

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 36¹⁾

1,3-Dipolare Cycloadditionen an Azaphosphole und Azaphospholine

Alfred Schmidpeter* und Thomas von Criegern

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

Eingegangen am 30. Januar 1979

Anders als acyclische Phosphanimide geben die zum Fünfring geschlossenen Azaphosphole (1) und Azaphospholine (4) mit Arylnitriloxiden, Diphenylnitrilimin und Nitronen stabile, kristallin isolierbare [3 + 2]-Cycloaddukte (3, 5, 8, 9, 11). Der Brückenkopfeinbau des Phosphors in das Bicyclooctangerüst der Addukte begünstigt seine Pentakoordination und damit die Adduktstabilität; spektroskopische Befunde sprechen für die meridionale Anordnung des Bicyclus. Bezüglich der 1,3-Dipole ist die Cycloaddition in gewohnter Weise, bezüglich der Phosphorsubstituenten $\text{Me} > \text{Ph} > \text{NMe}_2$ abgestuft. Die Addukte des 3,4-Dihydroisochinolin-*N*-oxids (11f, g) dissoziieren in Lösung reversibel in die Komponenten.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 36¹⁾

1,3-Dipolar Cycloadditions to Azaphospholes and Azaphospholines

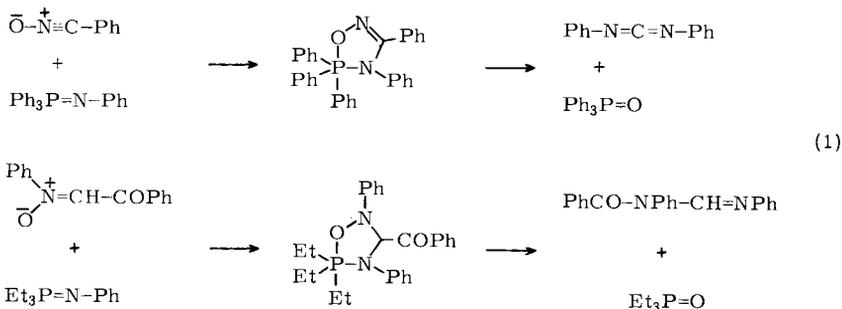
Different from acyclic phosphane imides five-membered cyclic ones, such as azaphospholes (1) and azaphospholines (4), give stable [3 + 2]-cycloadducts (3, 5, 8, 9, 11) with aryl nitrile oxides, diphenylnitrile imine, and nitrones which can be isolated in crystalline form. The bridgehead position in the bicyclooctane structure of the adducts favours phosphorus pentacoordination and thus enhances adduct stability; NMR spectroscopic results agree to the meridional arrangement of the bicyclus. The cycloaddition to azaphospholes depends on the 1,3-dipoles in an order known from other dipolarophiles and decreases with the phosphorus substituents $\text{Me} > \text{Ph} > \text{NMe}_2$. The adducts of the 3,4-dihydroisoquinoline *N*-oxide (11f, g) dissociate reversibly in solution.

1,3-Dipolare Cycloadditionen an Phosphanmethylen und Phosphanimide wurden wiederholt untersucht. Jedoch liefern nur die ersteren in günstigen Fällen mit Nitriloxiden^{2,3)} und Nitronen⁴⁾ tatsächlich Cycloaddukte mit pentakoordiniertem Phosphor. Phosphanimide reagieren damit entweder überhaupt nicht oder ergeben, offenbar über die Cycloadditionsstufe hinweg, Phosphanoxide als deren Zerfallsprodukt⁵⁾ (1).

Nitrilimine addieren sich entweder gar nicht oder, wenn die auftretenden Ladungen stabilisiert werden können, lediglich zum Betain⁵⁾.

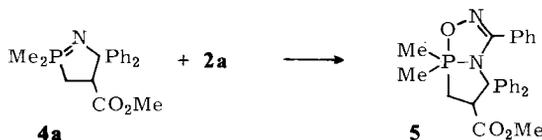
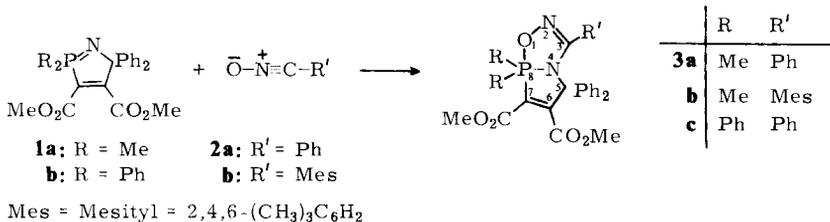
Phosphanimide, in denen die Phosphazengruppe Teil eines Fünfrings ist, zeigen gegenüber dem acyclischen Normalfall bei [2 + 2]-Cycloadditionen eine gesteigerte Reaktivität und höhere Adduktstabilität⁶⁾. Sie ist auf die Begünstigung der Phosphorpentakoordi-

nation im Bicycloheptangerüst der Cycloaddukte zurückzuführen und kann vergleichbar auch für das bei [3 + 2]-Cycloadditionen resultierende Bicyclooctangerüst erwartet werden. Wir haben daher die Azaphosphole **1**⁷⁾ und Azaphospholine **4**⁷⁾ mit Nitriloxiden, Diphenylnitrilimin und Nitronen umgesetzt.



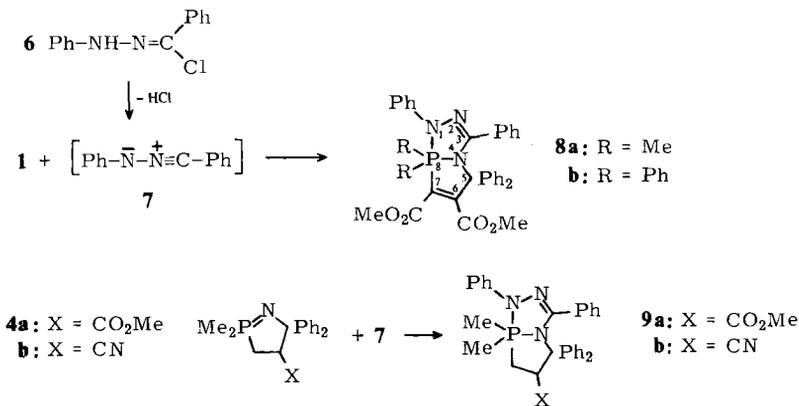
Nitriloxid- und Nitrilimin-Additionen

Phenyl- und Mesitylnitriloxid (**2a, b**) vereinigen sich in Methylenchloridlösung bei Raumtemperatur mit den Azaphospholen **1** zu farblosen, kristallinen Addukten **3**. **2a** wird dazu in situ aus Hydroximsäurechlorid und Triethylamin dargestellt. Ein Teil des Chlorwasserstoffs wird dabei allerdings auch an **1b** gebunden, so daß dessen Hydrochlorid als Nebenprodukt anfällt. Im Fall des basischeren Azaphospholins **4a** wird **2a** durch ein zweites Mol **4a** unter Abscheidung von schwerlöslichem **4a** · HCl freigesetzt.



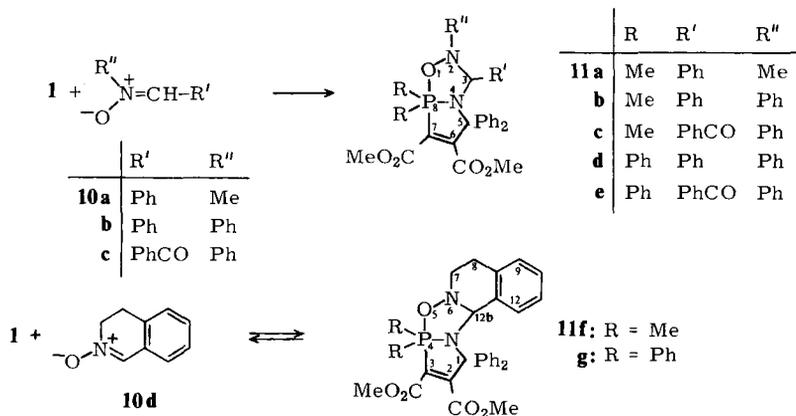
In gleicher Weise entstehen aus **1** mit Diphenylnitrilimin (**7**) die gelben, kristallinen Addukte **8**. **7** wird dabei aus *N*-Phenylbenzohydrazonylchlorid (**6**) mit Triethylamin freigesetzt. Da dieses Gleichgewicht weitgehend auf der Ausgangsseite liegt⁸⁾, ist nicht auszuschließen, daß **6** auch direkt mit **1** in Reaktion tritt und die Adduktbildung eigentlich eine Kondensation darstellt.

Die Azaphospholine **4** dienen gegenüber **6** wieder selbst als Basen und werden deshalb mit **6** im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Die hierbei entstehenden Addukte **9** konnten nicht kristallisiert werden, sind aber spektroskopisch eindeutig belegt (s. u.). Mit Azaphospholinen, die am Phosphor phenyl- oder dimethylaminosubstituiert sind, entstehen keine Addukte mehr.



Nitron-Additionen

Auch Azomethinoxide (Nitron) **10** als Vertreter von 1,3-Dipolen „ohne Doppelbindung in der Sextett-Grenzformel“ treten mit den Azaphospholen **1** bei Raumtemperatur zu den Cycloaddukten **11** zusammen. Sie sind farblos oder gelb (**11c, e**) und kristallin isolierbar. Das Dimethylazaphosphol **1a** reagiert dabei stets rascher als die Diphenylverbindung **1b**; das Azaphosphol mit R = NMe₂ läßt auch nach 3 Monaten noch keine Umsetzung erkennen. Bezüglich der Nitron ist die Addition an **1a** so abgestuft, wie man es von der Addition an Crotonsäure-methylester her kennt⁹⁾; sie benötigt bei **10c** 10 min, **10d** 3 h, **10b** 1 Woche und **10a** 6 Wochen.



Die Addukte **11f** und **g** des 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxids (**10d**) lösen sich in Chloroform zunächst farblos. Allmählich nehmen die Lösungen aber die gelbe Farbe von **1a**

bzw. **1b** an und zeigen damit eine Rückdissoziation in die Komponenten an¹⁰). Für **11f** stellt sich das Gleichgewicht bei 22°C in etwa 3 h vollständig ein. Gleichgewichtseinstellung und -lage können anhand der für Addukte und Komponenten getrennt zu beobachtenden ¹H- und ³¹P-NMR-Signale verfolgt werden. Die Dissoziation von **11f** in 0.5 M Lösung steigt von 32% bei 22°C auf 76% bei 55°C linear an. **11g** zerfällt in Lösung schon bei Raumtemperatur vollständig in die Komponenten. Auch das Erhitzen im Vakuum führt zur Rückspaltung der **10d**-Addukte. Die übrigen Addukte **11** der acyclischen Nitrone sind reversionsstabiler, z. B. läßt **11b** in Lösung auch bei 120°C keine Dissoziation erkennen.

NMR-Spektren und Konstitution der Addukte

Mit der Cycloaddition erhöht sich die Koordinationszahl des Phosphors von vier auf fünf. Spektroskopisch kommt die Schließung des zweiten Rings dementsprechend am deutlichsten in der Verschiebung des ³¹P-NMR-Signals zu hohem Feld zum Ausdruck. Ausgehend von $\delta = 40$ bis 55 in den Ausgangsverbindungen **1** und **4** werden in den Nitriloxid-Addukten etwa -30, in den Nitrilimin-Addukten etwa -60 und in den Nitron-Addukten etwa -50 erreicht (Tab. 1). Würde die Addition nur zum Betain führen, wären dafür umgekehrt Verschiebungen zu tiefem Feld (auf etwa 50 bis 70)¹¹) zu erwarten. Da

Tab. 1. NMR-Daten der dargestellten Cycloaddukte (Positive δ -Werte bedeuten chemische Verschiebungen zu tiefem Feld, bezogen auf TMS bzw. H₃PO₄. Kopplungskonstanten J in Hz)

	R	R'	R''	¹ H (CDCl ₃)		$\delta^{31}\text{P}$	
				$\delta \text{PCH}_3 (J_{\text{PCH}})$	$\delta \text{OCH}_3^{\text{a}}$	$\delta \text{CH} (J_{\text{PNCH}})$	(CDCl ₃)(DMSO)
3a	Me	Ph		2.23 (d, 12.2)	3.47 3.81		-34.5 -34.1
b	Me	Mes ^b)		2.14 (d, 11.8)	3.40 3.77		-34.0 -34.3
b	Ph	Ph			3.16 3.40		-30.0 -30.5
5^c)				1.73 (d, 9.0) 1.90 (d, 10.8)		3.25	-32.0
8a	Me			2.51 (d, 11.9)	3.43 3.75		-62.4
b	Ph				3.02 3.34		-48.0
9a							-64.4
b							-63.5
11a	Me	Ph	Me ^d)	1.90 (d, 12.0) 2.21 (d, 12.3)	3.42 3.78	4.85 (d, 16.4)	-57.9
b	Me	Ph	Ph	2.02 (d, 12.2) 2.21 (d, 12.4)	3.35 3.72	5.51 (d, 17.2)	-55.6 -55.4
c	Me	PhCO	Ph	2.10 (d, 12.3) 2.13 (d, 12.3)	3.46 3.80	6.03 (d, 22.1)	-48.6 -49.2
d	Ph	Ph	Ph		3.10 3.49	5.60 (d, 16.1)	-53.2 -53.5
e	Ph	PhCO	Ph		3.15 3.51	6.07 (d, 19.1)	-49.9 -49.2
f	Me	C ₆ H ₄	C ₂ H ₄	1.58 (d, 13.0) 2.16 (d, 13.0)	3.46 3.75	4.87 (d, 18.0)	-54.2
g	Ph	C ₆ H ₄	C ₂ H ₄		3.14 3.53	5.07 (d, 17.5)	-50.0

^a) Das erstgenannte Signal (bei höherem Feld) ist stets der zum Phosphor geminalen CO₂Me-Gruppe zuzuordnen. - ^b) Mesitylrest: $\delta = 2.11$ (s, *p*-CH₃); 1.53 (s, *o*-CH₃); 6.38 (s, *m*-H). - ^c) CH₂-Signal verdeckt, CH-Signal: $\delta = 3.78$ (ddd, $J_{\text{PCH}} = 12.5$, $J_{\text{cisHCH}} = 5.6$, $J_{\text{transHCH}} = 3.0$ Hz). - ^d) $\delta = 2.00$ (s, NCH₃).

die ^{31}P -Verschiebungen durch einen Wechsel des Lösungsmittels nicht beeinflusst werden (Tab. 1), kann selbst eine Beteiligung des Betains im Rahmen eines mobilen Gleichgewichts ausgeschlossen werden.

Die in den Formeln wiedergegebene Additionsrichtung ist sowohl durch die Polarität der Komponenten, wie auch durch die maximale Bindungsenergie der Produkte nahegelegt. Im Fall der Nitronaddukte **11** wird sie durch die beobachtete PNCH-Kopplung bestätigt. Aufspaltung und Lage des Signals des einzelnen Protons hängen charakteristisch von R' und R'' ab. Die verhältnismäßig großen Aufspaltungen sprechen für eine äquatoriale PNCH-Kopplung und damit für eine (weitgehend) meridionale Anordnung des Bicyclus¹²; für eine axiale Kopplung wären deutlich kleinere Werte zu erwarten^{6b}).

Durch die Addition wird der Azomethinkohlenstoff zum Asymmetriezentrum und werden die beiden *P*-Methylgruppen in **11a–c** und **11f** diastereotop. In den übrigen **1a**-Addukten bleibt im Einklang mit der meridionalen Struktur die Äquivalenz der beiden *P*-Methylgruppen auch bei -60°C erhalten.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, die Lösungsmittel waren mit Molekularsieb getrocknet.

8,8-Dimethyl-3,5,5-triphenyl-5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2 λ^5]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbon säure-dimethylester (3a): Zu 2.89 g (7.55 mmol) Azaphosphol **1a**⁷⁾ und 0.76 g (7.55 mmol) Triethylamin in 40 ml CH_2Cl_2 bei 0°C wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.17 g (7.55 mmol) Benzohydroximoylchlorid getropft. Die Lösung entfärbte sich nahezu völlig. Nach 15 h wurde sie zur Trockne eingedampft und der farblose Rückstand mit 30 ml Benzol verrührt. Dabei blieben 0.75 g (73%) Triethylammoniumchlorid ungelöst. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan umkristallisiert: Schmp. $195-198^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 2.17 g (57%).

IR (Nujolverreibung): 1730, 1717 cm^{-1} (CO). – MS (70 eV, 100°C): $m/e = 502$ (32.5%, M^+), 443 (1.48, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 368 (8.8, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5^+$), 340 (91.8%, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CNO} - \text{CH}_3\text{CO}^+$), 43 (100%, CH_3CO^+).

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ (502.5) Ber. C 66.92 H 5.41 N 5.57 Gef. C 66.7 H 5.5 N 5.3

8,8-Dimethyl-5,5-diphenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2 λ^5]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbon säure-dimethylester (3b): Der Lösung von 3.78 g (9.86 mmol) Azaphosphol **1a**⁷⁾ und 1.58 g (9.86 mmol) Mesitylnitroxid in 10 ml CH_2Cl_2 wurde nach 40 min *n*-Pentan zugesetzt. Es bildeten sich farblose Kristalle; Schmp. 196°C (Zers.); Ausb. 3.25 g (61%).

IR (Nujolverreibung): 1734, 1723, 1718 cm^{-1} (CO, vermutlich zwei unabhängige Moleküle im Kristall).

$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ (544.6) Ber. C 68.36 H 6.10 N 5.14 Gef. C 68.0 H 6.1 N 4.9

3,5,5,8,8-Pentaphenyl-5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2 λ^5]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbon säure-dimethylester (3c): Zu 3.53 g (6.96 mmol) Azaphosphol **1b**⁷⁾ und 0.76 g (7.5 mmol) Triethylamin in 10 ml Chloroform wurde innerhalb 1 h eine Lösung von 1.09 g (7.00 mmol) Benzohydroximoylchlorid getropft. Nach 3 h wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand mit 30 ml

Benzol extrahiert. Es blieben 0.52 g (55%) Triethylammoniumchlorid zurück. Der Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan fraktioniert kristallisiert. Der schwerer lösliche Anteil bestand aus **1b** · HCl (Zers.), Ausb. 1.20 g (32%).

IR (Nujol-Hostaflonverreibung): 2000–3000 breit ($\text{NH} \cdot \text{Cl}$), 1748, 1717 cm^{-1} (CO). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 51.8$. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.64$ (s, 3H, OCH_3), 3.77 (s, 3H, OCH_3).

$[\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{P}]\text{Cl}$ (544.0) Ber. C 68.44 H 5.00 N 2.57 Gef. C 67.9 H 5.2 N 2.2

Als besser lösliche Fraktion erhielt man 1.55 g (36%) **3c** in farblosen Nadeln; Schmp. 228–236°C (Zers.).

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ (626.7) Ber. C 72.83 H 4.98 N 4.47 Gef. C 72.50 H 5.12 N 4.45

6,7-Dihydro-8,8-dimethyl-3,5,5-triphenyl-5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2 λ^5]oxadiazaphosphol-6-carbonsäure-methylester (**5**): Zu 3.72 g (12.0 mmol) Azaphospholin **4a**⁷⁾ in 30 ml CH_2Cl_2 wurde innerhalb 20 min eine Lösung von 0.93 g (6.00 mmol) Benzohydroximoylchlorid in 6 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei fielen 1.95 g **4a** · HCl (94%) in farblosen Kristallen aus; Schmp. 221–222°C (aus Nitromethan). — IR (Nujol-Hostaflonverreibung): 2740, breit ($\text{NH} \cdot \text{Cl}$), 1724 cm^{-1} (CO). — ^{31}P -NMR (Nitromethan): $\delta = 67.3$.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{P}]\text{Cl}$ (363.8) Ber. C 62.72 H 6.37 N 3.85 P 8.51 Cl 9.74
Gef. C 62.8 H 6.3 N 4.0 P 8.8 Cl 9.8

Aus der auf 5 ml eingeeengten Reaktionslösung kristallisierten nach Zugabe von n-Pentan 1.20 g **5** (45%), Schmp. 180–182°C. — IR (Nujolverreibung): 1730, 1722 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (446.5) Ber. C 69.94 H 6.09 N 6.27

Gef. C 70.1 H 6.0 N 6.4 Molmasse 456, 439 (osmometr. in CHCl_3)

8,8-Dimethyl-1,3,5,5-tetraphenyl-1H,5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-c][1,2,4,3 λ^5]triazaphosphol-6,7-dicarbon säure-dimethylester (**8a**): Zu 3.22 g (8.40 mmol) **1a** und 0.87 g Triethylamin in 30 ml CH_2Cl_2 bei 0°C wurden 1.99 g (8.65 mmol) **6** in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach 15 h bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 60 ml Benzol verrührt und das ausfallende Triethylammoniumchlorid (1.05 g, 91%) abgetrennt. Aus der Restlösung wurde **8a** mit n-Pentan gefällt. Leuchtend gelbe Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 199–201°C, Ausb. 3.95 g (81%). — IR (KBr): 1736, 1725 cm^{-1} (CO). — MS (70 eV, 100°C): $m/e = 577$ (100%, M^+).

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$ (577.6) Ber. C 70.69 H 5.58 N 7.27 Gef. C 70.46 H 5.75 N 7.22

1,3,5,5,8,8-Hexaphenyl-1H,5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-c][1,2,4,3 λ^5]triazaphosphol-6,7-dicarbon säure-dimethylester (**8b**): Wie vorstehend wurde auch **1b** (5.00 mmol) umgesetzt. Nach Abtrennen von 0.35 g Triethylammoniumchlorid (50%) wurden aus der Restlösung 0.85 g **1b** · HCl (31%) und 0.80 g **8b** (23%) fraktioniert gefällt. Gelbe Kristalle, Schmp. 217–221°C (Zers.). — MS (70 eV, 90°C): $m/e = 701$ (27%, M^+), 642 (4, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3^+$), 185 (100, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$), 183 (32, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$).

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_4\text{P}$ (701.8) Ber. C 75.30 H 5.17 N 5.98 Gef. C 74.28 H 5.31 N 6.00

6,7-Dihydro-8,8-dimethyl-1,3,5,5-tetraphenyl-1H,5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-c][1,2,4,3 λ^5]triazaphosphol-6-carbonsäure-methylester (**9a**) und -6-carbonitril (**9b**): Aus den Azaphospholinen **4a** bzw. **4b** und der halbmolaren Menge **6**, beide in CH_2Cl_2 , entstanden tiefrote Lösungen, aus denen das Azaphospholin-hydrochlorid quantitativ auskristallisierte. In den eingeeengten Restlösungen konnten **9a** bzw. **9b** nachgewiesen (Tab. 1), daraus aber nicht isoliert werden.

2,3-Dihydro-8,8-dimethyl-2,3,5,5-tetraphenyl-5H-[1,2 λ^5]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2 λ^5]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbon säure-dimethylester (**11b**): Zu 2.68 g (7.00 mmol) **1a** in 40 ml CHCl_3 wurden 1.44 g (7.28 mmol) **10b** gegeben. Nach 1 Woche wurde die Reaktionslösung eingeeengt und **11b**

mit n-Pentan zum Auskristallisieren gebracht; Schmp. 173–175°C, Ausb. 3.11 g (77%). — IR (Nujolverreibung): 1732, 1724 cm⁻¹ (CO).

C₃₄H₃₃N₂O₅P (580.6) Ber. C 70.33 H 5.72 N 4.83 Gef. C 70.42 H 5.97 N 4.90

2,3-Dihydro-2,3,5,5,8,8-hexaphenyl-5H-[1,2λ⁵]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2λ⁵]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**11d**): Wie vorstehend aus 3.75 g (7.39 mmol) **1b** und 1.50 g (7.60 mmol) **10b** in 10 ml CHCl₃. Aus der rotbraunen Lösung schieden sich nach 8 Wochen farblose Kristalle ab. Schmp. 202°C (Zers.), Ausb. 2.30 g (44%).

C₄₄H₃₇N₂O₅P (704.8) Ber. C 74.98 H 5.29 N 3.97

Gef. C 75.31 H 5.50 N 3.95 Molmasse 699 (osmometr. in CHCl₃)

2,3-Dihydro-2,8,8-trimethyl-3,5,5-triphenyl-5H-[1,2λ⁵]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2λ⁵]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**11a**): Wie vorstehend aus äquimolaren Mengen **1a** und **10a**. Die Umsetzung war laut ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren nach 6 Wochen abgeschlossen (Tab. 1). **11a** konnte jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden.

3-Benzoyl-2,3-dihydro-8,8-dimethyl-3,5,5-triphenyl-5H-[1,2λ⁵]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2λ⁵]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**11c**): Wie vorstehend aus 2.86 g (7.47 mmol) **1a** und 1.68 g (7.47 mmol) **10c** in 15 ml CH₂Cl₂. Nach 10 min und Zugabe von n-Pentan schieden sich gelbe Kristalle ab; Schmp. 177–199°C, Ausb. 3.67 g (81%). — IR (KBr): 1737, 1719, 1709 cm⁻¹ (CO).

C₃₅H₃₃N₂O₆P (608.6) Ber. C 69.06 H 5.46 N 4.60 Gef. C 68.7 H 5.5 N 4.5

3-Benzoyl-2,3-dihydro-2,5,5,8,8-pentaphenyl-5H-[1,2λ⁵]azaphospholo[2,1-b][1,3,5,2λ⁵]oxadiazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (**11e**): Wie vorstehend aus 2.53 g (5.00 mmol) **1b** und 1.12 g (5.00 mmol) **10c** in 20 ml CHCl₃. Nach 4 Wochen und Pentanzugabe schieden sich gelbe Kristalle ab; Schmp. 231–233°C, Ausb. 1.20 g (33%).

C₄₅H₃₇N₂O₆P (732.8) Ber. C 73.75 H 5.08 N 3.82 Gef. C 73.40 H 5.15 N 3.64

8,12b-Dihydro-4,4-dimethyl-1,1-diphenyl-1H,7H-[1,2λ⁵]azaphospholo[2',1':2,3][1,3,5,2λ⁵]oxadiazaphospholo[4,5-a]isochinolin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**11f**): Zu 3.00 g (7.85 mmol) **1a** in 5 ml CHCl₃ wurden 1.47 g (10.0 mmol) **10d** gegeben. Nach 3 d wurde die gelbe, etwas eingeeingte Lösung mit n-Pentan versetzt. Unter völliger Entfärbung der Lösung schied sich **11f** kristallin ab; Schmp. 122–124°C (Zers.), Ausb. 3.79 g (91%). — IR (KBr): 1740, 1716 cm⁻¹ (CO).

C₃₀H₃₁N₂O₅P (530.6) Ber. C 67.91 H 5.88 N 5.28 Gef. C 67.27 H 5.84 N 5.16

Beim Erhitzen von **11f** auf 160°C bei 10⁻² mbar destilliert daraus **10d** ab.

8,12b-Dihydro-1,1,4,4-tetraphenyl-1H,7H-[1,2λ⁵]azaphospholo[2',1':2,3][1,3,5,2λ⁵]oxadiazaphospholo[4,5-a]isochinolin-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**11g**): Wie vorstehend aus 3.07 g (6.05 mmol) **1b** und 0.69 g (6.50 mmol) **10d**. Aus der gelben Lösung kristallisierte nach 3 Wochen farbloses **11g** aus. Pentanzugabe vervollständigte die Abscheidung unter Entfärbung der Lösung. Schmp. 134–136°C (Zers.), Ausb. 3.84 g (97%).

C₄₀H₃₅N₂O₅P (654.7) Ber. C 73.36 H 5.39 N 4.28 Gef. C 72.90 H 5.31 N 4.26

Literatur

35. Mitteil.: J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter und S. Pohl, *Angew. Chem.* **91**, 442 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 412 (1979); 41. Mitteil.: Th. v. Criegern und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 762 (1979). Zugleich 68. Mitteil. über Phosphazene; 67. Mitteil.: A. Schmidpeter, H. Eiletz, J. v. Seyerl und G. Huttner, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 911 (1979); 71 Mitteil.: J. Högel und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 915 (1979).
- H. J. Bestmann und R. Kunstmann, *Angew. Chem.* **78**, 1059 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 1039 (1966).

- ³⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 1833 (1969).
⁴⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 746, 1841 (1969).
⁵⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 1848 (1969).
⁶⁾ A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, ^{6a)} Angew. Chem. **90**, 64 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 55 (1978). — ^{6b)} J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 470. — ^{6c)} Angew. Chem. **90**, 469 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 443 (1978). — ^{6d)} Chem. Ber. **111**, 3747 (1978). — ^{6e)} Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1330 (1978).
⁷⁾ A. Schmidpeter und W. Zeiß, Angew. Chem. **83**, 398 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 396 (1971).
⁸⁾ J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).
⁹⁾ R. Huisgen, H. Seidl und J. Brüning, Chem. Ber. **102**, 1102 (1969).
¹⁰⁾ Die Reversibilität der Cycloaddition von Nitronen, speziell auch von **10d**, ist bekannt; vgl. R. Huisgen, H. Hauck, R. Grashey und H. Seidl, Chem. Ber. **101**, 2568 (1968).
¹¹⁾ Z. B. findet man für das *N*-Benzoyl-Kation ^{6c)} von **1a** $\delta = 73.5$.
¹²⁾ A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier, Chem. Ber. **111**, 2086 (1978).

[30/79]