

Rolf Appel, Roland Kleinstück und Klaus-Dieter Ziehn

Cyclokondensationen im Dreikomponentensystem Bisphosphin/ CCl_4 /Ammoniak(Derivate)¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 25. Februar 1972)

Bis(diphenylphosphino)-methan reagiert in Gegenwart von CCl_4 mit Ammoniak im Autoklaven über einen Vierringmechanismus zum salzartigen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2) - \text{N} = \text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2\text{Cl}$. Die Aufklärung dieses Reaktionsverlaufs führte zur Entdeckung eines neuen Cyclokondensationsprinzips, das auf der Umsetzung von 4- und 5gliedrigen Bisphosphinen mit Tetrachlorkohlenstoff und Ammoniak zu den cyclischen Phosphoniumsalzen **3–5** beruht. — Nach einem ähnlichen Reaktionsprinzip können aus dreigliedrigen Bisphosphinen und dreigliedrigen Amino-imino-Verbindungen mittels CCl_4 gezielt ungeladene 6gliedrige Ringe aufgebaut werden. Amino-imino-diphenyl-phosphoran liefert hierbei das Diazatriphosphorin **8**, während mit Amidinen in hoher Ausbeute die 6-Organyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphorine **9a–e** erhalten werden. — Mit elektrophilen Reagenzien reagieren die Diazadiphosphorine an der Methingruppe. Gegenüber Acetylendicarbonsäureester und *p*-Nitrobenzaldehyd verhalten sie sich wie typische Ylide. Weitere Eigenschaften der neuen Heterocyclen werden mitgeteilt, ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diskutiert.

Cyclocondensation in the Three Compound System Bisphosphine/ CCl_4 /Ammonia (Derivatives)¹⁾

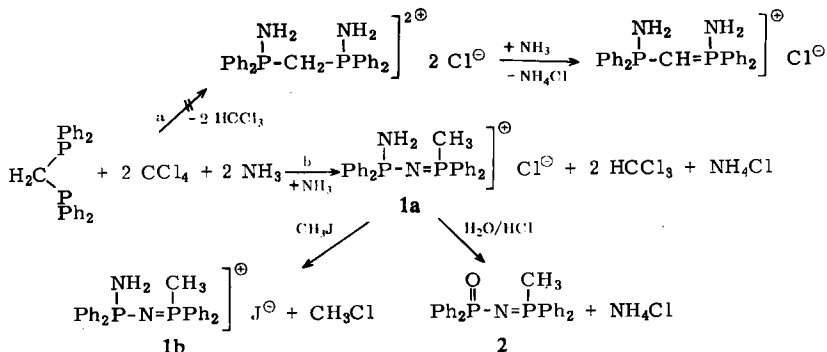
In the presence of CCl_4 bis(diphenylphosphino)methane reacts with ammonia under pressure via a four-centre mechanism to yield salt-like $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2) - \text{N} = \text{P}(\text{CH}_3)\text{Ph}_2\text{Cl}$. During the elucidation of this reaction a new cyclocondensation principle was found, which is realized by the conversion of 4- and 5-membered bisphosphines to the cyclic phosphonium salts **3–5**, by treatment with carbon tetrachloride and ammonia. — In a similar way three-membered bisphosphines and three-membered amino-imino compounds react with CCl_4 to give neutral six-membered rings. Amino(imino)diphenylphosphorane is converted to the diazatriphosphorine **8**, while amidines afford 6-organyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphorines **9a–e** in good yields. — The diazadiphosphorines are attacked at the methine group by electrophilic compounds. They react as typical ylides with acetylenedicarboxylic acid esters and *p*-nitrobenzaldehyde. Additional properties of the new heterocyclic compounds are given and their $^1\text{H n.m.r.}$ spectra are discussed.

Vor kurzem haben wir berichtet, daß ditertiäre Bisphosphine mit CCl_4 und Aminen glatt und in hoher Ausbeute zu Bisaminophosphoniumsalzen reagieren²⁾. Bei der Ausdehnung dieser Untersuchungen auf die drei Komponenten Bis(diphenylphos-

¹⁾ 8. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate); 7. Mitteil.: R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2250 (1971).

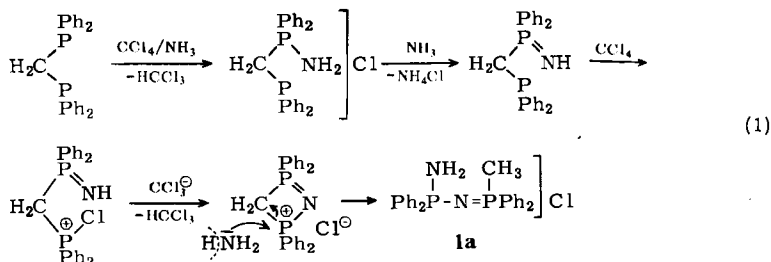
²⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. 103, 3631 (1970).

phino)-methan/ CCl_4 /Ammoniak wurde nun überraschenderweise nicht das nach Reaktionsweg a zu erwartende Salz mit der CH-Brücke, sondern das isomere Salz **1a** mit einem N-Atom zwischen beiden P-Atomen erhalten.



Die Struktur von **1a** folgt aus dem in CDCl_3 aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum, das neben dem Signal der Phenylprotonen ein Dublett mit $J = 13.2 \text{ Hz}$ und einer Intensität zeigt, die für 3 Protonen bei 20 Phenylprotonen spricht. Dieser Befund deutet auf eine an 4- bzw. 5bindigem Phosphor gebundene Methylgruppe hin. Bei Zugabe von Deuteriomethanol tritt ein OH-Signal auf, dessen Integration auf 2 austauschbare Protonen an einer Amidgruppe schließen läßt. In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten stehen chemische Befunde. Mit Methyljodid erfolgt anstelle einer Methylierung lediglich ein Halogenaustausch, während **1a** von Salzsäure beim Erwärmen zum Oxid **2** hydrolysiert wird.

Eine Erklärung für den auf den ersten Blick erstaunlichen Reaktionsablauf bietet sich an, wenn man im Sinne von Gl. (1) bei stufenweisem Ablauf eine intramolekulare Kondensation zu einem Verring annimmt. Dessen Ringspannung ist wahrscheinlich so groß, daß beim weiteren Angriff des Ammoniaks am Phosphor unter Spaltung der P-C-Bindung und Protonenwanderung Ringöffnung zum stabilen **1a** erfolgt.



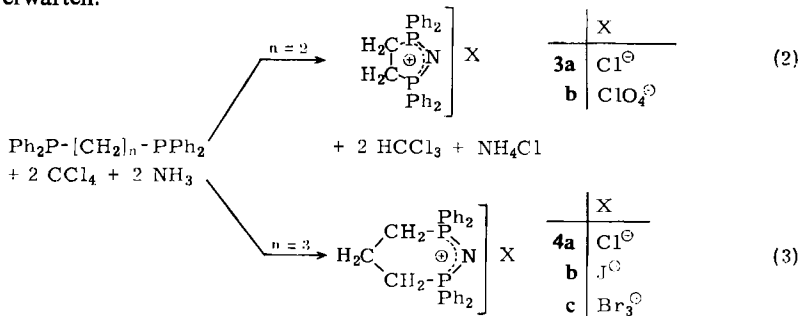
Daß hierbei die P-C- und nicht die P-N-Bindung gespalten wird, hängt mit der hohen Resonanzstabilisierung der Diphosphor(V)-nitrid-Gruppe zusammen, die bei zahlreichen Salzen dieses Typs häufig beobachtet wird^{3,4)}.

³⁾ R. Appel und A. Hauß, Z. anorg. allg. Chem. **311**, 290 (1961).

⁴⁾ A. Schmidpeter, H. Brecht und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 3902 (1968).

Bis(diphenylphosphino)-äthan und -propan/ CCl_4/NH_3

Die Diskussion des sterisch ungünstigen Vierrings bei der vorstehend beschriebenen Reaktion ließ bei den entsprechenden Umsetzungen von 1,2-Bis(diphenylphosphino)-äthan und 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan die Bildung von 5- bzw. 6gliedrigen Ringen erwarten.



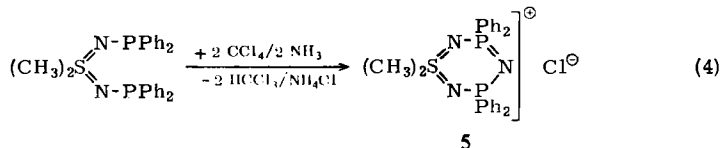
Tatsächlich entstanden die Ringsalze **3a** und **4a** bei der im Autoklaven durchgeführten Umsetzung in Ausbeuten von über 80%. Das Chlorid **3a** war durch Kristallisation nicht analysenrein zu erhalten, es wurde daher durch doppelte Umsetzung in das Perchlorat **3b** übergeführt. Die neuen Verbindungen zeigen gute Löslichkeit in Methanol und Chloroform; in Wasser und Acetonitril sind sie mäßig, in Äther unlöslich.

Von beiden Verbindungen erweist sich besonders das 6gliedrige Ringsystem gegenüber den Angriffen elektrophiler und nucleophiler Agentien als bemerkenswert stabil. Die mesomere Verteilung der positiven Ladung führt zur Abnahme der Ladung am Phosphor und zu einer geringeren Nucleophilie des Stickstoffs, so daß das Ringkation von wäßrig/methanolischer KOH-Lösung nicht hydrolysiert und am Stickstoff nicht alkyliert wird. Mit Methyljodid findet in Dichlormethan bei 20° lediglich ein glatter Anionenaustausch zu **4b** statt.

Versuche, in α -Stellung zu den P-Atomen zu bromieren, schlugen ebenfalls fehl. Hierbei entsteht in alkalischer methanolischer Lösung nur das Tribromid **4c**.

N,N'-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid/ CCl_4/NH_3

In dem von uns in anderem Zusammenhang viel untersuchten *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid⁵⁾ liegt ein ähnlicher Abstand zwischen den beiden P-Atomen vor wie beim 1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan. Es lag nahe, das Diimid mit CCl_4 und NH_3 zum Ringsystem **5** umzusetzen, das zuvor schon aus *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid und Bis(diphenylphosphino)-amin hergestellt werden konnte⁶⁾.



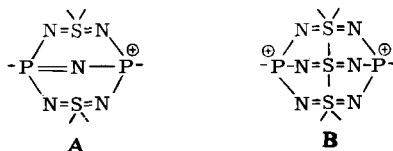
5

⁵⁾ R. Appel und K. W. Eichenhofer, Chem. Ber. **104**, 3859 (1971).

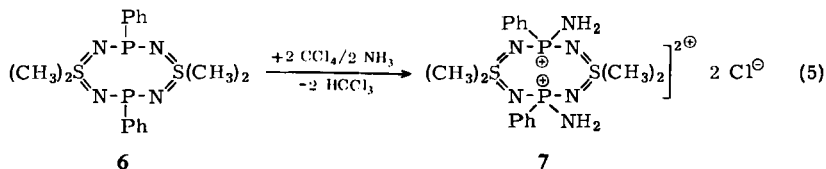
⁶⁾ R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, Z. Naturforsch. **22b**, 1354 (1967).

Auch in diesem Falle führte die bei -40° durchgeführte Umsetzung in 72proz. Ausbeute zur gesuchten Verbindung. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kations stimmte mit dem der früher erhaltenen Substanz⁶⁾ vollkommen überein.

Der glatte Verlauf bei allen bisher studierten Cyclisierungsreaktionen ermutigte zu weiteren Versuchen, das 8gliedrige Ringsystem des 1.1.5.5-Tetramethyl-3.7-diphenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosph(III)ocins (**6**) mittels CCl_4 und NH_3 zum Bicyclus A zu verknüpfen. Ein ähnliches, allerdings über die 3 Atome der Sulfodiimidgruppe, $-\text{N}=\overset{\text{I}}{\text{S}}=\text{N}-$, verbundenes bicyclisches Ringkation **B** konnten wir kürzlich aus **6** und *N,N'*-Dibrom-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid synthetisieren⁵⁾.



Zu diesem Zweck wurde **6** in Dichlormethan suspendiert und bei -80° mit einem großen Überschuß fl. NH_3 sowie der doppelten Menge des nach Gl. (5) berechneten CCl_4 versetzt. Daß beim Erwärmen auf -40 bis -30° Reaktion eintrat, zeigte sich an der vorübergehenden Aufhellung der milchigen Suspension zu einer klaren Lösung. Beim weiteren Erwärmen schieden sich farblose Kristalle ab, bei denen es sich nach Analyse, Chlorid-Titration und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch um das monocyclische Bis-aminophosphoniumsalz **7** handelte. Es schmilzt bei $210-211^\circ$ (Zers.), löst sich gut in Methanol, schlecht in Dichlormethan, Benzol und Äther.



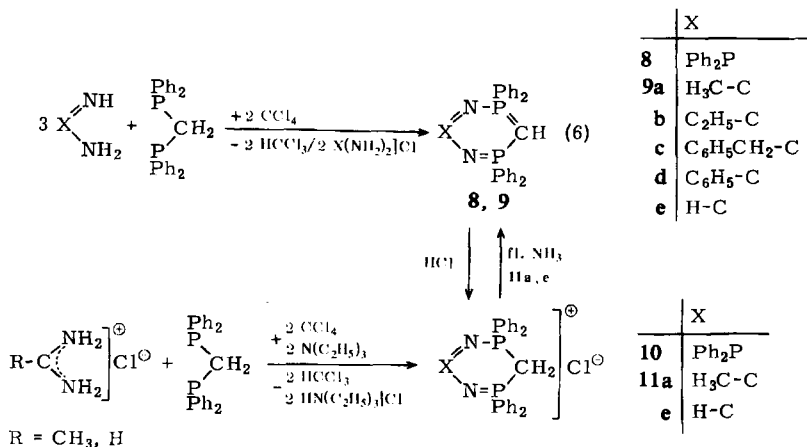
Anhaltspunkte für die Bildung des bicyclischen Ringes A fanden wir nicht, was darauf hindeutet, daß der Abstand zwischen den beiden 3bindigen P-Atomen in **6** nicht durch ein einzelnes Atom überbrückt werden kann.

Cyclisierungen von Bisphosphinen mit Amino-imino-Verbindungen

Bei den vorstehenden Cyclisierungsreaktionen hatte Ammoniak stets als bifunktionelle Komponente gedient. Es bot sich an, dieses Kondensationsprinzip auch auf Verbindungen mit zwei Amino- oder je einer Amino- und Iminogruppe anzuwenden. Besonders erfolgversprechend schienen Versuche, ein 3gliedriges Bisphosphin mit einer 3gliedrigen 1.1-Amino-imino-Verbindung zu verknüpfen, da hierbei die in der CN- und PN-Chemie sterisch begünstigten 6gliedrigen Ringe zu erwarten sind. Der gezielte Aufbau derartiger Ringsysteme aus zwei Dreierbruchstücken wurde nach einem anderen Prinzip zuerst von *Schmidpeter* und *Ebeling* durchgeführt⁷⁾.

⁷⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, Chem. Ber. 101, 3883 (1968).

Als Aminokomponenten waren 1-Amino-1-imino-Verbindungen, wie Amino-imino-phosphorane und Amidine von besonderem Interesse, sollten doch mit ihrer Hilfe die unseres Wissens noch unbekanntenen Diazatriphosphorine **8** und Diazadiphosphorine **9** nach Gl. (6) zugänglich sein.



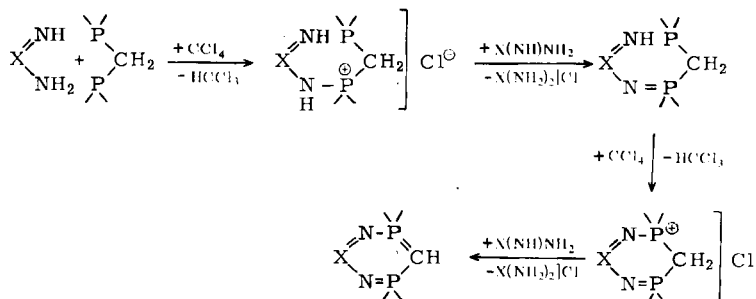
Die in Chloroform/Acetonitril durchgeführte Umsetzung von Amino-imino-diphenyl-phosphoran mit Bis(diphenylphosphino)-methan und CCl₄ lieferte schon beim ersten Versuch in 62proz. Ausbeute das gesuchte 2.2.4.4.6.6-Hexaphenyl-1.3.2.4.6-diazatriphosphor(V)in (**8**). Die bei 219–221° schmelzende, in Chloroform gut lösliche Substanz wird von ätherischer Chlorwasserstofflösung an der Methingruppe zum Salz **10** protoniert. Ebenso erfolgreich verliefen Versuche mit Amidinen. Wegen der leichten Zersetzung vieler Amidine wurden zunächst Form- und Acetamidinhydrochlorid in Gegenwart von 2 Mol Triäthylamin mit CCl₄ und Bisphosphin in Acetonitril umgesetzt. Dabei fielen neben Triäthylammoniumchlorid in geringer Menge salzartige Verbindungen an, deren ¹H-NMR-Spektren und Chloridbestimmungen das Vorliegen der cyclischen Chloride **11** bewiesen. Sie lassen sich mit fl. NH₃ zu den ungeladenen Ringen **9** dehydrochlorieren. Die geringe Ausbeute liegt vermutlich in der im Vergleich zum Triäthylamin hohen Basizität der Amidine begründet. Dadurch ist die Konzentration an freier Amidinbase stets nur gering, so daß das Phosphin mit CCl₄ reagiert⁸⁾, ohne daß es zur P–N-Verknüpfung kommt. Umsetzungen mit den freien Amidinen sollten daher zu wesentlich besseren Ausbeuten führen. Das ist der Fall. Setzt man die aus den Hydrochloriden mit der berechneten Menge Alkoholat gewonnenen Amidinbasen entsprechend Gl. (6) um, so können die 6-Organyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphorine **9** in etwa 90proz. Ausbeute isoliert werden.

Reaktionsmechanismus

Über den Reaktionsmechanismus können wir keine konkreten Angaben machen. Immerhin soll eine Diskussion versucht werden, die sich auf frühere Beobachtungen am Dreikomponentensystem Bis(diphenylphosphino)-methan/CCl₄/Anilin(Dimethyl-

⁸⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

sulfoximid) stützen kann²⁾. Dabei hatte sich gezeigt, daß die P–N-Verknüpfung stufenweise erfolgt, und die Reaktion am zweiten Phosphor nur nach vorhergehender Deprotonierung in α -Stellung eintritt. Überträgt man diese Befunde auf Gl. (6), so sollte die Bildung der Diaza(tri)diphosphorine in mehreren Stufen ablaufen. Auf die erste P–N-Verknüpfung hätte eine Deprotonierung zu folgen, ehe das nicht in Reaktion getretene P-Atom mit weiterem CCl_4 reagiert. Durch Kondensation der zweiten Chlorphosphoniumgruppe mit der Iminfunktion wird der Ring zum Cyclo-Kation geschlossen, das von einem dritten Molekül Base zur ungeladenen Ringverbindung deprotoniert wird:

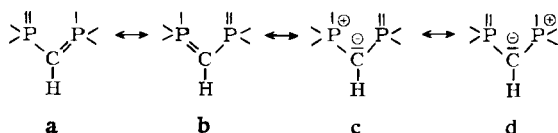


Eigenschaften und Reaktionen der Diazadiphosphorine

Die 6-Organyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphorine **9** sind gut kristallisierende, luftbeständige Substanzen. Sie lösen sich gut in halogenierten Kohlenwasserstoffen, mäßig in Benzol, Acetonitril und Methanol, schlecht in Äther und Wasser. Gut charakterisiert werden die ungeladenen Verbindungen und die zugehörigen Salze durch ihre in der Tabelle angegebenen $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

Besonders hingewiesen sei auf die bei sehr hohem Feld liegende Absorption des Methinprotons in **9a**, die als verbreitertes Singulett bei $\delta -1.54$ erscheint. Wir führen dies auf intermolekulare Austauscheffekte zurück⁹⁾.

Für die hohe Beweglichkeit des Methinprotons spricht, daß es bei Zugabe von D_2O durch Deuterium ersetzt wird. Die Anhäufung negativer Ladung am Methinkohlenstoff, die in der für vinyliche Protonen anormalen Verschiebung von $\delta -1.54$ zum Ausdruck kommt, läßt sich am besten durch ein großes Gewicht der Resonanzformeln **c** und **d** an der Gesamtstruktur erklären:



Aus der elektronischen Struktur der Diphospha(V)methin-Gruppierung läßt sich ablesen, daß die P-Atome durch nucleophile, das Methin-C-Atom durch elektrophile Reagentien angreifbar sein sollten. Als Beispiel für einen nucleophilen Angriff haben wir die Hydrolyse von **9a** in Methanol/Wasser (3 : 1) näher studiert. Beim Erwärmen

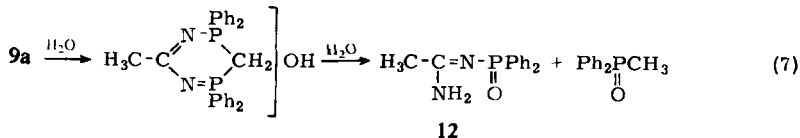
⁹⁾ L. Siekmann, H. O. Hoppen und R. Appel, Z. Naturforsch. **23b**, 1156 (1968).

$^1\text{H-NMR}$ -Daten der 1.5.2.4-Diazadiphosphorine und ihrer Salze
(interner Standard TMS bei 38° , δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz, Lösungsmittel CDCl_3)

Verb.	R-C(NP-) ₂	δ	J_{PNCH}	J_{PNCCH}	J_{HCH}	P-Phenyl	a) P=CH-P b) P-CH ₂ -P	J_{PCH}	weitere Substituenten
9e	H	-8.26 (t)	41.5	-	-	-7.96 bis -7.18 (m)	a) -1.6*	-	-
9a	CH ₃	-2.35 (t)	-	2.7	-	-7.94 bis -7.15 (m)	a) -1.54*	-	-
9b	CH ₂ CH ₃	-2.78 bis	-	-	-	-7.96 bis -7.17 (m)	a) -2.1*	-	-
		-2.23 (m)	-	-	-	-	-	-	-
		-1.28 (t)	-	-	7.5	-	-	-	-
9c	CH ₂ Ph	-3.82 (t) im PPh-Signal	-	3.3	-	-7.85 bis -7.11 (m)	a) -1.53 (t)	1.5	-
9d	Ph	im PPh-Signal	-	-	-	-7.97 bis -7.20 (m)	a) -1.66 (t)	1.6	-
11e	H	-8.6 (t)	44.5	-	-	-8.43 bis -7.92 (m) u.	b) -5.74 (t)	13.4	-
						-7.63 bis -7.23 (m)			
11a	CH ₃	-2.68 (t)	-	2.7	-	-8.40 bis -7.90 (m) u.	b) -5.45 (t)	13	-
						-7.62 bis -7.21 (m)			
13	CH ₃	-2.80 (t)	-	2.8	-	-8.43 bis -7.92 (m)	-	-	P-CHBr-P -9.39 (t), J _{PCH} 5.9
						-7.76 bis -7.45 (m) u.			
						-7.36 bis -7.11 (m)			
14	CH ₃	-2.30 (t)	-	2.3	-	-7.96 bis -7.30 (m)	-	-	-
15	CH ₃	-2.75 (t)	-	2.7	-	-8.50 bis -7.85 (m)	-	-	P-CH-P -6.67 (m)
						-7.75 bis -7.47 (m) u.			
						-7.36 bis -7.08 (m)			P-CCH ₃ -P -1.13 (dt), J _{PCH} 16.3 J _{HCH} 7.6
16	CH ₃	-2.28 (t)	-	2.6	-	-7.82 bis -7.26 (m)	-	-	P-CCH ₃ -P -1.48 (t), J _{PCH} 14.4
17	CH ₃	-2.19 (t)	-	2.5	-	-8.09 bis -7.31 (m)	-	-	OCH ₃ -3.42 u. -2.85 CH -4.97

*) Verbreitetes Signal ohne erkennbare Struktur.

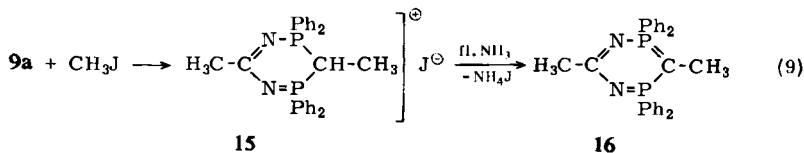
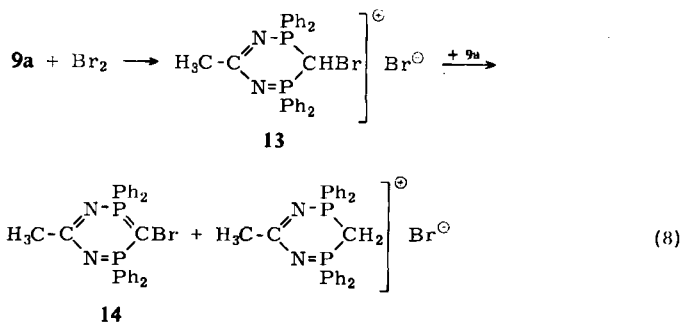
wird die anfänglich deutlich alkalische Reaktion der Lösung zunehmend schwächer, bis am Ende der Hydrolyse neutrale Reaktion erreicht ist. Es entstehen — vermutlich über das die alkalische Reaktion verursachende, aber nicht isolierte Hydroxid—*N*-Diphenylphosphinyl-acetamidin und Methylidiphenylphosphinoxid.



Beide Hydrolyseprodukte wurden isoliert. Die Struktur von 12 ist durch ^1H -NMR-Spektrum, Analyse und Molgewicht belegt. Methylidiphenylphosphinoxid wurde durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischer Substanz¹⁰⁾ identifiziert.

Beispiele für einen elektrophilen Angriff am Methin-C-Atom fanden wir in der Bromierung und Methylierung von 9a. Bei der Reaktion von 2 Mol 9a mit 1 Mol Brom wird 3-Brom-6-methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (14) erhalten.

Dabei wird das nach Anlagerung des Brom-Kations an den Methin-Kohlenstoff gebildete Ringsalz 13 von einem zweiten Molekül 9a deprotoniert, so daß nach diesem Verfahren nur maximal die Hälfte der eingesetzten Substanz bromiert werden kann. Mit der doppelten Menge Brom entsteht in 85proz. Ausbeute das Ringsalz 13. Diese Bromierungsversuche decken sich mit früheren Befunden von Märkl¹¹⁾ sowie Speziale und Ratts¹²⁾.



10) A. Michaelis und H. v. Soden, Liebigs Ann. Chem. **229**, 317 (1885).

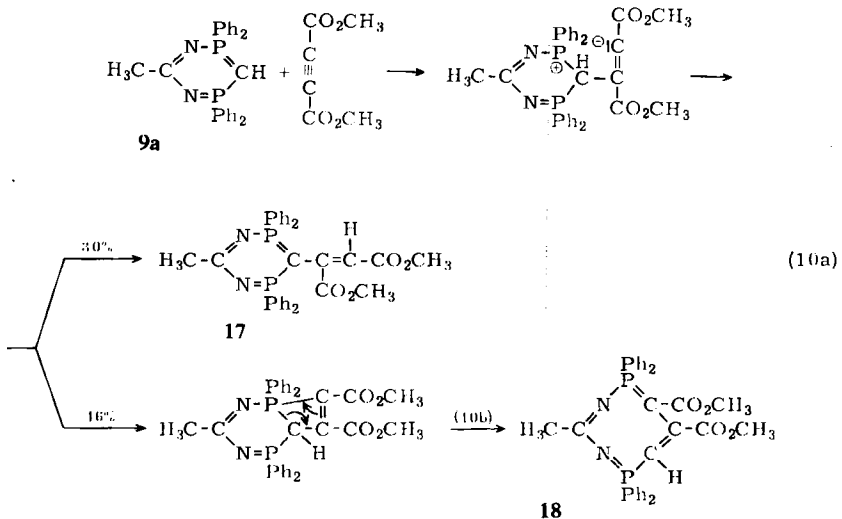
11) G. Märkl, Chem. Ber. **94**, 2996 (1961).

12) A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. org. Chemistry **28**, 465 (1963).

Die Einwirkung von überschüssigem Methyljodid auf in 1.2-Dichlor-äthan gelöstes **9a** liefert in 72proz. Ausbeute das Jodid **15**, das sich durch Waschen mit fl. Ammoniak zum ungeladenen 3.6-Dimethyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (**16**) deprotonieren läßt.

Charakteristisch für Alkylidenphosphorane sind ihre Reaktionen mit Acetylen-carbonsäureestern und 1.2-dipolaren Agentien. Wir haben die Reaktivität der cyclischen Ylide auch in dieser Hinsicht überprüft und zu klären versucht, ob die Diazadiphosphorane sich gegenüber Acetylendicarbonsäure-dimethylester und *p*-Nitro-benzaldehyd als typische Ylide verhalten.

Die Umsetzung von **9a** mit Acetylendicarbonsäureester wurde in Benzol/Dichlor-methan (5 : 1) durchgeführt. Dabei wurden zwei isomere Substanzen erhalten, bei denen es sich nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen um aus je 1 Molekül der Ausgangssubstanzen zusammengesetzte Stoffe handelt. Nach *Bestmann* und *Rothe*¹³⁾ sowie *Hendrickson, Hall, Rees* und *Templeton*¹⁴⁾, die diese Reaktion von resonanzstabilisierten Alkylidenphosphoranen nach ihrer Lösungsmittelabhängigkeit untersuchten, kamen für beide Isomeren zwei Strukturen in Betracht: Der durch Einschließung entstandene 8gliedrige Ring **18** und die in einer Michael-Addition entstandene Verbindung **17**.



Die Identifizierung der beiden Isomeren erfolgte auf spektroskopischem Weg. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der schwach gelben, sich bei $220-225^\circ$ zersetzenden Substanz erscheint das Signal der $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe als Triplet, das ebenso wie das Phenylprotonenmultipllett nahezu die gleiche Feinstruktur und Lage aufweist wie das von **9a**. Das IR-Spektrum enthält zwar zwei starke Carbonylschwingungen, aber keine Bande im Bereich zwischen 1580 und $1680/\text{cm}$. Für Phosphorane mit einer Ester-

¹³⁾ H. J. Bestmann und O. Rothe, *Angew. Chem.* **76**, 569 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 512 (1964).

¹⁴⁾ J. B. Hendrickson, C. Hall, R. Rees und J. F. Templeton, *J. org. Chemistry* **30**, 3312 (1965).

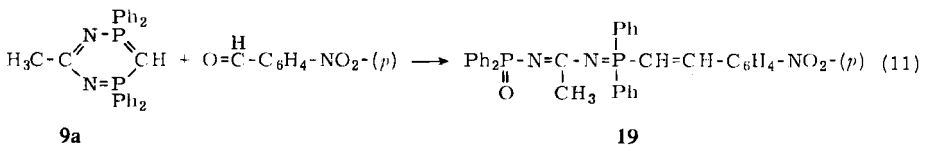
gruppe am C-Atom der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung ist eine breite Bande zwischen 1610 und 1640/cm charakteristisch^{13,14}). Aus diesen Daten ergibt sich für diese Substanz eindeutig die Struktur des Michael-Adduktes 17.

Das intensiv gelbe Isomere vom Zers.-Punkt $166-170^\circ$ zeigt im IR-Spektrum dagegen eine breite Bande bei 1630/cm. Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist sehr charakteristisch. Neben dem Phenylprotonenmultiplett und zwei scharfen Signalen für die Ester-Methyl-Protonen erscheint das $\text{C}-\text{CH}_3$ -Signal als Doppeldublett. Danach wird diese Methylgruppe von zwei verschiedenen Phosphoratomen aufgespalten. Ähnlich ist das Bild des bei $\delta -5.27$ erscheinenden Signals des einzelnen Protons. Man findet zwei Dubletts, da der benachbarte Phosphor das am α -C-Atom befindliche Proton zu einem Dublett mit der Kopplungskonstanten $J = 23$ Hz aufspaltet. Durch die Kopplung mit dem entfernteren Phosphor wird jeder Peak mit $J = 2.2$ Hz erneut verdoppelt. Da sowohl das Methin-Proton wie die $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe von zwei P-Atomen beeinflusst wird, eine Kopplung sich aber nicht über mehr als 4 Atome hinweg bemerkbar macht, ist die cyclische Struktur 18 für das andere Isomere damit bewiesen.

Offensichtlich ist die Resonanzstabilisierung des 6-Ringes so groß, daß die in aprotischen Lösungsmitteln begünstigte, unter Ringerweiterung verlaufende Einschiebepolymerisation teilweise unterbleibt und nebenher unter Protonenwanderung das Michael-Addukt entsteht.

Für den erfolgreichen Ablauf der Wittig-Reaktion ist ein elektrophiles Zentrum in Nachbarstellung zur nucleophilen Gruppierung die Voraussetzung¹⁵). Es erschien daher durchaus zweifelhaft, ob das resonanzstabilisierte 9a mit *p*-Nitro-benzaldehyd reagieren würde. Das Experiment zeigt jedoch, daß sich beim Auflösen von 9a in einer Lösung des Aldehyds in 1,2-Dichlor-äthan die Farbe zunehmend vertiefte. Nach 3 Stdn. ließen sich mit Äther hellgelbe Kristalle ausfällen, die nach Analyse und Molekulargewicht aus je 1 Molekül der Ausgangsstoffe zusammengesetzt waren.

Die spektroskopische Untersuchung zeigte, daß sich beide Stoffe im Sinne einer Wittig-Reaktion zum Imino-vinyl-phosphoran 19 umgesetzt hatten (Ausb. 88%), in dem olefinische Komponente und Phosphinoxid vereinigt sind.



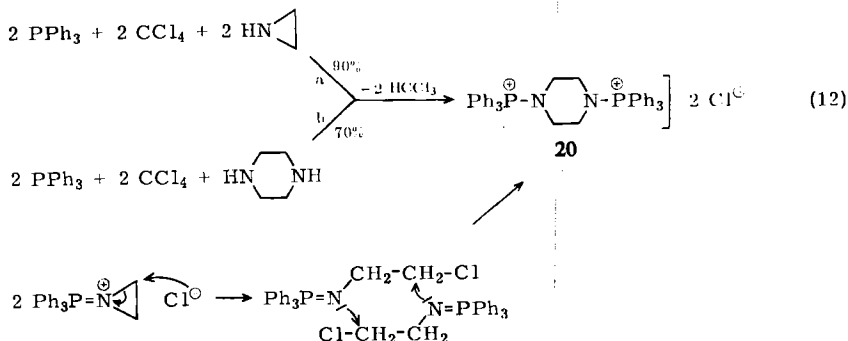
Berichtigung zur Umsetzung von Triphenylphosphin/ CCl_4 /Äthylenimin

In unserer ersten Mitteilung über das Dreikomponentensystem Phosphin/ CCl_4 /Ammoniak (Derivate) wurde berichtet, daß Triphenylphosphin mit CCl_4 und Äthylenimin zum Äthylenimino-triphenyl-phosphoniumchlorid reagiert²). Der extrem hohe Schmp. von über 350° ließ Zweifel aufkommen, ob in dem Salz tatsächlich der gespannte Dreiring des Äthylenimins unverändert vorliegt. Wie die erneute Untersuchung zeigte, haben wir uns tatsächlich geirrt. In Wahrheit handelt es sich bei dieser

¹⁵ W. Johnson, Ylid-Chemistry, S. 132 (spez. S. 139), Academic Press, London und New York 1966.

Substanz um das vom Piperazin abgeleitete Bisphosphoniumsalz **20**, das in etwas geringerer Ausbeute auch direkt aus Phosphin, CCl_4 und Piperazin entsteht. Die nach Gll. a und b gewonnenen Substanzen erwiesen sich durch Schmp., $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren als identisch.

Zur Erklärung nehmen wir an, daß der Stickstoff im primär gebildeten Äthylenimino-triphenyl-phosphonium-Salz eine positive Teilladung trägt, und der Ring durch nucleophilen Angriff des Chlorid-Ions geöffnet wird. Eine nucleophile Verdrängungssubstitution des dabei gebildeten $[\beta\text{-Chlor-äthylimino}]$ -phosphorans läßt **20** entstehen.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: Amino-imino-diphenyl-phosphoran¹⁶⁾ wurde durch Umsetzung von 1.2-Bis(diphenylphosphino)-hydrazin mit CCl_4 und Ammoniak hergestellt. Bis(diphenylphosphino)-methan¹⁷⁾, 1.2-Bis(diphenylphosphino)-äthan¹⁷⁾ und Acetamidiniumchlorid¹⁸⁾ stellten wir nach Literaturangaben her. 1.3-Bis(diphenylphosphino)-propan wurde analog den anderen Bisphosphinen, Propionamidinium- und Phenylacetamidiniumchlorid analog Acetamidiniumchlorid hergestellt. Form- und Benzamidiniumchlorid bezogen wir von der Fa. Ega-Chemie KG., Steinheim/Albuch. Alle anderen Chemikalien waren Handelsprodukte, die nach gebräuchlichen Verfahren wasser- und sauerstoff-frei gemacht und vor Gebrauch jeweils frisch destilliert wurden. Alle Versuche wurden unter Stickstoff in vakuumdichten Apparaturen ausgeführt.

Analytisches und Spektren: Die Mikroanalysen führte das Laboratorium Ilse Beetz, Kronach/Obfr., durch. Ionogenes Halogen wurde potentiometrisch mit dem pH-Meter Typ pH-390 der Fa. WTW und einer Ag/AgCl -Elektrode der Fa. Ingold bestimmt. Die Schmelzpunkte bestimmten wir mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz. Sie sind unkorrigiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren stand das IR-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer, Typ 325, zur Verfügung. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 60 MHz mit einem Gerät der Fa. Varian Associates, California, aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 1, 3 und 4: 10 mMol Bisphosphin in ca. 80 ccm Dichlormethan oder Chloroform werden in einem 300-ccm-Autoklaven mit 40 ccm

¹⁶⁾ R. Appel und P. Wardenbach, in Vorbereitung.

¹⁷⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1962, 1490.

¹⁸⁾ Organic Synthesis, Sammelband I, S. 5, 2. Auflage, J. Wiley & Sons Inc., New York 1943.

Ammoniak und 10 ccm (100 mMol) CCl_4 versetzt. Nachdem das Gemisch 15 Stdn. bei 40° gehalten wurde, läßt man das Ammoniak durch das Ventil entweichen, filtriert vom ausgefallenen Ammoniumchlorid ab und dampft zur Trockene ein.

Amino-[methyl-diphenyl-phosphoranylidenamino]-diphenyl-phosphoniumchlorid (1a): Der Rückstand wird aus Methanol/Äther umkristallisiert. Ausb. 3.9 g (87%), Schmp. $226-228^\circ$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}$ (450.9) Ber. C 66.60 H 5.59 Cl 7.86 N 6.21 P 13.74
Gef. C 66.45 H 5.76 Cl 7.98 N 6.18 P 13.82

Jodid 1b: 0.45 g (1 mMol) **1a** werden in 10 ccm CH_2Cl_2 mit 1 ccm CH_3J 24 Stdn. im Dunkeln stehengelassen. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Dichlormethan/Äther um. Ausb. 0.46 g (85%), Schmp. $202-204^\circ$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}_2\text{J}$ (542.5) Ber. J 23.4 Gef. J 23.4

2.2.5.5-Tetraphenyl-1.2.5-azadiphosph(V)olinium-perchlorat (3b): Zu der in ca. 30 ccm Methanol aufgenommenen Lösung des Trockenrückstands fügt man eine Lösung von 2 g (16 mMol) *Natriumperchlorat* in 10 ccm Methanol. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Ausb. 3.95 g (77%), Schmp. $230-232^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{NP}_2\text{ClO}_4$ (511.9) Ber. C 61.00 H 4.73 Cl 6.93 N 2.74 P 12.10
Gef. C 60.95 H 4.83 Cl 6.97 N 2.79 P 12.10

2.2.6.6-Tetraphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.6-azadiphosphor(V)inium-chlorid (4a): Man reibt den halbsten Rückstand mit Acetonitril an. Die entstehenden Kristalle werden mit wenig Acetonitril/Äther (1 : 1) gewaschen und aus Dichlormethan/Äther umkristallisiert. Ausb. 4.05 g (88%), Schmp. $265-267^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NP}_2\text{Cl}$ (461.9) Ber. C 70.21 H 5.67 Cl 7.67 N 3.03 P 13.41
Gef. C 70.08 H 5.59 Cl 7.43 N 3.12 P 13.41

Jodid 4b: Aus **4a** mit *Methyljodid* analog **1b**. Ausb. 90%, Schmp. $266-267^\circ$ (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NP}_2\text{J}$ (553.4) Ber. J 22.9 Gef. J 22.9

Tribromid 4c: Zu einer Lösung von 0.54 g (10 mMol) *KOH* und 2.3 g (5 mMol) **4a** in 25 ccm Methanol werden bei 0° unter Rühren 2.4 g (15 mMol) in 50 ccm Methanol gelöstes *Brom* getropft. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht mit wenig Methanol und kristallisiert aus Dichlormethan/Methanol um. Die Kristalle sind je nach Dicke gelb bis orangefarben. Ausb. 2.9 g (89%), Schmp. $165-167^\circ$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{NP}_2\text{Br}_3$ (666.2) Ber. Br oxydierend¹⁹⁾ 23.99 Br^\ominus ²⁰⁾ 12.00
Gef. Br oxydierend¹⁹⁾ 23.94 Br^\ominus ²⁰⁾ 12.24

[Methyl-diphenyl-phosphoranylidenamino]-diphenyl-phosphinoxid (2): 4.5 g (10 mMol) **1a** werden in einem Gemisch aus 20 ccm Methanol und 20 ccm *2n HCl* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man neutralisiert mit *NaOH*, zieht das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, nimmt in Dichlormethan auf und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Äther umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (89%), Schmp. $134-135^\circ$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NOP}_2$ (415.4) Ber. C 72.28 H 5.58 N 3.37 P 14.91
Gef. C 72.36 H 5.61 N 3.57 P 15.03
Mol.-Gew. 409 (kryoskop. in Benzol)

1.1-Dimethyl-3.3.5.5-tetraphenyl-1.2.4.6.3.5-thia(VI)triazadiphosphor(V)inium-chlorid (5): 4.60 g (10 mMol) *N,N'*-Bis(diphenylphosphino)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid⁵⁾ in ca. 100 ccm

¹⁹⁾ Titration in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ mit Thiosulfat-Lösung nach Zugabe von *KJ*.

²⁰⁾ Titration in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ mit AgNO_3 ; Endpunktsbestimmung potentiometrisch.

Dichlormethan werden bei -78° mit 50 ccm flüssigem *Ammoniak* und 5 ccm (50 mMol) CCl_4 versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen, wobei das *Ammoniak* über ein Quecksilberüberdruckventil entweicht. Nachdem ausgefallenes *Ammoniumchlorid* abfiltriert ist, dampft man zur Trockene ein und kristallisiert aus Acetonitril/Äther oder Methanol/Äther um. Ausb. 3.65 g (72%), Schmp. $182-183^{\circ}$ (Zers.), 1H -NMR-spektroskopisch identisch mit dem entsprechenden Bromid⁶.

$C_{26}H_{26}N_3P_2S]Cl$ (510.0) Ber. Cl 6.97 Gef. Cl 6.96

3.7-Diamino-1.1.5.5-tetramethyl-3.7-diphenyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia(VI)tetrazadiphosphocindium-(3.7)-dichlorid (7): 3.96 g (10 mMol) **6**⁵ werden in ca. 50 ccm Dichlormethan bei -78° unter Rühren mit ca. 50 ccm fl. *Ammoniak* und 5 ccm (50 mMol) CCl_4 versetzt. Beim langsamen Erwärmen wird die Lösung bei -40° vorübergehend klar. Man rührt noch 30 Min. bei Raumtemperatur, filtriert die ausgefallenen Kristalle ab und kristallisiert aus Methanol/Äther um. Eventuell mitkristallisierendes *Ammoniumchlorid* kann durch Vakuumsublimation bei 120° entfernt werden. Ausb. 3.35 g (67%), Schmp. $210-211^{\circ}$ (Zers.).

$C_{16}H_{26}N_6P_2S_2]2Cl$ (499.4) Ber. C 38.48 H 5.25 Cl 14.20 N 16.83 P 12.40 S 12.84
Gef. C 38.52 H 5.19 Cl 14.03 N 16.73 P 12.34 S 12.80

2.2.4.4.6.6-Hexaphenyl-1.3.2.4.6-diazatriphosphor(V)in (8): 1.7 g (7.8 mMol) *Amino-imino-diphenyl-phosphoran*, 1.0 g (2.6 mMol) *Bis(diphenylphosphino)-methan* und 1 ccm CCl_4 (10 mMol) werden 6 Stdn. in 20 ccm Chloroform/Acetonitril (1:1) bei 35° gerührt. Man filtriert ausgefallenes *Diamino-diphenyl-phosphonium-chlorid* ab, dampft zur Trockene ein und kristallisiert aus Acetonitril und Chloroform/Äther um. Ausb. 0.95 g (1.6 mMol, 62%), Schmp. $219-221^{\circ}$.

$C_{37}H_{31}N_2P_3$ (596.6) Ber. C 74.49 H 5.24 N 4.70 P 15.58
Gef. C 74.49 H 5.39 N 4.62 P 15.47
Mol.-Gew. 571 (kryoskop. in Tribrommethan)

Chlorid 10: 0.30 g (0.5 mMol) **8** in 2 ccm Dichlormethan werden mit 0.5 ccm einer 1*n* äther. *Chlorwasserstoff*-Lösung versetzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Acetonitril und Chloroform/Äther um. Schmp. $280-282^{\circ}$ (Zers.), in Methanol und Chloroform gut, in Benzol und Äther nur wenig löslich.

$C_{37}H_{32}N_2P_3]Cl$ (633.1) Ber. Cl[⊖] 5.61 Gef. Cl[⊖] 5.61

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 6-Organyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)ine (9): Man legt 36 mMol des wasserfreien *Amidin-hydrochlorids* vor, versetzt mit einer *Natriummethylat*-Lösung, die 33 mMol Base enthält, und rührt einige Minuten. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck ohne zu erwärmen vollständig abdestilliert, der Rückstand zweimal in je 20 ccm Acetonitril aufgenommen und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Dann nimmt man das Gemisch aus Amidin und Natriumchlorid in 50 ccm Acetonitril auf, versetzt mit 3.84 g (10 mMol) *Bis(diphenylphosphino)-methan* und 3.08 g (20 mMol) CCl_4 und erwärmt 2 Stdn. unter Rühren auf 50° . Nach Abkühlen wird filtriert und der Rückstand mit Dichlormethan nachgewaschen. Man dampft die vereinigten Filtrate ein und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril um. Die so gewonnenen *Cyclophosphazene* kristallisieren im allgemeinen ausgezeichnet. Sie lösen sich gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen, weniger gut in Benzol, kaum in Äther und kaltem Acetonitril.

6-Methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (9a): Ausb. 3.9 g (89%), Schmp. $143-144^{\circ}$.

$C_{27}H_{24}N_2P_2$ (438.4) Ber. C 73.96 H 5.54 N 6.39 P 14.13
Gef. C 74.08 H 5.67 N 6.28 P 14.02
Mol.-Gew. 434 (kryoskop. in Benzol)

6-Äthyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (**9b**): Ausb. 4.1 g (91%), Schmp. 107–109°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2$ (452.5) Ber. C 74.33 H 5.79 N 6.19 P 13.69
Gef. C 74.36 H 5.90 N 6.24 P 13.64
Mol.-Gew. 448 (kryoskop. in Benzol)

2.2.4.4-Tetraphenyl-6-benzyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (**9c**): Ausb. 4.5 g (87%), **9c** schmilzt zunächst bei 132–135°, dann erstarrt es, ehe es bei 142–144° erneut schmilzt. Eine Substanzveränderung findet dabei nicht statt.

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2$ (514.5) Ber. C 77.03 H 5.48 N 5.44 P 12.04
Gef. C 76.94 H 5.43 N 5.43 P 12.00
Mol.-Gew. 507 (kryoskop. in Benzol)

2.2.4.4.6-Pentaphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (**9d**): Ausb. 4.5 g (90%), Schmp. 190–192°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{P}_2$ (500.5) Ber. C 76.79 H 5.24 N 5.60 P 12.38
Gef. C 76.76 H 5.20 N 5.51 P 12.36
Mol.-Gew. 493 (kryoskop. in Benzol)

Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diazadiphosphorinium-chloride 11: Jeweils 10 mMol fein gemahlene Amidiniumchlorid werden mit 3.84 g (10 mMol) Bis(diphenylphosphino)methan, 2.02 g (20 mMol) Triäthylamin und 3.08 g (20 mMol) CCl_4 in 50 ccm Acetonitril unter Rühren 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Dabei tritt zunächst weitgehend Lösung ein, ehe Triäthylammoniumchlorid in Nadelchen auskristallisiert. Nach dem Abkühlen filtriert man, engt i. Vak. auf 20 ccm ein und filtriert wieder. Man erhält so etwa 2.6 g (95%) der berechneten Menge Triäthylammoniumchlorid. Das Filtrat wird einrotiert und der halb feste Rückstand mit Äther und Äther/Acetonitril (10 : 1) gewaschen. Anschließend kristallisiert man mehrmals aus Acetonitril oder Chloroform/Äther um.

2.2.4.4-Tetraphenyl-2.3-dihydro-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)inium-(2)-chlorid (**11e**): Ausb. 1.2 g (26%), Schmp. 258–261° (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}$ (460.9) Ber. Cl^\ominus 7.71 Gef. Cl^\ominus 7.59

6-Methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-2.3-dihydro-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)inium-(2)-chlorid (**11a**): Ausb. 1.6 g (34%), Schmp. 234–238° (Zers.).

$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}$ (474.9) Ber. Cl^\ominus 7.48 Gef. Cl^\ominus 7.70

Deprotonierung von 11e: Das fein gemörserte Salz wird zweimal je 15 Min. in fl. Ammoniak bei ca. –40° gerührt. Den nach Abfiltrieren verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Acetonitril um. Ausb. an **9e** etwa 90%, Schmp. 157°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}_2$ (424.4) Ber. C 73.58 H 5.23 N 6.60 P 14.60
Gef. C 73.48 H 5.25 N 6.65 P 14.54
Mol.-Gew. 417 (kryoskop. in Benzol)

Reaktionen von 6-Methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (9a)

Hydrolyse, Darstellung von N-Diphenylphosphinyl-acetamidin (12): 2.2 g (5 mMol) **9a** werden in 5 ccm Methanol/Wasser (3 : 1) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei lösen sich die Kristalle nach einigen Minuten. Die Lösung reagiert nach Ende der Reaktion neutral. Man dampft zur Trockene ein, löst in Chloroform, trocknet über Natriumsulfat und fällt durch Ätherzugabe **12** kristallin aus. Im Filtrat ist Methyl(diphenylphosphino)oxid⁽¹⁰⁾ (Ausb. etwa 70%) angereichert. **12** wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (77%), Schmp. 192–194°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OP}$ (258.3) Ber. C 65.11 H 5.86 N 10.85 P 11.99
Gef. C 65.30 H 5.88 N 10.24 P 11.67
Mol.-Gew. 261 (kryoskop. in DMSO)

Bromierung von 9a

Arbeitsvorschrift I, Darstellung von 3-Brom-6-methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-2.3-dihydro-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)inium-(2)-bromid (13): Zu 4.4 g (10 mMol) **9a** in 50 ccm Benzol tropft man bei 0° unter Rühren eine Lösung von 1.6 g (10 mMol) *Brom* in 20 ccm Dichlormethan. Man läßt 20 Min. bei Raumtemp. rühren, filtriert ab und kristallisiert aus Dichlormethan/Äther um. Ausb. 4.6 g (77%), Schmp. 212—216° (Zers.), ab 200° Braunfärbung.

$C_{27}H_{24}BrN_2P_2]Br$ (598.3) Ber. C 54.21 H 4.04 Br 26.71 Br[⊖] 13.35 N 4.68 P 10.36
Gef. C 54.14 H 4.08 Br 26.83 Br[⊖] 13.22 N 4.62 P 10.22

Deprotonierung von 13 zu 3-Brom-6-methyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (14): Arbeitsvorschrift wie bei der Deprotonierung von **11e**. Ausb. 92%, Schmp. 208—209° (aus Dichlormethan/Äther).

$C_{27}H_{23}BrN_2P_2$ (517.3) Ber. C 62.68 H 4.48 Br 15.45 N 5.41 P 11.98
Gef. C 62.58 H 4.54 Br 15.35 N 5.50 P 12.11
Mol.-Gew. 519 (kryoskop. in Benzol)

Arbeitsvorschrift II: Zu 4.4 g (10 mMol) **9a** in 100 ccm Benzol tropft man unter Rühren bei 0° 0.8 g (5 mMol) *Brom* in 10 ccm CCl₄. Es wird noch 20 Min. bei Raumtemp. gerührt und vom ausgefallenen Hydrobromid abfiltriert. Man dampft zur Trockene ein und kristallisiert aus Dichlormethan/Äther um. Ausb. an **11a** (Br statt Cl) 2.3 g (44%, bezogen auf eingesetztes **9a**), Schmp. 261—263° (Zers.).

$C_{27}H_{25}N_2P_2]Br$ (519.4) Ber. Br 15.4 Gef. Br 15.5

Ausb. an **14**: 2.1 g (41%, bezogen auf eingesetztes **9a**), Schmp. 208—210°.

3.6-Dimethyl-2.2.4.4-tetraphenyl-2.3-dihydro-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)inium-(2)-jodid (15): 2.2 g (5 mMol) **9a** werden mit 1.4 g (10 mMol) *Methyljodid* in 10 ccm Dichloräthan unter Luft- und Lichtausschluß 24 Stdn. stehengelassen. Man dampft zur Trockene ein und kristallisiert aus Acetonitril um. Ausb. 2.1 g (72%), Zers.-P. 270—275°.

$C_{28}H_{27}N_2P_2]J$ (580.4) Ber. J[⊖] 21.9 Gef. J[⊖] 21.6

3.6-Dimethyl-2.2.4.4-tetraphenyl-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (16): Arbeitsvorschrift wie bei der Deprotonierung von **11e**. Ausb. 89%, Schmp. 182—184° (Zers.) (aus Acetonitril).

$C_{28}H_{26}N_2P_2$ (452.5) Ber. C 74.33 H 5.79 N 6.19 P 13.69
Gef. C 74.38 H 5.92 N 6.08 P 13.54
Mol.-Gew. 444 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzung von 9a mit Acetylcendicarbonsäure-dimethylester: 2.2 g (5 mMol) **9a** werden in 5 ccm Dichlormethan mit 50 ccm Benzol versetzt. Eine dabei eventuell auftretende Trübung stört nicht. Man fügt 0.75 g (5.3 mMol) *Acetylcendicarbonsäure-dimethylester* zu und erwärmt 4 Stdn. auf 45°. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird dreimal mit je 50 ccm Äther gewaschen und der feste Rückstand (**17**) mehrmals aus Acetonitril umkristallisiert. Der Waschäther wird abrotiert und der Rückstand mit wenig Äther/Petroläther (1 : 1) gewaschen. Man filtriert den festen Rückstand (**18**) und kristallisiert aus Acetonitril um.

6-Methyl-3-[1.2-bis(methoxycarbonyl)-vinyl]-1.5.2.4-diazadiphosphor(V)in (17): Ausb. 0.89 g (30%), Zers. bei 220—225°; schwach gelbe Kristalle.

$C_{33}H_{30}N_2O_4P_2$ (580.6) Ber. C 68.27 H 5.21 N 4.83 P 10.67
Gef. C 68.30 H 5.20 N 4.77 P 10.48
Mol.-Gew. 571 (kryoskop. in Benzol)

IR (KBr): Banden im Bereich 1600—1800/cm: 1688 (scharf), 1727/cm (scharf).

8-Methyl-2.2.6.6-tetraphenyl-3.4-bis(methoxycarbonyl)-1.7.2.6-diazadiphosph(V)ocin (18):
Ausb. 1.35 g (46%), Zers.-P. 166–170°; tiefgelbe Kristalle.

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (580.6) Ber. C 68.27 H 5.21 N 4.83 P 10.67

Gef. C 68.34 H 5.14 N 4.80 P 10.57

Mol.-Gew. 568 (kryoskop. in Benzol)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 38°, TMS): C_6H_5 m δ –7.79 bis –7.06, 5-H dd –5.27 ($J_{\text{PCH}} = 23$, $J_{\text{PCCCH}} = 2.2$ Hz), OCH_3 s –3.85 und s –3.24, CH_3 dd –2.30 (entweder $J_{1\text{PNCCCH}} = 1.8$, $J_{2\text{PNCCCH}} = 0.5$ Hz oder $J_{1\text{PNCCCH}} = 1.7$, $J_{2\text{PNCCCH}} = 1.0$ Hz).

IR (KBr): Banden im Bereich 1600–1800/cm: 1630 (breit), 1717/cm (scharf).

Umsetzung von **9a** mit *p*-Nitro-benzaldehyd zu 1-[Diphenyl-(4-nitro-styryl)-phosphoranyliden-amino]-1-diphenylphosphinylimino-äthan (**19**): 2.2 g (5 mMol) **9a** werden mit 0.75 g (5 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd in 50 ccm Dichloräthan 3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Bei Zugabe von Äther fallen schwach gelbe Kristalle aus. Ausb. 2.6 g (88%), Zers. bei 220–225°, gut löslich in Chloroform, schlecht in Benzol und Äther.

$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_2$ (589.6) Ber. C 69.27 H 4.96 N 7.13 P 10.51

Gef. C 69.19 H 4.88 N 7.06 P 10.42

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 38°, TMS): C_6H_5 m δ –8.20 bis –7.06, CH_3 d –2.52 ($J_{\text{PNCCCH}} = 2.9$ Hz).

N,N'-Bis(triphenylphosphonio)-piperazindichlorid (**20**)

a) Eine Lösung von 5.25 g (20 mMol) *Tripheylphosphin* in 80 ccm Benzol/Acetonitril (10 : 1) wird mit 0.86 g (20 mMol) Äthylenimin und 3.08 g (20 mMol) CCl_4 versetzt. Man läßt 4 Tage bei 40° stehen, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform/Äther um. Ausb. 6.1 g (90%), Schmp. über 350°.

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2] 2 \text{Cl}$ (679.6) Ber. C 70.69 H 5.64 Cl 10.43 N 4.12 P 9.11

Gef. C 70.75 H 5.16 Cl 10.40 N 3.96 P 9.04

b) Wie voranstehend; statt Äthylenimin werden 0.86 g (10 mMol) *Piperazin* eingesetzt. Ausb. 5.1 g (75%).

[54/72]