

Zur Struktur und Reaktivität bi- und tricyclischer Phosphorane: [1,3,2λ⁵]Oxazaphospholo[2,3-*b*][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphole¹⁾

Alfred Schmidpeter* und Josef Helmut Weinmaier

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

Eingegangen am 30. September 1977

Acyclische und cyclische Chlorphosphine **1** reagieren mit Benzilmono(*o*-hydroxyanil) (**2**) in einer Substitution und unmittelbar anschließenden intramolekularen [4 + 1]-Addition zu den bi- bzw. tricyclischen Phosphoranen **5**. Wie frühere Kristallstrukturbestimmungen^{2,4,23)} an zwei Beispielen zeigen, ist der durch die Addition entstandene Bicyclus in ersteren meridional, in letzteren facial am trigonal-bipyramidalen Phosphor angesetzt. In Lösung liegen Pseudorotationsgleichgewichte vor. Die Tricyclophosphorane **5k** und **5i** addieren unter Mitwirkung eines Kryptanden eine Reihe unterschiedlicher Alkalisalze zu σ⁶-Phosphaten **11** bzw. **12**. **5k** addiert im Rahmen eines Gleichgewichts auch Pyridin. Aus dem Dichlordiazadiphosphetidin **13** und **2** entsteht ein pentacyclisches Diphosphoran **14**, das nicht in die Phosphazenhälften dissoziiert.

Structure and Reactivity of Bi- and Tricyclic Phosphoranes: [1,3,2λ⁵]Oxazaphospholo[2,3-*b*]-[1,3,2λ⁵]benzoxazaphospholes¹⁾

Acyclic and cyclic chlorophosphines **1** react with benzile mono(*o*-hydroxyanil) **2** in a substitution and subsequent intramolecular [4 + 1]-addition to bi- and tricyclic phosphoranes **5**, respectively. As shown earlier by two crystal structure determinations^{2,4,23)} the bicyclic skeleton formed in the addition is linked meridionally to the trigonal bipyramidal phosphorus in the former and facially in the latter. Pseudorotation occurs in solution. The tricyclic phosphoranes **5k** and **5i** with the help of a cryptand add a variety of alkali salts to give σ⁶-phosphates **11** and **12**, respectively. **5k** also adds pyridine within an equilibrium. The dichlorodiazadiphosphetidine **13** and **2** form a pentacyclic diphosphorane **14** which does not dissociate in its phosphazene halves.

Der Einbau von σ⁵-Phosphor als Brückenkopf eines kondensiert-bicyclischen Systems ermöglicht es, die Pentakoordinationsgeometrie in sonst nicht erreichbarer Verzerrung zu studieren²⁻⁴⁾. Phosphorane mit einem Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst sind durch Umsetzen einer substituierbaren Phosphor(III)-Verbindung mit einer siebengliedrigen Kette, deren eines Ende eine Hydroxyfunktion und deren anderes ein Hetero-1,3-dien

¹⁾ 26. Mitteil. über vier- und fänggliedrige Phosphorheterocyclen. – 25. Mitteil.: A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier, *Angew. Chem.* **89**, 903 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 865 (1977).

²⁾ W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier, *Angew. Chem.* **87**, 519 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 490 (1975).

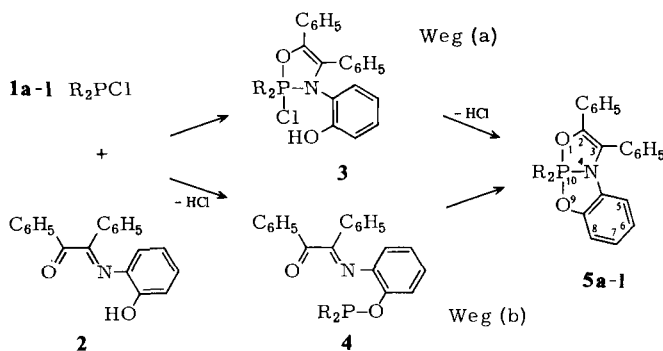
³⁾ A. Schmidpeter, J. Lubert, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **109**, 3581 (1976).

⁴⁾ A. Schmidpeter, D. Schomburg, W. S. Sheldrick und J. H. Weinmaier, *Angew. Chem.* **88**, 851 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 781 (1976).

darstellt, leicht und allgemein zugänglich⁴⁻⁶. Die Titelverbindungen **5a-1** (vgl. Tab. 1) wurden so aus einer Vielfalt acyclischer und cyclischer Chlorphosphine **1** und Benzilmono(*o*-hydroxyanil) (**2**) in Gegenwart von Triethylamin bei Raumtemperatur dargestellt.

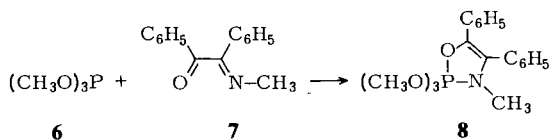
Synthese

Die Synthesereaktion setzt sich aus einer Substitution und einer [4 + 1]-Cycloaddition zusammen, und zwar in dieser Reihenfolge (Weg b).



R siehe Tab. 1

Die [4 + 1]-Cycloaddition von α -Diketonen und speziell auch von Benzil an Phosphor(III)-Verbindungen zu Cyclophosphoranen ist wohlbekannt und gut untersucht^{7,8}. Sie hängt in ihrer Geschwindigkeit empfindlich von den phosphorgebundenen Resten ab, an Triphenylphosphit benötigt sie z. B. eine Reaktionstemperatur von 110–120°C. Das dem Anil **2** schlüssiger vergleichbare Benzilmono(methylimin) (**7**) addiert sich sogar noch langsamer als Benzil, selbst an das reaktive Trimethylphosphit (**6**) bei 120°C erst innerhalb eines Tages⁹.



Demgegenüber läuft die hier vorgestellte Reaktion mit jedem der eingesetzten Chlorphosphine bei Raumtemperatur rasch und quantitativ ab. Weg (a), der von einer Addition eingeleitet werden müßte, scheidet dafür zumindest in den für die Addition ungünstigen Fällen also von vornherein aus.

¹⁾ A. Schmidpeter und J. H. Weimaier, *Angew. Chem.* **87**, 517 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 517 (1975).

⁶⁾ J. A. Müller und D. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 156.

⁷⁾ F. Ramirez und N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2652 (1960); **85**, 3252 (1963).

⁸⁾ F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler und C. P. Smith, *Tetrahedron* **24**, 2275 (1968).

⁹⁾ D. Bernard und R. Burgada, *C. R. Acad. Sci.* **272**, 2077 (1971).

Dagegen ist auf dem durch die Substitution eingeleiteten Weg (b) die [4 + 1]-Cycloaddition ein intramolekularer Schritt und dadurch erheblich erleichtert^{10,11)}, und zwar offenbar soweit, daß er kaum langsamer abläuft als der einleitende Substitutionschritt. Die Zwischenstufe **4** wird deshalb normalerweise nicht wahrgenommen. Erst durch Einfrieren von Lösungen der Komponenten in aufeinanderliegenden Schichten und ³¹P-NMR-spektroskopische Beobachtung der beim Auftauen einsetzenden Reaktion konnte sie nachgewiesen werden. Ihre chemische Verschiebung schließt sich jeweils ganz an die der entsprechenden Phenoxyverbindung an¹²⁾:

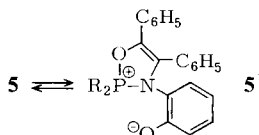
$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$
4a (R = C ₆ H ₅) 112.5; zum Vergleich (C ₆ H ₅) ₂ POC ₆ H ₅ 111 ¹³⁾	
4g (R = CH ₃ O) 135.2; zum Vergleich (CH ₃ O) ₂ POC ₆ H ₅ 135.2 ¹⁴⁾	

Bei Raumtemperatur verschwindet das **4**-Signal in beiden untersuchten Fällen innerhalb weniger Minuten zugunsten des Signals des Bicyclophosphorans **5**.

Auch die Gegenprobe bestätigt, daß die Substitution das Maß für den Fortschritt der Gesamtreaktion setzt. Wird nämlich statt des Chlorphosphins **1** Trimethylphosphit (**6**) eingesetzt, so bleibt eine Reaktion mit **2** zunächst aus, und zwar auch bei 100°C. Erst wenn das Substitutionsgleichgewicht durch Abdestillieren des Methanols verschoben wird, entsteht auch hier das Bicyclophosphoran **5g**.

NMR-Spektren und Struktur in Lösung

Die oxidative Cycloaddition an den Phosphor und dessen Pentakoordination wird für alle Produkte **5a–l** durch die Hochfeldverschiebung des ³¹P-Signals belegt (Tab. 1). Sie liegt z.T. allerdings an der unteren Grenze des charakteristischen Bereichs. Die auftretenden Unterschiede lassen sich jedoch alle als Substituenteneffekte bei gleicher Struktur interpretieren und haben nichts mit einem Strukturwechsel zu tun. So rückt die ³¹P-Verschiebung bei ansonsten elektronegativ substituiertem Phosphor mit jedem Phenyl/Methyl-Austausch zu tieferem Feld, hier um 12 ppm, so daß für **5c** nur mehr $\delta^{31}\text{P} = -9.5$ gefunden wird. Daß auch dieser relativ niedrige Wert keineswegs als Indiz für eine Gleichgewichtsbeteiligung einer Betainform **5'** mit tetrakoordiniertem Phosphor zu werten ist, geht daraus hervor, daß die ³¹P-Verschiebung für **5c** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (C₆H₆, CH₂Cl₂, (CH₃)₂SO) gleich ist.



¹⁰⁾ W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89**, 10 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 10 (1977).

¹¹⁾ A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier und E. Glaser, *Angew. Chem.* **89**, 558 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 549 (1977).

¹²⁾ Positive δ -Werte bedeuten Verschiebungen zu tiefem Feld (gegenüber H₃PO₄ extern, TMS bzw. CFCl₃ intern) und umgekehrt.

¹³⁾ D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **8**, 199 (1967).

¹⁴⁾ V. Mark, C. Dungan, M. Crutchfield und J. R. Van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry*, M. Grayson und E. J. Griffith ed., Bd. 5, S. 227, Wiley, New York 1967.

Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten ¹²⁾ der Oxazaphospholobenzoxazaphosphole **5**

	R_2	$\delta^1\text{H}$ (Multiplizität)	$^{2,3}J_{\text{PH}}$ [Hz]	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	$\delta^{31}\text{P}$	Lösungs- mittel ^{a)}
5a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2$				-33.4 -33.9	CH_2Cl_2 Pyridin
5b	C_6H_5 CH_3	2.23 (2)	14.5		-21.6	CH_2Cl_2
5c	$(\text{CH}_3)_2$	1.97 (2)	14.9		-9.5	CH_2Cl_2
5d	CH_3 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$	1.98 (2) 2.73 (2)	16.8 10.4		-22.0	CH_2Cl_2
5e	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2$	2.80 (2)	11.7		-36.0	CH_2Cl_2
5f	CH_2NCH_3 - CH_2NCH_3 -	2.89 (2) 3.15 ^{b)}	11.3		-26.2 -26.2	Benzol Pyridin
5g	$(\text{CH}_3\text{O})_2$	3.83 (2)	14.7		-41.0 -40.2	CH_2Cl_2 Pyridin
5h	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{O} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{O} \end{array}$	4.45 (2·3) 1.98 (5)	15.4	5.7	-37.6	CH_2Cl_2
5i	CH_2O CH_2O	4.17 (2)	14.1		-16.4 -16.0	CH_2Cl_2 Pyridin
5j	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2$				-48.1	CH_2Cl_2
5k	<i>o</i> - $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$				-16.2 -29.9	THF Pyridin
5l	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{S} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{S} \end{array}$	3.43 (2·3) 2.37 (5)	20.7	5.2 ^{c)}	-21.2	CDCl_3
5m^{d)}	CH_3O $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$	3.65 (2) 5.20 (2)	14.0 11.8		-41	Benzol
5n^{d)}	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2$	5.20 (2)	11.8		-41	Benzol

^{a)} ^1H -Spektrum im jeweils erstgenannten Lösungsmittel.

^{b)} Signal der Methylenprotonen, nicht vollständig aufgelöstes Multipllett, 18 Hz breit ($\nu_0 = 60\text{ MHz}$).

^{c)} Aufspaltung nicht mehr streng erster Ordnung ($J/\nu_0\delta \approx 0.08$).

^{d)} Im Substitutionsgleichgewicht mit **5g**.

Auch das Ersetzen von Einzelsubstituenten R am Phosphor durch einen dritten Fünfring mit den gleichen Ligandatomen (**5e/5f**, **5g/5i**, **5j/5k**) bringt Verschiebungen um 10–30 ppm zu tieferem Feld mit sich. Das entspricht einer allgemeinen Regel¹⁵⁾, die der Tendenz nach auch für Phosphor anderer Koordinationszahl gilt.

Fünfringe sind wegen ihres kleinen Innenwinkels an den trigonalbipyramidalen Phosphor stets axial-äquatorial angesetzt^{16, 17)}. Unter Beachtung dieser Regel kann das Bicyclengerüst der Verbindungen **5** meridional oder facial am Brückenkopf-Phosphor stehen, d. h. mit äquatorialer bzw. axialer anellierender PN-Bindung (Strukturen **A** und **B**).

¹⁵⁾ F. Ramirez, M. Nagabushanan und C. P. Smith, *Tetrahedron* **24**, 1785 (1968).

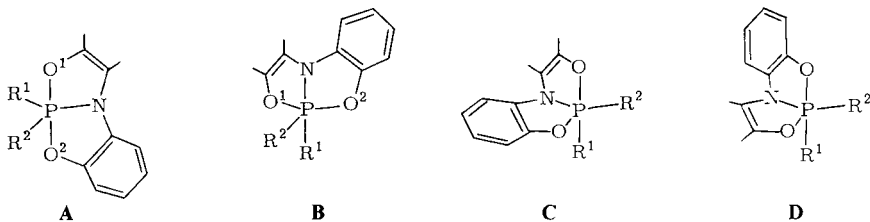
¹⁶⁾ Vgl. A. Schmidpeter und J. Luber, *Phosphorus* **5**, 55 (1974).

¹⁷⁾ Ausnahmen bilden lediglich die Fluorphosphorane mit einem Phospholanring, dessen axial-äquatorialer Einbau zu einer besonders krassen Mißachtung der Polaritätsregel führen würde^{18–20)}.

¹⁸⁾ E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **2**, 613 (1963).

¹⁹⁾ G. O. Doak und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 476.

²⁰⁾ N. J. De' Ath, D. Z. Denney, D. B. Denney und C. D. Hall, *Phosphorus* **3**, 205 (1974).



Nur die Struktur **A** erlaubt einen planaren Brückenkopf-Stickstoff und ermöglicht eine PN- π -Bindung. Sie dürfte damit in jedem Fall begünstigt sein²¹⁾. Auch nach der „Polaritätsregel“ sollte **A** mit Sauerstoffatomen auf beiden Apices stets günstiger sein als **B**, und das umso mehr, je weniger apicophil R¹ ist²²⁾.

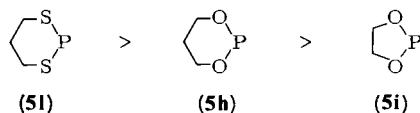
Anders liegen die Verhältnisse für die aus den cyclischen Chlorphosphinen erhaltenen tricyclischen Phosphoranen, in denen der Phosphor zugleich Brückenkopf und Spirozentrum ist, insbesondere für die Verbindungen **5f, i** und **k**, in denen auch der dritte, einzelne Ring fünfgliedrig ist und axial-äquatorial eingebaut sein möchte. Das ist nur in Struktur **B** möglich, und es erhebt sich damit die Frage, ob dieses Argument oder die beiden oben erörterten, **A** begünstigenden für die Struktur dieser Verbindungen maßgeblich wird.

In allen Verbindungen **5** mit gleichen Substituenten R¹ und R², gleichgültig ob gesondert (**5c, e, g**) oder zum Ring verbunden (**5f, h, i, l**), werden die beiden Substituenten (bzw. die beiden Ringhälften) durch das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) auch tatsächlich als äquivalent ausgewiesen. Daran ändert das Abkühlen der Lösungen auf -70°C nichts. Diese Befunde stehen im Einklang mit Struktur **A**, in der R¹ und R² symmetrieäquivalent sind, kann grundsätzlich aber auch durch einen raschen Übergang zwischen **B** und **B'** (mit vertauschten Positionen von R¹ und R²) erklärt werden. Tatsächlich sind die Signale der Methylenprotonen der tricyclischen Verbindungen **5h, i** und **l** (nicht aber **5f**) noch einfacher als sie für das statische Vorliegen der Struktur **A**, nach der die Protonen auf den beiden Seiten des einzelnen Rings nicht äquivalent sein können, zu erwarten wären. Für **5i** findet man z. B. ein A₄X- statt eines [AB]₂X-Spinsystems.

Zumindest für die drei vorgenannten Verbindungen muß daraus auf rasche und mehrstufige Pseudorotationsübergänge geschlossen werden, an denen außer **A** und **B** auch die Strukturalternativen **C** und **D** mit noch stärker geknicktem Bicyclengerüst als Zwischenstufen beteiligt sind. Diese Übergänge können durch Abkühlen der Proben soweit verlangsamt werden, daß es zur Verbreiterung der Protonensignale kommt. Für **5l** ist die Verbreiterung schon bei Raumtemperatur erkennbar, für **5h** tritt sie bei -30°C , für **5i** bei -70°C ein. Diese Abstufung läßt sich so verstehen, daß die diäquatoriale Stellung des einzelnen Rings und damit die meridionale Stellung **A** des Bicyclus in der Reihe

²¹⁾ Tatsächlich ist der phosphorgebundene σ^3 -Stickstoff in allen sonst bekannten Phosphoranstrukturen planar umgeben. Das gilt auch für ein (Dimethylamino)phosphoran, in dem der Stickstoff keinerlei Ringzwang ausgesetzt ist. Seine Ebene steht dabei fast parallel zur Achse der trigonalen Bipyramide um den Phosphor²²⁾. Vgl. dagegen **5i**.

²²⁾ S. Trippett, *Phosphorus Sulfur* **1**, 89 (1976).



zunehmend ungünstiger wird und der Übergang in die faciale Form **B** zunehmend leichter. Für die Bicyclophosphorane mit Einzelsubstituenten **R** deutet sich auch bei -70°C keine Verbreiterung der ^1H -Signale an. Das legt nahe, daß sie an sich schon in Struktur **A** mit symmetrieäquivalenten **R** vorliegen.

Molekülstruktur im Kristall

Für den kristallinen Zustand wird dieses Bild durch zwei Strukturbestimmungen ergänzt. Sie zeigen für **5a** angenähert die meridionale Struktur **A**^{2, 23)}, für **5i** angenähert die faciale Struktur **B**⁴⁾. Die Abweichungen von der Idealgeometrie sind dabei keineswegs willkürlich, sondern sind als Verzerrungen auf die jeweils andere Form hin zu verstehen^{2, 4, 24)}. Sie betreffen alle Parameter so einheitlich, daß z.B. die Winkel am Phosphor mit ausgezeichneter Näherung als lineare 85/15- bzw. 15/85-Überlagerungen der beiden Formen dargestellt werden können (Tab. 2).

Tab. 2. Bindungswinkel am Phosphor in den Molekülen **5a** und **5i** und für die Idealgeometrien **A** und **B** zum Vergleich

	A	5a	5i	B
O^1PO^2	180	171.6	134.0	120
O^1PR^1	90	89.7	86.9	90
O^2PR^1	90	89.4	89.6	90
O^1PR^2	90	93.3	115.6	120
O^2PR^2	90	94.7	110.4	120
O^1PN	90	87.6	89.3	90
O^2PN	90	86.6	88.4	90
NPR^1	120	130.6	172.4	180
NPR^2	120	116.5	93.5	90
R^1PR^2	120	112.8	94.1	90

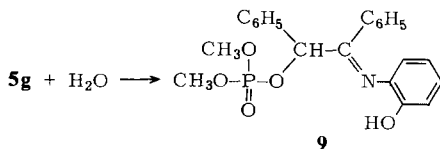
Insgesamt bestätigt sich die Erwartung, daß die meridionale Form **A** an sich günstiger ist, daß sie aber in tricyclischen Phosphoranen zugunsten **B** aufgegeben wird, damit auch ein dritter Fünfring axial-äquatorial stehen kann. Daß **B** mit einem erhöhten Energieinhalt erkauft werden muß, kommt im gesteigerten Acceptorvermögen dieser Verbindungen zum Ausdruck (s. u.).

Hydrolyse und Substitution

Die Verbindungen **5** nehmen bei Raumtemperatur 1 mol Wasser auf, z. B. **5g** unter Bildung von **9**.

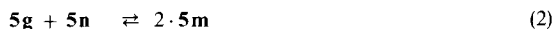
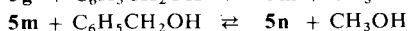
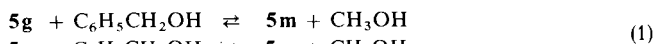
²³⁾ W. S. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 925 (1976).

²⁴⁾ R. R. Holmes und J. A. Deiters, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3318 (1977).

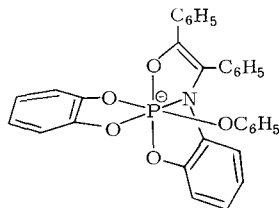
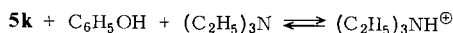
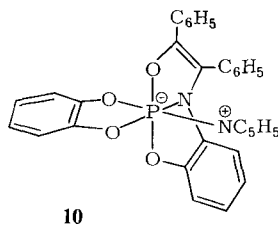
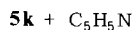


Die Reaktion wird wahrscheinlich durch eine Addition der Wassermolekel an den Phosphor eingeleitet und führt unter Protonenübertragung zur Öffnung beider Ringe. Dabei bleibt ausschließlich die enolische (nicht die phenolische) PO-Bindung erhalten, so daß als Produkt nur der Phosphorsäureester **9** des Benzoin-(*o*-hydroxyanils) entsteht. Seine Konstitution wird belegt durch ein ^{31}P -NMR-Signal im Phosphatbereich, die Diastereotopie der beiden Methoxygruppen aufgrund des entstandenen asymmetrischen C-Atoms und durch das Signal des einzelnen Protons an diesem, das durch ^{31}P -Kopplung zum Dublett aufgespalten ist.

Durch Benzylalkohol/Pyridin werden in **5g** unter Erhalt des Bicyclengerüsts die Methoxygruppen langsam und glatt zu einem Gleichgewichtsgemisch von Dimethoxy-, (Benzyloxy)methoxy- und Dibenzyloxyphosphoran (**5g**, **m** und **n**) ausgetauscht. Ohne Pyridin treten mit Benzylalkohol vielfältige Reaktionen ein; die Substitution macht davon kaum mehr ein Viertel aus²⁵⁾. Im eingestellten Gleichgewicht verdrängt die äquivalente Menge Benzylalkohol das Methanol nur zu 41%. Die Substitutionsgleichgewichte (1) neigen also etwas auf die linke Seite. Das Substituentenverteilungs-Gleichgewicht (2) folgt dagegen ziemlich genau der Statistik mit einer nur gerade noch erkennbaren Begünstigung der symmetrisch substituierten Verbindungen.



Additionen, Tricyclo- σ^6 -phosphate



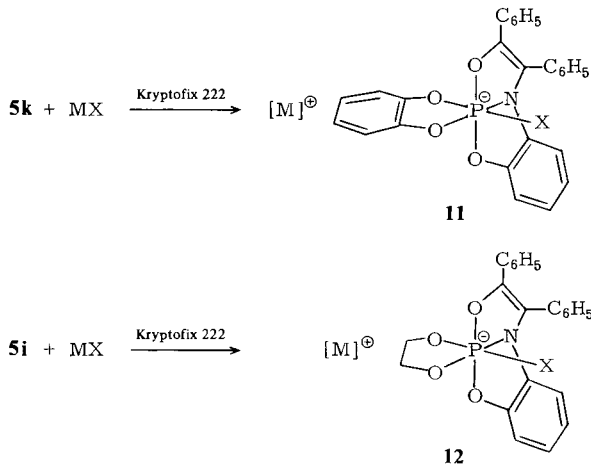
²⁵⁾ Zur Basenkatalyse der Substitution von Alkoxyphosphoranen durch Alkohole vgl. F. Ramirez, G. V. Loewenqart, E. A. Tsolis und K. Tasaka, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3531 (1972).

Als einziges der Phosphorane **5** verändert das Brenzkatechyl-Derivat **5k** in Pyridin seine ^{31}P -Verschiebung signifikant gegenüber dem Wert in einem indifferenten Solvens (Tab. 1), und zwar zu höherem Feld (von -16.2 auf -29.9), und läßt damit eine Pyridin-addition²⁶⁾ erkennen. Für das Addukt **10** selbst wäre $\delta^{31}\text{P} \approx 105$ zu erwarten (vgl. Tab. 3). In Pyridin steht es also nur zu etwa 15%, in 0.8 M THF-Lösung ($\delta^{31}\text{P}$ nach Zugabe der äquimolaren Pyridinmenge -17.2) gar nur zu 1% mit **5k** im Gleichgewicht.

Ebenso geht nur **5k** mit Phenol/Triethylamin (nicht mit einem allein) ein Additions-gleichgewicht ein. Das Signal einer Lösung des äquimolaren Gemisches der Komponenten (1.0 M) verschiebt sich dabei mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu höherem Feld, was einer zunehmenden Konzentration des σ^6 -Phosphations **11**, $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ($\delta^{31}\text{P}$ etwa -95 , s. u.), entspricht und den Salzcharakter der rechten Gleichgewichtsseite bekräftigt:

Lösungsmittel	Benzol	Tetrahydrofuran	Acetonitril
Dielekt.-Konstante	2.9	7.4	37.5
$\delta^{31}\text{P}$	-57.8	-61.2	-77.8
$\sigma^6\text{P}$ -Anteil	53%	57%	78%

Eine vollständige Addition anionischer Liganden an **5k** und auch an **5i** zu den σ^6 -Phosphaten **11** bzw. **12** läßt sich mit ihren Natrium- und Kaliumsalzen unter Zuhilfenahme eines Kryptanden erzielen (Tab. 3).



Die erzielten Hochfeldverschiebungen des ^{31}P -Signals auf < -90 belegen eindeutig die Hexakoordination des Phosphors²⁷⁾. Der besonders und bemerkenswert hohe bei der KCN-Addition erreichte Wert ist der erste für ein Cyan- σ^6 -phosphat²⁸⁾.

²⁶⁾ Pyridinadditionen, die zur Phosphorhexakoordination führen, sind außer an PF_5 und PCl_5 nur an einigen Spirophosphoranen bekannt, vgl. Lit.²⁷⁾ und die dort zitierte Literatur.

²⁷⁾ A. Schmidpeter, Th. v. Criegern und K. Blanck, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1058 (1976).

²⁸⁾ Als einziges anderes Cyan- σ^6 -phosphat-Anion wurde bislang nur $\text{PCl}_4(\text{CN})_2^-$ erwähnt, H. W. Roesky, Angew. Chem. **79**, 316 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 363 (1967).

Tab. 3. NMR-Daten ¹²⁾ der Tricyclo-σ⁶-phosphat-Anionen **11** und **12** (in Acetonitril)

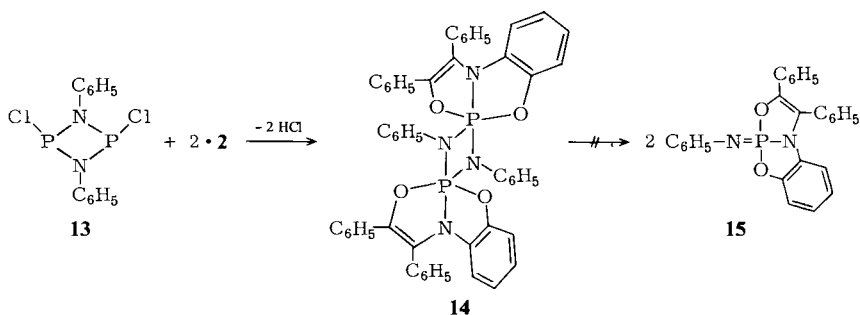
M	X-		11	12
K	F-	δ ³¹ P	-93.0	-94.1
		δ ¹⁹ F	-37.0	-30.5
		J _{PF} [Hz]	720	695
K	CH ₃ CO ₂ -	δ ³¹ P	-92.4	a)
Na	CH ₃ O-	δ ³¹ P	-91.6	-96.3
Na	4-CH ₃ C ₆ H ₄ O-	δ ³¹ P	-96.2	-96.0
K	C ₄ H ₄ N-	δ ³¹ P	-105.3	-105.5
K	NC-	δ ³¹ P	-115.0	a)

a) Wegen rascher Zersetzung und Ausfällung kein Signal beobachtbar.

Alle Additionen sind auf die Phosphorane **5i** und **k** mit drei Fünfringen beschränkt und bleiben mit den entsprechenden Phosphoranen **5g, h** bzw. **j**, in denen **R** ebenfalls Sauerstoff-, aber Einzel- oder zum Sechsring verbundene Liganden sind, aus. Wie schon oben erwähnt, kann dieser Unterschied auf die ungünstige faciale Bicyclenanordnung in **5i** und **k** zurückgeführt werden, die mit der Addition des sechsten Liganden in die günstigere meridionale übergehen kann. Der Effekt reicht allerdings nicht mehr aus, um Additionen auch an **5f**, das zwar ebenfalls einen dritten, aber über Stickstoff an den Phosphor gebundenen Fünfring besitzt, zu ermöglichen.

Phosphoranderivate des Diazadiphosphetidins

Unlängst wurde über die Biacetyl-Addition an ein Diazadi-λ³-phosphetidin berichtet, in deren Folge der entstandene Diazadi-λ⁵-phosphetididin-Ring in zwei Phosphazeneinheiten zerfällt ²⁹⁾. 2,4-Dichlor-1,3-diphenyl-1,3,2λ³,4λ³-diazadiphosphetididin (**13**) reagiert mit **2** in gleicher Weise wie die eingangs aufgeführten Chlorphosphine zum Phosphoran. Es entsteht das pentacyclische Diphosphoran **14**.



Der Zerfall seines zentralen Diazadi-λ⁵-phosphetididin-Rings in monomere Phosphazene **15** bleibt jedoch aus. Alle mit **15** vergleichbaren Phosphazene mit *O*- und *N*-gebundenen Substituenten am Phosphor liegen dagegen ausschließlich monomer vor ³⁰⁾.

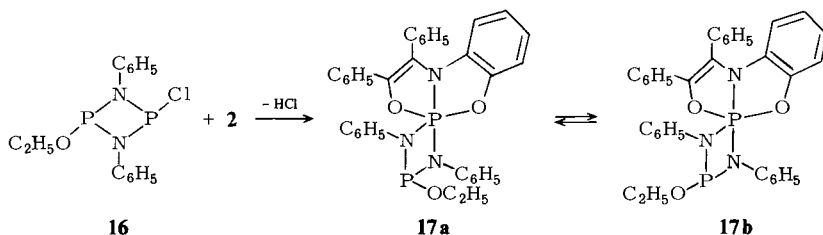
²⁹⁾ W. Zeiß, *Angew. Chem.* **88**, 582 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 555 (1976). Vgl. auch T. Kawashima und N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 1924 (1976).

³⁰⁾ Davon ausgenommen sind nur Phosphazene, die selbst Teil eines Fünfrings sind ¹⁶⁾.

Die ausnahmsweise Stabilität des Dimeren **14** geht offenbar darauf zurück, daß sich das Bicyclengerüst mit den kleinen Innenwinkeln am Phosphor in der trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie des Phosphorans zwangloser unterbringen läßt als in der tetraedrischen des Phosphazens.

Obwohl für **14** ein *cis*- und ein *trans*-Isomeres möglich sind, entsteht es bei obiger Reaktion als einheitliches Produkt mit nur einem ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -50,5$ ¹²⁾. Das steht damit in Einklang, daß **13** wahrscheinlich in der *cis*-Form vorliegt und seine Substitution an beiden Phosphoratomen stereospezifisch unter Umkehrung verläuft³¹⁾, so daß **14** ebenfalls als *cis*-Isomeres anfallen sollte. Bezüglich der Alternative **A/B** darf für **14** sicher die in der Formel schon angedeutete axial-äquatoriale Lage des Vierrings³²⁾ und damit die faciale Lage des Bicyclus angenommen werden. Ein Pseudorotations-Übergang zur anderen Form mit diäquatorialem Vierring und meridionalem Bicyclus würde keine *cis/trans*-Isomerisierung mit sich bringen.

2-Chlor-4-ethoxy-1,3-diphenyl-1,3,2 λ^3 ,4 λ^3 -diazadiphosphetidin (**16**)³⁴⁾ reagiert mit **2** zum Diaza- λ^3, λ^5 -diphosphetidin³⁵⁾ **17**.



Das Reaktionsergebnis steht im Einklang mit der angenommenen Folge Substitution, intramolekulare Addition (Weg b, vgl. erster Abschnitt). Wäre die oxidative Addition von **2** der einleitende Schritt, müßte es mit **16** bevorzugt am ethoxysubstituierten λ^3 -Phosphor reagieren.

17 fällt dabei als *cis/trans*-Isomergemisch an (Molverhältnis 10:1). Da das eingesetzte **16** einheitlich und wahrscheinlich *trans*-substituiert³⁴⁾ ist und eine Substitution unter Umkehrung erwartet wird, sollte bei obiger Reaktion das Isomere **17a** entstehen, in dem Ethoxygruppe und phenolische Bicyclenhälfte auf der gleichen Ringseite liegen (*cis*-Isomeres). Ihm ordnen wir deshalb die intensiveren der NMR-Signale (Tab. 4) des Rohprodukts zu. **17a** lagert sich langsam in das stereoisomere **17b** (*trans*-Isomeres) um. Das Gleichgewicht stellt sich in einigen Tagen bei Raumtemperatur oder $\frac{1}{2}$ h in siedendem Acetonitril beim Molverhältnis 7:9 ein. Durch Schwefeln des λ^3 -Phosphors geht das Gleichgewichtsgemisch **17a, b** in das Gemisch von **18a** und **18b** im gleichen Verhältnis über. Das *cis*-Isomere **17a** reagiert dabei ^{31}P -NMR-spektroskopisch erkennbar schneller als das *trans*-Isomere **17b**.

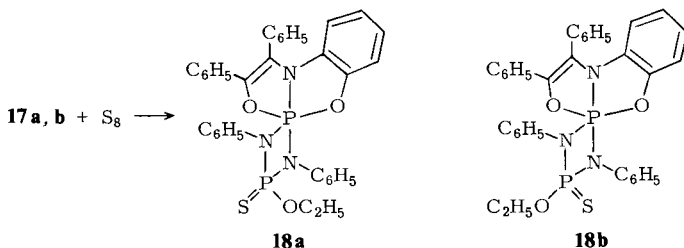
³¹⁾ G. Bulloch, R. Keat und D. G. Thompson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 99.

³²⁾ Bei allen bisher strukturell untersuchten Diazadi- λ^5 -phosphetidinen ist der Vierring axial-äquatorial an den Phosphor angesetzt³³⁾, auch wenn dabei die Polaritätsregel grob verletzt wird.

³³⁾ Vgl. z. B. M. Fild, W. S. Sheldrick und T. Stankiewicz, Z. Anorg. Allg. Chem. **415**, 43 (1975).

³⁴⁾ W. Zeiß und J. Weis, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 116 (1977).

³⁵⁾ Das erste und bislang einzige andere Diaza- λ^3, λ^5 -diphosphetidin wurde unlängst von Zeiß beschrieben²⁹⁾.



Der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert des σ^5 -Phosphors verschiebt sich mit der von 3- nach 4- und 5-fach ansteigenden Koordination des anderen Phosphors ($17 \rightarrow 18 \rightarrow 14$) jeweils um einige Einheiten zu höherem Feld.

Tab. 4. NMR-Daten ¹²⁾ (in CDCl_3) der Spiro[[1,3,2 λ^5 ,4 $\lambda^{3,5}$]diazadiphosphetidin-2,10'-[1,3,2 λ^5]-oxazaphospholo[2,3-b]][1,3,2 λ^5]benzoxazaphosphole]

	$\delta^1\text{H}$ (Multiplizität)		$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	$^3J_{\text{PH}}$ [Hz]	$\sigma^{3,4}\text{-P}$	$\delta^{31}\text{P}$	
	CH_3	CH_2				$\sigma^{3,4}\text{-P}$	$\sigma^5\text{-P}$
17a	0.97 (3)	4.00 (5)	7.0	7.0	82.5	-36.2	
17b	1.17 (3)	4.12 (5)	7.0	7.0	82.5	-38.8	
18a	1.12 (3)	4.17 (2.4)	7.0	12.0	44.8	-44.8	
18b	1.25 (3)	4.30 (2.4)	7.0	12.0	46.4	-43.8	

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. *W. Zeiß* danken wir für die Überlassung der Verbindungen **13** und **16**.

Experimenteller Teil

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60-A- bzw. HA-100-Gerät aufgenommen.

Oxazaphospholo-benzoxazaphosphole 5a–l, 14, 17 und 18: 6.0 g **2** und 2.0 g Triethylamin (jeweils 20 mmol) in 30 ml trockenem Benzol werden unter N_2 tropfenweise mit 20 mmol des Chlorphosphins **1a** bis **1l**, des Chlordiazadiphosphetidins **16** oder 10 mmol des Dichlordiazadiphosphetidins **13** in 10 ml Benzol versetzt. Die entstehende Suspension wird noch etwa 1 h gerührt, das quantitativ ausgefallene Triethylammoniumchlorid abgefrittet und mit 30 ml Benzol ausgewaschen. Aus den Filtraten wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende Produkt kristallisiert spontan oder nach Anreiben mit CH_2Cl_2 . Es wird aus trockenem Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute im allgemeinen über 80%, ausgenommen **5e** mit 50%. Im Gegensatz zu den bicyclischen Phosphoranen sind die tricyclischen **5f, h, i, k** und **l** in Benzol, Methylchlorid und Acetonitril nur mäßig löslich, besser in Pyridin, DMSO und THF.

2,3,10,10-Tetraphenyl[1,3,2 λ^5]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2 λ^5]benzoxazaphosphol (5a): Gelbe Nadeln, Schmp. 177–178°C.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{NO}_2\text{P}$ (485.5) Ber. C 79.14 H 4.98 N 2.88 Gef. C 79.20 H 4.98 N 2.88

10-Methyl-2,3,10-triphenyl[1,3,2 λ^5]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2 λ^5]benzoxazaphosphol (5b): Farblos, Schmp. 160°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{P}$ (423.5) Ber. C 76.57 H 5.24 N 3.31 Gef. C 76.23 H 5.32 N 3.40

10,10-Dimethyl-2,3-diphenyl[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5c**): Farblose Nadeln, Schmp. 158–160°C.

C₂₂H₂₀NO₂P (361.4) Ber. C 73.12 H 5.58 N 3.88 Gef. C 71.31 H 5.77 N 3.90

10-Dimethylamino-10-methyl-2,3-diphenyl[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5d**): Blaßgelb, Schmp. 105–107°C.

C₂₃H₂₃N₂O₂P (390.4) Ber. C 70.75 H 5.94 N 7.17 Gef. C 69.86 H 5.97 N 7.23

10,10-Bis(dimethylamino)-2,3-diphenyl[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5e**): Farblos, Schmp. 134–135°C.

C₂₄H₂₆N₃O₂P (419.5) Ber. C 68.69 H 6.25 N 10.01 Gef. C 68.66 H 6.56 N 10.37

1,3-Dimethyl-2',3'-diphenylspiro[1,3,2λ⁵]diazaphospholidin-2,10'-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5f**): Farblos, Schmp. 208°C (Zers.).

C₂₄H₂₄N₃O₂P (417.5) Ber. C 69.04 H 5.79 N 10.06 Gef. C 67.42 H 5.77 N 10.13

10,10-Dimethoxy-2,3-diphenyl[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5g**): Farblos, Schmp. 148–150°C.

C₂₂H₂₀NO₄P (393.4) Ber. C 67.17 H 5.12 N 3.56 Gef. C 66.99 H 5.12 N 3.98

5,6-Dihydro-2',3'-diphenylspiro[4H-[1,3,2λ⁵]dioxaphosphorin-2,10'-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5h**): Farblos, Schmp. 166–168°C.

C₂₃H₂₀NO₄P (405.4) Ber. C 68.12 H 4.97 N 3.45 Gef. C 68.65 H 5.27 N 3.09

2',3'-Diphenylspiro[1,3,2λ⁵]dioxaphospholan-2,10'-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5i**): Farblos, Schmp. 140°C.

C₂₂H₁₈NO₄P (391.4) Ber. C 67.51 H 4.64 N 3.58 Gef. C 68.01 H 4.72 N 3.70

10,10-Diphenoxy-2,3-diphenyl[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5j**): Farblos, Schmp. 100–102°C.

C₃₂H₂₄NO₄P (517.5) Ber. C 74.26 H 4.67 N 2.71 Gef. C 73.48 H 4.84 N 2.77

2',3'-Diphenylspiro[1,3,2λ⁵]benzodioxaphosphol-2,10'-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5k**): Blaßgrün, Schmp. 125°C (Zers.).

C₂₆H₁₈NO₄P (439.4) Ber. C 71.04 H 4.13 N 3.19 Gef. C 70.29 H 4.16 N 3.25

5,6-Dihydro-2',3'-diphenylspiro[4H-[1,3,2λ⁵]dithiaphosphorin-2,10'-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**5l**): Gelb, Schmp. 161–162°C.

C₂₃H₂₀NO₂PS₂ (437.5) Ber. C 63.12 H 4.61 N 3.20 Gef. C 62.52 H 4.81 N 3.38

1',2,2',3,3',3''-Hexaphenyldispiro[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol-10,2'-[1,3,2λ⁵,4λ⁵]diazadiphosphetid-4',10''-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**14**): Farblos, Schmp. 190°C (Zers.).

C₅₂H₃₈N₄O₄P₂ (844.9) Ber. C 73.89 H 4.53 N 6.63 Gef. C 74.18 H 4.58 N 6.89

4-Ethoxy-1,2,3,3'-tetraphenylspiro[1,3,2λ⁵,4λ⁵]diazadiphosphetid-2,10'-[1,3,2λ⁵]oxazaphospholo[2,3-b][1,3,2λ⁵]benzoxazaphosphol (**17**): Farblos, Schmp. 155–157°C. NMR s. Tab. 4.

C₃₄H₂₉N₃O₃P₂ (589.6) Ber. C 69.26 H 4.96 N 7.13 Gef. C 70.39 H 5.17 N 6.94

Sulfid **18**: 400 mg **17** in 1 ml CDCl₃ lösen 25 mg (die äquimolare Menge) Schwefel innerhalb ½ h bei Raumtemp. zu **18** auf. NMR s. Tab. 4.

Phosphorsäureester **9** des Benzoin(*o*-hydroxyanils): 3.9 **5g** in 10 ml Methylenchlorid werden 4 Tage mit 0.18 g Wasser (jeweils 10 mmol) bei Raumtemp. gerührt. Es entsteht ein Niederschlag,

der abgetrennt und zweimal aus Acetonitril umkristallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 154–155°C, Ausb. 2.5 g **9** (61%). — $^{31}\text{P-NMR}^{12}$ (DMSO): $\delta = 6.2$. — $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): OCH_3 $\delta = 3.70$ (d, $J_{\text{POCH}} = 11.0$ Hz), 3.30 (d, $J_{\text{POCH}} = 11.0$ Hz), CH 5.33 (d, $J_{\text{POCH}} = 8.8$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{P}$ (411.4) Ber. C 64.21 H 5.39 N 3.40 Gef. C 64.07 H 5.55 N 3.41

Methoxy/Benzyloxy-Austausch in 5g: 3.9 g (10 mmol) **5g** in 15 ml Benzol werden mit 1.6 g (20 mmol) Pyridin und 2.1 g (20 mmol) Benzylalkohol versetzt und die Gleichgewichtseinstellung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verfolgt. Das Gleichgewichtsgemisch enthält 3.5 mmol Dimethoxy-, 4.8 mmol Benzyloxymethoxy- und 1.7 mmol Dibenzyloxybicyclophosphoran **5g,m** bzw. **n** (Tab. 1).

Der gleiche Ansatz mit 10 mmol Pyridin/Benzylalkohol braucht 50 Tage zur Gleichgewichtseinstellung und liefert ein Gemisch aus 5.0 mmol **5g**, 3.7 mmol **5m** und 1.3 mmol **5n**.

Pyridinaddition an 5k: 146 mg (0.33 mmol) **5k** in 0.42 ml THF werden portionsweise mit Pyridin versetzt und $\delta^{31}\text{P}$ registriert.

Zugegebene Pyridinportion [mg]	0	27.1	25.8	60.9	70.6	155.2	184.0
Molverhältnis Pyridin/ 5k	0	1.04	2.03	4.36	7.60	13.01	20.06
$\delta^{31}\text{P}$	16.2	17.2	17.9	19.6	21.2	24.4	27.4

*Kalium- bzw. Natrium-2-fluor-, -2-acetoxy-, -2-methoxy-, -2-(4-methylphenoxy)-, -2-(1-pyrrolyl)-, -2-cyan-2',3'-diphenylspiro[[1,3,2 λ^6]benzodioxaphosphol-2,10'-[1,3,2 λ^6]oxazaphospholo[2,3-b]-[1,3,2 λ^6]benzoxazaphospholat] und -spiro[[1,3,2 λ^6]dioxaphospholan-2,10'-[1,3,2 λ^6]oxazaphospholo[2,3-b]][1,3,2 λ^6]benzoxazaphospholat] (**11** und **12**):* Jeweils 1 mmol **5i** oder **5k** und 4,7,13,16,21, 24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan (Kryptofix 222, Merck) werden in 2 ml Acetonitril suspendiert. Beim Zugeben von 1 mmol Kaliumfluorid, -acetat, Natriummethanolat, -4-methylphenolat, Pyrrolkalium oder Kaliumcyanid entsteht eine gelbe (bis rote) Lösung. In zwei Fällen (vgl. Tab. 3) schließt sich eine sofortige Zersetzung unter Niederschlagsbildung an. Auch die Fluoridaddukte sind in wenigen Stunden zersetzt. In anderen Fällen sind die Alkalikryptat- σ^6 -phosphate **11** und **12** zwar haltbar und verbleiben nach Abziehen des Acetonitrils als Öle, können aber nicht zur Kristallisation gebracht werden.

[326/77]