

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyklen, 33¹⁾

Isolierbare Phosphanimid-Keten-Cycloaddukte²⁾

Alfred Schmidpeter* und Thomas von Criegern

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

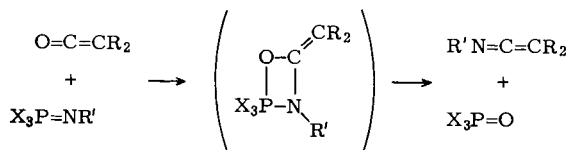
Eingegangen am 9. Juni 1978

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 33¹⁾

Isolable Phosphine Imide/Ketene Cycloadducts²⁾

Diphenylketene (2) adds by its C=O bond to the P=N bond of azaphospholes 1. The resulting bridgehead phosphoranes 3 can be isolated but decompose in solution yielding tetraphenylsuccinonitrile (5).

Die Umsetzung von Phosphanimiden mit Ketenen zu Ketenimininen und Phosphanoxiden wurde bereits von *Staudinger* aufgezeigt³⁾ und in jüngerer Zeit präparativ genutzt^{4, 5)}. Die Reaktion legt eine Addition des Ketens über die CO-Bindung nahe, und *Staudinger* formuliert dementsprechend einen PNCO-Vierring als Zwischenstufe, ohne ihn freilich belegen zu können.



Aus der Umsetzung cyclischer Phosphanimide, der Azaphosphole 1⁶⁾, mit Diphenylketen (2) konnten wir nun gelbe kristalline 1:1-Addukte 3 der für die Zwischenstufe angenommenen Konstitution isolieren. Die Hochfeldverschiebung ihres ³¹P-NMR-Signals belegt die Penta-koordination des Phosphors. Dem Betrage nach bezeugt sie außerdem die CO-Addition des Ketens, d. h. einen Phosphorligandensatz wie in den Ketonaddukten an 1, für die δ³¹P ebenfalls um –40 gefunden wurde⁷⁾. Auch das IR-Spektrum bestätigt die CO-Addition.

¹⁾ Zugleich 64. Mitteil. über Phosphazene. 32. bzw. 63. Mitteil.: A. Schmidpeter, Th. v. Criegern, W. S. Sheldrick und D. Schomburg, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; bzw. A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, *Angew. Chem.* **90**, 469 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 443 (1978).

²⁾ Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

³⁾ H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **2**, 635 (1919); H. Staudinger und E. Hauser, *ebenda* **4**, 887 (1921).

⁴⁾ L. A. Singer und K. W. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 962; *J. Org. Chem.* **39**, 3780 (1974).

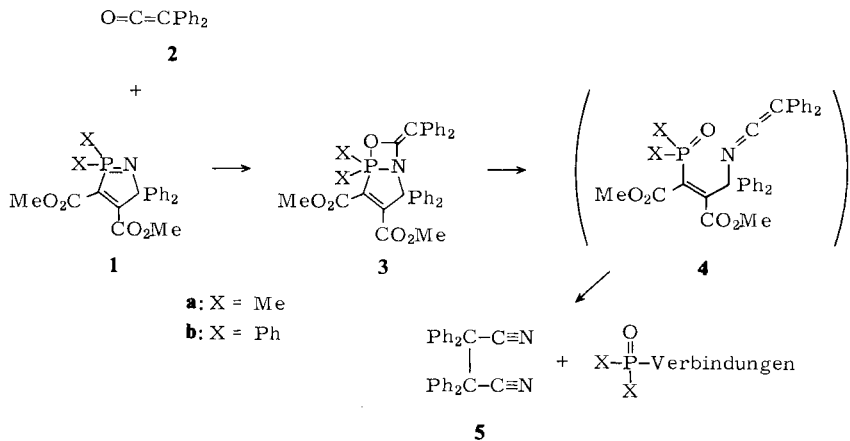
⁵⁾ J. Schweng und E. Zbiral, *Tetrahedron* **31**, 1823 (1975); *Monatsh. Chem.* **107**, 537 (1976).

⁶⁾ A. Schmidpeter und W. Zeiß, *Angew. Chem.* **83**, 398 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 396 (1971).

⁷⁾ A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, *Angew. Chem.* **90**, 64 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 55 (1978).

Die beiden *P*-Methylgruppen in **3a** sind $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch äquivalent, und ihre PCH-Kopplung (12.5 Hz) entspricht einer äquatorialen Lage. Der Bicyclus ist also meridional an die trigonale Bipyramide des Brückenkopf-Phosphors angegliedert⁸⁾, was bei einer CO-Addition auch von der Polaritätsregel vorhergesagt wird.

Die CO-Addition der Ketene an **1** ist zwar als diejenige mit dem größten Gewinn an σ -Bindungsenergie (PC: 264, PO: 335 kJ · mol⁻¹) an sich zu erwarten, doch wird diese Regel sowohl bei der CN-Addition der Isocyanate an **1**⁹⁾, wie auch bei der meist verwirklichten CC-Addition der Ketene¹⁰⁾ verletzt (in diesem Fall ist der Energieunterschied freilich auch kleiner).



In kristalliner Form sind die Cycloaddukte **3** bei Raumtemperatur haltbar, nicht jedoch ihre Lösungen. In Chloroform bei 48°C ist nach 4 min **3a** etwa zur Hälfte, **3b** vollständig zerfallen.

Die aus der Aufspaltung des Vierrings im anderen Sinn erwarteten Ketiminphosphanoxide **4** können jedoch nicht nachgewiesen werden. Stattdessen wird Tetraphenylsuccinonitril in guter Ausbeute isoliert. Es geht offenbar auf eine auch bei anderen Ketiminen beobachtete^{4,5)} Radikalspaltung von **4** an der CN-Bindung und Kombination der Diphenylcyanmethyl-Radikale zurück⁵⁾. Die restlichen Produkte weisen sich im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum als Phosphanoxide RMe_2PO ($\delta^{31}\text{P} = 44.4, 46.3$ und 49.2) bzw. RPh_2PO ($\delta^{31}\text{P} = 27.9$) aus; sie wurden nicht identifiziert.

Experimenteller Teil

6-(Diphenylmethyl)-1,1-dimethyl-4,4-diphenyl-(**3a**) und -1,1,4,4-tetraphenyl-7-oxa-5-aza-1 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-2-en-2,3-dicarbon säure-dimethylester (**3b**): Die Lösung des Azaphosphols **1**⁶⁾ in 5 ml CHCl_3 wird auf ca. -15°C gekühlt und **2** zugegeben. Die zunächst orangefarbene Farbe der Reaktionslösung schlägt innerhalb von Sekunden nach Gelb um. Auf Zugabe von *n*-Pentan fallen gelbe Kristalle von **3** aus.

Aus 3.18 g **1a** und 1.61 g **2** (jeweils 8.30 mmol) entstanden 2.70 g **3a** (56%), Schmp. 95–98°C nach Umfällen aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -40.8$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\text{PCH}_3 \delta = 2.13$ (d, J_{PCH} 12.5 Hz); $2\text{-CO}_2\text{CH}_3 \delta = 3.35$, $3\text{-CO}_2\text{CH}_3 \delta = 3.74$. – IR (Nujol-Suspension): 1730 (3-CO), 1723 (2-CO), 1657 cm^{-1} (CC exocyclisch).

$\text{C}_{35}\text{H}_{32}\text{NO}_5\text{P}$ (577.6) Ber. C 72.77 H 5.58 N 2.42 Gef. C 72.42 H 5.71 N 2.64

⁸⁾ A. Schmidpeter, J. Lubert, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **109**, 3581 (1976).

⁹⁾ A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 470.

¹⁰⁾ H. Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, New York 1967.

Aus 3.00 g **1b** und 1.15 g **2** (jeweils 5.92 mmol) wurden 2.40 g **3b** erhalten (58%). Beim Versuch, es umzufällen, zersetzte sich **3b** unter Abscheiden von **5**. – ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -40.1$. – ^1H -NMR (CDCl_2): 2-CO₂CH₃ $\delta = 3.20$, 3-CO₂CH₃ 3.24. – IR (Nujol-Suspension): 1732 (3-CO), 1720 (2-CO) 1645 cm^{-1} (CC exocyclisch).

Tetraphenylsuccinonitril (5): Die Lösung von 1.05 g **3a** in 5 ml CHCl_3 wird 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstands in Acetonitril kristallisiert **5** aus, wird abgetrennt und aus CHCl_3/n -Pentan umgefällt. Ausb. 0.26 g (73%), Schmp. 221–222°C (aus Anisol, Lit.¹¹⁾ 223–224°C). – IR (Nujol-Suspension): 2240 cm^{-1} (CN). – MS (70 eV, 20°C): $m/e = 384$ (1.6%, M^{\ddagger}), 190 (46%), 191 (38%), 192 (78%, $\text{M}/2^+$) 193 (93%), 165 (100%, $\text{M}/2 - \text{HCN}^{\ddagger+}$); $m^* = 141.8$ wie berechnet für 192 → 165; vgl. Lit.⁵⁾.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (384.4) Ber. C 87.46 H 5.24 N 7.28

Gef. C 86.88 H 5.37 N 7.17 Molmasse 383 (osmometr. in CHCl_3)

¹¹⁾ G. Wittig und W. Hopf, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **65**, 760 (1932).