

# 1,2,7-Azadiphosphepine – neue Phosphor und Stickstoff enthaltende Heterocyklen

Werner Zeiß\* und Herbert Henjes

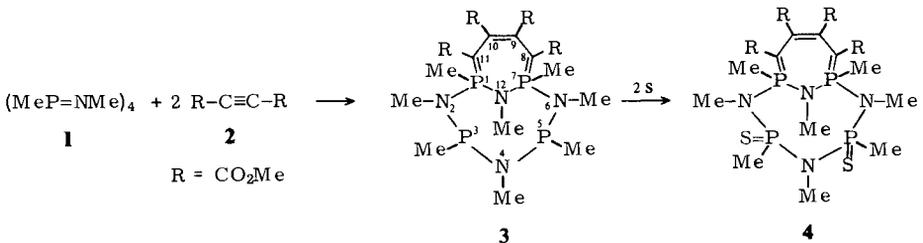
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 14. Oktober 1977

## 1,2,7-Azadiphosphepines – New Phosphorus and Nitrogen Containing Heterocycles

1 reacts with 2 moles of 2 to give the bicyclic compound 3 containing the new 1,2,7-azadiphosphepine ring system. Diphosphinoamines 5 can be considered as three-membered segments of the eight-membered ring system 1. Thus the amines 5 react with 2 likewise to give monocyclic 1,2,7-azadiphosphepines 6.

Unlängst haben wir über die Darstellung und Kristallstruktur von 1 berichtet<sup>1)</sup>. 1 reagiert mit 2 mol Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2) unter transannularer Ringverknüpfung zum Bicyclus 3, der das bisher unbekannte 1,2,7-Azadiphosphepin-System enthält.



Eine ähnliche transannulare Ringverknüpfung an einem Cyclotetraphosphazening beschrieben kürzlich Roesky et al.<sup>2)</sup> Hier wie dort liegen die entstandenen Bicyclen nicht als symmetrisch 1,5-, sondern als asymmetrisch 1,7-überbrückte Ringsysteme vor. Für 3 ließ sich das zweifelsfrei anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums belegen: Während je zwei Singulets für die CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>- und zwei Gruppen von PCH<sub>3</sub>-Protonensignalen auch mit einer symmetrischen Ringverbrückung im Einklang ständen, beobachtet man drei Gruppen von NCH<sub>3</sub>-Protonensignalen im Verhältnis von 2:1:1 (Tab.), die nur auf 3 zutreffen können.

3 reagiert mit weiterem 2 unter Zersetzung, nimmt aber in Methylenchlorid noch 2 mol Schwefel zum Disulfid 4 auf. Dessen NMR-Spektren sind zu komplex, um eine eindeutige Signalzuordnung zu ermöglichen. Wir nehmen eine *trans*-Addition der beiden Schwefelatome zu 4 an, wodurch sämtliche P-Atome inäquivalent werden, was die Komplexität der NMR-Spektren erklärt.

Bei der Bildung von 3 tritt nur ein dreigliedriges PNP-Segment des Achtringes 1 in Reaktion. Diesem PNP-Segment entsprechen die Diphosphinoamine 5, die demzufolge mit 2 mol 2 in analoger Weise zu den nun monocyclischen Azadiphosphepinen 6 reagieren.

<sup>1)</sup> W. Zeiß, W. Schwarz und H. Hess, *Angew. Chem.* **89**, 423 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 407 (1977).

<sup>2)</sup> H. W. Roesky und E. Janßen, *Angew. Chem.* **88**, 24 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 39 (1976); A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky und E. Janßen, *Angew. Chem.* **88**, 853 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 783 (1976).

Tab.: NMR-Daten<sup>a)</sup> von 3, 5 und 6

	3	6a	6b	6c	5a	5b	5c
$\delta^{31}\text{P}^b$	$\text{P}^{\text{V}}$ $\text{P}^{\text{III}}$	53.8 (m) 84.3 (m)	44.0 (s)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PMe}_2, 50.8 \text{ (s)}^{\text{f)} \\ \text{PPh}_2, 44.8 \text{ (s)}^{\text{g)} \end{array} \right.$	39.9 (s)	73.2 (s)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PMe}_2, 51.0^{\text{f)} \\ \text{PPh}_2, 62.2^{\text{g)} \end{array} \right.$
$\delta^1\text{H}$	$\text{CO}_2\text{CH}_3^{\text{e)}$ $\text{P}^{\text{V}}\text{CH}_3$ $\text{P}^{\text{III}}\text{CH}_3$ $\text{P}^{\text{V}}\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}^{\text{V}}$ $\text{P}^{\text{III}}\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}^{\text{III}}$ $\text{P}^{\text{V}}\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}^{\text{III}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.66 \text{ (s)} \\ 3.49 \text{ (s)} \end{array} \right.$ 1.39 (d) <sup>d)</sup> 1.56 (t) <sup>d)</sup> 2.79 (t) 3.05 (t) 2.87 (d) <sup>e)</sup>	2.96 (s) 2.53 (s)	3.88 (s) 3.59 (s) 1.87 (d)	1.35 (t) 2.56 (t)	2.45 (t)	1.26 (d) 2.47 (dd)
$J$ [Hz]	$\text{P}^{\text{V}}\text{CH}_3$ $\text{P}^{\text{III}}\text{CH}_3$ $\text{P}^{\text{V}}\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}^{\text{V}}$ $\text{P}^{\text{III}}\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}^{\text{III}}$ $\text{P}^{\text{V}}\text{N}(\text{CH}_3)\text{P}^{\text{III}}$	13.1 11.9 10.5 4.0 11.8 <sup>e)</sup>	10.5	13.0 $\left\{ \begin{array}{l} \text{PMe}_2, 10.9 \\ \text{PPh}_2, 10.0 \end{array} \right.$	3.15 5.6	3.2	5.15 $\left\{ \begin{array}{l} \text{PMe}_2, 4.6 \\ \text{PPh}_2, 3.5 \end{array} \right.$

<sup>a)</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , **5c**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; gemessen gegen 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern) bzw. TMS (intern) als Standard; Verschiebungen zu tieferem Feld als positiv angegeben.

<sup>b)</sup>  $\{^1\text{H}\}$ -entkoppelt.

<sup>c)</sup> Eine Zuordnung konnte nicht getroffen werden.

<sup>d)</sup>  $[\text{X}_3\text{Y}_3\text{AB}]_2$ - bzw.  $[\text{X}_3\text{A}]_2$ -Spinsystem.

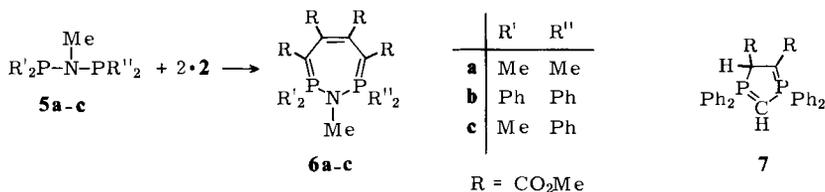
<sup>e)</sup> Kopplung nur zu  $\text{P}^{\text{V}}$  zu beobachten.

<sup>f)</sup> AB-Spinsystem.

<sup>g)</sup>  $J_{\text{PMP}}$  nicht beobachtet.

<sup>h)</sup>  $J_{\text{PNP}} = 273 \text{ Hz}$ .

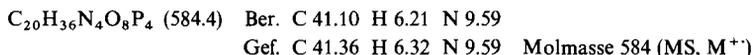
Aus der Umsetzung von  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2$  mit **2** im Verhältnis 2:1 oder 1:1 war kein definiertes Produkt zu erhalten, ebensowenig wie bei der Reaktion von **5a-c** mit **2** im Verhältnis 1:1. Das Diphosphinomethan  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$  als Homologes von  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{NH}-\text{PPh}_2$  reagiert dagegen mit 1 mol **2** zu **7**<sup>3)</sup>.



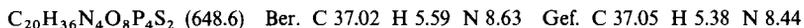
## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. **5b** wurde gemäß Lit.<sup>4)</sup> dargestellt, **5a**<sup>5)</sup> aus  $\text{Me}_2\text{PCL}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$  (2:1) in Methylchlorid bei  $-70^\circ\text{C}$  gewonnen, Sdp.  $52-53^\circ\text{C}/11$  Torr (Lit.<sup>5)</sup>  $114-116^\circ\text{C}/165$  Torr. **5c** wurde aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$  durch successive Umsetzung mit je 1 mol  $\text{Me}_2\text{PCL}$  und  $\text{Ph}_2\text{PCL}$  bei  $0^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten, NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab.) und sofort in Lösung weiterverarbeitet.

*1,2,3,4,5,6,7,12-Octamethyl-2,4,6,12-tetraaza-1λ<sup>5</sup>,3,5,7λ<sup>5</sup>-tetraphosphabicyclo[5.4.1]dodeca-1(11),7,9-trien-8,9,10,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (3)*: 0.76 g (5.35 mmol) **2** in 2 ml Acetonitril werden unter Kühlung mit Wasser und Rühren zu 0.8 g (2.67 mmol) **1**<sup>1)</sup> in 3 ml Acetonitril getropft, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Nach Aufbewahren bei  $-30^\circ\text{C}$  über Nacht frittet man die entstandenen gelben Kristalle ab, wäscht mit wenig Acetonitril und trocknet bei 0.1 Torr und Raumtemp. Ausb. 0.90 g (58%), Schmp.  $145-150^\circ\text{C}$  (Zers.).

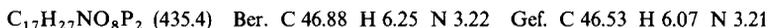


*3,5-Disulfid von 3 (4)*: 0.84 g (1.44 mmol) **3** und 0.092 g (2.88 mmol) Schwefel werden mit 5 ml Dichlormethan versetzt. Man rührt 1 h und überschichtet dann mit 10 ml Ether. Nach Abfrüthen der so entstandenen blaßgelben Kristalle wäscht man mit Ether und trocknet bei 0.1 Torr und Raumtemp. Ausb. 0.85 g (91%), Schmp.  $150-155^\circ\text{C}$  (Zers.).



*1H-1,2λ<sup>5</sup>,7λ<sup>5</sup>-Azadiphosphepine 6 (allg. Arbeitsweise)*: Man versetzt 2 mmol **5a-c** in 10 ml Dichlormethan unter Rühren und Wasser-Kühlung tropfenweise mit 4 mmol **2** in 5 ml Dichlormethan, rührt die entstandene tiefrote Lösung noch 15 min und erhält **6a-c** nach Einengen und Verrühren mit Ether in ca. 80proz. Rohausbeute. Umkristallisieren aus Acetonitril (**6a**), Umfällen aus Benzol/Ether (1:1) (**6b**) bzw. Kristallisieren aus Acetonitril/Ether (2:3) (**6c**) ergibt **6a-c** mit ca. 20% Ausbeute.

*1,2,2,7,7-Pentamethyl-1H-1,2λ<sup>5</sup>,7λ<sup>5</sup>-azadiphosphepin-3,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (6a)*: Schmp.  $120-130^\circ\text{C}$  (Zers.).



<sup>3)</sup> M. A. Shaw, J. C. Tebby, R. S. Ward und D. H. Williams, J. Chem. Soc. C 1970, 504.

<sup>4)</sup> R. Keat, J. Chem. Soc. A 1970, 1795.

<sup>5)</sup> **5a** wurde auch aus  $\text{Me}_2\text{PCL}$  und  $\text{MeNH}_2$  (2:3) dargestellt: J. Wokulat, Dissertation, Univ. Marburg 1967.

*1-Methyl-2,2,7,7-tetraphenyl-1H-1,2λ<sup>5</sup>,7λ<sup>5</sup>-azadiphosphopin-3,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethyl-ester (6b):* Schmp. 175–178 °C (Zers.).

C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>8</sub>P<sub>2</sub> (683.7) Ber. C 64.97 H 5.16 N 2.03 Gef. C 64.68 H 4.99 N 1.97

*1,2,2-Trimethyl-7,7-diphenyl-1H-1,2λ<sup>5</sup>,7λ<sup>5</sup>-azadiphosphopin-3,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethyl-ester (6c):* Schmp. 125–130 °C (Zers.).

C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>8</sub>P<sub>2</sub> (559.5) Ber. C 57.95 H 5.58 N 2.50 Gef. C 57.73 H 5.26 N 2.47

[353/77]

---

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1978 – Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim. Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim -- Telefon (06201) 14031, Telex 465516 vchwh d. -- Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. -- Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form -- durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren -- reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. -- All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form -- by photoprint, microfilm, or any other means -- nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. -- Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. §54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, Großer Hirschgraben 17/21, D-6000 Frankfurt/Main 1, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. -- Preis jährlich DM 590. -- zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 68. -- (In diesen Preisen sind 6 % Mehrwertsteuer enthalten). Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. -- Abbestellungen nur bis spätestens 2 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim. Bestr. -- Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

Erscheint monatlich. -- Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.