

Pentakoordinierte Phosphorane mit Azaphosphatriptycengerüst

Dieter Hellwinkel^{*)}*, Wolfgang Blaicher^{*)}*, Wolfgang Krapp^{*)} und William S. Sheldrick^{**})

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^{*)},
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, und
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim^{**})

Eingegangen am 13. Juli 1979

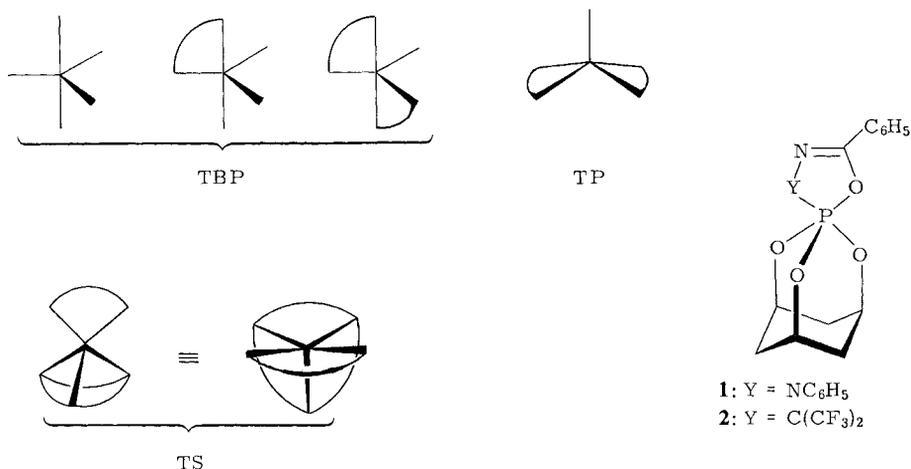
Zusammenschmelzen von 2,8,15-Trimethyl-5,10[1,2]benzenophenophosphazin **4** mit *o*-Chinonen lieferte die Spirophosphorane **6–8**, die wegen ihres starren dreizähligen Liganden günstige Voraussetzungen für eine neuartige Grundzustandsgeometrie boten. Die Röntgenstrukturanalyse von 4',5',6',7'-Tetrachlor-2,8,15-trimethylspiro[5,10[1,2]benzenophenophosphazin-10,2'-[1,3,2]benzodioxaphosphol] (**6**) beweist jedoch das Vorherrschen eines trigonal-bipyramidalen Bauprinzips. In Lösung zeigt **6** nur ein ¹H-NMR-Signal für seine Methylgruppen, was mit raschen intramolekularen Positionenaustausch-Prozessen erklärt werden kann.

Pentacoordinated Phosphoranes with Azaphosphatriptycene Skeleton

Melting of 2,8,15-trimethyl-5,10[1,2]benzenophenophosphazine **4** with *o*-quinones gave the spirophosphoranes **6–8**, which, on account of their rigid tridentate ligand, offered favourable conditions for a novel ground state geometry. However, an *X*-ray structural analysis of 4',5',6',7'-tetrachloro-2,8,15-trimethylspiro[5,10[1,2]benzenophenophosphazine-10,2'-[1,3,2]benzodioxaphosphole] (**6**) demonstrated the preeminence of a trigonal bipyramidal structural principle. In solution **6** shows only one ¹H NMR signal for its methyl groups, which may be explained by rapid intramolecular positional exchange processes.

Acyclische und monocyclische Derivate des pentakoordinierten Phosphors liegen generell in Form mehr oder minder verzerrter trigonaler Bipyramiden (TBP) vor^{1,2)}, die mehr oder weniger leicht in intramolekulare Liganden-Umorientierungsprozesse vom Pseudorotationstyp eintreten können^{1–3)}. Auch spirocyclische Phosphorane unterliegen meist dem trigonal-bipyramidalen Bauprinzip, doch kann hier in bestimmten Fällen – vor allem wenn sehr elektronegative Schlüsselatome und gespannte Ringe vorliegen – auch der tetragonal-pyramidale Strukturtyp (TP) angenähert werden^{1,2)}.

Zumindest formal ist aber noch ein weiterer Phosphoran-Bautyp denkbar. Gruppiert man einen dreizähligen und einen zweizähligen Liganden der lokalen Symmetrie C_{3v} bzw. C_{2v} derart um einen zentralen Phosphor, daß beide Hauptachsen zusammenfallen und der zweizählige Ligand orthogonal zu einer Symmetrieebene des dreizähligen Liganden angeordnet ist, so erhält man einen C_s-Strukturtyp (TS, von „turnstile“, s. nachstehend), der deutlich von dem einer TBP bzw. einer TP abgegrenzt ist.



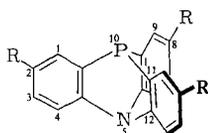
Über das Formale hinaus hat dieses Strukturprinzip besondere Bedeutung im Zusammenhang mit dem Turnstile-Rotationskonzept erlangt, dessen Grundidee darin besteht, alle intramolekularen Liganden-Umorientierungen pentakoordinierter Phosphorane im Rahmen eines transitionären oder intermediären „Turnstile-Mobiles“ des Typs TS und im Gefolge relativer Rotationen des Ligandenduos gegen das Ligandentrio vor sich gehen zu lassen⁴⁾. Aus neueren theoretischen Untersuchungen folgt allerdings, daß der Turnstile-Prozeß durchaus nur eine vibrationsangeregte Mode des Berry-Pseudorotationsprozesses darstellen könnte⁵⁾, bei dem bekanntlich bei festgehaltener äquatorialer Angelachse axiale und äquatoriale Liganden über tetragonal-pyramidale Übergangszustände miteinander vertauscht werden⁶⁾. Was die Frage von Grundzustandsgeometrien des Typs TS anlangt, so hat sich inzwischen herausgestellt, daß auch Phosphorane, die formal zumindest von der lokalen Ligandengerüstsymmetrie her alle Vorbedingungen für diesen Strukturtyp erfüllen, so z. B. **1**, **2**, im kristallinen Zustand noch immer große Tendenz zur Ausbildung trigonal-bipyramidaler Strukturcharakteristika aufweisen⁷⁾. Dies wird sicherlich durch die nicht unbedeutende innere Flexibilität des Trioxaadamantan-Gerüsts begünstigt.

Um in diesem Sinne ein maximal versteiftes Skelett untersuchen zu können, haben wir vor mehr als 10 Jahren mit der Bearbeitung von Modellen des Azaphosphatriptycen-Typs begonnen⁸⁾, deren pentakoordinierte Abkömmlinge in der vorliegenden Arbeit behandelt werden. Wegen der hohen Symmetrie können für (Di)Heteratriptycene allgemein, und speziell für die uns interessierenden 5,10[1,2]Benzenophenophosphazine **3**, **4**, bereits mit einem extrem vereinfachten Kraftfeldmodell überraschend präzise Strukturberechnungen angestellt werden⁹⁾, welche die starre Struktur zusätzlich unterstreichen.

Da wir zunächst im Rahmen der für das Studium regulärer intramolekularer Ligandenaustausch-Prozesse besonders geeigneten Pentaarylphosphorane¹⁰⁾ bleiben wollten, haben wir versucht, das 2,2'-Biphenylylen-Derivat **5** herzustellen. Bei der Umsetzung des Tosylimins von **4** mit 2,2'-Dilithiobiphenyl entstand jedoch ein Vielkomponenten-Gemisch, aus dem kein definiertes Produkt zu isolieren war. Da die Tosylimin-Methode¹¹⁾ sonst generell ausgezeichnete Ergebnisse bei der Synthese spirocyclischer

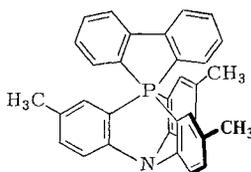
Pentaarylphosphorane liefert, liegt der Verdacht nahe, daß hier die besonders gedrängte Anordnung der zu den P–C-Bindungen *ortho*-ständigen Wasserstoffatome der Bildung von **5** entgegensteht.

Dieses Widerstreben gegenüber der Aufkoordinierung zeigt sich aber auch bei den Umsetzungen von **4** mit *o*-Chinonen. Unter den üblichen Bedingungen (Reaktion bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen in einem inerten Lösungsmittel¹²⁾) passiert dabei überhaupt nichts. Erst beim Erhitzen eines Gemisches beider Komponenten ohne Lösungsmittel auf 160–170°C findet unter Entfärbung Bildung der Phosphorane **6–8** statt. Von diesen konnte lediglich **6** kristallin erhalten werden.

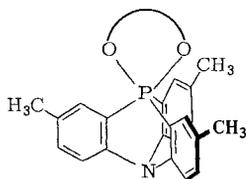


3: R = H

4: R = CH₃



5



6–8

	6	7	8
$\delta^{31}\text{P}^*$	-43,3	-54	-50,3

*In CH₂Cl₂; δ nach hohem Feld rel. zu 85% H₃PO₄

Die Konstitution der neuen Verbindungen wurde über die (von der Solvenspolarität unabhängigen) ³¹P-chemischen Verschiebungen, die massenspektroskopisch ermittelten Molmassen und die ¹H-NMR-Spektren (nur für **6**) gesichert. Im Massenspektrum von **6** stehen neben Molekülpeak(s) und M–1-Fragment(en) insbesondere die dem Zerfall in die Edukte entsprechenden Fragmente **4** und **4–H** im Vordergrund. Im ¹H-NMR-Spektrum von **6** beobachtet man vor allem bezüglich der Kopplungskonstanten charakteristische Veränderungen gegenüber dem Spektrum des Edukts **4**. In Tab. 1 sind die ¹H-NMR-Daten von **6** denen von **4** und seines Oxids⁹⁾ gegenübergestellt.

Für die Diskussion der Struktur ist von besonderer Bedeutung, daß **6** selbst beim Abkühlen seiner CDCl₃-Lösung auf –70°C nur ein Methylprotonen-Signal liefert. Können zufällige Signalkoinzidenzen streng ausgeschlossen werden, so spräche dies für rasche (intramolekulare) Positionenaustauschprozesse, in deren Gefolge an sich unterschiedliche Methylpositionen äquilibriert würden. Die Frage, ob hierfür wegen der spezifischen strukturellen Voraussetzungen eher ein Prozeß vom Turnstile-Typ⁴⁾ denn vom Berry-Pseudorotations-Typ^{5,6)} zu diskutieren ist, erscheint uns prinzipiell unbeantwortbar.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , TMS) von **6**, **4** und **4-Oxid**.
Protonenpositionen, δ -Werte (Multiplizitäten) und Kopplungen in Hz

	1-,9-, 16-H	4-,6-, 13-H	3-,7-, 14-H	CH_3	$J_{1,P}$	$J_{3,P}$	$J_{4,P}$	$J_{1,3}$	$J_{3,4}$
6 ^{a)}	7.60 (dd)	7.40 (t)	7.00 (ddd)	2.25	13.6	0.9	8.3	1.9	8.3
4 ^{a,b)}	7.45 (dd)	7.39 (d)	6.96 (ddd)	2.23	8.4	0.8	0.5	1.8	7.3
4-Oxid	7.76 (d) ^{c)}	7.42 (dd)	7.08 (d) ^{c)}	2.30	13	–	5.5	–	8

^{a)} Beobachtet bei entkoppeltem Methylsignal. – ^{b)} Daten aus Computer-Simulation. – ^{c)} Breite Signale.

Da, unserem Arbeitskonzept zufolge, für **6** eine bisher noch nicht beobachtete TS-Grundzustandskonformation zumindest im Bereich des Möglichen lag, war eine Röntgenstrukturanalyse unumgänglich. Zu unserer großen Überraschung stellte sich dabei heraus, daß **6** wiederum einen durchaus nicht übermäßig verzerrten trigonal-bipyramidalen Bautyp ausbildet (Abb. 1). Die wichtigsten Abweichungen von den Werten der idealen trigonalen Bipyramide (120°) zeigen hierin die äquatorialen Bindungswinkel, da offensichtlich eine Aufweitung des von beiden äquatorialen P – C-Valenzen des dreizähligen Ligandensystems eingeschlossenen Winkels über den Wert von $100.8(2)^\circ$ hinaus nicht möglich ist (\times CPC im Azaphosphatriptycen **4** = 93.2° ¹³⁾). Trotzdem bleibt die Planarität des Äquators der trigonalen Bipyramide erhalten (Sum-

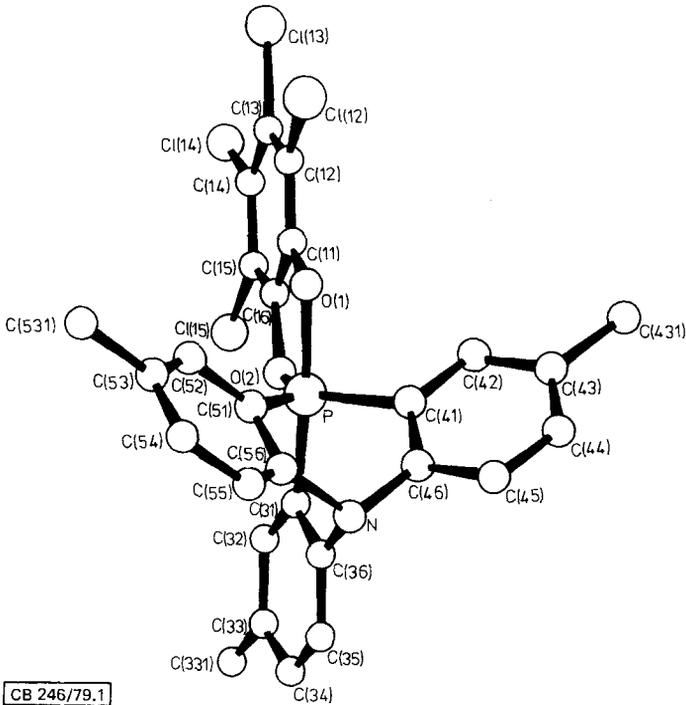


Abb. 1. Perspektivische Darstellung von **6**

me der Winkel = 359.9°). Als besonders markante Charakteristika für das Vorherrschen des TBP-Bauprinzips können schließlich die ausgeprägten Unterschiede der axialen und äquatorialen P–C- und P–O-Bindungslängen gewertet werden. Die axiale P–O-Bindung ist mit 181.6(3) pm signifikant länger als bisher bei planaren Fünfringen in Phosphoranen gefunden wurde (175–179 pm für $O_{ax}-P(-O_{ax})$ -Bindungen¹⁾). Dies ist wahrscheinlich auf eine Polarisierung der $O_{ax}-P-C_{ax}$ -hypervalenten Bindung zurückzuführen¹⁴⁾.

Angesichts dieser Befunde, nach denen sich auch für das Phosphoran **6** das trigonalbipyramidale Bauprinzip trotz aller mit Bedacht gewählten widrigen Voraussetzungen – besonders starres Ligandentrio mit lokaler C_{3v} -Symmetrie, Ligandenduo mit zwei elektronegativen Schlüsselatomen – wieder einmal durchgesetzt hat, erscheint es sehr fraglich, ob jemals ein Phosphoran mit *eindeutigen* TS-Merkmalen im stereochemischen Grundzustand synthetisiert werden kann.

Röntgenstrukturanalyse

6 kristallisiert aus heißem Toluol monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 1619.4(5)$, $b = 1316.5(4)$, $c = 1263.2(4)$ pm, $\beta = 108.89(2)^\circ$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.46 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Syntex P2₁-

Tab. 2. Atomparameter, Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **6**

Atomparameter			Bindungslängen (pm) und -winkel (°)				
Atom	x/\bar{a}	y/\bar{b}	z/\bar{c}				
P	0.6360(1)	0.2096(1)	0.3735(1)	O(1) - P	181.6(3)	O(2) - P	167.0(3)
O(1)	0.6413(2)	0.0800(2)	0.3270(3)	C(31) - P	186.9(5)	C(41) - P	181.5(5)
O(2)	0.6280(2)	0.2441(2)	0.2433(3)	C(51) - P	181.4(4)	C(11) - O(1)	134.0(6)
C(11)	0.6314(3)	0.0729(4)	0.2178(4)	C(16) - O(2)	137.7(6)	C(12) - C(11)	138.5(7)
C(12)	0.6307(3)	-0.0139(4)	0.1957(4)	C(16) - C(11)	136.6(7)	C(13) - C(12)	140.4(7)
C(13)	0.6213(3)	-0.0023(4)	0.0419(4)	C(12) - C(12)	171.1(5)	C(14) - C(13)	136.9(8)
C(14)	0.6164(3)	0.0922(5)	-0.0048(4)	C(13) - C(13)	172.2(5)	C(15) - C(14)	140.2(8)
C(15)	0.6180(4)	0.1799(4)	0.0586(4)	C(14) - C(14)	172.8(6)	C(16) - C(15)	137.5(8)
C(16)	0.6247(3)	0.1664(4)	0.1690(4)	C(15) - C(15)	171.1(6)	C(32) - C(31)	140.2(7)
C(12)	0.6438(1)	-0.1307(1)	0.2184(1)	C(36) - C(31)	139.2(7)	C(33) - C(32)	140.3(7)
C(13)	0.6201(1)	-0.1094(1)	-0.0368(1)	C(34) - C(33)	137.7(9)	C(33) - C(33)	152.0(8)
C(14)	0.6080(1)	0.1053(1)	-0.1440(1)	C(35) - C(34)	139.1(8)	C(36) - C(35)	137.7(7)
C(15)	0.6152(2)	0.2998(1)	0.0051(1)	N - C(36)	147.1(6)	C(42) - C(41)	138.3(6)
C(31)	0.6375(3)	0.3477(4)	0.4088(4)	C(46) - C(41)	139.6(6)	C(43) - C(42)	141.8(8)
C(32)	0.6428(3)	0.4317(4)	0.3431(4)	C(44) - C(43)	138.4(8)	C(43) - C(43)	152.4(7)
C(33)	0.6415(3)	0.5309(4)	0.3831(5)	C(45) - C(44)	137.0(7)	C(46) - C(45)	140.6(8)
C(34)	0.6367(4)	0.5449(4)	0.4892(5)	N - C(46)	145.5(6)	C(52) - C(51)	138.6(7)
C(35)	0.6329(4)	0.4627(4)	0.5565(4)	C(56) - C(51)	139.0(7)	C(53) - C(52)	138.9(7)
C(36)	0.6346(3)	0.3659(3)	0.5160(4)	C(54) - C(53)	138.4(9)	C(53) - C(53)	152.3(8)
C(33)	0.6435(4)	0.6209(4)	0.3096(5)	C(55) - C(54)	139.3(8)	C(56) - C(55)	137.8(6)
C(41)	0.5442(3)	0.1798(3)	0.4208(3)	N - C(56)	147.9(6)		
C(42)	0.4704(3)	0.1257(3)	0.3632(4)	O(2) - P - O(1)	86.2(2)	C(41) - P - O(1)	91.9(2)
C(43)	0.4056(3)	0.1061(4)	0.4138(4)	C(31) - P - O(2)	87.8(2)	C(31) - P - O(1)	172.9(2)
C(44)	0.4192(3)	0.1414(4)	0.5214(4)	C(41) - P - O(2)	124.9(2)	C(41) - P - C(31)	94.6(2)
C(45)	0.4925(3)	0.1951(4)	0.5791(4)	C(51) - P - O(1)	89.0(2)	C(51) - P - O(2)	134.2(2)
C(46)	0.5559(3)	0.2170(4)	0.5282(4)	C(51) - P - C(31)	92.5(2)	C(51) - P - C(41)	100.8(2)
C(43)	0.3230(4)	0.0482(5)	0.3498(5)	C(11) - O(1) - P	113.4(3)	C(16) - O(2) - P	116.3(3)
C(51)	0.7266(3)	0.1818(3)	0.4988(4)	C(12) - C(11) - O(1)	128.2(4)	C(16) - C(11) - O(1)	111.5(4)
C(52)	0.8016(3)	0.1272(4)	0.5069(4)	C(11) - C(16) - O(2)	112.5(4)	C(15) - C(16) - O(2)	124.7(4)
C(53)	0.8660(3)	0.1127(4)	0.6095(5)	C(32) - C(31) - P	128.7(4)	C(36) - C(31) - P	113.4(4)
C(54)	0.8516(3)	0.1523(4)	0.7035(5)	C(36) - C(31) - C(32)	117.9(4)	N - C(36) - C(31)	117.4(4)
C(55)	0.7756(3)	0.2045(4)	0.6981(4)	N - C(36) - C(35)	120.4(5)	C(42) - O(41) - P	126.9(4)
C(56)	0.7132(3)	0.2196(4)	0.5953(5)	O(46) - C(41) - P	112.1(3)	N - C(46) - C(41)	120.1(5)
C(53)	0.9479(4)	0.0520(6)	0.6176(6)	N - C(46) - C(45)	121.0(4)	C(52) - C(51) - P	127.7(4)
N	0.6327(3)	0.2771(3)	0.5858(3)	C(56) - C(51) - P	112.2(3)	C(46) - N - C(36)	108.2(3)
				C(56) - N - C(36)	105.4(4)	C(56) - N - C(46)	110.6(4)
				N - C(56) - C(51)	119.6(4)	N - C(56) - C(55)	120.5(5)

Diffraktometer in $\theta - 2\theta$ -Betrieb gemessen ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 154.178$ pm, Graphitmonochromator, $3.5 \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde angebracht [$\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 48.6 \text{ cm}^{-1}$]. Hierbei waren die maximalen und minimalen Transmissionsfaktoren 0.625 bzw. 0.295. Die Struktur wurde mit Hilfe von direkten Methoden (SHELX-76, *G. M. Sheldrick*) und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und zu $R_w = 0.067$, $R = 0.069$ für 3079 unabhängige Reflexe mit $I > 2.0\sigma(I)$ verfeinert. Die Gewichte waren durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.003 F_o^2)^{-1}$ gegeben, wobei k sich auf 3.2157 verfeinerte. Die Wasserstoffatome der Benzolringe wurden frei mit einzelnen isotropen Temperaturfaktoren unter der Bedingung $d(\text{C-H}) = 108 \pm 2$ pm verfeinert. Methylgruppen wurden als starre Systeme verfeinert mit tetraedrischem C-C-H- und H-C-H-Winkel und $d(\text{C-H}) = 108$ pm. Hier erhielten die Wasserstoffatome einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, der sich auf 0.222 (20) Å verfeinerte. Alle Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Strukturfaktorliste und die Lageparameter der Wasserstoffatome können angefordert werden (W. S. S.).

Tab. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren ($\text{Å}^2 \times 10^3$), $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{23}klbc + 2U_{31}lhca + 2U_{12}hkab)]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P	42(1)	40(1)	40(1)	2(1)	18(1)	3(1)
O(1)	58(2)	42(2)	44(2)	3(2)	28(2)	4(2)
O(2)	67(2)	40(2)	43(2)	5(1)	26(2)	7(2)
C(11)	39(3)	49(3)	41(2)	4(2)	20(2)	1(2)
C(12)	43(3)	44(3)	50(3)	-1(2)	20(2)	6(2)
C(13)	49(3)	50(3)	51(3)	-5(3)	20(2)	13(3)
C(14)	64(4)	74(4)	47(3)	3(3)	27(3)	27(3)
C(15)	72(4)	56(3)	49(3)	13(3)	31(3)	20(3)
C(16)	53(3)	45(3)	46(3)	-2(2)	24(2)	10(3)
C1(12)	108(1)	47(1)	72(1)	3(1)	50(1)	9(1)
C1(13)	86(1)	71(1)	60(1)	-14(1)	27(1)	18(1)
C1(14)	151(2)	101(1)	50(1)	12(1)	49(1)	45(1)
C1(15)	218(2)	65(1)	79(1)	27(1)	85(1)	39(1)
C(31)	41(3)	45(3)	47(3)	4(2)	15(2)	5(2)
C(32)	37(3)	42(3)	55(3)	2(2)	13(2)	-3(2)
C(33)	42(3)	39(3)	72(3)	9(3)	17(2)	6(2)
C(34)	68(4)	43(3)	73(4)	-6(3)	24(3)	5(3)
C(35)	67(4)	45(3)	62(3)	-8(3)	23(3)	9(3)
C(36)	46(3)	39(3)	50(3)	5(2)	18(2)	8(2)
C(331)	75(4)	45(3)	93(5)	15(3)	36(3)	-2(3)
C(41)	46(3)	48(3)	34(2)	6(2)	19(2)	8(2)
C(42)	47(3)	42(3)	50(3)	0(2)	21(2)	0(2)
C(43)	50(3)	44(3)	62(3)	12(2)	31(2)	4(3)
C(44)	53(3)	61(3)	61(3)	5(3)	30(3)	-1(3)
C(45)	56(3)	62(3)	43(3)	5(3)	30(2)	12(3)
C(46)	43(3)	44(3)	41(2)	5(2)	18(2)	6(2)
C(431)	58(4)	64(4)	89(4)	-5(3)	28(3)	-20(3)
C(51)	41(3)	38(3)	47(3)	7(2)	17(2)	0(2)
C(52)	41(3)	47(3)	61(3)	4(3)	20(2)	1(3)
C(53)	40(3)	45(3)	80(4)	6(3)	16(3)	2(3)
C(54)	46(3)	43(3)	61(3)	8(3)	-4(2)	-5(3)
C(55)	55(3)	47(3)	51(3)	3(3)	11(2)	0(3)
C(56)	39(2)	41(3)	48(3)	6(2)	11(2)	2(2)
C(531)	40(3)	90(5)	116(6)	-5(4)	6(3)	17(4)
N	51(2)	45(2)	43(2)	0(2)	18(2)	6(2)

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen/Rhein, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Apparat W. Büchi. — Massenspektren: CEC 21-1. — $^1\text{H-NMR}$ (Standard TMS): Varian A60; Bruker HX-90. — $^{31}\text{P-}$ (Standard 85proz. Phosphorsäure) und $^{13}\text{C-NMR}$ (Standard TMS): Bruker HX-90.

4',5',6',7'-Tetrachlor-2,8,15-trimethylspiro[5,10][1,2]benzenophenophosphazin-10,2'-[1,3,2]-benzodioxaphosphol (**6**): 1.98 g **4** und 1.55 g *o*-Chloranil werden im Achatmörser gemeinsam verrieben, in eine Ampulle übergeführt (durch extreme elektrostatische Aufladung sehr erschwert), die, nach Spülen mit Stickstoff, abgeschmolzen wird. Danach wird 25 min bei 160°C im Ölbad gehalten. Die gelbliche Schmelze nimmt man mit 60 ml warmem Benzol auf: 1.6 g (45%) Rohprodukt vom Schmp. 305–320°C liefert aus einer trockenen Benzol/Petrolether-Mischung feine, wasserhelle, z. T. nur schwer von der Glasoberfläche ablösbare Kristalle vom Schmp. 321°C.

MS, [Fragment] *m/e* (rel. Int., %): [M] 559 (33), 561 (41), 563 (20), 565 (5). [M – H] 558 (69), 560 (95), 562 (51), 564 (13). [M – C₆Cl₄O₂ = 4] 315 (89). [M – H – C₆Cl₄O₂ = 4 – H] 314 (100). [M – CH₃ – C₆Cl₄O₂ = 4 – CH₃] 300 (54). — $^{31}\text{P-NMR}$: (Benzol) δ = –43.9, (Methylenchlorid) –43.3. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CS₂): δ = 22.49 (CH₃).

C₂₇H₁₈Cl₄NO₂P (561.2) Ber. C 57.78 H 3.23 Cl 25.27 N 2.50 P 5.52
Gef. C 57.97 H 3.43 Cl 25.15 N 2.53 P 5.49

4',6'-Di-tert-butyl-2,8,15-trimethylspiro[5,10][1,2]benzenophenophosphazin-10,2'-[1,3,2]-benzodioxaphosphol (**7**) wurde analog durch Zusammenschmelzen von 3,5-Di-tert-butyl-*o*-benzochinon (EGA-Chemie, δ (t-Bu) 1.22 und 1.27) mit **4** bei 160°C erhalten. Kristallisation von **7** war nicht möglich. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ (t-Bu) 1.38 und 1.44, δ (CH₃) 2.22, unverändert bei –50°C. — $^{31}\text{P-NMR}$: δ = –54.

2,8,15-Trimethylspiro[5,10][1,2]benzenophenophosphazin-10,2'-phenanthro[9,10-d][1,3,2]-dioxaphosphol (**8**) wurde wie oben aus äquivalenten Mengen (0.64 mmol) Phenanthrenchinon und **4** bei 170°C erhalten. Die ursprüngliche tiefrote Schmelze veränderte sich dabei nach hellrosa. Auch hier war keine Kristallisation des Phosphorans **8** möglich. Molmasse (MS): 523.1715, ber. 523.1701. — $^{31}\text{P-NMR}$: (Benzol) δ = –50.2; (Methylenchlorid) –50.3; (Dimethylformamid) –50.9.

Literatur

- 1) Neueste Zusammenfassung: W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **73**, 1 (1978).
- 2) Siehe auch R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 433 (1978).
- 3) R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; *Organo-Phosphorus Stereochemistry, Part 2, P(V) Compounds*, Edit. W. E. McEwen und K. Darrell Berlin, John Wiley Sons, Ltd., Chichester 1975; M. J. Gallagher in: *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds*, Part II, S. 339, Edit. E. C. Taylor und A. Weissberger, John Wiley Sons, New York 1977.
- 4) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **82**, 766 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 729 (1970); P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsohis und I. Ugi, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 687 (1971).
- 5) J. A. Altmann, K. Yates und I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1450 (1976), siehe dort weitere Literatur zu dieser Problematik.

- 6) *R. S. Berry*, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960).
- 7) *W. C. Hamilton*, *J. S. Ricci jr.*, *F. Ramirez*, *L. Kramer* und *P. Stern*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6335 (1973); *H. L. Carrell*, *H. M. Berman*, *J. S. Ricci jr.*, *W. C. Hamilton*, *F. Ramirez*, *J. F. Marecek*, *L. Kramer* und *I. Ugi*, ebenda **97**, 38 (1975).
- 8) *W. Schenk*, Diplomarbeit, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968 und 1969. *D. Hellwinkel* und *W. Schenk*, *Angew. Chem.* **81**, 1049 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 987 (1969).
- 9) *D. Hellwinkel*, *W. Schenk* und *W. Blaicher*, *Chem. Ber.* **111**, 1798 (1978).
- 10) *D. Hellwinkel* und *W. Krapp*, *Chem. Ber.* **112**, 292 (1979); *D. Hellwinkel*, *W. Lindner* und *W. Schmidt*, ebenda **112**, 281 (1979); *D. Hellwinkel*, *W. Lindner* und *H. J. Wilfinger*, ebenda **107**, 1428 (1974); siehe auch *D. Hellwinkel* in: *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 3, S. 185, Herausg. *G. M. Kosolapoff* und *L. Maier*, John Wiley Sons, Inc. New York 1972.
- 11) Zur Tosyliminmethode: *G. Wittig* und *D. Hellwinkel*, *Angew. Chem.* **74**, 76 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 53 (1962); *G. Wittig* und *A. Maercker*, *Chem. Ber.* **97**, 747 (1964); *G. Wittig* und *D. Hellwinkel*, ebenda **97**, 769, 789 (1964).
- 12) Siehe z.B. *F. Ramirez*, *C. P. Smith*, *J. F. Pilot* und *A. S. Gulati*, *J. Org. Chem.* **33**, 3787 (1978).
- 13) *D. Schomburg* und *W. S. Sheldrick*, *Acta Crystallorg., Sect. B* **32**, 1899 (1976).
- 14) *H. W. Roesky*, *K. Ambrosius* und *W. S. Sheldrick*, *Chem. Ber.* **112**, 1372 (1979).