

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 39¹⁾

Strukturelle Veränderungen bei der [2 + 2]-Cycloaddition von Ketonen an Azaphosphole

William S. Sheldrick und Dietmar Schomburg

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim, und

Alfred Schmidpeter* und Thomas von Criegern

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

Eingegangen am 16. März 1979

Die Umsetzung von 5*H*-1,2λ⁵-Azaphospholen **1** mit Ketonen führt zu stabilen [2 + 2]-Cycloaddukten **3** mit Bicyclo[3.2.0]heptan-Gerüst und pentakoordiniertem Phosphor im Brückenkopf. Sie belegt das im Vergleich zu acyclischen Phosphazenen gesteigerte Additionsvermögen der Fünfringphosphazene, das wir auf den niedrigen Reorganisationsaufwand für den Übergang von der Phosphortetra- in die -pentakoordination zurückführen. Vom Azaphosphol **1a** und seinem Trifluoacetone-Addukt **3b** werden die röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen diskutiert. Ihr Vergleich bestätigt die relativ geringen Winkeländerungen am Phosphor und läßt auch erkennen, daß diese durch die Ringspannung im σ⁴P- und die Spannungsminderung im σ⁵P-Ring bedingt sind.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 39¹⁾

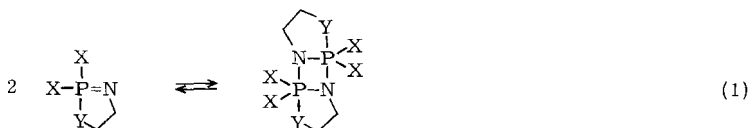
Structural Changes on the [2 + 2] Cycloaddition of Ketones to Azaphospholes

The reaction of 5*H*-1,2λ⁵-azaphospholes **1** with ketones yields stable [2 + 2] cycloadducts **3** possessing a bicyclo[3.2.0]heptane skeleton with pentacoordinate phosphorus in a bridge-head. It shows once again the enhanced addition capability of five-membered cyclic phosphazenes in comparison to acyclic phosphazenes. We explain this enhancement in terms of the lesser degree of reorganization necessary for cyclic species on going from phosphorus tetra- to pentacoordination. Molecular structures of the azaphosphole **1a** and its trifluoroacetone adduct **3b** have been determined by X-ray analysis and are discussed. Their comparison proves the relatively small changes in phosphorus bond angles and demonstrates also the strain in the σ⁴P- and its decrease in the σ⁵P-ring.

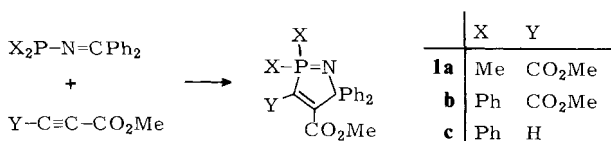
Eine Cycloaddition erhöht die Koordinationszahl eines jeden der vier Verknüpfungsatome. Sie ist also mit einem vierfachen Reorganisationsaufwand belastet, für den die beiden neuen Bindungen abzüglich der Bindungsminderung in den Addenden aufkommen müssen. Geht diese Bilanz ungünstig aus, so liegt das Additionsgleichgewicht auf der Eduktseite, oder das Cycloaddukt wird nur durchlaufen, wobei die Verknüpfungs-

atome – anders gepaart – wieder zur ursprünglichen Koordinationszahl zurückkehren. Beispiele dieser Situation bieten die Additionen an die Phosphazene (Phosphanimide). Sie liefern nur in Ausnahmefällen stabile Cycloaddukte. In der Regel bleibt die Reaktion mit einem Additionspartner aus oder führt bei ausreichender Reaktivität oder Aktivierung zu den Cycloreversionsprodukten. So zeigte *Staudinger*²⁾, daß Benzophenon durch 22stündiges Erhitzen mit Triphenylphosphan-phenylimid auf 150°C in das Imin übergeführt wird.

In jüngerer Zeit konnten wir nun an vielen Beispielen zeigen, daß das Additionsvermögen einer Phosphazenenbindung ganz erheblich steigt, wenn sie in einen Fünfring einbezogen ist³⁻⁸⁾. Oft liegen die Fünfringphosphazene deshalb gar nicht mehr als solche, sondern als tricyclische Dimere vor.



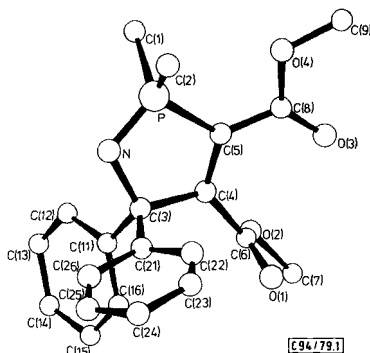
Den Ausschlag für die Lage des Dimerisierungsgleichgewichts (1) geben in erster Linie der Phosphornachbar Y im Ring und in zweiter Linie die Phosphorsubstituenten X: Mit Y = O, S kennt man fast nur Dimere³⁻⁵⁾, mit Y = N X-abhängig Monomere und Dimere⁹⁾, mit Y = C nur Monomere. Die zuletzt genannten Vertreter eignen sich besonders gut dazu, Cycloadditionen an die Phosphazenenbindung zu studieren⁶⁻⁸⁾. Meist verwenden wir dabei die aus (Methylenamino)phosphan und Acetylencarbonester leicht zugänglichen¹⁰⁾ 5H-1,2λ⁵-Azaphosphole **1**.



Warum sind Cycloaddukte an Fünfringphosphazene stabiler als solche an acyclische? Besonders stark dürfte die Phosphazenenaddukte belasten, daß der bereits tetrakoordinierte Phosphor seine Koordinationszahl dazu auf 5 erhöhen muß. Das wird durch das Auftreten halbgeöffneter Betainformen mit tetrakoordiniertem Phosphoniumphosphor deutlich⁷⁾. Beim Fünfringeinbau muß sich die Koordinations- der Ringgeometrie anpassen; bewirkt diese nun für die Koordinationszahl 4 eine stärkere Verzerrung als für 5, so sollte damit der Reorganisationsaufwand vermindert und das Cycloaddukt stabiler werden. Um diesen Zusammenhang zu belegen, berichten wir im folgenden über die Molekülstruktur des Azaphosphols **1a**, über seine [2+2]-Cycloaddition mit Ketonen⁶⁾ und über die Molekülstruktur des Cycloaddukts **3b** mit Trifluoraceton.

Molekülstruktur des Azaphosphols **1a**

1a kristallisiert triklin ($P\bar{1}$) mit zwei unabhängigen Molekülen **1a**¹, **1a**² im Gitter. Sie weichen in ihren Atomabständen und Bindungswinkeln nicht signifikant voneinander ab, was besagt, daß die Parameter tatsächlich molekülcharakteristisch sind.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1a**¹Tab. 1. Bindungs- und zwischenmolekulare Abstände (pm) und Winkel (°) in **1a**

	<u>1a</u> ¹	<u>1a</u> ²		<u>1a</u> ¹	<u>1a</u> ²
P - C(1)	177,5(8)	177,1(7)	C(1) - P - C(2)	103,8(3)	104,5(3)
P - C(2)	176,2(7)	177,2(6)	C(1) - P - C(5)	112,0(3)	112,2(3)
P - C(5)	180,5(4)	180,3(5)	C(2) - P - C(5)	111,2(2)	109,3(3)
P - N	157,9(4)	159,5(5)	C(1) - P - N	115,4(3)	114,8(3)
N - C(3)	146,4(5)	146,4(7)	C(2) - P - N	116,2(3)	117,7(3)
C(3) - C(4)	156,2(7)	155,2(7)	C(5) - P - N	98,6(2)	98,4(3)
C(4) - C(5)	132,8(6)	134,7(9)	P - N - C(3)	111,5(3)	111,5(3)
C(3) - C(11)	152,7(7)	154,1(7)	N - C(3) - C(4)	107,4(4)	108,0(4)
C(3) - C(21)	154,7(8)	154,9(7)	C(3) - C(4) - C(5)	114,6(3)	114,6(5)
C(4) - C(6)	149,0(5)	149,6(8)	C(4) - C(5) - P	106,6(3)	106,6(4)
C(6) - O(1)	117,8(7)	116,9(7)	N - C(3) - C(11)	110,8(4)	111,8(3)
C(6) - O(2)	131,7(7)	127,5(7)	N - C(3) - C(21)	108,3(4)	108,6(4)
O(2) - C(7)	146,4(9)	145,3(12)	C(3) - C(4) - C(6)	121,6(4)	123,6(5)
C(5) - C(8)	147,2(7)		C(5) - C(4) - C(6)	123,8(4)	121,7(5)
C(8) - O(3)	119,0(5)		C(4) - C(5) - C(8)	125,7(3)	
C(8) - O(4)	133,1(6)		P - C(5) - C(8)	127,6(3)	
C(4) - C(9)	147,1(11)				
P - N'	380	379	N - P - N'	82,3(2)	84,0(2)
			C(5) - P - N'	177,9(3)	176,7(3)

[94/79.Tab 1]

Der Azaphosphorring ist nicht ganz eben, N und C(3) weichen um etwa gleiche Beträge in entgegengesetzter Richtung von der Ausgleichsebene ab (Tab. 2). Die Bindungslängen (Tab. 1) entsprechen bekannten Vergleichswerten¹¹⁾. Infolge der ungleich langen Ringbindungen müssen auch die Ringwinkel (Tab. 1) vom Idealwert 108° des Fünfecks nach unten und oben abweichen. Sie passen sich so an, daß die relativ langen Bindungen relativ kleine Winkel einschließen. Der Winkel am Phosphor ist dementsprechend der kleinste¹²⁾. Er liegt weit unter dem Tetraederwinkel, so daß der Ringeinbau für die (in acyclischen Phosphazenen gut gewahrte¹³⁾) tetraedrische Koordination des Phosphors, wie eingangs angenommen, tatsächlich eine erhebliche Verzerrung mit sich bringt. Daß auch dieser kleine Phosphorwinkel noch unter „Ringspannung“ steht und

nur durch einen Kompromiß zu Lasten anderer Ringglieder zustande kommt, geht insbesondere aus dem kleinen Innenwinkel am an sich trigonalen C(5) hervor.

Tab. 2. Abweichungen (pm) von der Ringebene und Winkel ($^{\circ}$) mit den Substituentenebenen (Kleinste-Quadrat-Ebenen)

	1a¹	1a²		1a¹	1a²
P	4.0	3.7	Phenyl-C(11)	65.3	75.3
N	-6.9	-5.5	Phenyl-C(21)	77.2	70.5
C(3)	6.9	4.9	Methoxycarbonyl-C(6)	77.1	76.5
C(4)	-4.0	-2.1	Methoxycarbonyl-C(8)	10.7	20.8 <i>cis</i>
C(5)	0.0	-1.0			35.5 <i>trans</i>

Von den beiden Methoxycarbonylgruppen ist die dem Phosphor benachbarte an C(5) weit weniger aus der Ringebene herausgedreht als die andere an C(4). Damit übereinstimmend beobachtet man in Lösung dafür zwei $^1\text{H-NMR}$ -Signale lösungsmittelabhängig unterschiedlicher Verschiebungen $\delta^1\text{H}$ (CHCl_3) = 3.54, 3.80¹⁰⁾ (**1b**: 3.61, 3.69), die wir den C(9)- bzw. C(7)-Methylprotonen zuordnen. In **1a²** ist die Methoxycarbonylgruppe bezüglich der Stellung von O(3) *cis* oder *trans* zum Phosphor fehlgeordnet.

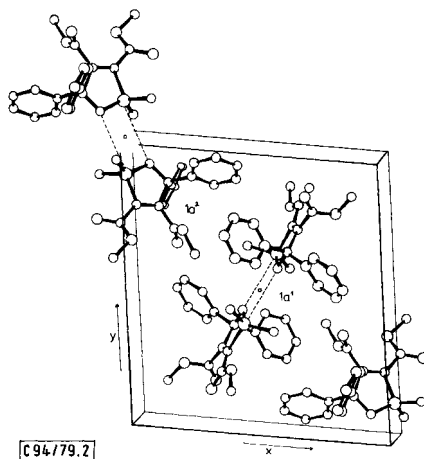
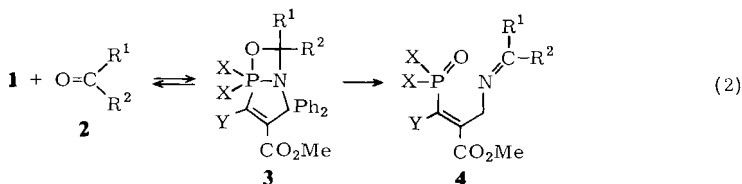


Abb. 2. Elementarzelle von **1a** und die paarweise Anordnung der Phosphazenenbindungen um die Inversionszentren σ

Im Gitter sind die Azaphosphol-Fünfecke von **1a¹** wie auch von **1a²** jeweils mit ihrer PN-Kante einem kristallographischen Inversionszentrum zugewandt, so daß sie sich in etwa koplanaren Paaren mit parallelen PN-Bindungen gegenüberstehen (Abb. 2). Das Bild entspricht so verblüffend einer sich anbahnenden Dimerisierung im Sinne von (1), daß es schwerfällt, darin lediglich ein Packungsphänomen zu sehen. Tatsächlich liegt das Stickstoffatom N' der Nachbarmolekel, das in einem gedachten Dimeren die Bindung C(5)–P zur Bipyramidenachse ergänzen müßte, fast genau in der Verlängerung dieser Bindung (Tab. 1). Andererseits ist der Abstand P– N' (Tab. 1) aber größer als die Summe der van-der-Waals-Radien (335 pm) und schließt eine Bindungsbeziehung aus¹⁴⁾.

Addition von Ketonen und Aldehyden

Wie schon kurz berichtet⁶⁾, entfärbt sich die gelbe Chloroformlösung der Azaphosphole **1** bei Zugabe eines Überschusses an Keton **2** meist vollständig, und die 1:1-Addukte **3** lassen sich daraus in guten Ausbeuten kristallin isolieren. Daß es sich dabei wirklich um [2+2]-Cycloaddukte mit 6-Oxa-1-aza-5-phosphabicyclo[3.2.0]hepten-Gerüst und pentakoordiniertem Phosphor als Brückenkopf handelt, geht aus den NMR-Daten (Tab. 3) hervor⁶⁾.



Tab. 3. NMR-Daten (CDCl₃) der Ketonaddukte **3** und der Umlagerungsprodukte **4**. Positive δ -Werte bedeuten chemische Verschiebungen zu tiefem Feld, bezogen auf H₃PO₄, TMS bzw. CFCl₃. Kopplungskonstanten in Hz

	X	Y	R ¹	R ²	$\delta^{31}\text{P}$	PMe (J_{PCH}) (d)	$\delta^1\text{H}$ OMe(Y)	OMe	CMe [*]	$\delta^{19}\text{F}$
3a	Me	CO ₂ Me	CF ₃	CF ₃	-35.1	2.04 (12.8)	3.30	3.75		
b	Me	CO ₂ Me	CF ₃	Me	-46.6	1.78 (12.9) 2.08 (13.4)	3.33	3.75	0.67	-81.5
c	Me	CO ₂ Me	CF ₃	Ph	-46.6	2.06 (12.9) 2.13 (13.0)	3.31	3.72		-77.4
d	Me	CO ₂ Me	Me	Me	-55.4	1.88 (13.0)	3.43	3.79	0.92	
e	Ph	CO ₂ Me	CF ₃	CF ₃	-34.9		3.22	3.38		
f	Ph	CO ₂ Me	CF ₃	Me	-41.2		3.23	3.37	0.83	-74.9
g	Ph	CO ₂ Me	CF ₃	Ph	-43.2		3.27	3.44		-75.1
h	Ph	CO ₂ Me	Me	Me	-49.3		3.27	3.45	0.99	
i	Ph	H	CF ₃	CF ₃	-41.0			3.47		
j	Ph	H	CF ₃	Me	-48.2			3.55	0.86	-79.9
4a	Ph	CO ₂ Me	CF ₃	Me	22.6		3.11	3.61	1.20	-73.6
b	Ph	H	CF ₃	Me	15.9		^{a)}	3.66	1.32	-74.5
c	Ph	CO ₂ Me	H	CCl ₃	21.7		3.15	3.43		
d	Ph	CO ₂ Me	H	<i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	24.3		3.11	3.30		
e	Me	CO ₂ Me	H	CCl ₃	31.6	1.38 (13.4)	3.45	3.80		
f	Me	CO ₂ Me	H	<i>p</i> -C ₆ H ₄ NO ₂	30.7	1.37 (13.5)	3.36	3.81		

a) $\delta^1\text{H}(\text{CH}) = 6.70$ (d, 16.7); bei **3i** und **j** ist dieses Signal verdeckt.

In Lösung dissoziieren die Cycloaddukte reversibel mehr oder weniger weit in die Komponenten. Ihre Dissoziationsstabilität nimmt mit der Akzeptorstärke des Ketons (Aceton < Trifluoracetophenon < Trifluoraceton < Hexafluoraceton) und mit der Donorstärke des Phosphazens (Phenyl- **1b** < Methylazaphosphol **1a**) zu⁶⁾ und ist auch vom Lösungsmittel abhängig (Abb. 3).

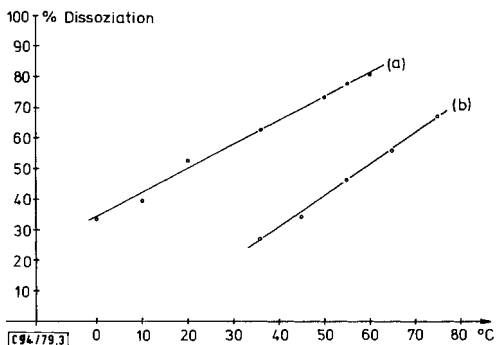


Abb. 3. Dissoziation von **3d** in 0.72 M Lösung in Deuteriochloroform (a) und *o*-Dichlorbenzol (b), ermittelt aus der Intensität der *P*-, *O*- und *C*-Methylprotonensignale. Aus der Temperaturabhängigkeit ergibt sich $\Delta H^\circ = 10$ bzw. $14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$

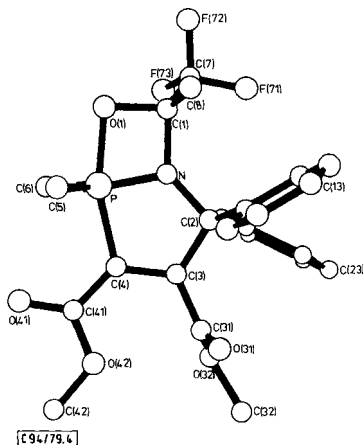
Beim längeren Erwärmen der Lösung auf $60\text{--}70^\circ\text{C}$ überlagert sich der reversiblen Dissoziation eine langsame irreversible Zersetzung. Sie verläuft allerdings nur bei den Trifluoraceton-Phenylazaphosphol-Addukten **3f** und **j** einheitlich zu den Ketiminphosphanoxiden **4a** bzw. **b**, die auch in guter Ausbeute isoliert werden können. **3j** zerfällt dabei deutlich rascher als **3f**.

Die beiden Schritte der Gleichung (2), reversible Bildung des Cycloaddukts und seine Cycloreversion, dürften die Staudingersche Reaktion zwischen einem Phosphanimid und einer Carbonylverbindung auch allgemein beschreiben, nur ist die Gleichgewichtskonzentration und/oder Lebensdauer des Cycloaddukts sonst meist zu klein, als daß es beobachtet werden könnte. Selbst mit den Azaphospholen **1** ist sein Existenzbereich schmal: Reaktive Aldehyde wie Chloral und 4-Nitrobenzaldehyd anstelle der Ketone reagieren bei Raumtemperatur sofort zu den Aldimin-phosphanoxiden **4c–f** durch. Das Gegenstück dazu bildet das Acetonaddukt **3h**, das sich thermisch nicht in diesem Sinne zersetzen läßt, da es bei der dafür nötigen Temperatur praktisch vollständig dissoziiert ist.

Molekülstruktur des Cycloaddukts **3b**

Bezüglich der Geometrie der Cycloaddukte ist von vornherein zu erwarten, daß der Carbonylsauerstoff in eine apicale Position am trigonal-bipyramidalen Brückenkopf-Phosphor eintritt und der gebildete Bicyclus damit meridional angeordnet ist¹⁵⁾. Das stimmt mit der NMR-spektroskopischen Äquivalenz der beiden *P*-Methylgruppen überein und wird durch die Strukturbestimmung auch für den Kristall bestätigt (Abb. 4).

Die trigonal-bipyramidale Koordination des Phosphors ist zwar klar erkennbar, sie ist aber in jeder möglichen Hinsicht verzerrt. Vor allem ist infolge der kleinen endocyclischen Winkel am Phosphor (Tab. 4) die Achse stark eingeknickt, und zwar im wesentlichen in Richtung auf die anellierende PN-Bindung. Als Konsequenz dieser „Anti-Berry“-Verzerrung sind der dem Knick gegenüberliegende äquatoriale CPC-Winkel kleiner¹⁷⁾, die beiden äquatorialen CPN-Winkel dagegen größer als 120° . Während die Planarität des Äquators in Phosphoranen sonst meist streng gewahrt ist, liegt in **3b**

Abb. 4. Molekülstruktur von **3b**Tab. 4. Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) in **3b**

C(1) - C(7)	152.4(6)	N - P - O(1)	74.2(1)	N - C(1) - C(7)	111.4(4)
C(1) - C(8)	150.8(9)	C(5) - P - O(1)	93.7(3)	N - C(1) - C(8)	118.6(4)
C(1) - N	148.2(6)	C(6) - P - O(1)	92.0(3)	C(7) - C(1) - C(8)	111.0(4)
C(1) - O(1)	141.3(5)	C(4) - P - O(1)	159.9(2)	C(1) - N - C(2)	136.3(4)
P - O(1)	181.1(3)	C(5) - P - C(6)	109.9(3)	P - N - C(2)	123.2(3)
P - C(5)	180.5(8)	C(5) - P - C(4)	99.7(3)	N - C(2) - C(3)	101.2(3)
P - C(6)	181.2(6)	C(5) - P - C(4)	97.2(3)	C(2) - C(3) - C(4)	116.3(3)
P - C(4)	188.8(3)	C(5) - P - N	122.8(2)	C(3) - C(4) - P	112.6(3)
P - N	168.4(3)	C(6) - P - N	125.8(3)	N - C(2) - C(11)	110.0(4)
N - C(2)	147.2(5)	C(4) - P - N	86.0(2)	N - C(2) - C(21)	112.4(3)
C(2) - C(3)	155.1(6)	P - O(1) - C(1)	94.3(2)	C(2) - C(3) - C(31)	117.7(3)
C(3) - C(4)	133.8(5)	O(1) - C(1) - N	93.5(3)	C(4) - C(3) - C(31)	126.0(4)
C(2) - C(11)	153.4(7)	C(1) - N - P	97.2(2)	C(3) - C(4) - C(41)	125.3(4)
C(2) - C(21)	155.3(5)	O(1) - C(1) - C(7)	108.9(4)	P - C(4) - C(41)	122.0(3)
C(3) - C(31)	150.5(6)	O(1) - C(1) - C(8)	112.1(4)		
C(31) - C(31)	119.0(6)				
C(31) - O(32)	133.0(7)				
O(32) - C(32)	145.7(10)				
C(4) - C(41)	148.8(7)				
C(41) - O(41)	119.8(6)				
C(41) - O(42)	132.6(6)				
O(42) - C(42)	145.8(8)				

Tab. 5. Abweichungen (pm) von den Ausgleichsebenen des Vier- und Fünfrings von **3b**

Oxazaphosphetanring		Azaphospholring		Oxazaphosphetanring		Azaphospholring	
P	4.0	P	4.9	C(1)	5.6	C(2)	1.9
N	-4.8	N	-4.9	O(1)	-4.7	C(3)	2.8
						C(4)	-4.8

der Phosphor um 12.1 pm in Richtung auf C(4) außerhalb der Ebene seiner äquatorialen Liganden N, C(5), C(6). Weder Vier- noch Fünfring sind eben; in beiden weichen der äquatoriale Stickstoff und die Apexpositionen O(1) bzw. C(4) nach der einen, die Ringspannen C(1) bzw. C(2) und C(3) dagegen nach der anderen Seite, in Richtung auf den etwas größeren der beiden äquatorialen CPN-Winkel hin ab (Tab. 5). Insgesamt erscheint damit der Bicyclus aufgewölbt, und die Stickstoffumgebung weicht deutlich von der sonst bei Aminophosphoranen stets beobachteten Planarität¹⁶⁾ ab (Winkelsumme 356.7°). Damit mag auch der große PN-Abstand zusammenhängen, der an der oberen Grenze des in Phosphoranen für äquatoriale PN-Bindungen beobachteten Bereichs liegt. Auch die PO-Bindung ist auffallend lang; vergleichbare und noch erheblich größere Abstände werden für die axiale PO-Bindung, aber auch in anderen Vier-¹⁸⁻²⁰⁾ und Fünfringphosphoranen¹⁷⁾ gefunden.

Wie bei den Azaphospholen **1** ist auch bei **3b** nur die dem Phosphor benachbarte Methoxycarbonylgruppe an C(4) im wesentlichen koplanar mit dem Ring. Ihre damit mögliche konjugative Wechselwirkung macht sich insbesondere in der gegenüber C(3)–C(31) deutlich kürzeren Bindung C(4)–C(41) bemerkbar. Ebenso ist in den IR-Spektren der Cycloaddukte **3** die CO-Bande bei niedrigeren Wellenzahlen dieser Methoxycarbonylgruppe zuzuordnen.

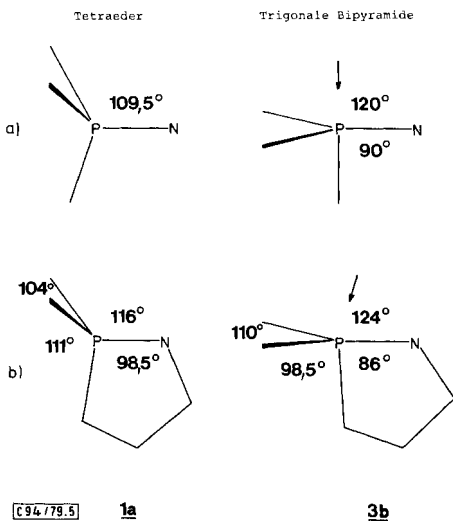
Reorganisation bei der Cycloaddition, struktureller Vergleich von Cycloaddukt und Azaphosphol

Damit eine tetraedrische Koordination durch Anfügen eines fünften Liganden in eine trigonal-bipyramidale übergehen kann, müssen sich die ursprünglichen Bindungswinkel ändern: drei Tetraederwinkel müssen sich um 10.5° auf 120° aufweiten, drei um 19.5° auf 90° verengen (Abb. 5). In summa machen die Winkeländerungen 90° aus. Demgegenüber ändern sich die Winkel am Phosphor in **1a** bei der Cycloaddition zu **3b** alle nur um etwa $\frac{2}{3}$ dieser Beträge: die drei Winkel der ersten Art weiten sich um 5.5–9.5° auf, die der zweiten Art verengen sich um 12–14°, so daß nur eine Änderungssumme von rund 60° zusammenkommt. Die Reorganisation bleibt real erheblich geringer als für die Idealgeometrien. Das rührt daher, daß einerseits die Tetraederverzerrung in **1a** zum Teil schon in die „richtige“ Richtung geht (große Winkel C(1)–P–N und C(2)–P–N, kleiner Winkel C(5)–P–N) und daß andererseits die TBP-Verzerrung in **3b** in einigen Stücken (relativ kleiner Winkel C(5)–P–C(6), relativ große Winkel C(5)–P–C(4) und C(6)–P–C(4)) umgekehrt noch an den Tetraeder erinnert. Infolge der langen und azentrischen Bindung gelingt es dem hinzutretenden Sauerstoff nicht ganz, den Äquator einzuebnen.

Mit der Koordinationserhöhung verlängern sich alle Bindungen am Phosphor, die endocyclische PN- und PC-Bindung mit 6 bzw. 5% freilich weit mehr als die exocyclischen PC-Bindungen mit 2%. Die größte Streckung erfährt bei der Cycloaddition erwartungsgemäß die Phosphazenenbindung, für die das auch formelmäßig durch den Übergang zur Einfachbindung zum Ausdruck kommt. Die kaum geringere Streckung der endocyclischen PC-Bindung hängt mit ihrer axialen Lage im Cycloaddukt zusammen. Die übrigen Bindungslängen im Ring ändern sich nicht signifikant (Abb. 6).

Der endocyclische Winkel am Phosphor geht in **3b** noch unter 90° zurück und läßt damit erkennen, mit welcher großen Spannung dieser Winkel in **1a** belastet war. Als Fol-

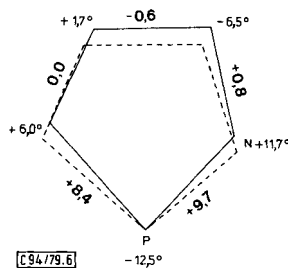
ge der Winkelverengung am P werden die Nachbarwinkel im Azaphosphorling an C und N bei der Cycloaddition größer (Abb. 6). Insgesamt nähern sich die Ringglieder in **3b** ihren Idealgeometrien weit besser als in **1a**. Besonders deutlich wird das an den Winkeln der beiden olefinischen C-Glieder. Zusammengenommen addieren sich die Winkeländerungen an den fünf Ringgliedern zu Null.



[C 94/79.5]

1a**3b**

Abb. 5. Änderung der Tetrakoordinationswinkel für den Übergang zur Pentakoordination a) ideal und b) real bei der Cycloaddition **1a** → **3b** (Mittelwerte auf 0,5° gerundet)



[C 94/79.6]

Abb. 6. Änderung der Bindungswinkel und -längen [pm] im Azaphosphorring bei der Cycloaddition **1a** → **3b**

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 über Molekularsieb getrocknet.

Azaphosphol-Hexafluoraceton-Addukte (3a,e,i): Auf die Lösung der Azaphosphole **1a** (2.50 g, 6.53 mmol), **1b** (2.54 g, 5.00 mmol) bzw. **1c** (1.0 g, 2.23 mmol) in wenig Chloroform wurde bei -70°C überschüssiges Hexafluoraceton aufkondensiert. Beim Auftauen auf Raumtemp. unter Aceton/Trockeneis-Rückflußkühlung entfärbten sich die Lösungen vollständig. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Hexafluoraceton wurden i. Vak. bis auf 5 ml bzw. vollständig abgezogen. Aus den Restlösungen kristallisierten **3e** und **3i** nach Zugabe von n-Pentan, aus dem Rückstand nach Aufnehmen in 250 ml n-Pentan **3a**. Farblose Kristalle aus Chloroform/n-Pentan.

5,5-Dimethyl-2,2-diphenyl-7,7-bis(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3a): Ausb. 1.85 g (52%), Schmp. 116°C (Zers.). – IR (Nujol): 1710, 1722, 1734, 1742 cm^{-1} (CO, vermutlich verschiedene Kristallmodifikationen).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{NO}_5\text{P}$ (549.4) Ber. C 52.46 H 4.03 N 2.54 Gef. C 52.05 H 4.37 N 2.68

2,2,5,5-Tetraphenyl-7,7-bis(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3e): Ausb. 2.18 g (65%), Zers. >115°C. – IR (Nujol): 1727, 1742 cm⁻¹ (CO). – MS (70 eV, 80°C): *m/e* = 614 (0.3%, M – CO₂Me⁺), 507 (65, M – (CF₃)₂CO⁺), 201 (36, Ph₂PO⁺), 183 (24, (C₆H₄)₂P⁺), 97 (71, CF₃CO⁺), 69 (100, CF₃⁺).

C₃₄H₂₆F₆NO₅P (673.5) Ber. C 60.63 H 3.88 N 2.07

Gef. C 60.54 H 4.50 N 2.26 Molmasse 684 (osmometr. in CHCl₃)

2,2,5,5-Tetraphenyl-7,7-bis(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3-carbonsäure-methylester (3i): Ausb. 1.16 g (85%), Zers. >125°C. – IR (Nujol): 1730 cm⁻¹ (CO).

Azaphosphol-1,1,1-Trifluoraceton-, ω,ω,ω -Trifluoracetophenon- und -Aceton-Addukte: Lösungen der Azaphosphole in etwa 5 ml Chloroform wurden bis zur Entfärbung mit überschüssigem Keton versetzt (die Lösung von **1b** entfärbt sich auch bei großem Acetonüberschuß erst im Kühlschrank). Durch Zugabe von n-Pentan scheiden sich daraus farblose Kristalle ab, die aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert wurden.

5,5,7-Trimethyl-2,2-diphenyl-7-(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3b): Aus 2.28 g (6.00 mmol) **1a**. Ausb. 1.38 g (46%), Zers. >87°C. – IR (Nujol): 1702, 1732 cm⁻¹ (CO). – MS (70 eV, 30°C): *m/e* = 495 (1.8%, M⁺), 383 (92, M – CF₃(CH₃)CO⁺), 69 (65, CF₃⁺), 43 (100, CH₃CO⁺).

C₂₄H₂₅F₃NO₅P (495.4) Ber. C 58.18 H 5.08 N 2.82

Gef. C 58.38 H 4.95 N 2.81 Molmasse 504 (osmometr. in CHCl₃)

5,5-Dimethyl-2,2,7-triphenyl-7-(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3c): Aus 2.0 g (5.72 mmol) **1a**. Ausb. 2.20 g (69%), Zers. >87°C. – IR (Nujol): 1725, 1738 cm⁻¹ (CO).

C₂₉H₂₇F₃NO₅P (557.5) Ber. C 62.47 H 4.88 N 2.51 Gef. C 62.64 H 4.72 N 2.47

5,5,7,7-Tetramethyl-2,2-diphenyl-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3d): Aus 2.30 g (6.00 mmol) **1a** mit 5 ml Aceton (ohne Pentanzugabe). Ausb. 1.85 g (70%), Zers. >80°C. – IR (Nujol): 1707, 1733 cm⁻¹ (CO).

C₂₄H₂₈NO₅P (441.4) Ber. C 65.29 H 6.39 N 3.17 Gef. C 64.96 H 6.62 N 3.23

7-Methyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3f): Aus 2.54 g (5.00 mmol) **1b**. Ausb. 1.97 g (64%), Schmp. 144°C (Zers.). – IR (KBr): 1726, 1735 cm⁻¹ (CO).

C₃₄H₂₉F₃NO₅P (619.5) Ber. C 65.91 H 4.71 N 2.26 Gef. C 66.47 H 4.60 N 2.35

2,2,5,5,7-Pentaphenyl-7-(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3g): Aus 3.60 g (7.10 mmol) **1b**. Ausb. 3.23 g (67%), Zers. >100°C. – IR (Nujol): 1730, 1744 cm⁻¹ (CO).

C₃₉H₃₁F₃NO₅P (681.6) Ber. C 68.71 H 4.58 N 2.05 Gef. C 68.93 H 4.81 N 2.52

7,7-Dimethyl-2,2,5,5-tetraphenyl-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (3h): Aus 2.54 g (5.00 mmol) **1b**. Ausb. 2.03 g (73%), Zers. >100°C. – IR (Nujol): 1717, 1728 cm⁻¹ (CO).

C₃₄H₃₂NO₅P (565.6) Ber. C 72.20 H 5.70 N 2.47 Gef. C 71.29 H 5.68 N 2.63

7-Methyl-2,2,5,5-tetraphenyl-7-(trifluormethyl)-6-oxa-1-aza-5 λ^5 -phosphabicyclo[3.2.0]hept-3-en-3-carbonsäure-methylester (3j): Aus 3.0 g (6.70 mmol) **1c**. Ausb. 2.76 g (73%), Zers. >118°C.

C₃₂H₂₇F₃NO₅P (561.5) Ber. C 68.44 H 4.84 N 2.49 Gef. C 68.20 H 4.85 N 2.43

Tab. 6. Lageparameter der Atome von **1a** und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

$\underline{1a}^1$	x/a	y/b	z/c	$\underline{1a}^2$	x/a	y/b	z/c
P	0.4291(1)	0.3670(1)	0.4564(1)	-0.0025(1)	0.8708(1)	0.5307(1)	
C(1)	0.3847(6)	0.4233(4)	0.6088(7)	-0.0276(5)	0.9273(4)	0.7015(6)	
C(2)	0.5454(4)	0.3524(4)	0.5438(7)	-0.1128(5)	0.8544(4)	0.3936(7)	
C(3)	0.3753(3)	0.3473(2)	0.1767(4)	0.1569(3)	0.8502(2)	0.4651(5)	
C(4)	0.3292(3)	0.2636(2)	0.2111(4)	0.1192(4)	0.7651(2)	0.5028(5)	
C(5)	0.3550(3)	0.2624(2)	0.3545(4)	0.0332(4)	0.7652(3)	0.5376(5)	
C(6)	0.2634(4)	0.1908(3)	0.0898(5)	0.1744(4)	0.6898(3)	0.5071(5)	
C(7)	0.1013(7)	0.1229(7)	-0.0128(8)	0.2574(9)	0.6129(6)	0.6622(14)	
C(8)	0.3303(3)	0.1879(3)	0.4144(5)	-0.0316(7)	0.6966(4)	0.5774(8)	
C(9)	0.3697(7)	0.1342(5)	0.6340(10)	-0.0595(10)	0.5769(9)	0.6681(14)	
O(1)	0.2872(3)	0.1386(2)	-0.0025(4)	0.1801(5)	0.6354(3)	0.4018(5)	
O(2)	0.1730(2)	0.1940(2)	0.0950(3)	0.2122(3)	0.6890(2)	0.6421(4)	
O(3)	0.2830(2)	0.1189(2)	0.3429(4)	-0.1209(7)	0.7049(5)	0.5688(9)	
O(4)	0.3732(2)	0.2062(2)	0.5605(3)	0.0121(6)	0.6416(5)	0.6213(10)	
N	0.4218(3)	0.4110(2)	0.3216(3)	0.0917(2)	0.9143(2)	0.4961(4)	
C(11)	0.2964(3)	0.3849(2)	0.0857(5)	0.2592(3)	0.8830(2)	0.5678(5)	
C(12)	0.2594(5)	0.3480(3)	-0.0693(6)	0.3392(4)	0.8572(4)	0.5245(7)	
C(13)	0.1873(5)	0.3813(4)	-0.1490(7)	0.4295(5)	0.8879(4)	0.6182(8)	
C(14)	0.1505(5)	0.4518(4)	-0.0811(8)	0.4423(6)	0.9436(4)	0.7603(8)	
C(15)	0.1846(5)	0.4885(4)	0.0702(8)	0.3628(5)	0.9686(4)	0.8048(7)	
C(16)	0.2564(4)	0.4559(3)	0.1526(6)	0.2724(4)	0.9393(3)	0.7099(6)	
C(21)	0.4534(3)	0.3240(2)	0.0898(4)	0.1587(3)	0.8316(3)	0.2968(5)	
C(22)	0.4938(4)	0.2480(3)	0.0808(6)	0.1170(4)	0.7550(4)	0.1869(6)	
C(23)	0.5679(5)	0.2341(5)	0.0138(8)	0.1198(6)	0.7454(5)	0.0393(7)	
C(24)	0.6048(4)	0.2947(5)	-0.0512(6)	0.1617(6)	0.8123(5)	-0.0042(8)	
C(25)	0.5665(5)	0.3701(4)	-0.0411(6)	0.2023(5)	0.8915(5)	0.1024(7)	
C(26)	0.4927(4)	0.3855(3)	-0.0411(6)	0.1986(4)	0.9003(4)	0.2505(6)	

$\underline{1a}^1$	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	58(1)	29(1)	36(1)	11(1)	10(1)	-3(1)
C(1)	82(6)	51(4)	58(4)	20(3)	24(4)	12(4)
C(2)	77(5)	52(4)	62(4)	25(3)	14(4)	-2(3)
C(3)	70(4)	28(2)	37(3)	11(2)	12(2)	-5(2)
C(4)	51(3)	32(2)	43(3)	8(2)	17(2)	1(2)
C(5)	46(3)	30(2)	43(3)	13(2)	13(2)	-2(2)
C(6)	69(4)	37(3)	46(3)	9(2)	17(3)	-9(3)
C(7)	96(7)	117(7)	48(4)	13(4)	0(4)	-47(6)
C(8)	58(3)	40(3)	52(3)	17(2)	15(3)	-1(3)
C(9)	94(6)	78(5)	91(6)	63(5)	20(5)	8(5)
O(1)	97(3)	71(3)	101(3)	-42(3)	43(3)	-20(2)
O(2)	65(3)	62(2)	48(2)	9(2)	6(2)	-8(2)
O(3)	97(3)	46(2)	80(3)	30(2)	-7(2)	-25(2)
O(4)	87(3)	47(2)	56(2)	30(2)	12(2)	-1(2)
N	85(3)	31(2)	34(2)	9(2)	7(2)	-12(2)
C(11)	69(4)	37(3)	38(3)	9(2)	11(3)	-4(2)
C(12)	92(5)	49(3)	51(4)	5(3)	1(3)	18(3)
C(13)	122(6)	78(5)	47(4)	9(4)	-1(4)	19(4)
C(14)	110(6)	88(5)	84(5)	32(4)	10(5)	37(4)
C(15)	100(6)	63(4)	85(5)	21(4)	34(5)	33(4)
C(16)	78(4)	48(3)	46(3)	12(3)	12(3)	4(3)
C(21)	61(3)	38(3)	36(3)	12(2)	7(2)	-4(2)

Tab. 6 (Fortsetzung)

$\underline{1a}^1$	\underline{U}_{11}	\underline{U}_{22}	\underline{U}_{33}	\underline{U}_{23}	\underline{U}_{13}	\underline{U}_{12}
C(22)	66(4)	62(4)	65(4)	30(3)	21(3)	8(3)
C(23)	78(5)	75(5)	99(5)	34(4)	30(4)	26(4)
C(24)	61(4)	106(6)	79(5)	40(4)	27(4)	12(4)
C(25)	87(5)	93(5)	70(4)	45(4)	36(4)	11(4)
C(26)	89(5)	54(4)	60(4)	29(3)	29(3)	9(3)
$\underline{1a}^2$						
P	63(1)	49(1)	48(1)	15(1)	19(1)	3(1)
C(1)	70(5)	73(5)	51(4)	9(3)	27(3)	-6(4)
C(2)	84(5)	66(4)	64(4)	20(4)	9(4)	0(4)
C(3)	58(4)	37(3)	57(3)	14(2)	23(3)	9(2)
C(4)	85(4)	35(3)	39(3)	7(2)	9(3)	11(3)
C(5)	81(4)	42(3)	45(3)	16(2)	12(3)	-4(3)
C(6)	121(5)	37(3)	56(3)	11(3)	10(3)	18(3)
C(7)	148(10)	88(6)	97(8)	53(6)	29(7)	55(6)
C(8)	182(10)	51(4)	74(5)	34(4)	-59(6)	-36(5)
O(1)	396(10)	113(4)	65(3)	13(3)	31(5)	158(6)
O(2)	108(3)	67(2)	69(3)	22(2)	12(2)	36(2)
N	65(3)	42(2)	72(3)	23(2)	35(2)	13(2)
C(11)	75(4)	35(3)	52(3)	15(2)	26(3)	13(3)
C(12)	74(5)	67(4)	65(4)	9(3)	18(4)	25(3)
C(13)	64(5)	90(5)	97(6)	16(4)	18(5)	36(4)
C(14)	77(6)	64(4)	87(5)	21(4)	-11(5)	15(4)
C(15)	102(6)	55(4)	57(4)	17(3)	8(4)	20(4)
C(16)	70(4)	50(3)	61(4)	18(3)	23(4)	17(3)
C(21)	58(3)	49(3)	55(3)	18(3)	18(3)	17(3)
C(22)	92(5)	67(4)	53(4)	14(3)	14(3)	7(4)
C(23)	131(7)	89(6)	57(4)	15(4)	16(4)	21(5)
C(24)	128(7)	121(7)	55(4)	31(5)	39(5)	55(5)
C(25)	98(5)	103(6)	66(4)	40(4)	37(4)	31(4)
C(26)	76(4)	67(4)	67(4)	18(3)	21(3)	13(3)

2-(Diphenylphosphinyl)-3-[(2,2,2-trifluor-1-methylethylidenamino)methyl]-2-butendisäure-dimethylester (**4a**) und 3-(Diphenylphosphinyl)-2-[(2,2,2-trifluor-1-methylethylidenamino)methyl]-2-propensäure-methylester (**4b**): Die Lösung von 2.25 g (3.63 mmol) **3f** in 15 ml Acetonitril wurde 16 h auf 70–75 °C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein Rückstand, der in Methylenchlorid/n-Pentan zur Kristallisation gebracht und daraus umkristallisiert wurde. Ausb. 1.45 g (64%) **4a**, Schmp. 181–184 °C (Zers.). – IR (Nujol): 1695 (CN), 1714, 1728 cm⁻¹ (CO).

C₃₄H₂₉F₃NO₅P (619.5) Ber. C 65.91 H 4.71 N 2.26 Gef. C 66.23 H 4.97 N 2.44

Die Lösung von 2.10 g (3.73 mmol) **3j** in 15 ml Acetonitril wurde 15 min zum Sieden erhitzt. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand wie vorstehend kristallisiert. Ausb. 1.55 g (74%) **4b**, Schmp. 171–175 °C (Zers.). – IR (Nujol): 1698 (CN), 1732 cm⁻¹ (CO).

C₃₂H₂₇F₃NO₅P (561.5) Ber. C 68.44 H 4.84 N 2.49 Gef. C 68.48 H 4.85 N 2.55

2-(Diphenylphosphinyl)-3-[(2,2,2-trichlorethylidenamino)methyl]-2-butendisäure-dimethylester (**4c**): Aus 2.54 g (5.0 mmol) **1b** und 0.75 g (5.0 mmol) Chloral in 25 ml Benzol bei Raumtemp. Unter Entfärbung der gelben Lösung kristallisierten nach 12 h 2.42 g **4c** (74%), farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 206–208 °C (Zers.). – IR (Nujol): 1670 (CN), 1720, 1736 cm⁻¹ (CO).

C₃₃H₂₇Cl₃NO₅P (654.9) Ber. C 60.51 H 4.15 N 2.13 Gef. C 61.05 H 4.06 N 2.11

Tab. 7. Lageparameter der Atome von **3b** und anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) in der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	$x/\text{\AA}$	$y/\text{\AA}$	$z/\text{\AA}$		$x/\text{\AA}$	$y/\text{\AA}$	$z/\text{\AA}$
P	0.5046(1)	0.7411(1)	0.3113(1)	O(7)	0.3387(5)	0.4620(4)	0.1832(5)
O(1)	0.5031(2)	0.6002(2)	0.3541(3)	F(71)	0.4096(3)	0.4520(2)	0.1011(3)
O(1)	0.3678(4)	0.5788(3)	0.2944(4)	F(72)	0.3620(3)	0.3687(2)	0.2480(3)
N	0.3520(2)	0.6824(2)	0.2244(3)	F(73)	0.2156(3)	0.4489(2)	0.0936(3)
O(2)	0.2437(3)	0.7499(3)	0.1485(4)	O(8)	0.3036(5)	0.5771(5)	0.4005(6)
O(3)	0.3152(3)	0.8680(3)	0.1610(4)	O(11)	0.1472(3)	0.7653(3)	0.2242(4)
O(31)	0.2352(4)	0.9639(4)	0.0958(5)	O(12)	0.0420(4)	0.6860(4)	0.1837(5)
O(31)	0.1852(3)	1.0358(2)	0.1569(3)	O(13)	-0.0370(4)	0.6951(4)	0.2604(6)
O(32)	0.2253(2)	0.9546(2)	-0.0402(3)	O(14)	-0.0132(5)	0.7843(5)	0.3817(6)
O(32)	0.1487(8)	0.0423(7)	-0.1155(9)	O(15)	0.0911(5)	0.8638(5)	0.4246(5)
O(4)	0.4437(3)	0.8743(3)	0.2285(4)	O(16)	0.1703(4)	0.8549(4)	0.3475(5)
O(41)	0.5320(4)	0.9754(4)	0.2441(5)	O(21)	0.1837(4)	0.6980(3)	0.9829(4)
O(41)	0.6450(3)	0.9841(3)	0.3172(4)	O(22)	0.2589(5)	0.6400(3)	0.9119(5)
O(42)	0.4731(3)	1.0571(2)	0.1709(3)	O(23)	0.2100(7)	0.6069(4)	0.7612(6)
O(42)	0.5535(7)	1.1585(5)	0.1791(9)	O(24)	0.0869(7)	0.6301(5)	0.6798(6)
O(5)	0.6304(5)	0.7030(5)	0.2423(7)	O(25)	0.0125(7)	0.6873(6)	0.7494(6)
O(6)	0.5745(7)	0.8205(6)	0.4982(6)	O(26)	0.0587(5)	0.7234(4)	0.8997(5)

3b	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	25(1)	36(1)	32(1)	7(1)	7(1)	4(1)
O(1)	30(2)	39(2)	48(2)	19(2)	5(2)	9(1)
O(1)	31(3)	36(3)	41(3)	15(2)	9(2)	4(2)
N	24(2)	24(2)	31(2)	6(2)	2(2)	-1(2)
O(2)	24(2)	33(2)	27(2)	7(2)	6(2)	2(2)
O(3)	34(2)	28(2)	33(2)	8(2)	19(2)	5(2)
O(31)	31(3)	42(3)	47(3)	20(2)	19(2)	5(2)
O(31)	68(2)	55(2)	77(3)	27(2)	46(2)	32(2)
O(32)	59(2)	54(2)	51(2)	29(2)	25(2)	25(2)
O(32)	91(6)	113(7)	95(6)	77(6)	50(5)	60(5)
O(4)	27(2)	31(2)	28(2)	3(2)	12(2)	1(2)
O(41)	44(3)	39(3)	40(3)	6(2)	22(3)	-3(3)
O(41)	37(2)	74(3)	93(3)	31(2)	-1(2)	-22(2)
O(42)	54(2)	41(2)	84(3)	23(2)	34(2)	-1(2)
O(42)	80(5)	39(3)	108(6)	14(4)	66(5)	-6(3)
O(5)	41(3)	63(4)	70(5)	23(4)	28(3)	18(3)
O(6)	68(5)	55(4)	39(3)	5(3)	6(3)	-7(4)
O(7)	62(4)	33(3)	53(3)	8(3)	19(3)	6(3)
F(71)	100(3)	50(2)	66(2)	3(2)	43(2)	15(2)
F(72)	114(3)	33(2)	81(2)	26(2)	34(2)	14(2)
F(73)	68(2)	56(2)	67(2)	0(2)	0(2)	-14(2)
O(8)	44(4)	52(4)	45(3)	22(3)	13(3)	4(3)
O(11)	21(2)	38(3)	32(3)	17(2)	2(2)	3(2)
O(12)	29(3)	38(3)	43(3)	13(3)	5(2)	4(2)
O(13)	30(3)	56(4)	58(4)	21(3)	16(3)	-2(3)
O(14)	40(3)	76(4)	57(4)	31(3)	28(3)	12(3)
O(15)	47(3)	68(4)	35(3)	11(3)	20(3)	15(3)
O(16)	28(3)	48(3)	40(3)	11(3)	12(2)	1(2)
O(21)	39(3)	32(2)	29(3)	8(2)	7(2)	-4(2)
O(22)	51(4)	34(3)	34(3)	9(2)	17(3)	3(3)
O(23)	106(5)	37(3)	43(4)	7(3)	37(4)	6(3)
O(24)	118(6)	59(4)	32(4)	10(3)	9(4)	-15(4)
O(25)	71(5)	97(5)	40(4)	28(4)	-11(4)	-7(4)
O(26)	43(3)	66(4)	43(4)	13(3)	6(3)	0(3)

2-(Diphenylphosphinyl)-3-[(4-nitrobenzylidenamino)methyl]-2-butendisäure-dimethylester (**4d**): Aus 2.54 g (5.0 mmol) **1b** und 0.77 g (5.1 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 10 ml Chloroform erhielt man nach Zugabe von n-Pentan 2.30 g **4d** (70%) in farblosen Kristallen vom Schmp. 171–173°C (Zers.). – IR (Nujol): 1646 (CN), 1728, 1737 cm⁻¹ (CO).

C₃₈H₃₁N₂O₇P (658.6) Ber. C 69.29 H 4.74 N 4.25 Gef. C 69.25 H 5.30 N 4.20

2-(Dimethylphosphinyl)-3-[(2,2,2-trichlorethylidenamino)methyl]-2-butendisäure-dimethylester (**4e**): Die gelbe Lösung von 1.50 g (3.93 mmol) **1a** in 5 ml Chloroform entfärbte sich bei Zugabe von 0.62 g (4.22 mmol) Chloral augenblicklich unter Erwärmung. Nach Verdünnen mit n-Pentan und 3 Wochen bei –20°C schieden sich 1.25 g **4e** (60%) ab. Farblose Kristalle vom Schmp. 105–112°C (Zers.). – IR (Nujol): 1715, 1732 cm⁻¹ (CO).

C₂₃H₂₃Cl₃NO₅P (530.7) Ber. C 52.04 H 4.36 N 2.63 Gef. C 52.34 H 4.52 N 2.57

2-(Dimethylphosphinyl)-3-[(4-nitrobenzylidenamino)methyl]-2-butendisäure-dimethylester (**4f**): Wie vorstehend entstanden aus 1.69 g (4.42 mmol) **1a** und 0.67 g (4.43 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd 1.45 g **4f** (61%). Farblose Kristalle vom Schmp. 173–175°C (Zers.). – IR (Nujol): 1644 (CN), 1720, 1732 cm⁻¹ (CO).

C₂₈H₂₇N₂O₇P (534.5) Ber. C 62.91 H 5.09 N 5.24 Gef. C 62.93 H 5.49 N 5.31

Röntgenstrukturanalysen

1a kristallisiert triklin, $P\bar{1}$, mit $a = 1439.5(6)$, $b = 1581.2(5)$, $c = 943.1(2)$ pm, $\alpha = 104.02(2)$, $\beta = 102.44(4)$, $\gamma = 95.32(3)^\circ$, $Z = 4$, $M = 383.4$, $d_{\text{ber}} = 1.27$ g cm⁻³. Die Struktur wurde für 4557 Reflexe ($F \geq 2.5 \sigma(F)$, Mo-K α , $2\theta \leq 50^\circ$, Stoe-Vierkreisdiffraktometer) zu $R = 0.088$, $R_w = 0.078$ verfeinert. Die Gewichte waren durch $w = k(\sigma^2(F_o) + gF_o^2)^{-1}$ gegeben; k und g verfeinerten sich auf 2.0599 bzw. 0.000612. Der hohe R -Wert ist wahrscheinlich durch eine Fehlordnung der Methoxycarbonylgruppe an C(5) von Molekül **1a**² bedingt. Die für diesen Bereich erhaltenen Bindungslängen und -winkel sind deshalb unzuverlässig.

3b kristallisiert triklin, $P\bar{1}$, mit $a = 1119.1(2)$, $b = 1149.8(3)$, $c = 1018.4(2)$ pm, $\alpha = 101.66(2)$, $\beta = 111.99(2)$, $\gamma = 88.71(2)^\circ$, $Z = 2$, $M = 495.4$, $d_{\text{ber}} = 1.39$ g cm⁻³. Die Struktur wurde für 2257 Reflexe ($I \geq 2.0 \sigma(I)$, Mo-K α , $2\theta \leq 50^\circ$, Syntex-P2₁-Diffraktometer) zu $R = 0.059$, $R_w = 0.050$ verfeinert. k und g verfeinerten sich auf 1.5033 bzw. 0.000333.

Die Strukturfaktorlisten, Tabellen der Koordinaten der Wasserstoffatome sowie der vollständigen Bindungslängen und -winkel sind anzufordern (W.S.S.).

Literatur

- 1) 38. Mitteil.: A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier, W. S. Sheldrick und D. Schomburg, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 906 (1979); Zugleich 70. Mitteilung über Phosphazene; 69. Mitteil.: A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, Chem. Ber. **112**, 2762 (1979).
- 2) H. Staudinger und E. Hauser, Helv. Chim. Acta **4**, 861 (1921).
- 3) A. Schmidpeter und J. Luber, Phosphorus **5**, 55 (1974).
- 4) A. Schmidpeter, J. Luber und Th. v. Criegern, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 845 (1977).
- 5) A. Schmidpeter, J. Groß und E. Schrenk, unveröffentlicht.
- 6) A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, Angew. Chem. **90**, 64 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 55 (1978).
- 7) A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, Angew. Chem. **90**, 469 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 443 (1978).
- 8) A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, Chem. Ber. **112**, 3472 (1979), und die dort zitierten Veröffentlichungen.
- 9) A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz, Angew. Chem. **89**, 554 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 546 (1977).
- 10) A. Schmidpeter und W. Zeiß, Angew. Chem. **83**, 397 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 396 (1971).

- 11) *D. E. C. Corbridge*, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, London, New York 1974.
- 12) Auch in allen anderen bislang untersuchten, aus einem σ^3 - oder σ^4 -Phosphor und im übrigen aus Atomen der ersten Achterperiode aufgebauten Fünfringen¹¹⁾ liegt der Innenwinkel am Phosphor zwischen 95 und 99°.
- 13) Vgl. z. B. $(C_6H_5)_3P = NC_6H_4Br$: *M. J. E. Hewlins*, J. Chem. Soc. B **1971**, 942.
- 14) Eine ähnliche, allerdings intramolekulare und bereits schwach bindende Orientierung eines fünften Liganden an tetrakoordiniertem Phosphor wurde über einen PO-Abstand von 2.88 Å (Summe der van-der-Waals-Radien 3.30 Å) aufgezeigt: *J. S. Wood, R. J. Wikholm und W. E. McEwen*, Phosphorus Sulfur **3**, 163 (1977).
- 15) Die meridionale Bicyclenanordnung findet man auch bei den anderen strukturell untersuchten Phosphoranen mit Bicyclo[3.2.0]heptan-Gerüst; vgl. dazu Lit.¹⁶⁾
- 16) *W. S. Sheldrick*, Top. Curr. Chem. (Fortschr. Chem. Forsch.) **75**, 1 (1978).
- 17) *A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg und W. S. Sheldrick*, Chem. Ber. **109**, 3581 (1976).
- 18) *Mazhar-Ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot und C. P. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5229 (1971).
- 19) *H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russell, D. J. H. Smith, M. Swindles und S. Trippett*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 449.
- 20) *G. Chioccola und J. J. Daly*, J. Chem. Soc. A **1968**, 568.

[94/79]