

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 15<sup>1)</sup>

## Die Produkte der Reaktion Carbonsäurehydrazid/Phosphonylchlorid: 2,2'-Spirobi(1,3,4,2λ<sup>5</sup>-oxadiazaphospholine)<sup>2)</sup>

Alfred Schmidpeter\* und Jörg Luber

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

Eingegangen am 16. Juni 1976

Die 2:1-Kondensationsprodukte aus Carbonsäurehydraziden **1** und Phosphoryldichloriden **2** stellen nicht – wie bisher angenommen – durch Anhydridbildung cyclisierte Phosphonsäurebis(acylhydrazide) **4** dar, sondern die im Titel genannten spirocyclischen Phosphorane **9**. Ihr Entstehen beinhaltet das „Aufrichten“ einer P=O-Bindung unter Wasserabspaltung. Mit Dimethylphosphinylchlorid (**14**) reagieren die Hydrazide **1** im gleichen Sinn zu Oxadiazaphosphol-Dimeren **17** mit ebenfalls bicyclisch (als Brückenkopf) eingebautem Phosphoranphosphor. Die Phosphorane **9** entstehen auch aus **1** und Tetrachlorphosphoranen **5** oder Thiophosphonyldichloriden **18** oder auch Bis(dimethylamino)phosphinen **19**.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 15<sup>1)</sup>

The Products of Carbohydrazide/Phosphonic Chloride Reaction: 2,2'-Spirobi(1,3,4,2λ<sup>5</sup>-oxadiazaphospholines)<sup>2)</sup>

The products of the 2:1-condensation of carbohydrazides **1** with phosphonic dichlorides **2** are not cyclic anhydrides **4** of the phosphonic bis(acylhydrazides), as has been assumed until now. Instead they possess the structure of the spirocyclic phosphoranes **9** named in the title. Their formation is due to the unusual reaction of a P=O-bond involving elimination of water. With dimethylphosphinic chloride (**14**) the hydrazides **1** react in quite the same sense to give the dimers **17** of oxadiazaphospholes in which the pentacoordinate phosphorus (as a bridgehead) is again part of two small rings. The phosphoranes **9** are also obtained from the reaction of **1** with tetrachlorophosphoranes **5** or thiophosphonic dichlorides **18** or even bis(dimethylamino)phosphines **19**.

*N*-Acylhydrazine können in der Regel am *N'*-Stickstoff ein zweites Mal acyliert werden. Ihre Umsetzung mit Phosphoryl-, Phosphonyl- oder Phosphinylchloriden führt jedoch nicht einfach zu den *N*-Acyl-*N'*-phosphoryl-, -phosphonyl- bzw. -phosphinylhydrazinen. Melnikov, Grapov et al.<sup>3,4)</sup> berichten über Produkte der Umsetzung von Benzohydrazid

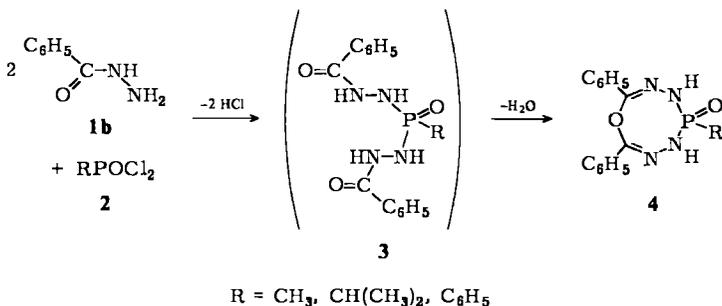
<sup>1)</sup> Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. 14. Mitteil.: A. Schmidpeter, Th. v. Criegern und K. Blanck, Z. Naturforsch., Teil B 31, 1058 (1976). 20. Mitteil.: A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick und J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 88, 851 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 781 (1976).

<sup>2)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf der 5. International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Danzig 1974, Abstract 98.

<sup>3)</sup> A. F. Grapov, N. N. Melnikov, S. L. Portnova und L. V. Razvodovskaya, Zh. Obshch. Khim. 36, 2222 (1966) [C. A. 66, 76085q (1967)].

<sup>4)</sup> N. N. Melnikov, O. B. Mikhailova und A. F. Grapov, Zh. Obshch. Khim. 38, 2099 (1968) [C. A. 70, 47539t (1969)].

(1b) mit Phosphoryldichloriden 2 (oder -diethylamid-chloriden), in welche die beiden Komponenten im Verhältnis 2:1 eingehen und die sich von den danach zu erwartenden Phosphonsäure-bis(benzoylhydraziden) 3 formal durch eine Wasserabspaltung herleiten. Sie schreiben ihnen die Achtringstruktur 4 zu.



Als Beleg für Struktur 4 führen die Autoren an, daß die IR-Spektren der Produkte keine Bande für eine C=O- oder OH-Gruppe, dafür aber Banden bei 3320–3360 (für eine NH-Gruppe), bei 1610–1620 (für eine C=N-Gruppe) und bei 1300–1320 cm<sup>-1</sup> enthalten. Letztere werden einer P=O-Gruppe zugeordnet, obgleich sie längst nicht die sonst hierfür beobachtete Intensität aufweisen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Methylderivates (R = CH<sub>3</sub>) zeigt ein NH-Dublett mit einer Kopplungskonstante  $J_{\text{PNH}} = 35$  Hz und ein CH<sub>3</sub>-Dublett mit  $J_{\text{PCH}} = 18$  Hz, ein Wert, der für die Aufspaltung durch einen tetrakoordinierten Phosphor ungewöhnlich hoch wäre. Unlängst haben dieselben Autoren<sup>5)</sup> auch über ein 3:1-Produkt aus Benzohydrazid und Phosphorsäureesterdichloriden berichtet, dem sie ebenfalls die Struktur 4, R = NHHCOOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, zuschreiben.

### Umsetzungen von Carbonsäurehydraziden mit Tetrachlormethylphosphoran

Im Rahmen unserer Untersuchungen<sup>6–8)</sup> über die Reaktionen zwischen Hydraziden und Phosphorchloriden haben wir Aceto- und Benzohydrazid (1a, b) auch mit Tetrachlormethylphosphoran (5) umgesetzt. Beim Molverhältnis 1:1 der Komponenten entstehen dabei<sup>8)</sup> 1,3,4,2λ<sup>5</sup>-Oxadiazaphospholine 6 und schließlich 1,3,4,2λ<sup>5</sup>-Oxadiazaphosphol-Dimere 7. Mit der doppelten Menge 1 fallen dagegen 2:1-Verbindungen an, die in ihrer Zusammensetzung wiederum der Formel 4 entsprechen, und die auch in ihren Eigenschaften mit den von *Melnikov, Grapov* et al.<sup>3,4)</sup> erhaltenen Produkten (s. o., belegbar für den Fall b) übereinstimmen, für die aber schon durch die wahrscheinlich über 6 laufende Bildungsreaktion weit eher die Struktur eines 1,3,4,2λ<sup>5</sup>-Oxadiazaphospholin-2-onacylhydrazons 8 oder eines Spirobi(1,3,4,2λ<sup>5</sup>-oxadiazaphospholins) 9 nahegelegt wird. Für die letztgenannte Alternative spricht auch, daß die Reaktionsprodukte aus 1 und PCl<sub>3</sub> ebenfalls die spirocyclische Struktur 9, R = H, besitzen<sup>7)</sup>.

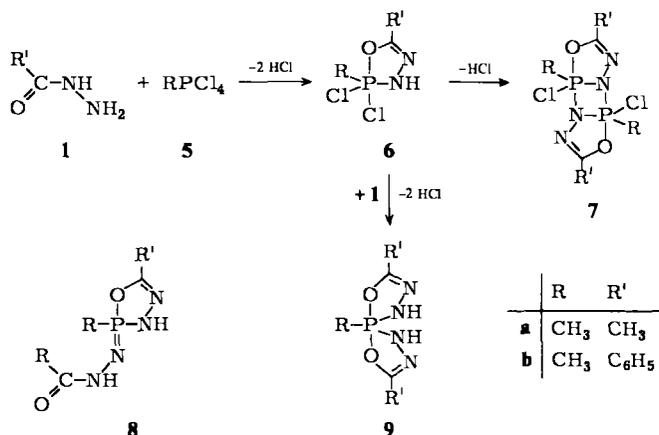
Tatsächlich wird Struktur 9 durch die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Äquivalenz der NH-Gruppen und der Reste R' (bei R' = CH<sub>3</sub>), insbesondere aber durch die chemische Ver-

<sup>5)</sup> A. F. Grapov, O. B. Mikhailova und N. N. Melnikov, Zh. Obshch. Khim. **45**, 2570 (1975).

<sup>6)</sup> J. Ebeling und A. Schmidpeter, Angew. Chem. **81**, 707 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 674 (1969).

<sup>7)</sup> A. Schmidpeter und J. Luber, Angew. Chem. **84**, 349 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 306 (1972).

<sup>8)</sup> A. Schmidpeter und J. Luber, Chem. Ber. **108**, 820 (1975).



schiebung des  $^{31}\text{P}$ -Signals um ca. 30 ppm zu hohem Feld (Tab.) belegt. Ein solcher Wert ist bei den gegebenen Substituenten nur mit einer Fünffachkoordination des Phosphors vereinbar. Aufgrund der Kopplung mit drei  $\text{CH}_3$ - und zwei  $\text{NH}$ -Protonen ist als Phosphorsignal an sich ein Tripelquartett zu erwarten. Da aber die zweite Kopplung fast doppelt so groß ist wie die erste (s. o. und Tab.) beobachtet man stattdessen ein Signal aus acht äquidistanten Linien im Intensitätsverhältnis 1:3:5:7:7:5:3:1.

Tab.:  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Spirobi(1,3,4,2 $\lambda^5$ -oxadiazaphospholine) **9**

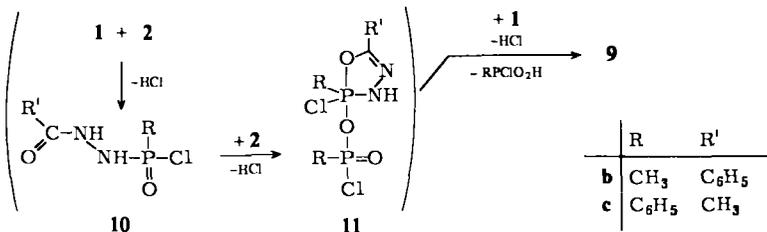
R	R'	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}(\text{PCH}_3)$ [ppm]	$J_{\text{PCH}}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}(\text{CCH}_3)$ [ppm]	$\delta^1\text{H}(\text{NH})$ [ppm]	$J_{\text{PNH}}$ [Hz]	
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	27.2 <sup>a)</sup>	1.66	17.8	1.76	7.21	32.0
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	29.0 <sup>b)</sup>	1.85	18.0		8.28	35.0
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	33.8			1.78	7.93	36.0
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	35.5				8.93	36.0

Lösungen in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  bzw. <sup>a)</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , <sup>b)</sup> DMF.

### Umsetzung von Carbonsäurehydraziden mit Phosphorsäuredichloriden

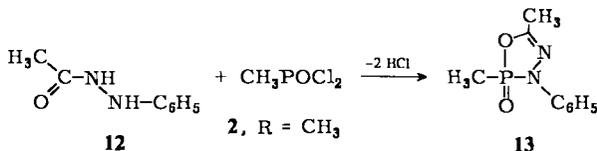
Das vorstehende Ergebnis veranlaßte uns, die eingangs erwähnte Umsetzung des Benzoylhydrazids (**1b**) mit Phosphoryldichloriden **2** erneut aufzugreifen und auf Acetohydrazid **1a** auszudehnen. Wie schon bei früheren Durchführungen<sup>3,4)</sup> wurde dabei kein einfaches 1:1-Kondensationsprodukt (**10** oder daraus durch Cyclisieren hervorgehendes 2-Oxo-1,3,4,2 $\lambda^5$ -oxadiazaphospholin, s. u.) gefunden. Vielmehr erwies sich die Umsetzung im Ergebnis davon unabhängig, ob die Komponenten im Verhältnis 1:1 oder 2:1 eingesetzt werden. Im zweiten Fall bleibt die Hälfte des Hydrazids unumgesetzt. In den Reaktionsprodukten sind die Komponenten im Verhältnis 2:1 und formal unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{HCl}$  zusammenkondensiert. Die Produkte sind identisch mit den vorstehend erhaltenen, besitzen also wieder Struktur **9**. Dieses Reaktionsergebnis ist insofern er-

staunlich, als es das ganz ungewöhnliche „Aufrichten“ einer Phosphinoxidbindung<sup>9)</sup> aus **2** beinhaltet. Demgemäß waren *Melnikov, Grapov* et al.<sup>3,4,5)</sup> offenbar auch eher geneigt, die Bildung eines Anhydrids **4** als die eines Phosphorans **9** anzunehmen.

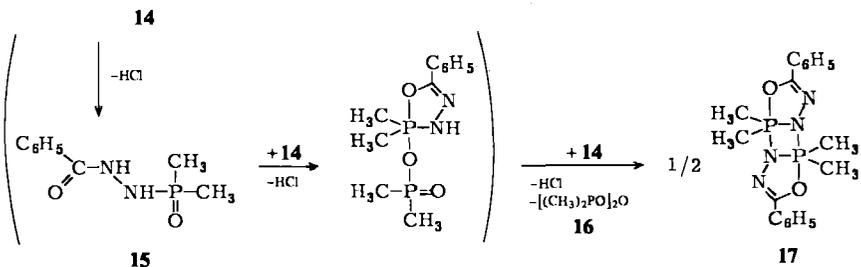


Wir nehmen an, daß aus **1** und **2** zwar erwartungsgemäß zunächst das *N*-Acyl-*N'*-phosphonylhydrazin **10** entsteht, das aber unter Cyclisierung bevorzugt mit weiterem **2** zum Oxadiazaphospholin **11** weiterreagiert, das ganz der isolierbaren Zwischenstufe **6** (s. o.) entspricht und auch wie diese zu **9** weiterreagiert. Die formal hierbei austretende Chlorophosphorsäure kondensiert unter der Baseneinwirkung wahrscheinlich zum Phosphorsäureanhydrid<sup>10)</sup>.

Bei der Umsetzung von *N*-Acetyl-*N'*-phenylhydrazin (**12**) mit **2** (R = CH<sub>3</sub>) bleibt das 2-Oxo-1,3,4,2λ<sup>5</sup>-oxadiazaphospholin erhalten.



Die Einschränkung der Phosphorfunktionalität führt andererseits nicht zu einer Reaktionsvereinfachung. **1b** reagiert auch mit Dimethylphosphinylchlorid (**14**) nicht zum 1:1-Produkt *N*-Benzoyl-*N'*-phosphinylhydrazin **15**, sondern darüber hinaus und vermutlich auf einem Weg, der dem oben angenommenen weitgehend entspricht, zum 1,3,4,2λ<sup>5</sup>-



<sup>9)</sup> Das man sonst nur in zwei Sonderfällen kennt:  $(\text{F}_3\text{C})_3\text{PO} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O} \rightarrow (\text{F}_3\text{C})_3\text{P}(\text{OSiMe}_3)_2$ , *R. G. Cavell* und *R. D. Leary*, *Chem. Commun.* **1970**, 1520.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_4\text{OSiMe}_3 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{POSiMe}_3$ , *F. Ramirez, M. Nowakowski* und *J. F. Marecek*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4330 (1976).

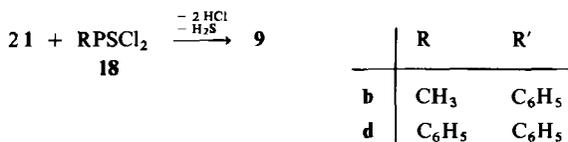
<sup>10)</sup> *V. P. Evdakov* und *L. I. Mizrakh*, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 1848 (1964) [*C. A.* **61**, 9524f (1964)].

Oxadiazaphosphol-Dimeren 17<sup>6, 8)</sup>. Das dabei austretende Dimethylphosphinsäureanhydrid (16) wird als Produkt identifiziert.

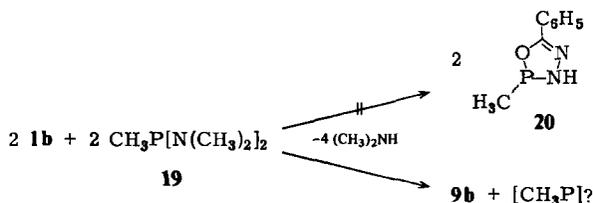
Auch hier wird – wie bei den Umsetzungen mit 2 – eine P=O-Bindung zugunsten einer Phosphoranbildung aufgerichtet. Hier wie dort ist der Einbau des Phosphoranphosphors in zwei kleine Ringe (dort als Spirozentrum, hier als Brückenkopf) als begünstigendes Moment anzusehen<sup>11)</sup>.

### Umsetzung von Carbonsäurehydraziden mit Thiophosphonsäuredichloriden

Als präparativ günstigster Zugang zu den Spirobi(oxadiazaphospholinen) 9 erwies sich schließlich die Umsetzung der Hydrazide 1 mit den Thiophosphonyldichloriden 18. Sie führt auch im Molverhältnis 2:1, d. h. ohne die Hilfe eines zweiten Mols Phosphonylchlorid und ohne Basenzusatz, in siedendem Toluol unter Freisetzen von HCl und H<sub>2</sub>S und somit ohne abzutrennende Begleitprodukte zum gewünschten Ergebnis<sup>12)</sup>.



Die hohe Stabilität der Spirobi(oxadiazaphospholine) 9 geht schließlich auch noch aus ihrer Bildung ausgehend von einer P<sup>III</sup>-Verbindung hervor: Äquimolare Mengen von 1b und Bis(dimethylamino)methylphosphin (19) liefern in siedendem Benzol nicht das erwartete 1,3,4,2λ<sup>5</sup>-Oxadiazaphospholin 20, sondern offensichtlich in einer Redoxdisproportionierung 9b.



### Experimenteller Teil

2,5,5'-Trimethyl- (9a), 2-Methyl-5,5'-diphenyl- (9b), 5,5'-Dimethyl-2-phenyl- (9c), 2,5,5'-Triphenyl-2,2'-spirobi(Δ<sup>4</sup>-1,3,4,2λ<sup>5</sup>-oxadiazaphospholin (9d)

a) 50 mmol Acetohydrazid (1a) (3.7 g) oder Benzohydrazid (1b) (6.9 g) und 25 mmol (4.7 g) Tetrachlormethylphosphoran (5) wurden in 150 ml Benzol und 100 mmol (10.1 g) Triethylamin unter Feuchtigkeitsausschluß suspendiert. Nach 2 h Rühren bei 0°C und 20 h bei Raumtemp. wurde 1 h zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten des Filtrats fielen 9a bzw. b feinkristallin aus und wurden aus Ethanol oder Acetonitril umkristallisiert. Ausbeuten um 70%.

<sup>11)</sup> A. Schmidpeter und J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1974).

<sup>12)</sup> N-Acetyl-N'-phenylhydrazin (12) und N,N'-Diacetylhydrazin liefern mit 18. R = CH<sub>3</sub>, wiederum nur die monocyclischen 2-Thioxo-1,3,4,2λ<sup>5</sup>-oxadiazaphospholine: A. Schmidpeter, M. Luber, H. Riedl und M. Volz, Phosphorus and Sulfur, im Druck.

b) 50 mmol Aceto- oder Benzohydrazid wurden in 100 ml Benzol und 100 mmol Triethylamin unter Feuchtigkeitsausschluß suspendiert. Nach Zugabe von 50 mmol des Phosphonyldichlorids **2**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. CH<sub>3</sub>, in 20 ml Benzol wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich **9b** bzw. **c** als feinkristalliner, farbloser Niederschlag ab. Ausbeuten um 80%.

c) 50 mmol Benzohydrazid und 25 mmol Thiophosphonyldichlorid **18**, R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wurden in 75 ml Toluol so lange zum Sieden erhitzt, bis die HCl- und H<sub>2</sub>S-Entwicklung abgeklungen war. Beim Erkalten der Reaktionslösung fielen **9b** bzw. **d** als kristalliner Niederschlag aus. Ausbeuten 50 bzw. 70%.

d) Je 33 mmol Benzohydrazid (4.4 g) und Bis(dimethylamino)methylphosphin (**19**) (4.4 g) wurden in 50 ml trockenem Benzol 24 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 3.3 g **9b** (64%) als farbloser kristalliner Niederschlag isoliert.

**9a**: Schmp. 129–131°C.

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (190.1) Ber. C 31.58 H 5.83 N 29.46 Gef. C 31.82 H 6.10 N 29.25

**9b**: Schmp. 216–218°C (Lit.<sup>4)</sup> 212–213°C).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (314.3) Ber. C 57.28 H 4.80 N 17.81 Gef. C 56.98 H 4.70 N 17.14

**9c**: Schmp. 183–185°C.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (252.2) Ber. C 47.61 H 5.19 N 22.21 Gef. C 47.02 H 5.30 N 21.88

**9d**: Schmp. 260–262°C.

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (376.4) Ber. C 63.82 H 4.55 N 14.88 Gef. C 63.61 H 4.55 N 14.27

2,5-Dimethyl-3-phenyl-Δ<sup>4</sup>-1,3,4,2λ<sup>5</sup>-oxadiazaphospholin-2-on (**13**): Zu 25 mmol (3.75 g) *N*-Acetyl-*N'*-phenylhydrazin (**12**) in 50 mmol (5.05 g) Triethylamin und 50 ml Benzol wurden bei 0–5°C 25 mmol (3.33 g) Methanphosphonyldichlorid (**2**, R = CH<sub>3</sub>) in 20 ml Benzol gegeben. Nach 20 h wurde das Triethylammoniumchlorid abgetrennt und die Lösung eingedampft. Es blieben 5.0 g (95%) spektroskopisch einheitliches **13** als zähes gelbes, nicht destillierbares Öl zurück.

<sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –35.2 ppm. – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): PCH<sub>3</sub> δ = 1.50 (d, J<sub>PCH</sub> 17.1 Hz), 1.70 ppm (d, J<sub>POCCH</sub> = 0.9 Hz), gleiche Intensität.

5,5,10,10-Tetramethyl-2,7-diphenyl[1,3,2,4]diazadiphospheto[2,1-b:4,3-b']bis[1,3,4,2λ<sup>5</sup>]oxadiazaphosphol (**17**): In eine kräftig gerührte Suspension von 9.8 g Benzohydrazid in 7.3 g Triethylamin und 100 ml Benzol wurden 8.1 g Dimethylphosphinylchlorid (**14**) in 70 ml Benzol getropft (jeweils 72 mmol der drei Komponenten). Nach 20 h bei 25°C wurden das Triethylammoniumchlorid und das überschüssige Benzohydrazid abgetrennt. Aus dem Filtrat kristallisierte nach Einengen ein Gemisch von Dimethylphosphinylanhydrid (**16**) und **17** (Molverhältnis etwa 2:3). – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **16**: δ = 1.65 ppm ([AX<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-Signal, |J<sub>PCH</sub> + J<sub>POPC</sub>| = 14.3 Hz), übereinstimmend mit dem Spektrum einer authent. Probe<sup>13)</sup>; **17**: CH<sub>3</sub> δ = 1.89 ppm ([AX<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-Signal, |J<sub>PCH</sub> + J<sub>PNPCH</sub>| = 14.8 Hz), vgl. Lit.<sup>6,11)</sup>. – <sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **16**: δ = –50.9 ppm (Lit.<sup>14)</sup> –52.6); **17**: δ = +40.0 ppm (Lit.<sup>11)</sup> +41.5). – Durch großzügiges Umkristallisieren aus Acetonitril wurden 3.9 g **17** rein erhalten. Schmp. 253–255°C (wie Lit.<sup>8)</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (388.0) Ber. C 55.66 H 5.70 N 14.22 Gef. C 55.49 H 5.55 N 14.40

<sup>13)</sup> Vgl. auch die Analyse des Signals: G. Hägele, W. Kuchen und H. Steinberger, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 349 (1974).

<sup>14)</sup> K. Moedritzer, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4381 (1961).