -50 °C): 483,9 (dd, 534/541 Hz)  $\text{NP}$ =; 245,5 (dd, 197/541 Hz) - $\text{P}$ =; 61,7 (dd, 197/534 Hz)  $\text{N}_2\text{P}$ -.

**12:** Ausb.: 1,14 g (29%), Schmp.: 192–195 °C.



Ber. C 54,99 H 10,68 N 10,69,

Gef. C 55,46 H 10,46 N 10,87.

$\delta^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): ( $\text{AA}'\text{B}_2\text{MM}'$ -Spinsystem): 77,5  $\text{N}_2\text{P}(\text{M})$ , -7,8  $\text{NP}(\text{B})$ , -16,8  $\text{N}_2\text{PP}(\text{A})$ ;  
 $J_{\text{AA}'}$  = 63,5 Hz,  $J_{\text{AM}}$  = -287,6 Hz,  $J_{\text{AM}'}$  = 14,6 Hz,  $J_{\text{AB}}$  = -198,4 Hz,  $J_{\text{MB}}$  = 182,5 Hz,  $J_{\text{MM}'}$  = 0,1 Hz.

MS (220 °C, 50 eV): *m/e* 555 (1) [ $\text{M-P}(\text{NPr}'_2)_2^+$ ]; 355 (5) [ $\text{P}_5(\text{NPr}'_2)_2^+$ ]; 324 (3) [ $\text{P}_4(\text{NPr}'_2)_2^+$ ]; 293 (1) [ $\text{P}_3(\text{NPr}'_2)_2^+$ ]; 262 (6) [ $\text{P}_2(\text{NPr}'_2)_2^+$ ]; 231 (21) [ $\text{P}(\text{NPr}'_2)_2^+$ ]; 132 (100) [ $\text{HPNPr}'_2^+$ ]; 124 (60) [ $\text{P}_4^+$ ]; 100 (43) [ $\text{NPr}'_2^+$ ].

*Kristallstrukturanalysen [29]*

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71069$  Å, Graphit-Monochromator;  $\omega$ -Scans) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden. Zur Verfeinerung wurden Reflexe mit  $|F| > 4\sigma(F)$  verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die H-Atome, durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert, mit einem „riding“-Modell verfeinert. Tab. XI gibt einen Überblick über Kristalldaten, Datensammlung und Verfeinerung. Aus den Tab. XII–XVII können die Atomkoordinaten der untersuchten Verbindungen entnommen werden. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXTL, SHELXS-86 und SHELX-76 [30].

Tab. XI. Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung.

Verbindung	4a	8b	8e	8f	12	13
Formel	C <sub>36</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> <sup>a</sup>	C <sub>36</sub> H <sub>98</sub> N <sub>6</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>72</sub> N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>8</sub>
M <sub>r</sub>	684,9	558,6	705,0	565,2	801,0	765,4
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	P2/n (Nr. 13)	C2/m (Nr. 12)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
a [pm]	2227,4(15)	1506,7(6)	1647,1(6)	1973,1(4)	2328,4(9)	1210,9(3)
b [pm]	793,3(7)	1363,8(6)	762,7(3)	1235,5(2)	1840,4(8)	1749,0(4)
c [pm]	2761,1(16)	1518,2(5)	1745,4(6)	1643,1(3)	2423,9(17)	2271,5(6)
$\alpha$ [°]						86,88(2)
$\beta$ [°]	125,20(4)	93,11(3)	111,22(3)	104,19(2)	106,91(5)	84,88(2)
$\gamma$ [°]						83,29(2)
V [nm <sup>3</sup> ]	3,987	3,115	2,044	3,883	9,938	4,754
Z	4	4	2	4	8	4
$\rho_{\text{ber}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1,14	1,19	1,15	0,97	1,07	1,07
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0,21	0,26	0,26	0,26	0,24	0,37
Krist. Dim. [mm]	0,2 × 0,2 × 0,3	0,2 × 0,3 × 0,3	0,2 × 0,4 × 0,4	0,4 × 0,6 × 0,6	0,3 × 0,5 × 0,7	0,25 × 0,3 × 0,5
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos	hellgelb	farblos
2 $\theta_{\text{max}}$ [°]	45	50	50	45	44	46
Gem. Reflexe	3691	7302	4615	3931	17230	16874
R (merge)	0,028	0,009	0,068	0,018	0,050	0,006
Unabh. Reflexe	2610	5479	3589	3583	12191	13231
Reflexe mit  F  > 4 $\sigma$ (F)	1543	3881	2689	2573	7678	7555
Parameter	199	325	199	161	885	721
R	0,063	0,049	0,049	0,076	0,070	0,080
R <sub>w</sub> wobei w <sup>-1</sup> = $\sigma^2(F) + gF^2$	0,053	0,047	0,049	0,066	0,066	0,076
g	0,0005	0,0005	0,0004	0,0015	0,0005	0,0008

<sup>a</sup> × (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, × 1,2 CH<sub>3</sub>CN.Tab. XII. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) von 4a.

Atome	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
P(1)	45(1)	5328(2)	1989(1)	26(1)
P(2)	815(1)	6380(2)	2908(1)	27(1)
N(10)	– 38(2)	6438(6)	1417(2)	29(2)
C(11)	263(3)	8192(7)	1468(2)	33(3)
C(12)	– 78(3)	8965(8)	854(2)	47(3)
C(13)	– 84(3)	7838(8)	407(3)	50(4)
C(14)	– 490(3)	6238(8)	353(2)	45(3)
C(15)	– 153(3)	5261(8)	936(2)	38(3)
C(16)	552(3)	4380(9)	1101(3)	66(4)
C(17)	– 719(3)	3905(8)	803(3)	57(4)
C(18)	46(3)	9349(7)	1785(3)	41(3)
C(19)	1107(3)	8159(9)	1812(3)	53(4)
N(20)	1606(2)	5230(6)	3383(2)	29(2)
C(21)	2241(3)	6392(8)	3817(2)	37(3)
C(22)	2832(3)	5370(8)	4353(3)	55(3)
C(23)	3084(3)	3826(10)	4200(3)	68(4)
C(24)	2424(3)	2711(9)	3837(3)	58(4)
C(25)	1764(3)	3492(8)	3265(3)	38(3)
C(26)	1119(3)	2325(8)	3060(3)	47(4)
C(27)	1926(3)	3554(10)	2793(3)	57(4)
C(28)	1989(3)	7735(8)	4064(3)	54(4)
C(29)	2568(3)	7319(9)	3530(3)	62(4)

<sup>\*</sup> Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.Tab. XIII. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm<sup>2</sup> × 10<sup>-1</sup>) von 8b.

Atome	x	y	z	U <sub>eq</sub> <sup>*</sup>
P(1)	2793(1)	8370(1)	2168(1)	30(1)
P(2)	3869(1)	8379(1)	1201(1)	33(1)
P(3)	2631(1)	8247(1)	323(1)	31(1)
P(4)	2084(1)	9392(1)	1206(1)	32(1)
N(10)	3075(2)	8927(2)	3151(2)	30(1)
C(11)	2916(2)	8247(2)	3927(2)	43(1)
C(12)	2893(2)	8853(3)	4776(2)	53(1)
C(13)	3652(3)	9550(3)	4936(2)	56(1)
C(14)	3677(2)	10238(2)	4156(2)	45(1)
C(15)	3773(2)	9719(2)	3275(2)	34(1)
C(16)	4729(2)	9317(3)	3243(2)	49(1)
C(17)	3638(2)	10486(2)	2559(2)	40(1)
C(18)	2000(2)	7763(3)	3794(2)	60(1)
C(19)	3619(3)	7432(3)	4018(2)	66(2)
C(21)	4286(2)	7112(2)	1237(2)	35(1)
C(22)	5132(2)	6936(3)	956(3)	62(1)
C(23)	5479(3)	6000(3)	969(3)	85(2)
C(24)	5005(3)	5231(3)	1265(3)	78(2)
C(25)	4172(3)	5388(3)	1560(3)	75(2)
C(26)	3823(2)	6315(3)	1532(2)	57(1)
N(30)	2719(2)	8675(2)	– 725(2)	35(1)
C(31)	3377(2)	9444(2)	– 992(2)	40(1)
C(32)	3093(2)	9843(3)	– 1912(2)	53(1)
C(33)	2942(3)	9052(3)	– 2595(2)	71(2)
C(34)	2224(3)	8381(3)	– 2302(2)	69(2)

Tab. XIII. (Fortsetzung).

Atome	x	y	z	$U_{eq}^*$
C(35)	2413(2)	7903(3)	-1399(2)	51(1)
C(36)	1517(3)	7478(3)	-1144(3)	81(2)
C(37)	3084(3)	7059(3)	-1440(3)	82(2)
C(38)	3359(2)	10313(2)	-363(2)	49(1)
C(39)	4338(2)	9058(3)	-996(2)	56(1)
C(41)	923(2)	8987(2)	1251(2)	32(1)
C(42)	265(2)	9690(3)	1140(2)	47(1)
C(43)	-628(2)	9445(3)	1157(2)	58(1)
C(44)	-865(2)	8493(3)	1295(2)	55(1)
C(45)	-225(2)	7784(3)	1400(2)	57(1)
C(46)	660(2)	8019(2)	1374(2)	48(1)

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. XIV. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **8e**.

Atome	x	y	z	$U_{eq}^*$
P(1)	2793(1)	1687(1)	3403(1)	37(1)
P(2)	3450(1)	745(1)	2559(1)	38(1)
N(10)	3138(2)	462(3)	4285(1)	39(1)
C(11)	2807(2)	-1356(4)	4357(2)	43(1)
C(12)	3393(2)	-2231(4)	5157(2)	54(1)
C(13)	3560(3)	-1127(5)	5920(2)	64(2)
C(14)	3993(2)	547(5)	5802(2)	65(2)
C(15)	3462(2)	1632(4)	5048(2)	46(1)
C(16)	1861(2)	-1339(5)	4328(2)	53(1)
C(17)	2858(2)	-2498(4)	3658(2)	52(1)
C(18)	4084(2)	3006(5)	4936(2)	61(1)
C(19)	2708(3)	2570(5)	5195(2)	63(2)
N(21)	4658(2)	2189(3)	2091(2)	44(1)
C(22)	4130(2)	2635(4)	2487(2)	39(1)
C(23)	4083(2)	4317(5)	2758(2)	55(1)
C(24)	4606(3)	5588(5)	2616(2)	66(2)
C(25)	5154(2)	5150(5)	2212(2)	62(2)
C(26)	5169(2)	3454(5)	1948(2)	51(1)
Si(20)	5799(1)	2604(2)	1304(1)	60(1)
C(27)	6678(3)	4190(7)	1334(3)	89(2)
C(28)	4999(3)	2403(6)	243(2)	79(2)
C(29)	6250(3)	426(6)	1709(3)	85(2)

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atome	x	y	z	$U_{eq}^*$
P(1)	6643(1)	0	1226(1)	49(1)
P(2)	6784(1)	1214(1)	2262(1)	54(1)
P(3)	6295(1)	0	2951(1)	53(1)
Si(2)	5884(1)	2355(1)	1769(1)	69(1)
C(21)	5064(3)	1651(5)	1287(4)	92(3)
C(22)	6137(4)	3244(5)	980(4)	107(3)
C(23)	5756(4)	3167(5)	2669(4)	105(3)
N(1)	7393(3)	0	904(3)	53(2)
C(11)	7344(3)	0	1(4)	58(2)
C(12)	6988(4)	-1001(5)	-440(4)	92(3)
C(13)	8090(3)	0	1462(4)	55(2)
C(14)	8490(3)	1025(5)	1372(4)	93(3)
N(3)	6783(3)	0	3957(3)	63(2)
C(31)	6402(4)	0	4627(4)	69(3)
C(32)	5968(3)	1004(6)	4616(4)	103(3)
C(33)	7537(3)	0	4199(4)	70(3)
C(34)	7825(3)	1028(6)	4674(4)	103(3)
O(51)	4028(6)	0	2935(8)	93(3) s.o.f. = 0,25
C(52)	3885(9)	1662(14)	2956(10)	124(5) s.o.f. = 0,50
C(52A)	3628(6)	774(10)	2966(8)	92(4) s.o.f. = 0,50
C(53)	2844(7)	886(11)	2990(8)	91(3) s.o.f. = 0,50
C(53A)	3279(10)	1559(16)	2970(12)	140(6) s.o.f. = 0,50
O(54)	2803(9)	0	2984(11)	135(5) s.o.f. = 0,25
N(61)	0	1106(19)	5000	71(6) s.o.f. = 0,25
C(62)	-227(11)	707(15)	4451(14)	168(8) s.o.f. = 0,25
C(63)	-481(17)	0	3829(22)	79(9) s.o.f. = 0,25

Tab. XV. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **8f**.

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Atome	x	y	z	$U_{eq}^*$
P(1)	4357(1)	2294(1)	4233(1)	49(1)
P(2)	4423(1)	3475(1)	4016(1)	40(1)
P(3)	3463(1)	3804(1)	3783(1)	43(1)
P(4)	4337(1)	3370(1)	3079(1)	43(1)
P(5)	3572(1)	4148(1)	2939(1)	42(1)
P(6)	2686(1)	3758(1)	2372(1)	46(1) s.o.f. = 0,838(2)
P(6A)	3105(4)	3678(5)	2048(4)	51(4) s.o.f. = 0,162(2)
N(1)	5065(2)	2042(2)	4271(2)	63(2)
N(2)	4271(2)	2355(2)	4899(2)	60(2)
N(3)	3470(2)	4578(2)	4163(2)	50(2)
N(4)	4927(2)	3847(3)	2993(2)	56(2)
N(5)	2743(2)	2905(2)	2135(2)	55(2)
N(6)	2586(2)	4336(2)	1808(2)	61(2)
C(1)	5623(3)	2454(4)	4541(3)	79(3)
C(2)	5960(3)	2638(4)	4113(3)	121(4)
C(3)	6032(3)	2066(5)	5070(3)	157(5)
C(4)	5146(3)	1328(3)	4035(3)	95(3)
C(5)	5050(4)	689(4)	4388(4)	162(5)
C(6)	4787(3)	1249(4)	3422(3)	123(4)
C(7)	4643(3)	2808(3)	5367(3)	80(3)
O(8)	4948(3)	2371(4)	5912(3)	120(4)
C(9)	4306(3)	3435(4)	5519(3)	108(4)
C(10)	3782(3)	1943(3)	5031(3)	86(3)
C(11)	3171(3)	2104(4)	4624(3)	124(4)
C(12)	3894(3)	1126(4)	5065(4)	139(5)
C(13)	3909(3)	5165(3)	4220(3)	64(3)
C(14)	3681(3)	5819(3)	3828(3)	101(4)
C(15)	4165(3)	5412(3)	4837(3)	99(4)
C(16)	2901(3)	4769(4)	4292(3)	85(3)
C(17)	2750(3)	4246(4)	4693(3)	132(4)
C(18)	2395(3)	4871(5)	3760(4)	147(5)
C(19)	5131(3)	3677(4)	2485(3)	77(3)
C(20)	5341(3)	2909(4)	2491(3)	127(4)
C(21)	4672(3)	3827(4)	1908(3)	91(3)
C(22)	5119(2)	4561(3)	3277(3)	63(3)
C(23)	4923(2)	5210(3)	2886(3)	98(4)
C(24)	5784(3)	4591(4)	3558(3)	94(3)
C(25)	3058(3)	2658(4)	1741(3)	105(4)
C(26)	3511(3)	2054(4)	1955(3)	117(4)
C(27)	2650(3)	2494(4)	1136(3)	116(4)
C(28)	2404(3)	2364(4)	2350(3)	102(4)
C(29)	1748(3)	2456(4)	2178(4)	121(4)
C(30)	2680(4)	2198(4)	2977(3)	131(5)
C(31)	3045(3)	4629(4)	1575(3)	100(4)
C(32)	3212(3)	5413(4)	1723(3)	106(4)
C(33)	2922(4)	4506(5)	923(3)	142(5)
C(34)	2011(3)	4707(4)	1630(3)	109(4)
C(35)	1865(3)	5120(4)	2097(3)	131(5)
C(36)	1508(3)	4249(4)	1294(3)	133(5)
P(7)	2645(1)	1255(1)	7433(1)	50(1) s.o.f. = 0,733(2)
P(7A)	3057(3)	1284(3)	7079(3)	50(3) s.o.f. = 0,267(2)
P(8)	3528(1)	800(1)	7958(1)	45(1)
P(9)	4392(1)	1373(1)	8000(1)	43(1)
P(10)	3549(1)	1321(1)	8795(1)	43(1)
P(11)	4534(1)	1444(1)	8948(1)	39(1)
P(12)	4620(1)	2661(1)	9075(1)	54(1)
N(7)	2458(2)	687(2)	6861(2)	61(2)
N(8)	2758(2)	2098(2)	7186(2)	60(2)
N(9)	4877(2)	720(2)	7922(2)	50(2)
N(10)	3488(2)	634(2)	9240(2)	50(2)
N(11)	5345(2)	2778(3)	9087(2)	64(2)

Tab. XVI. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 12.



Tab. XVI. (Fortsetzung).

Atome	x	y	z	$U_{eq}^*$
N(12)	4561(2)	2726(2)	9747(2)	68(2)
C(37)	2762(4)	381(5)	6504(4)	175(6)
C(38)	3016(3)	- 354(4)	6619(4)	159(5)
C(39)	2554(5)	534(6)	5880(4)	275(8)
C(40)	1906(3)	342(5)	6828(4)	159(5)
C(41)	1362(3)	738(5)	6564(4)	207(7)
C(42)	1860(4)	- 119(5)	7287(4)	185(6)
C(43)	3081(3)	2383(5)	6826(4)	151(5)
C(44)	2728(4)	2530(4)	6209(3)	160(5)
C(45)	3591(3)	2875(4)	7071(4)	183(6)
C(46)	2420(4)	2614(5)	7390(4)	147(5)
C(47)	1790(3)	2629(4)	7155(5)	204(7)
C(48)	2644(5)	2824(5)	7977(4)	265(8)
C(49)	4990(2)	31(3)	8248(3)	57(2)
C(50)	4650(3)	- 612(3)	7923(3)	82(3)
C(51)	5660(3)	- 132(3)	8461(3)	83(3)
C(52)	5064(2)	744(3)	7384(2)	63(3)
C(53)	4547(3)	734(4)	6842(3)	88(3)
C(54)	5467(3)	1386(4)	7381(3)	113(4)
C(55)	2937(3)	603(4)	9431(3)	80(3)
C(56)	2912(3)	1201(4)	9835(3)	137(4)
C(57)	2379(3)	581(5)	8949(3)	169(5)
C(58)	3834(3)	- 44(3)	9303(3)	68(3)
C(59)	4137(3)	- 216(4)	9930(3)	95(4)
C(60)	3492(3)	- 695(4)	8995(3)	118(4)
C(61)	5480(3)	3362(3)	8738(3)	96(3)
C(62)	5179(4)	3294(4)	8109(3)	169(5)
C(63)	5385(4)	4099(4)	8949(4)	171(6)
C(64)	5861(3)	2314(4)	9377(3)	87(3)
C(65)	6116(3)	1912(4)	8959(3)	107(4)
C(66)	6351(3)	2725(5)	9809(3)	169(6)
C(67)	4896(3)	2283(4)	10243(3)	83(3)
C(68)	5328(3)	2727(5)	10720(3)	147(5)
C(69)	4507(3)	1819(4)	10487(3)	123(4)
C(70)	4166(3)	3282(4)	9882(3)	105(4)
C(71)	4399(4)	4037(4)	9904(4)	178(6)
C(72)	3532(3)	3250(4)	9510(4)	155(6)

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. XVII. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 13.

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$
P(1)	4288(2)	1537(1)	6990(1)	40(1)
P(2)	4511(2)	979(1)	7879(1)	39(1)
P(3)	2691(2)	1421(1)	7979(1)	42(1)
P(4)	2761(2)	907(1)	7113(1)	39(1)
P(5)	537(2)	3436(1)	2064(1)	41(1)
P(6)	291(2)	3997(1)	2927(1)	42(1)
P(7)	2101(2)	3524(1)	2925(1)	41(1)
P(8)	2083(2)	4049(1)	2010(1)	40(1)
N(1)	5230(5)	1092(4)	6464(3)	43(3)
N(2)	5220(5)	1525(4)	8296(3)	45(3)
N(3)	2074(5)	855(4)	8537(3)	46(3)
N(4)	1753(5)	1382(4)	6685(3)	47(3)
N(5)	-349(5)	3901(4)	1567(3)	45(3)
N(6)	-461(5)	3463(4)	3459(3)	49(3)
N(7)	2739(5)	4058(4)	3382(3)	47(3)
N(8)	3112(5)	3573(4)	1534(3)	44(3)
Si(1)	6044(2)	196(2)	6582(1)	54(1)
Si(2)	5503(2)	1685(2)	5821(1)	58(1)
Si(3)	5879(2)	985(2)	8878(1)	59(1)
Si(4)	5516(3)	2468(2)	8094(1)	72(1)
Si(5)	1719(3)	-79(2)	8441(1)	63(1)
Si(6)	1594(2)	1356(2)	9186(1)	52(1)
Si(7)	956(2)	2262(2)	6874(1)	62(1)
Si(8)	1470(2)	863(2)	6091(1)	54(1)
Si(9)	-530(2)	3334(2)	973(1)	55(1)
Si(10)	-1177(2)	4789(2)	1694(1)	57(1)
Si(11)	-1000(2)	3999(2)	4071(1)	59(1)
Si(12)	-802(3)	2534(2)	3358(1)	72(1)
Si(13)	3082(3)	5007(2)	3197(1)	67(1)
Si(14)	3249(2)	3525(2)	4001(1)	58(1)
Si(15)	3499(2)	4123(2)	899(1)	56(1)
Si(16)	3872(2)	2678(2)	1727(1)	58(1)
C(1)	5172(8)	-577(5)	6836(4)	71(4)
C(2)	7080(8)	285(6)	7111(4)	75(4)
C(3)	6852(8)	-129(6)	5890(4)	87(5)
C(4)	6972(9)	1910(7)	5739(5)	103(6)
C(5)	5188(8)	1237(6)	5146(4)	89(5)
C(6)	4599(9)	2609(6)	5859(4)	94(5)
C(7)	5427(9)	16(5)	8953(4)	82(5)
C(8)	7419(8)	860(7)	8731(5)	112(6)
C(9)	5478(9)	1422(7)	9599(4)	106(6)

Tab. XVII. (Fortsetzung).

Atome	x	y	z	$U_{\text{eq}}^*$
C(10)	4219(9)	3120(5)	7974(5)	98(6)
C(11)	6499(8)	2466(6)	7426(5)	92(5)
C(12)	6192(12)	2900(7)	8670(5)	159(9)
C(13)	2922(8)	-753(5)	8167(4)	80(5)
C(14)	592(8)	-62(6)	7944(5)	96(6)
C(15)	1195(12)	-519(7)	9157(5)	155(8)
C(16)	2038(9)	2342(6)	9128(4)	94(5)
C(17)	56(7)	1470(7)	9310(4)	91(5)
C(18)	2211(9)	873(6)	9839(4)	89(5)
C(19)	1819(8)	3047(5)	6958(5)	92(5)
C(20)	23(8)	2121(6)	7561(4)	93(5)
C(21)	15(10)	2629(7)	6281(5)	128(7)
C(22)	37(9)	553(7)	6188(5)	112(6)
C(23)	2482(8)	-16(5)	6003(4)	82(5)
C(24)	1635(8)	1420(6)	5381(4)	92(5)
C(25)	438(8)	2420(5)	984(4)	72(4)
C(26)	-1957(8)	3046(7)	1001(5)	106(6)
C(27)	-176(9)	3846(6)	250(4)	88(5)
C(28)	-1974(9)	5131(6)	1045(4)	93(5)
C(29)	-308(8)	5557(5)	1801(4)	76(5)
C(30)	-2246(8)	4703(6)	2322(4)	88(5)
C(31)	-420(9)	4937(6)	4050(4)	91(5)
C(32)	-606(9)	3514(7)	4781(4)	108(6)
C(33)	-2544(8)	4201(8)	4096(5)	120(7)
C(34)	-1772(9)	2556(6)	2768(5)	108(6)
C(35)	451(9)	1829(5)	3180(5)	99(6)
C(36)	-1541(13)	2152(8)	4030(5)	183(10)
C(37)	1895(8)	5653(5)	2918(4)	80(5)
C(38)	4281(8)	4973(6)	2634(5)	102(6)
C(39)	3500(12)	5454(7)	3856(5)	152(8)
C(40)	2907(9)	2532(6)	4020(4)	97(6)
C(41)	2604(9)	3926(7)	4701(4)	99(6)
C(42)	4790(8)	3458(8)	3976(5)	124(7)
C(43)	4975(8)	4355(7)	900(5)	100(6)
C(44)	3359(9)	3620(6)	219(4)	96(5)
C(45)	2576(8)	5048(6)	843(4)	88(5)
C(46)	2954(8)	1921(5)	1988(4)	77(5)
C(47)	4862(8)	2804(6)	2287(4)	82(5)
C(48)	4747(9)	2290(6)	1068(4)	102(5)

\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

- [1] H. Köhler und M. Michaels, *Chem. Ber.* **10**, 807 (1877).  
 [2] a) Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **35**, 616 (1952);  
 b) J. W. B. Reesor und G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **22**, 385 (1957);  
 c) W. Kuchen und H. Buchwald, *Angew. Chem.* **68**, 791 (1956);  
 d) W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.* **91**, 2296 (1958).  
 [3] J. J. Daly und L. Maier, *Nature (London)* **203**, 1167 (1964).

- [4] a) W. Mahler und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 251 (1957);  
 b) W. Mahler und A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6161 (1958).  
 [5] a) G. J. Palenik und J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **15**, 564 (1962);  
 b) J. C. J. Barth, *Acta Crystallogr.* **B25**, 762 (1969);  
 c) F. Sanz und J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A*, 1083 (1971);  
 d) W. Weigand, A. W. Cordes und P. N. Swebston, *Acta Crystallogr.* **B37**, 1631 (1981);  
 e) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F.

- Tebbe, R. Fröhlich und M. Feher, *Angew. Chem.* **93**, 415 (1981);  
 f) M. Feher, R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr.* **158**, 241 (1982);  
 g) G. Fritz, T. Vaahs, W. Hönle und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **552**, 34 (1987);  
 h) E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger und F. Knoll, *Angew. Chem.* **99**, 1299 (1987);  
 i) L. Weber, D. Bunghardt, K. Reitzig, R. Boese und R. Bonn, *Chem. Ber.* **120**, 451 (1987);  
 j) L. Heuer, M. Sell, R. Schmutzler und D. Schomburg, *Polyhedron* **6**, 1295 (1987);  
 k) M. Fild, D. Bunke und D. Schomburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **566**, 90 (1988);  
 l) M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller und F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **366**, 73 (1989);  
 m) R. Appel, V. Barth und F. Knoch, unveröffentlicht.
- [6] E. Niecke und R. Rüger, *Angew. Chem.* **95**, 154 (1983).  
 [7] a) R. B. King, N. D. Sadanani und P. D. Sundaram, *Chem. Commun.* **1983**, 477;  
 b) R. B. King und N. D. Sadanani, *J. Org. Chem.* **50**, 1719 (1985).  
 [8] H. Westermann, Dissertation, Bielefeld (1989).  
 [9] C. Porz, Dissertation, Bonn (1988).  
 [10] V. D. Romanenko, E. O. Klebanskii, V. F. Shulgin und L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **54**, 465 (1984).  
 [11] H.-G. Schäfer, Dissertation, Bielefeld (1981).  
 [12] **9a** (viskoses Öl):  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 34,6 (d, 263 Hz)  $\text{NP}$ ; -40,2 (d, 263 Hz)  $\text{PC}$ ;  $^1\text{H}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ): 1,05–3,03 (m, 27H) aliph.  $\text{H}$ ; 7,25, 7,75 (m, 6H) arom.  $\text{H}$ ; MS (Hochauflösung): 361,2099  $[\text{M}]^+$ , Ber.: 361,2089; **9b** (viskoses Öl):  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 35,8 (d, 251 Hz)  $\text{NP}$ ; -46,6 (d, 251 Hz)  $\text{PC}$ ; **9c** (Reaktionslösung):  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 36,0 (d, 278 Hz)  $\text{NP}$ ; -26,6 (d, 278 Hz)  $\text{PC}=\text{N}$ ; **9d** (viskoses Öl):  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 3,8 (d, 246 Hz)  $\text{NP}$ ; -122,1 (d, 246 Hz)  $\text{PSiMe}_3$ ;  $\delta^{13}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 130,0 (dd, 3,7 5,5 Hz), 126,0 (t, 5,3 Hz)  $\text{PPCC}=\text{}$ ; 48,2 (t, 6,4 Hz)  $\text{PPNC}$ ; 36,7 (d, 31,9 Hz)  $\text{PPC}$ ; 24,6 (d, 6,1 Hz)  $\text{PPNCC}$ ; 24,1 (t, 4,7 Hz)  $\text{PPCCC}$ ; 24,0 (d, 28,8 Hz)  $\text{PPC}$ ; 23,4 (dd, 1,6/8,1 Hz)  $\text{PPNCC}_2$ ; 20,9 (d, 3,9 Hz)  $\text{PPCCC}$ ; 0,1 (dd, 6,1, 12,0 Hz)  $\text{PPSiC}_3$ ;  $\delta^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 3,3 (dsept, 6,6/9,7 Hz)  $\text{PPNCH}$ ; 2,5 (dd, 11,7 21,0 Hz), 2,4 (dd, 6,6/14,0 Hz), 2,2 (ddd, 5,4 12,9 15,9 Hz), 2,0 (ddd, 3,1/4,3/7,4 Hz)  $\text{PPCH}_2$ ; 1,7 (s), 1,6 (d, 1,2 Hz)  $\text{PPCCH}_3$ ; 1,1 (t, 6,4 Hz)  $\text{PPNCC}_2\text{H}$ ; 0,2 (dd, 0,9/4,3 Hz)  $\text{PPSiCH}_3$ ; **9e** (Reaktionslösung):  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 40,7 (d, 253 Hz)  $\text{NP}$ ; -22,4 (d, 253 Hz)  $\text{PC}=\text{N}$ ; **9f** (Reaktionslösung):  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 66,9 (d, 264 Hz)  $\text{NP}$ ; -22,9 (d, 264 Hz)  $\text{PC}=\text{N}$ ; **9g** (Reaktionslösung):  $\delta^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 71,9 (d, 268 Hz)  $\text{NP}$ ; -31,8 (d, 268 Hz)  $\text{PC}=\text{N}$ .
- [13] Spektroskopische Hinweise auf ein alternierend amino-silyl-substituiertes Tetraphosphetan konnten auch bei der Umsetzung von  $\text{Me}_3\text{N}-\text{PCl}_2$  mit  $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2$  erhalten werden; s. Lit. [28].  
 [14] T. Busch, W. W. Schoeller, E. Niecke, M. Nieger und H. Westermann, *Inorg. Chem.* **28**, 4334 (1989).  
 [15] Das Vorzeichen von  $^1J_{\text{PP}}$  wurde stets als negativ angenommen; s.: J. Hahn, in J. G. Vercade und L. D. Quinn (Herausg.): *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH-Publishers, Weinheim (1987).  
 [16] M. Baudler und H. Tschäbunin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **511**, 77 (1984).  
 [17] G. Fritz und K. Stoll, *Rev. Roumaine de Chim.* **31**, 949 (1986).  
 [18] D. Bergmann und J. Hinze, *Struct. Bonding* **66**, 145 (1987).  
 [19] H. Westermann und M. Nieger, *J. Cryst. Spec. Res.*, im Druck.  
 [20] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, Band 2; Hrg.: M. Klessinger, *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1987).  
 [21] W. W. Schoeller und T. Busch, *Chem. Ber.*, im Druck.  
 [22] M. Charton, *Top. Curr. Chem.* **114**, 57 (1983).  
 [23] R. B. King und N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **15**, 149 (1985).  
 [24] W. Zeiß, C. Feldt, J. Weis und G. Dunkel, *Chem. Ber.* **93**, 902 (1981).  
 [25] G. Fritz und W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422**, 104 (1976).  
 [26] R. Appel und K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).  
 [27] K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **192**, 33 (1980).  
 [28] W. Hölderich und G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 127 (1979).  
 [29] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55067, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [30] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, An Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen (1978); G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, A Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen (1986); G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, A Program for Crystal Structure Determination, Universität Cambridge (1976).