

Die Primärprodukte der Carbonsäurehydrazid/Chlorphosphoran-Reaktion: 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholine¹⁾

Alfred Schmidpeter* und Jörg Luber

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 7. August 1974

Phosphorpentachlorid und andere mindestens difunktionelle Chlorphosphorane reagieren mit Acylhydrazinen sowie *N*-Acyl-*N'*-phenylhydrazinen zu den 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholinen **3** mit unerwartet stabiler Pentakoordination am Phosphor. Die Verbindungen werden NMR- und massenspektrometrisch charakterisiert. Sie sind mehr oder weniger thermolabil und zerfallen unter Abspaltung von Phosphinoxid bzw. eines Phosphoroxidchlorids. Der Einfluß der P-, C- und N-ständigen Substituenten auf die Zerfallsgeschwindigkeit wird diskutiert. Triäthylamin spaltet aus **3** Chlorwasserstoff ab; es entstehen Dimere **4** der 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphosphole.

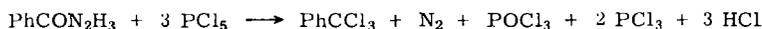
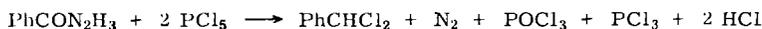
The Primary Products of the Carbohydrazide/Chlorophosphorane Reaction:

1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholines¹⁾

Phosphorus pentachloride and other at least difunctional chlorophosphoranes react with acylhydrazines and with *N*-acyl-*N'*-phenylhydrazines to give 1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholines **3**. Pentacoordination at phosphorus is unexpected stable in these rings. The compounds are characterized by n. m. r. and mass spectrometry. They are more or less thermolabile and decompose eliminating phosphine oxide or a phosphorus oxide chloride. Electron releasing substituents at the phosphorus and electron withdrawing substituents at the nitrogen atom increase the rate of decomposition. With triethylamine the compounds **3** lose hydrogen chloride and yield the dimers **4** of 1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholes.

Die Reaktion von Carbonsäurehydraziden mit PCl₅ und anderen Halogenphosphoranen wurde bislang viermal eingehender untersucht^{2–8)}. Aus Benzoylhydrazin entsteht mit überschüssigem PCl₅ letztlich Benzylidendichlorid und Benzotrichlorid:

- 1) 9. Mitteil. über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 8. Mitteil.: A. Schmidpeter und J. Luber, Phosphorus, im Druck.
- 2) H. v. Pechmann und L. Seeberger, Deut. Ber. Chem. Ges. **27**, 2121 (1894).
- 3) L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).
- 4) C. C. Walker und H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5626 (1968).
- 5) G. I. Matyushecheva, A. V. Narbut, G. I. Derkach und L. M. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. **3**, 2254 (1967) [C. A. **68**, 59236p (1968)].
- 6) V. S. Mikhailov, G. I. Matyushecheva, G. I. Derkach und L. M. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. **6**, 149 (1970) [C. A. **72**, 90373n (1970)].
- 7) L. M. Yagupolskii, V. S. Mikhailov und G. I. Matyushecheva, Zh. Org. Khim. **6**, 1648 (1970) [C. A. **73**, 109124b (1970)].
- 8) J. Ebeling und A. Schmidpeter, Angew. Chem. **81**, 707 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 674 (1969).



Primärprodukt dieser Umsetzung und allgemein der Carbonsäurehydrazid/Chlorphosphoran-Reaktion sind Verbindungen, in die je 1 mol beider Komponenten unter Abspaltung von 2 mol Halogenwasserstoff eingehen.

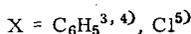


In drei der erwähnten Arbeiten²⁻⁵⁾ werden solche Verbindungen beschrieben. Wenn sie sich von *N'*-unsubstituierten Acylhydrazinen herleiten, werden sie dabei als Phosphazene 1 („*N*-(Acylamino)phosphinimide“), d. h. als normale Produkte einer Kirsnow-Reaktion formuliert. Dem Produkt aus *N*-Benzoyl-*N'*-phenylhydrazin und PCl_5 wird dagegen die isomere Struktur 2 zugeschrieben, die als Ergebnis einer POCl_3 -Abspaltung und -Wiederanlagerung verstanden wird²⁾.

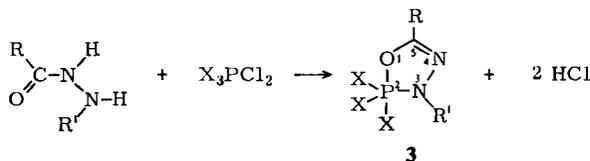


1

2



Beide Formulierungen erweisen sich jedoch als unzutreffend. Es handelt sich vielmehr stets um 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholine 3⁹⁾.



3

Darstellung

Die Verbindungen 3 (Tab. 1) entstehen aus äquimolaren Mengen des Hydrazids (Acetyl- und Benzoylhydrazin für 3a–c bzw. 3d–g, sowie *N*-Acetyl-*N'*-phenyl- und *N*-Benzoyl-*N'*-phenylhydrazin für 3i,k bzw. 3l) und des Chlorphosphorans (PCl_5 , CH_3PCl_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}_3$ oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und werden daraus fast quantitativ erhalten. Es sind thermolyse- und oft auch hydrolyseempfindliche Kristalle oder Flüssigkeiten. In reinem Zustand sind sie farblos, meist aber durch die intensiv roten Zersetzungsprodukte (s. u.) etwas verfärbt. Soweit sie nicht besonders thermolabil sind, liefern sie befriedigende Analyseergebnisse. Verbindung 3d ist nach dem Schmelzpunkt mit dem von *Yagupolskii* et al.⁵⁾ beschriebenen Produkt identisch.

Die chlorfreie Verbindung 3h erhält man nach *Horner* und *Oediger*³⁾ aus Benzoylhydrazin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ und Triäthylamin in Benzol stark verunreinigt durch einen roten Farbstoff und in einer Ausbeute von nur 18%. Führt man die gleiche Umsetzung

⁹⁾ Als mögliche Reaktionszwischenstufe wurden sie allerdings schon in Betracht gezogen^{6,7)}.

Tab. 1. Die dargestellten 1,3,4,2,λ⁵-Oxadiazaphospholine 3 und ihre NMR-Daten

R	R'	X ¹	X ²	X ³	δ ³¹ P	δ ¹ H CCH ₃	δ ¹ H PCH ₃	δ ¹ H NH	J _{POCCH}	J _{PCH}	J _{PNH}	Lösungs- mittel
3a	CH ₃	Cl	Cl	Cl	+59.0	-2.10	-2.76	-8.10	1.7	58.0		CCl ₄
3b	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃	+26.6	-1.97	-2.76		0.7	17.2		CH ₂ Cl ₂
3c	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃	+14.2	-2.34	-2.48		<0.3	14.5		CH ₂ Cl ₂
3d	C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl	+57.4							CCl ₄
3e	C ₆ H ₅	Cl	Cl	CH ₃	+27.0		-2.90			17.4		CH ₂ Cl ₂
3f	C ₆ H ₅	Cl	CH ₃	CH ₃	+17.4		-2.64			14.5		CHCl ₃
3g	C ₆ H ₅	H	Cl	C ₆ H ₅	+31.4							CH ₂ Cl ₂
3h	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+35.8							C ₆ H ₅ NO ₂
3i	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	Cl	+59.9	-1.99			2.2			CH ₂ Cl ₂
3k	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃		-2.31	-2.96		0.9	16.0		CH ₂ Cl ₂
3l	C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl	+58.6							CH ₂ Cl ₂

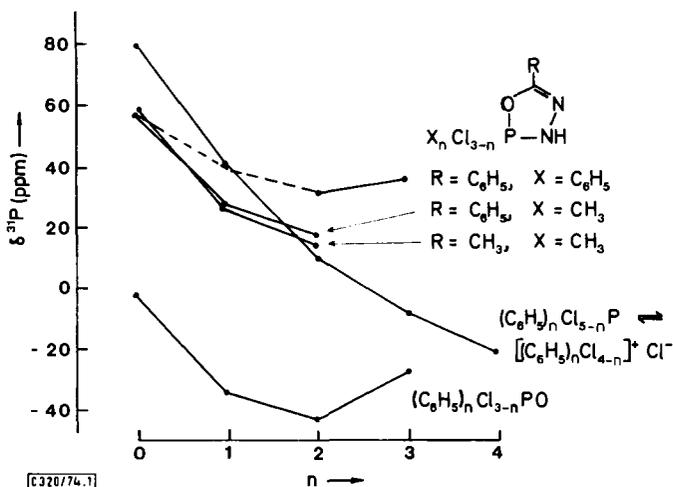


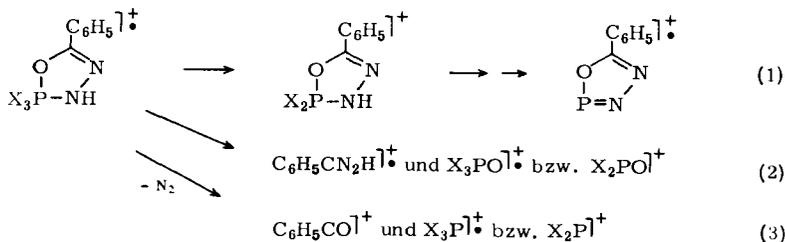
Abb. Gang der $\delta^{31}\text{P}$ -Werte in Cl/CH₃- und Cl/C₆H₅-Substitutionsreihen

Verbindung selbst, sondern vom Äthylacetat herrührt, das zum Umkristallisieren verwendet wurde und dessen Reste nur sehr langsam wieder abgegeben werden. Die Bande hat deshalb eine von Probe zu Probe wechselnde relative Intensität und verschwindet beim Umkristallisieren der Substanz aus Methylenchlorid ganz. Die Verbindungen **3** zeigen IR-Absorptionen zwischen 1670 und 1610 cm⁻¹, die der NCO-Gruppierung zuzuordnen sind und im gleichen Bereich liegen wie bei den Ausgangsverbindungen Acetyl- und Benzoylhydrazin.

Massenspektren

In Tab. 2 sind aus den Massenspektren des 2,2,2-Trichlor-5-phenyl- und des 2,2,2,5-Tetraphenyl-1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholins (**3d** und **3h**) alle Massenzahlen mit *m/e* > 100 und einer relativen Intensität > 4% zusammengestellt und womöglich zugeordnet. Beide Verbindungen beschreiten die grundsätzlich gleichen drei Zerfallswege:

- (1) Ablösung der phosphorständigen Substituenten oder
- (2) Zerfall des Rings in ein Phosphinoxid- und ein Nitrilimin-Fragment oder
- (3) in Phosphin, Benzoyl und Stickstoff.



Für **3d** endet Weg (1) schon nach der Ablösung eines Phenylradikals aus dem Molekulation, gewinnt aber für **3h** erheblich größeren Anteil und führt dort bis zum Radikalion des phosphor-unsubstituierten 1,3,4,2- λ^3 -Oxadiazaphosphols.

Zerfall (2) stellt in beiden Fällen den Basispeak; mit X = Cl übernimmt dabei das Nitrilimin-, mit X = C₆H₅ das Phosphinoxid-Fragment bevorzugt die Ladung. Der weitere Zerfall der Bruchstücke X₃POI⁺ und X₃PI⁺ entspricht den für diese Verbindungen unabhängig gefundenen und bekannten Mustern. Auch der thermische Zerfall der Verbindungen **3** (s. u.) folgt dem Weg (2).

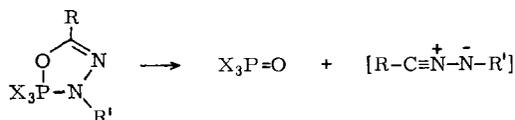
Tab. 2. Massenspektren der 1,3,4,2- λ^5 -Oxadiazaphospholine



3d : X = Cl (70 eV, 15°C)			3h : X = C ₆ H ₅ (70 eV, 142°C)		
	<i>m/e</i>	relat. Int.		<i>m/e</i>	relat. Int.
Cl ₂ PI ⁺	101	11.5			
	102	5.4			
C ₆ H ₅ CNI ⁺	103	70.2	C ₆ H ₅ CNI ⁺	103	4.8
	104	30.4			
C ₆ H ₅ COI ⁺	105	90.0	C ₆ H ₅ COI ⁺	105	27.4
	106	29.7			
	107	35.7		107	13.7
	108	28.3	C ₆ H ₅ PI ⁺	108	41.1
	109	18.9			
	110	6.1	C ₆ H ₅ CNNHI ⁺	118	6.3
	111	13.8			
	112	1.4	(C ₆ H ₄) ₂ I ⁺	152	8.9
Cl ₂ POI ⁺	117	28.6	(C ₆ H ₄) ₂ PI ⁺	183	69.2
C ₆ H ₅ CNNHI ⁺	118	100.0		184	14.1
	119	46.5	(C ₆ H ₅) ₂ PI ⁺	185	19.2
			(C ₆ H ₅) ₂ POI ⁺	201	9.6
	163	5.4			
M - 2 Cl - HClI ⁺	164	68.0		261	12.2
	165	50.0	(C ₆ H ₅) ₃ PI ⁺	262	89.3
	166	5.7		263	21.1
				275	6.7
M - Cl - HClI ⁺	199	11.5	(C ₆ H ₅) ₃ PN ⁺	276	10.0
M - 2 ClI ⁺	200	23.6		277	5.2
	201	5.4	(C ₆ H ₅) ₃ POI ⁺	278	100.0
	202	8.1		279	18.9
M - ClI ⁺	235	63.0	M - C ₆ H ₅ I ⁺	319	44.0
	236	7.4		320	10.4
	237	41.0			
	238	4.1			
	239	6.1			
M ⁺	270	24.3	M ⁺	396	27.8
	272	24.3		397	7.5
	774	6.8			

Reaktionen

Charakteristisch für die 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphospholine ist ihr thermischer, z. T. schon bei Raumtemperatur einsetzender Zerfall unter Abspaltung von Phosphinoxid¹⁰⁾:



Als zweites Fragment verbleibt zumindest formal ein Nitrilimin. Tatsächlich wurde bei der Thermolyse von **3h** 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin isoliert⁴⁾, das als Produkt einer Dimerisierung des C-Phenylnitrilimins zum 3,6-Diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin²³⁾ und dessen Dehydrierung betrachtet werden kann. Die 1,2,4,5-Tetrazine sind tiefrot und sehr wahrscheinlich für die bei der Darstellung bzw. beim Erwärmen der Verbindungen **3** oft beobachtete Rotfärbung verantwortlich. Die Verbindungen **3** könnten aufgrund dieses Zerfalls eine weitere Möglichkeit der thermolytischen Gewinnung von Nitriliminen bieten, die gegenüber der aus Tetrazolen²⁴⁾ den Vorteil der z. T. geringeren und durch die Wahl von X einstellbaren Reaktionstemperatur hätte.

Die Zerfallstemperatur der Verbindungen **3** variiert beträchtlich und ist von den Ringsubstituenten X, R und R' am Phosphor, Kohlenstoff bzw. Stickstoff abhängig: Die 2,2,2-Trichlor-5-methyl-Verbindung **3a** zerfällt merklich erst oberhalb 60°C, die 2,2-Dichlor-2,5-dimethyl- und 2-Chlor-2,2,5-trimethyl-Verbindung (**3b** und **3c**) sind dagegen schon bei Raumtemperatur nach einem Tag teilweise bzw. fast ganz zerfallen.

¹⁰⁾ Sie liefern damit ein weiteres Beispiel für den in jüngerer Zeit an einer Reihe von Fünfringen vom 1,2λ⁵-Oxaphospholan-Typ beobachteten 2+3-Zerfall. 1,2λ⁵-Oxaphospholene¹¹⁾, 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholane¹²⁻¹⁵⁾, 1,3,2λ⁵-Dioxaphospholene^{13,16)}, 1,3,2λ⁵-Oxathiophospholane¹⁷⁾, 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholidine¹⁸⁾, 1,4,2λ⁵-Oxazaphospholine¹⁹⁾ und 1,5,2λ⁵-Oxazaphospholine²⁰⁻²²⁾ zerfallen thermolytisch in ein Phosphinoxid und ein Dreierfragment, das sich durch Cyclisieren zum Dreiring, Dimerisieren zum Sechsering, Umlagern oder Abreagieren mit einem zugesetzten Partner stabilisiert. Besonders im letzten Fall muß das Dreierfragment nicht unbedingt frei auftreten.

¹¹⁾ C. E. Griffin und G. Witschard, *J. Org. Chem.* **27**, 3334 (1962).

¹²⁾ F. Ramirez, S. B. Bhatia und C. P. Smith, *Tetrahedron* **23**, 2067 (1967).

¹³⁾ F. Ramirez, *Synthesis* **1974**, 90.

¹⁴⁾ D. B. Denney und D. H. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5821 (1969).

¹⁵⁾ P. D. Bartlett, A. L. Baumstark und M. E. Landis, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 6486 (1973).

¹⁶⁾ T. Mukaiyama, H. Nambu und T. Kuhamoto, *J. Org. Chem.* **29**, 2243 (1964).

¹⁷⁾ A. P. Steward und S. Trippett, *Chem. Commun.* **1970**, 1279.

¹⁸⁾ A. Schmidpeter und W. Zeiß, unveröffentlicht.

¹⁹⁾ K. Burger, K. Einhellig, G. Süß und A. Gieren, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 156 (1973).

²⁰⁾ H. J. Bestmann und R. Kunstmann, *Angew. Chem.* **78**, 1059 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 1039 (1966).

²¹⁾ R. Huisgen und J. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 917.

²²⁾ M. Masaki, K. Fukui und M. Ohta, *J. Org. Chem.* **32**, 3564 (1967).

²³⁾ Das aus der Thermolyse von 2,5-Diphenyltetrazol hervorgehende C,N-Diphenylnitrilimin dimerisiert in Abwesenheit eines genügend reaktiven Partners zum 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin^{24, 25)}.

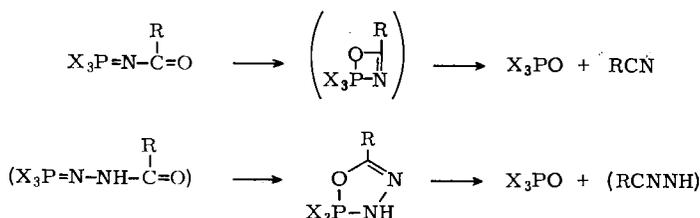
²⁴⁾ R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, *Chem. Ber.* **94**, 2503 (1961).

²⁵⁾ R. Huisgen, E. Aufderhaar und G. Wallbillich, *Chem. Ber.* **98**, 1476 (1965).

Die am Phosphor entsprechend substituierten 5-Phenylverbindungen **3d, e** und **f** sind alle deutlich stabiler und bei Raumtemperatur nach einigen Tagen noch unverändert; **3d** zersetzt sich erkennbar erst oberhalb seines Schmelzpunktes (146–148°C).

Verglichen mit den *N*-unsubstituierten sind die 3-Phenyloxidiazaphospholine **3i, k** und **l** besonders thermolabil und deshalb nicht rein darstellbar. Ein 3-Acetyl-2,2,2-trichlor-1,3,4,2λ⁵-oxidiazaphospholin war überhaupt nicht mehr zu erhalten. Die Geschwindigkeit des Ringzerfalls ist also bei den Oxadiazaphospholinen **3** mit den 3-ständigen Substituenten R' im gleichen Sinne abgestuft wie bei den Tetrazolen mit den 2-ständigen^{24, 26}; sie steigt mit der Fähigkeit dieser Substituenten $H < C_6H_5 < COCH_3$, negative Ladung vom Nitrilimin-Stickstoff zu übernehmen, an.

Der Zerfall der Oxadiazaphospholine **3** ist in mancher Hinsicht mit dem Zerfall der *N*-Acylphosphinimide in Phosphinoxid und Nitril vergleichbar:



Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt in beiden Fällen von der Natur der phosphorständigen Substituenten X ab, jedoch gerade im entgegengesetzten Sinn. Während *N*-Acetyl- und *N*-Benzoyl-trichlorphosphinimid am leichtesten zerfallen und die erforderliche Zersetzungstemperatur mit dem Austausch von Chlor gegen Methyl- oder Phenylreste ansteigt²⁷, gilt für die Verbindungen **3** das Umgekehrte (s. o.). Die auf den ersten Blick anscheinend widerstreitenden Befunde können aber durchaus gleichsinnig verstanden werden, nämlich als relative Stabilisierung der cyclischen Stufe mit pentakoordiniertem Phosphor durch das elektronegative Chlor. Für die *N*-Acyl-phosphinimide liegt diese Stufe, d. h. der 1,3,2λ⁵-Oxazaphosphetin-Ring energetisch über der offenkettigen Form und wird beim Zerfall nur durchlaufen. Sie bestimmt hier den Aktivierungsbedarf der Zerfallsreaktion; je stärker sie begünstigt ist, desto schneller läuft über sie hinweg der Zerfall. Für die „*N*-(Acylamino)phosphinimide“ ist dagegen die ringgeschlossene Form **3** energetisch günstiger als die offenkettige und ist damit bereits Ausgangspunkt des Zerfalls. Je stärker sie begünstigt ist, desto langsamer sollte ihr Zerfall sein; vermutlich wird er durch Lösen der PN-Bindung, also Erniedrigen der Phosphorkoordination eingeleitet.

Angesichts der revidierten Struktur **3d** und **h** der schon früher dargestellten und beschriebenen, damals aber anders aufgefaßten Verbindungen müssen auch deren dort beschriebene Reaktionen neu formuliert werden. Der von uns beobachtete Oxadiazaphospholin-Zerfall und seine Beeinflussung durch X und R' bieten jeweils den Schlüssel dazu.

Die Darstellung von Carbohydrazonoyl-chloriden (früher als Hydrazid-chloride bezeichnet) aus Carbonsäurehydraziden und Phosphorpentachlorid durch Umsetzen des daraus erhaltenen Produkts mit Phenol^{2, 28, 29} ist nun zu verstehen als eine Substitution von Chlor durch

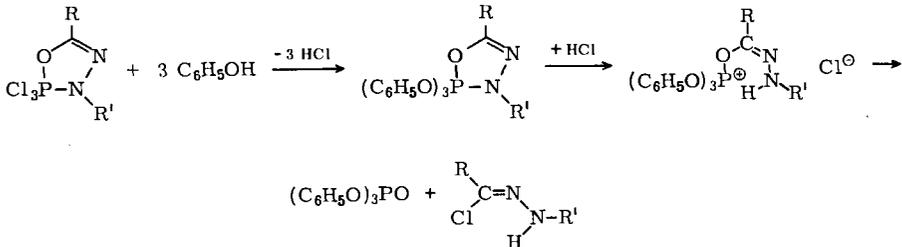
²⁶) R. Huisgen, J. Sauer, H. J. Sturm und J. H. Markgraf, Chem. Ber. **93**, 2106 (1960).

²⁷) G. I. Derkach, E. S. Gubnitskaya, V. A. Shokol und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **32**, 1874 (1962) [C. A. **58**, 6857f (1963)].

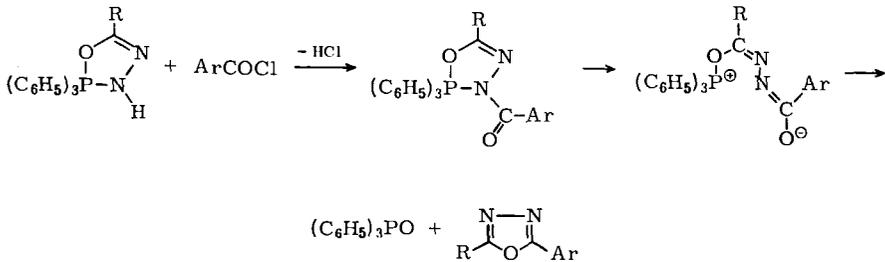
²⁸) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron **17**, 3 (1962).

²⁹) R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer und G. Wallbillich, Monatsh. Chem. **98**, 1618 (1967).

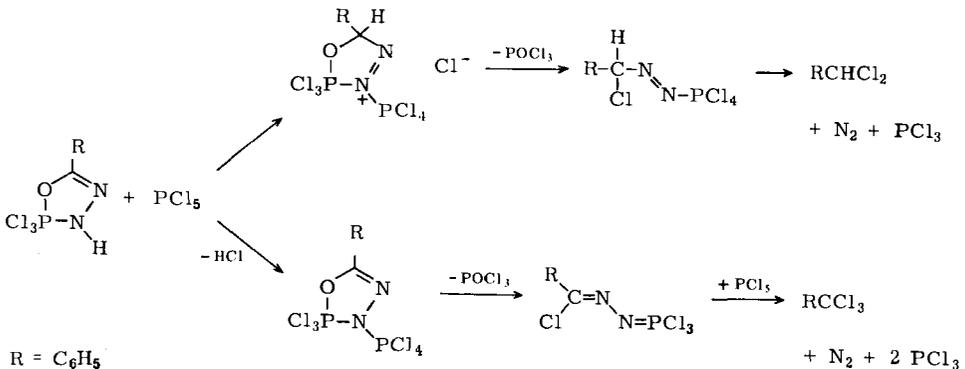
Phenoxygruppen am Phosphor des zunächst entstandenen Oxadiazaphospholins, dessen dadurch induzierter Zerfall und die Addition von HCl an das (nicht notwendigerweise frei auftretende) Nitrilimin:



Die Synthese symmetrisch und unsymmetrisch disubstituierter 1,3,4-Oxadiazole aus **3h**, Aroylchloriden und Triäthylamin ist andererseits nun so zu verstehen, daß die Acylierung nicht wie angenommen⁴⁾ am Sauerstoff, sondern am Stickstoff, d. h. in 3-Stellung des Oxadiazaphospholin-Rings erfolgt, daß dann wieder die PN-Bindung aufbricht, Triphenylphosphinoxid eliminiert wird und sich das Acylnitrilimin in bekannter Weise²⁶⁾ zum 1,3,4-Oxadiazol stabilisiert:

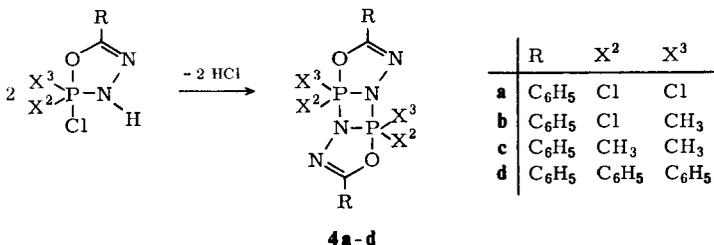


Schließlich kann der für die Bildung von Benzylidendichlorid und Benzotrichlorid aus Benzoylhydrazin und 2 bis 3 mol Phosphorpentachlorid von *Yagupolskii et al.*^{6,7)} vorgeschlagene Mechanismus jetzt durch die Isolierung des Oxadiazaphospholins **3d** einerseits z. T. bestätigt, andererseits korrigiert und verfeinert werden. Da **3d** unter den Reaktionsbedingungen (80–120°C) für sich noch stabil ist, darf vermutet werden, daß der Zerfall wieder durch eine Belastung des N-Atom 3, hier durch Reaktion mit dem zweiten mol Phosphorpentachlorid eingeleitet wird. Der von dort verdrängte Wasserstoff kann dabei als Chlor-



wasserstoff abgespalten oder auf das C-Atom 5 übertragen werden. Bedingungen, die die HCl-Abspaltung unterdrücken oder/und das ionische Zwischenprodukt stabilisieren (polares Solvens und niedrige Temperatur⁶⁾ sowie elektronenliefernde *para*-Substituenten und sperrige *ortho*-Substituenten im Arylrest R⁷⁾ führen zur überwiegenden Bildung von Benzylidendichlorid.

Mit der äquimolaren Menge Triäthylamin spalten die 3-unsubstituierten 2-Chlor-1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholine (3, R' = H, X¹ = Cl) Chlorwasserstoff ab und liefern die tricyclischen 1,3,4,2λ⁵-Oxadiazaphosphol-Dimeren 4, wie sie auch schon direkt aus Acylhydrazin und Phosphorpentachlorid oder einem Trichlorphosphoran erhalten worden waren⁸⁾.



3d geht keine Reaktion mit SO₂ ein, die sonst für Chlorphosphorane charakteristisch ist und zu einem Cl₂/O-Austausch führt. Das Ausbleiben dieser Reaktion wurde auch bei 2,2,2,4-Tetrachlor-1,3,2λ⁵-diazaphospholinen beobachtet³⁰⁾.

Experimenteller Teil

2,2,2-Trichlor-5-methyl- (**3a**), 2,2-Dichlor-2,5-dimethyl- (**3b**), 2-Chlor-2,2,5-trimethyl- (**3c**), 2,2,2-Trichlor-5-phenyl- (**3d**), 2,2-Dichlor-2-methyl-5-phenyl- (**3e**), 2-Chlor-2,2-dimethyl-5-phenyl- (**3f**), 2-Chlor-2,2,5-triphenyl- (**3g**), 2,2,2-Trichlor-5-methyl-3-phenyl- (**3i**), 2,2-Dichlor-2,5-dimethyl-3-phenyl- (**3k**), 2,2,2-Trichlor-3,5-diphenyl-1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholin (**3l**): Einer unter trockenem Inertgas gehaltenen Lösung oder Aufschlämmung von 0.1 mol PCl₅, CH₃PCl₄, (CH₃)₂PCl₃ oder (C₆H₅)₂PCl₃ in CH₂Cl₂ wurde bei Raumtemp. und unter Rühren 0.1 mol Acetyl- oder Benzoylhydrazin bzw. *N*-Acetyl-*N'*-phenyl- oder *N*-Benzoyl-*N'*-phenylhydrazin zugesetzt. Die sofort einsetzende Chlorwasserstoffentwicklung war spätestens nach 24 h beendet. Die Reaktionslösung war danach entweder klar oder wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels fielen die Oxadiazaphospholine daraus in feinen farblosen Kristallen oder als zähe, meist etwas rot gefärbte Öle an. Die weniger thermolabilen wurden aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeuten 80 bis 95%.

3a: Schmp. 67–69°C.

C₂H₄Cl₃N₂OP (209.4) Ber. C 11.47 H 1.92 N 13.37 Gef. C 12.58 H 2.19 N 14.03

3d: Schmp. 146–148°C (Lit.⁵⁾ 148°C).

C₇H₆Cl₃N₂OP (271.5) Ber. C 30.96 H 2.22 N 10.31 Gef. C 31.92 H 2.47 N 10.30

3e: Schmp. 96–97°C.

C₈H₉Cl₂N₂OP (251.0) Ber. C 38.27 H 3.61 N 11.15 Gef. C 38.80 H 4.21 N 11.67

3g: Schmp. 140–142°C.

C₁₉H₁₆ClN₂OP (354.8) Ber. C 64.31 H 4.54 N 7.89 Gef. C 62.81 H 4.39 N 7.90

³⁰⁾ A. M. Pinchuk, I. M. Kosinskaya und V. I. Shevchenko, Zh. Obshch. Khim. **42**, 522 (1972) [C. A. **77**, 88404h (1972)].

2,2,2,5-Tetraphenyl-1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholin (3h): Eine Suspension von 10.55 g (25.0 mmol) Dibromtriphenylphosphoran³⁾ in 100 ml Benzol wurde unter trockenem Inertgas bei 0°C mit 5.05 g (0.05 mol) Triäthylamin und 3.4 g (0.025 mol) Benzoylhydrazin versetzt und 1 h unter weiterer Eiskühlung gerührt. Aus dem dann braun gefärbten Reaktionsgemisch wurde der Niederschlag abgefrittet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat verblieben 7.8 g eines grobkristallinen, farblosen Produkts (Ausb. 60%). Schmp. 189–190°C (Zers.) (aus Methylenchlorid), Lit.³⁾ 177–180°C (aus Propanol), Lit.⁴⁾ 202–203°C (aus Äthylacetat).

$C_{25}H_{21}N_2OP$ (396.4) Ber. C 75.74 H 5.34 N 7.07 Gef. C 75.56 H 5.12 N 7.24

Thermolyse des 2-Chlor-2,2,5-trimethyl-1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholins (3c): 4.6 g (0.027 mol) **3c** wurden bei 15 Torr auf 130°C erhitzt. Dabei destillierten 2.9 g (0.026 mol) in der Vorlage kristallisierendes Dimethylphosphinsäurechlorid, $(CH_3)_2POCl$, ab ($\delta^{31}P = 59.8$ ppm; $\delta^1H = -1.98$ ppm; $J_{PCH} = 13.5$ Hz³¹⁾). Als Rückstand verblieb ein dunkelrotes Harz.

2,2-Dichlor-5-phenyl- (4a), 2-Chlor-2-methyl-5-phenyl- (4b), 2,2-Dimethyl-5-phenyl- (4c), 2,2,5-Triphenyl-1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphosphol-Dimer (4d): 0.01 mol **3d**, **3e**, **3f** oder **3g** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml Benzol aufgeschlämmt. Unter Rühren und Kühlen wurde eine Lösung von 0.01 mol Triäthylamin in 20 ml Benzol so zugetropft, daß die Temperatur 10°C nicht überstieg. Anschließend wurde 20 h bei Raumtemp. weitergerührt und danach das ausgefallene Triäthylammoniumchlorid abgefrittet. Aus dem Filtrat wurden im allgemeinen die Oxadiazaphosphol-Dimeren durch Abziehen des Solvens und anschließendes Umkristallisieren des Rückstandes aus Acetonitril in Form farbloser Kristalle erhalten. Lediglich **4d** fällt zusammen mit dem Triäthylammoniumchlorid im Niederschlag an und ist aus diesem durch Auswaschen mit Wasser erhältlich. Die Ausbeuten liegen zwischen 80 und 95%.

4a: Schmp. 188–189°C (aus CH_3CN).

$C_{14}H_{10}Cl_2N_4O_2P_2$ (471.0) Ber. C 35.76 H 2.14 N 11.91 Gef. C 35.76 H 2.35 N 11.93
Mol.-Masse 468 ($^{12}C_{14}H_{10}^{35}Cl_2N_4O_2P_2$, massenspektrometr.)

4b: Schmp. 199–200°C (aus CH_3CN).

$C_{16}H_{16}Cl_2N_4O_2P_2$ (429.0) Ber. C 44.76 H 3.75 N 13.05 Gef. C 44.05 H 3.86 N 12.96

4c: Schmp. 254–255°C (aus CH_3CN).

$C_{18}H_{22}N_4O_2P_2$ (388.0) Ber. C 55.66 H 5.70 N 14.22 Gef. C 55.49 H 5.55 N 14.40

4d: Schmp. 303–305°C (aus CH_3CN).

$C_{38}H_{30}N_4O_2P_2$ (636.6) Ber. C 71.68 H 4.74 N 8.79 Gef. C 71.50 H 4.74 N 9.05
Mol.-Masse 636 (massenspektrometr.)

³¹⁾ K. Moedritzer, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4381 (1961).