

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 44¹⁾

Zur Chemie der 1,2,3 σ^2 -Diazaphosphole – 4-Phosphino- und 4-Phosphorylderivate

Josef Helmut Weinmaier, Gabriele Brunnhuber und Alfred Schmidpeter*

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

Eingegangen am 22. Oktober 1979

2*H*-1,2,3 σ^2 -Diazaphosphole **1**–**3** werden aus Acetonhydrazonen und PCl_3 in siedendem Benzol dargestellt. Ihre HCl-Addukte liegen in Abhängigkeit vom *N*-Substituenten ionisch oder kovalent vor. Die Methylierung der Diazaphosphole tritt am Stickstoff, nicht am Phosphor ein. – Halogenphosphane und Thiophosphorylchloride substituieren das Diazaphosphol **1** am phosphorbenachbarten 4-Kohlenstoff. Die Phosphino-diazaphosphole **8**–**10** und **14** reagieren mit Nucleophilen und Oxidantien stets am $\sigma^3\text{P}$ des Substituenten, nicht am $\sigma^2\text{P}$ des Rings, auch bei der Bildung der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe **21** und **22**. Im Komplex **23** des Thiophosphoryl-diazaphosphols ist $\text{Cr}(\text{CO})_5$ dagegen an den Ringphosphor gebunden.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 44¹⁾

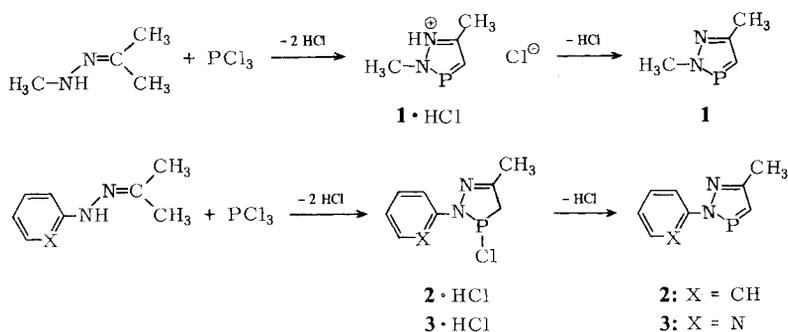
1,2,3 σ^2 -Diazaphosphole Chemistry – 4-Phosphino and 4-Phosphoryl Derivatives

2*H*-1,2,3 σ^2 -Diazaphospholes **1**–**3** are prepared directly from acetone hydrazones and PCl_3 in refluxing benzene. Depending on the nature of the *N*-substituent their HCl-adducts are ionic or covalent. Methylation of the diazaphospholes occurs at nitrogen, not at phosphorus. – With halogenophosphanes and thiophosphoric chlorides the diazaphosphole **1** is substituted at C-4 neighbouring the phosphorus. The phosphino-diazaphospholes **8**–**10** and **14** react with nucleophiles and oxidizing agents invariably at the substituent $\sigma^3\text{P}$, not at the ring $\sigma^2\text{P}$, even when forming the $\text{Cr}(\text{CO})_5$ complexes **21** and **22**. In the thiophosphoryl-diazaphosphole complex **23** on the other hand $\text{Cr}(\text{CO})_5$ is bonded to the ring phosphorus.

Durch formales Ersetzen eines CH-Ringglieds durch zweifachkoordinierten Phosphor leiten sich vom Benzol bzw. von den Azolen das σ^2 -Phosphabenzol und die σ^2 -Phosphaazole, hier speziell die als Phospha-pyrazole anzusehenden 1,2,3 σ^2 -Diazaphosphole²⁾ ab. In ihnen gewinnt einerseits die Zweifachkoordination des Phosphors eine ganz ungewöhnliche Stabilität und diese ermöglicht andererseits dem Ringsystem eine gegenüber der Stammverbindung offenbar kaum eingeschränkte Aromatizität. Im folgenden berichten wir über einige Aspekte des chemischen Verhaltens der σ^2 -Diazaphosphole, meist am Beispiel des 2,5-Dimethyl-2*H*-1,2,3 σ^2 -diazaphosphols (**1**)³⁾.

Darstellung

Die Diazaphosphole entstehen durch Kondensation von Hydrazonen mit Phosphortrichlorid³⁻⁷⁾. Die Reaktion kann vorteilhaft mit stöchiometrischen Mengen in Lösung durchgeführt werden, statt – wie früher stets angegeben – mit und in überschüssigem PCl_3 . So entsteht aus Acetonmethylhydrazon in siedendem CH_2Cl_2 das 1-HCl-Addukt³⁾ frei von Neben- und Folgeprodukten fast quantitativ. **1** kann daraus z. B. mit Triethylamin freigesetzt werden³⁾. Noch einfacher ist es, die Umsetzung in siedendem Benzol vorzunehmen. Unter diesen Bedingungen wird auch das dritte Molekül Chlorwasserstoff thermisch abgespalten und **1** entsteht direkt, allerdings nie ganz HCl-frei. Es wird von wechselnden Mengen der Folgeprodukte Dichlor-diazaphospholylphosphan **6**⁷⁾ und Chlor-bis(diazaphospholyl)-phosphan **10** (s. u.) begleitet, kann aber leicht davon abgetrennt werden. Die Bildung des zu **1** isomeren 1,5-Dimethyl-1*H*-1,2,3 σ^2 -diazaphosphols²⁾ **4** (s. u.) wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.



Der Darstellungsmodus ist allgemein anwendbar; so wurden ausgehend von Acetonphenyl- und -2-pyridylhydrazon in gleicher Weise auch das bereits bekannte⁴⁾ 5-Methyl-2-phenyl- bzw. das noch nicht beschriebene 5-Methyl-2-(2-pyridyl)-2*H*-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol **2** und **3** erhalten. Die Reaktion durchläuft auch hier die Stufe eines HCl-Addukts **2** · HCl bzw. **3** · HCl. Bei unvollständiger Umsetzung bleibt dieses zum Teil erhalten, geht bei der Destillation des Diazaphosphols – offenbar unter Dissoziation in der Gasphase – mit über und kristallisiert aus der ersten Fraktion aus. Während aber **1** · HCl tatsächlich ein ionisches Chlorid von **1** mit *N*-gebundenem Proton darstellt³⁾, ist in **2** · HCl und **3** · HCl (und auch im HCl-Addukt des 2-Acetyl-5-methyl-2*H*-1,2,3 σ^2 -diazaphosphols⁴⁾), wie von der Synthese her zunächst auch zu erwarten, das Proton an C-4 und das Chlor kovalent an den Phosphor gebunden, so daß 3-Chlor-1,2,3-diazaphospholine vorliegen. Sie können auch durch HCl-Addition an die P=C-Bindung des Diazaphosphols dargestellt werden⁸⁾.

Die ionischen und kovalenten Vertreter unterscheiden sich klar in ihren NMR-Parametern (Tab. 1): Während sich die der ionischen Hydrochloride von **1** (und auch **4**, s. u.) eng an die der Diazaphosphole selbst anschließen, liegen für die kovalenten HCl-Addukte von **2** und **3** $\delta^{31}\text{P}$ um mehr als 100, $\delta^1\text{H}$ (4-H) um etwa 4 und $\delta^{13}\text{C}$ (C-4) um fast 90 Einheiten zu höherem Feld als für die zugehörigen Diazaphosphole, und geht J_{PCH} auf etwa die Hälfte, J_{PC} auf etwa Dreiviertel und J_{PCC} auf Null zurück.

Tab. 1. NMR-Daten^{a)} der Diazaphosphole **1**–**4**, Diazaphospholium-Salze **1**·HCl, **4**·HCl, **5**·SO₄CH₃, **5**·BF₄, Diazaphospholine **2**·HCl, **3**·HCl und Diazaphospholinthione **27**, **28** (Chemische Verschiebungen δ zu tiefem Feld, bezogen auf H₃PO₄ bzw. TMS; Kopplungskonstanten J in Hz)

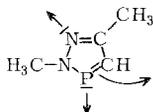
	1-Substituent	2-Substituent	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$			
				1-CH ₃ (J_{PNCH})	2-CH ₃ (J_{PNCH})	5-CH ₃ (J_{PCCCH})	4-H(J_{PCH})
1 ³⁾		Me	228.9		3.66 (7.6)	2.33 (1.3)	7.25 (43.7)
2 ¹⁵⁾		Ph	225			2.52 (1.5)	7.25 (45.0)
3		Py	228.1			2.43 (1.8)	7.69 (45.0)
4 ²⁾	Me		223.0	3.86 (11)		2.38 (1.8)	7.22 (32.0)
1 ·HCl ³⁾	H	Me	230.7		4.40 (8.2)	2.68 (1.5)	7.92 (39.1)
2 ·HCl		Ph	116.7			2.27 (1)	3.25 (23.4)
3 ·HCl		Py	111.2			2.39	3.60 (22.0)
4 ·HCl ²⁾	Me	H	211.0	4.47 (2.1)		2.73 (1.7)	8.00 (40.2)
5 ·SO ₄ CH ₃	Me	Me		4.22 (2.8)	4.25 (8.7)	2.67 (1.3)	7.97 (39.5)
5 ·BF ₄ ^{b)}	Me	Me	230.3	4.15 (2.1)	4.06 (9.5)	2.58 (1.2)	7.73 (41.0)
27		Me	90.6		3.14 (15.3)	2.16 (2.7)	3.30 (6.5)
28		Me	78.3		3.08 (18.0)	2.20 (3.0)	3.47 (5.1)

	$\delta^{13}\text{C}$			
	C-4(J_{PC})	C-5(J_{PCC})	5-CH ₃ (J_{PCCCH})	2-Substituent (J_{PNC} , J_{PNCC})
1	135.3 (35.4)	155.7 (8.8)	15.7 (2.0)	41.2 (19.5)
2	137.4 (35.5)	156.4 (9.3)	15.8 (2.0)	144.0 (11.8), 122.3 (9.8) o 129.1 m 128.8 p
3	139.9 (37.4)	157.4 (10.0)	16.0 (1.9)	155.0 (9.9), 111.7 (3.3) o 138.4 m, 6' 147.7 m, 4' 121.4 p
1 ·HCl	136.5 (49.6)	152.8 (11.5)	13.4 (1.2)	39.9 (12.0)
2 ·HCl	50.8 (26.5)	156.3	18.0	143.9 (6.9), 118.9 (13.0) o 129.9 m 124.1 p
3 ·HCl	51.8 (29.5)	157.3	19.3	153.4 (1.0), 113.2 (17.8) o 135.2 m, 6' 144.3 m, 4' 118.2 p

a) In CDCl₃, ausnahmsweise. – b) In CH₂Cl₂. – Zum Vergleich sind Werte mitaufgenommen aus Lit. 2,3,15).

Reaktion mit Elektrophilen

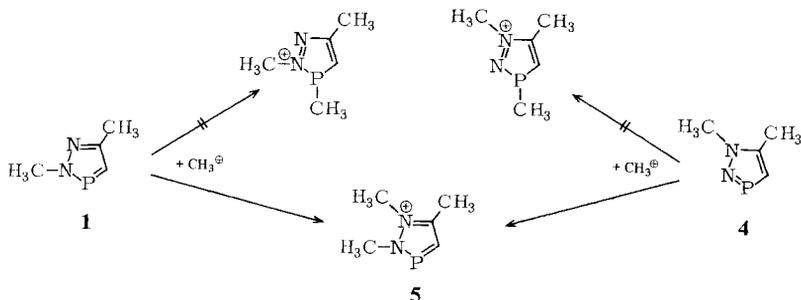
Diazaphosphole addieren Chlorwasserstoff (s. o.) und z. T. auch Amine an die P=C-Bindung^{4,5,9)}, sie reagieren nach Literaturangaben^{4,8)} nicht mit Schwefel, Phosphorthiotrichlorid, Alkylhalogeniden, Ketonen und aromatischen Aldehyden. Es zeigt sich zwar, daß diese Negativliste nicht in allen Punkten zutrifft, sie kennzeichnet aber doch die geringe Reaktivität insbesondere des Phosphors gegenüber Elektrophilen. An sich kommen für den elektrophilen Angriff in **1** die beiden σ^2 -Heteroglieder N und P mit freiem Elektronenpaar sowie der Kohlenstoff, vor allem in der substituierbaren 4-Position, in Betracht. Tatsächlich lassen sich für jede der drei Alternativen Beispiele aufzeigen.



Die N-Basizität kommt in der Protonierung zu **1**·HCl und in der im nächsten Abschnitt beschriebenen Methylierung zur Geltung. Daß auch dem Phosphor noch Donorcharakter verblieben ist, zeigt sich in der Bildung von Metall(0)-carbonyl-Komplexen¹⁾. Schließlich eröffnet die elektrophile Angreifbarkeit von C-4 die in zwei weiteren Abschnitten dieser Arbeit beschriebenen Substitutionen⁷⁾.

Methylierung

Bei der Alkylierung von Systemen, die nebeneinander und in vergleichbarer Umgebung pyramidalen Stickstoff(III) und Phosphor(III) enthalten, tritt die Alkylgruppe stets an den Phosphor. Quantitativ kommt das in der größeren (auf die Reaktion mit CH₃I bezogenen) Nucleophiliekonstante z. B. des Triethylphosphans (8.72) im Vergleich zu der des Triethylamins (6.66) zum Ausdruck¹⁰⁾ und besonders klar zeigt es sich in der intramolekularen Konkurrenz bei der Alkylierung von Aminophosphanen mit benachbartem oder nicht benachbartem P und N, z. B. von Me₂N-PMe₂¹¹⁾, R₂N-C₂H₄-PR₂¹²⁾, Me₂N-C₆H₄-PR₂¹³⁾. Beim ψ -trigonalen Einbau in einen Aromaten büßen Stickstoff und Phosphor an Basizität und Nucleophilie ein. So beträgt die Nucleophiliekonstante des Pyridinstickstoffs nur mehr 5.23 und Phosphabenzol läßt sich sogar überhaupt nicht mehr methylieren¹⁴⁾. Der Nucleophilieverlust ist also für den Phosphor erheblich größer und führt dazu, daß sich für die σ^2 -Aza- und σ^2 -Phospharomaten die von Aminen und Phosphanen geläufige Abstufung der Nucleophilie umkehrt. **1** enthält die beiden Strukturelemente σ^2 N und σ^2 P in geminalen Positionen und ermöglicht nun auch für diese den intramolekularen Vergleich.



Mit Methyljodid reagiert **1** nicht (ebensowenig wie **2**⁸⁾). Dagegen tritt mit dem Trimethyloxonium-Ion und langsam auch mit Dimethylsulfat *N*-Methylierung ein. Ebenso wird das zu **1** isomere 1,5-Dimethyl-1*H*-1,2,3- σ^2 -diazaphosphol (**4**)²⁾, in dem σ^2 N und σ^2 P benachbart sind, am Stickstoff methyliert. Es liefert damit das gleiche Kation **5**.

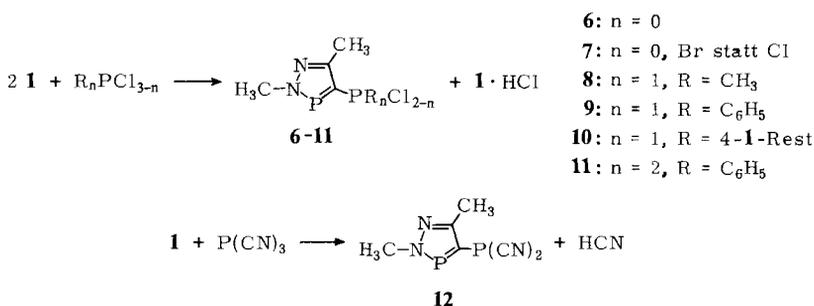
Die Entmethylierung von **5** führt ausschließlich zu **1**. Das Isomere **4** entsteht bei der Darstellung²⁾ also offenbar entgegen der Wanderungstendenz.

Reaktion mit Halogenphosphanen

Schon bei der Darstellung von **1** waren wir gewahr geworden, daß es mit überschüssigem Phosphortrichlorid zum 4-Dichlorphosphino-2*H*-diazaphosphol **6** weiterreagiert⁷⁾. Dementsprechend wird **6** auch zweckmäßig unmittelbar aus Acetonmethylhydrazon und 3 bis 5 Äquivalenten PCl_3 durch Rückflußkochen über Nacht dargestellt. Der Teilschritt **1** \rightarrow **6** kann aber auch für sich verifiziert werden; dabei nimmt ein zweites Molekül **1** den bei der Substitution freiwerdenden Chlorwasserstoff auf. Ebenso reagiert **1** mit PBr_3 . Die Substitutionen laufen bemerkenswert rasch ab und sind bei Raumtemperatur schon in einigen Stunden vollständig.

Wie PCl_3 reagieren auch die Chlorphosphane $\text{R}_n\text{PCl}_{3-n}$ mit **1** unter 4-Substitution, jedoch mit in dieser Reihenfolge stark abnehmender Geschwindigkeit. Die Abstufung zeigt, daß die Elektrophilie des Chlorphosphans geschwindigkeitsbestimmend ist, und legt nahe, daß die Substitution durch einen elektrophilen Angriff auf C-4 eingeleitet wird.

Auch **6** kann als R_nPCl_2 (R = Diazaphospholylrest) mit weiterem **1** reagieren und dabei das Bis(diazaphospholyl)-chlorphosphan **10** liefern.



Anders als mit den P^{III} -Halogeniden setzt sich **1** mit $\text{P}(\text{CN})_3$ vollständig zum Substitutionsprodukt **12** um, da sich HCN unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil an **1** addiert.

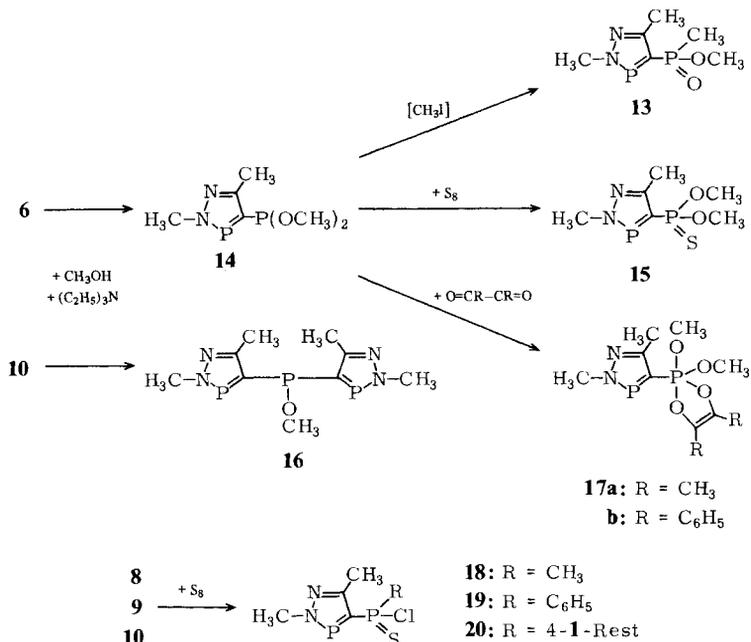
Umsetzungen der Phosphino-diazaphosphole

Chlorphosphino-diazaphosphole wie **6** oder **10** können in die entsprechenden Methoxyphosphinoderivate (**14** bzw. **16**) übergeführt werden, ohne daß der Ring dabei Schaden nimmt.

Die Phosphino-diazaphosphole ermöglichen intramolekulare Nucleophilievergleiche zwischen dem σ^2 -Phosphor des Rings und dem unterschiedlich substituierten σ^3 -Phosphor der Substituenten. Da die Stammverbindung **1** nicht mit Schwefel reagiert, war es nicht überraschend, daß auch ihre Phosphinoderivate **8**–**10** und **14** nicht am Ring-, sondern nur am Substituentenphosphor (zu **18**–**20** bzw. **15**) geschwefelt werden.

Ebenso verursacht Methyljodid (das mit **1** nicht reagiert, s. o.) bei **14** lediglich eine Michaelis-Arbusov-Umlagerung im Substituenten zu **13**. Auch bei der Umsetzung von

14 mit α -Diketonen oxidieren diese nicht den Ring- sondern den Substituentenphosphor. In den Produkten **17** liegt damit bemerkenswerterweise zweifach- und fünffach-koordinierter Phosphor nebeneinander vor.



Während in den voranstehenden Beispielen schon voraussehbar war, daß nur der σ^3 -Phosphor mit dem Elektrophil in Reaktion treten würde, war die σ^2P/σ^3P -Donorkonkurrenz gegenüber einem Referenzakzeptor wie $Cr(CO)_5$ zunächst insofern offen, als der σ^2 -Phosphor in **1** einen durchaus stabilen Pentacarbonylchrom-Komplex zu bilden vermag¹⁾. Tatsächlich unterliegt er aber auch gegenüber diesem Akzeptor in der intramolekularen Konkurrenz sowohl dem chlor- wie dem methoxysubstituierten σ^3 -Phosphor: In den aus **6** und **14** hergestellten Pentacarbonylchrom-Komplexen **21** und **22** ist das Metall an den exocyclischen Phosphor gebunden. Seine ^{31}P -Verschiebung geht dementsprechend kräftig (um 29 bzw. 39 Einheiten) zu tiefem Feld¹⁶⁾, während sich die Verschiebung des Ringphosphors nur wenig ändert (Tab. 2).

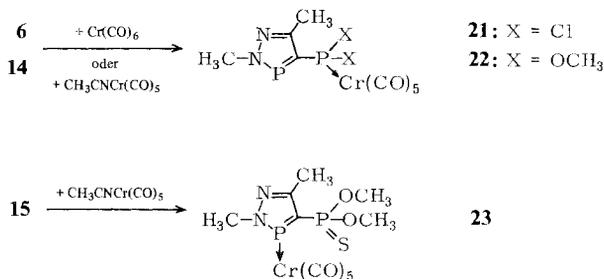
Im Vergleich zum σ^3 -Phosphor ist der σ^2 -Phosphor des Diazaphosphols generell als der schwächere Ligand anzusehen. Ebenso wie der $Cr(CO)_5$ -Akzeptor in **21** die Bindung an den Chlorphosphanphosphor der Bindung an den Ringphosphor vorzieht, läßt sich das Diazaphosphol **1** durch PCl_3 glatt aus seinem $Cr(CO)_5$ -Komplex verdrängen¹⁾.

Scheidet der Substituentenphosphor in **14** durch Oxidation zu **15** aus der Konkurrenz aus, so tritt die Komplexbildung wieder am σ^2 -Phosphor ein. Der aus **15** entstehende Pentacarbonylchrom-Komplex **23** zeigt dementsprechend eine Koordinationsverschiebung des Ringphosphorsignals um 12 Einheiten zu tiefem Feld, wie sie auch bei der Bil-

Tab. 2. NMR-Daten (in CDCl_3) der Phosphino- und Phosphoryl-diazaphosphole $4\text{-PX}^1\text{X}^2\text{Y-1}$, sowie ihrer Pentacarbonylchrom-Komplexe (Chemische Verschiebungen δ zu tiefem Feld, bezogen auf H_3PO_4 , TMS bzw. CFCl_3 ; Kopplungskonstanten J in Hz)

	X^1	X^2	Y	$\delta^{31}\text{P}$ $\sigma^2\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$ $\sigma^{3+4}\text{P}(J_{\text{PCP}})$	$\delta^1\text{H}$ $2\text{-CH}_3(J_{\text{PNCH}}, J_{\text{PCPNCH}})$	$\delta^1\text{H}$ $5\text{-CH}_3(J_{\text{CPCCCH}}, J_{\text{C}^{\text{H}^1}\text{PCCCH}})$	$\delta^1\text{H}, ^{19}\text{F}$ $\text{P-CH}_3(J_{\text{PCH}}, J_{\text{PCPCH}})$ $\text{P-OCH}_3(J_{\text{POCH}}, J_{\text{PCPOCH}})$ $\text{P-F}(J_{\text{PF}})$
6	Cl	Cl		249.0	157.6 (79.4)	4.03 (8.0, 0.9)	2.51 (2.1, 1.4)	
7	Br	Br		248.5	141.6 (64.5)	4.08 (8.2, 1.1)	2.55 (2.2, 1.3)	
8	Me	Cl		239.8	71.7 (27.0)	3.90 (8.1, 0.4)	2.47 (1.3, 1.3)	1.92 (9.9, 1.5)
9	Ph	Cl		242.5	64.6 (41.5)	3.88 (8.2, 0.7)	2.39 (1.5, 1.5)	
10	4-I	Cl		247.6	53.3 (27.5)	4.08 (8.3*)	2.55 (1.7*)	
11	Ph	Ph		240.6	-29.1	3.98 (8.0, -)	2.36 (1.5, 1.1)	
12	CN	CN		256.8	-99.5 (167.1)	4.10 (8.2, 0.7)	2.79 (1.3, -)	
14	OMe	OMe		240.0	157.2 (20.6)	3.98 (7.7, 0.5)	2.47 (1.7, 1.1)	3.52 (11.0, 0.4)
13	Me	OMe	O	247.4	70.9 (67.4)	4.07 (7.9, -)	2.56 (1.3, 0.8)	1.73 (15.4, 1.1) 3.68 (11.2, -) 3.59 (13.6, -) -22.9 (1132.8) -41.0 (1140.1)
16	4-I	OMe		243.5	88.9 (21.0)	4.02 (7.7*)	2.50	
30	F	F	S	274.6	92.9 (112.3)	4.03 (8.6, 0.8)	2.55 (0.9, 0.9)	
29	F	Cl	S	268.7	90.3 (105.0)			
24	Cl	Cl	S	251.0	55.5 (95.3)	4.10 (8.7, 0.9)	2.68 (1.0, 0.8)	
25	Br	Br	S	244.6	-11.2 (84.6)	4.08 (9.2, 0.9)	2.70 (1.2, 0.6)	
18	Me	Cl	S	249.3	64.9 (88.0)	4.03 (8.6, 0.5)	2.60 (1.1, 0.6)	2.53 (13.4, 1.8)
19	Ph	Cl	S	248.4	64.4 (83.0)	4.01 (8.1, -)	2.41 (1.0, 0.5)	
20	4-I	Cl	S	251.6	47.3 (87.8)	4.02 (8.1, 0.6)	2.53 (1.5*)	
26	4-I	Br	S	246.7	23.2 (84.5)	4.10 (7.8*)	2.58	
15	OMe	OMe	S	253.9	82.0 (86.9)	4.02 (7.9, 0.6)	2.51 (1.2, 1.1)	3.73 (14.2, -)
17a	OMe	OMe	$\text{O}_2\text{C}_2\text{Me}_2$	252.1	-36.0 (75.3)	3.92 (7.1, -)	2.45 (1.3, 1.3)	3.57 (12.9, -)
17b	OMe	OMe	$\text{O}_2\text{C}_2\text{Ph}_2$	254.9	-36.0 (71.5)			
21	Cl	Cl	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	240.1	186.4 (73.8)			
22	OMe	OMe	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	241.0	195.7 (38.4)	4.02 (8.7, 0.9)	2.70 (1.2, -)	3.68 (12.5, -)
23	OMe	OMe	S	265.9	79.7 (80.6)	4.08 (7.6, -)	2.65 (1.4, -)	3.75 (13.5, -)
						4.00 (9.2, -)	2.58 (1, -)	

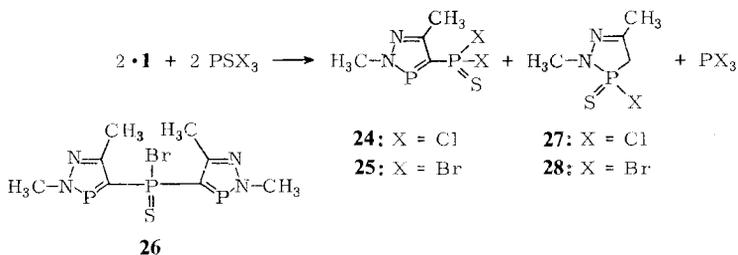
 *) $[\text{A}_3\text{X}_2\text{Y-Sp}]\text{-Komplex}$
 *) $[\text{A}_3\text{X}_2\text{Y-Sp}]\text{-Spinsysteme}$.



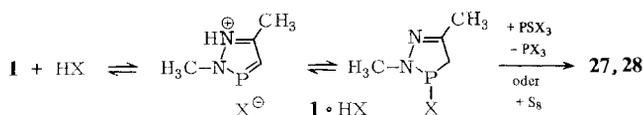
ung des 1-Pentacarbonylchrom-Komplexes beobachtet wird¹⁾, während sich die Lage des Substituentenphosphorsignals erwartungsgemäß kaum ändert (Tab. 2).

Reaktion mit Thiophosphorylhalogeniden

Entgegen der eingangs erwähnten Literaturangabe⁴⁾ (die sich allerdings auf das 5-Methyl-2-phenyl-diazaphosphol **2** bezieht) läßt sich eine 4-Substitution von **1** auch mit Thiophosphorylhalogeniden erreichen. Die Umsetzungen mit PSCl₃ und PSBr₃ liefern das 4-Dichlor- bzw. 4-Dibromthiophosphoryl-diazaphosphol **24** und **25**, im zweiten Fall infolge zweifacher Substitution des PSBr₃ auch eine geringe Menge des Bis(diazaphosphol-4-yl)thiophosphorylbromids **26**.



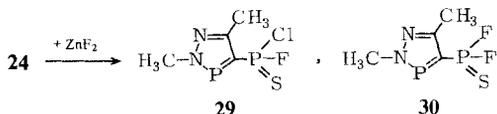
Jeweils die Hälfte des eingesetzten Diazaphosphols geht bei der Reaktion in das 3-Chlor- bzw. 3-Bromdiazaphospholinthion **27** bzw. **28** über. Seine Bildung ist so zu verstehen, daß der bei der Substitution der einen Hälfte des Diazaphosphols entstehende Halogenwasserstoff von der zweiten Hälfte zum 1-Hydrohalogenid aufgenommen wird, das zwar großenteils ionisch, in kleiner Gleichgewichtskonzentration aber auch kovalent als 3-Halogen-diazaphospholin vorliegt (vgl. dazu den ersten Abschnitt). Dieses kann als elektrophiles Phosphan nun auf das Thiophosphorylhalogenid entschwefelnd einwirken.



27 läßt sich dementsprechend auch aus **1**·HCl und Schwefel gewinnen.

Auch die Thiophosphorylchloride CH_3PSCl_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ wirken, wenn auch deutlich langsamer, noch substituierend auf **1** ein. Dabei entstehen die schon im voranstehenden Abschnitt erwähnten 4-Thiophosphonyl-diazaphosphole **18** und **19**, daneben die äquivalente Menge $\mathbf{1} \cdot \text{HCl}$. Da CH_3PSCl_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSCl}_2$ weniger leicht zu reduzieren sind als PSCl_3 , bleibt die Schwefelübertragung hier aus. Nach 3 Wochen Rückflußkochen ist die Substitution zu 60–80% abgelaufen. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{PSCl}$ ist unter den gleichen Bedingungen noch kein Umsatz erkennbar.

Wie ein orientierender Versuch zeigt, läßt sich in **24** mit ZnF_2 das Chlor stufenweise durch Fluor ersetzen, wiederum ohne Veränderung des Diazaphospholrings.



NMR-Spektren

Für den zweifachkoordinierten Phosphor der 4-unsubstituierten Diazaphosphole ist eine chemische Verschiebung $\delta \approx 230$ charakteristisch. Sie bleibt auch in den Kationen erhalten (Tab. 1). Für die Diazaphospholine und -phospholinthione mit drei- und vierfachkoordiniertem Ringphosphor liegt die Verschiebung dagegen wesentlich höher. Mit der 4-Substitution (Tab. 2) rückt die $\sigma^2\text{P}$ -Verschiebung zu tieferem Feld und zwar für die Phosphinoderivate und ihre Komplexe auf $\delta = 240\text{--}250$ (für das $\text{P}(\text{CN})_2$ -Derivat noch tiefer) und für die Phosphorylderivate auf $\delta = 245\text{--}255$ (für die Fluorophosphorylderivate sogar bis 275). Allgemein bewirkt also ein Elektronenabzug aus der 4-Position eine Entschirmung des 3-Phosphors.

Am empfindlichsten auf eine Veränderung am exocyclischen Phosphor reagiert dessen Kopplung mit dem Ringphosphor. Für die Phosphinoderivate 4- $\text{PX}_2\text{-1}$ liegt J_{PCP} zwischen 167 und 0 Hz und nimmt mit X in der Reihenfolge $\text{CN} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{OMe} > \text{Ph}$, Me, 4-1 ab. Bei den Thiophosphorylderivaten 4- $\text{PSX}_2\text{-1}$ variiert J_{PCP} nur zwischen 112 und 83 Hz und nimmt mit X in der Reihe $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$, OMe, Ph, Me, 4-1 ab. Für die Derivate 4- $\text{P}(\text{OMe})_2\text{Y-1}$ nimmt schließlich J_{PCP} mit sinkendem Elektronenanspruch von Y in der Reihe $\text{S} > \text{O}_2\text{C}_2\text{R}_2 > \text{Cr}(\text{CO})_5 > \text{e-Paar}$ ab. Alle Reihen passen auf einen steigenden s-Charakter der Phosphorbindung zu X bzw. Y und damit einen sinkenden s-Charakter der Bindung zum Diazaphospholring. Bemerkenswert ist dabei die extreme Einordnung von CN.

Fräulein *Ulrike Seip* und die Herren Dr. *Jörg Luber*, Dr. *Johann Högel*, *Jürgen Finke* und *Konstantin Karaghiosoff* haben mit Experimenten und Diskussionen zu dieser Arbeit beigetragen. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für ihre Unterstützung.

Experimenteller Teil

*2,5-Dimethyl-2H-1,2,3- σ^2 -diazaphosphol-hydrochlorid*⁵⁾ ($\mathbf{1} \cdot \text{HCl}$): Zu 27.4 g (0.20 mol) PCl_3 in 100 ml CH_2Cl_2 werden unter starkem Rühren und Eiskühlung 17.2 g (0.20 mol) Acetonmethylhydrazon getropft. Die dabei einsetzende HCl-Entwicklung wird durch anschließendes Rückflußkochen vervollständigt (48 h). Die Reaktionslösung wird filtriert und eingedampft. Der farblose kristalline Rückstand wird mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausb. 26.2 g (87%). $\mathbf{1} \cdot \text{HCl}$ kann durch Sublimation gereinigt werden⁵⁾.

$[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{P}]\text{Cl}$ (150.6) Ber. C 31.91 H 5.36 N 18.61 Gef. C 31.31 H 5.85 N 18.42

Aus seinem Hydrochlorid kann **1** z. B. mit Et_3N freigesetzt werden⁵⁾.

2,5-Dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol⁽⁵⁾ (**1**): Zu 137.5 g PCl_3 (1.00 mol) in 500 ml Benzol werden unter Rühren innerhalb von 30 min 86.0 g (1.00 mol) Acetonmethylhydrazon getropft. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Suspension unter heftiger HCl-Entwicklung löst. Nach etwa 48 h Rückflußkochen und Abtreiben des HCl mit N_2 ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel über eine Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Bei der Destillation der zurückbleibenden gelben Flüssigkeit geht die Hauptmenge bei 70–80°C/80 mbar farblos über; Ausb. 70.2 g (62%). Das Produkt ist auch nach der Destillation nicht ganz HCl-frei, so daß sich daraus nach längerem Stehenlassen etwas 1·HCl kristallin abscheidet. Zum Entfernen des restlichen HCl wird das Produkt mit etwas Calciumhydrid unter Rühren auf 80°C erwärmt und nach dem Abkühlen und Abfritten erneut destilliert, 140–142°C/955 mbar.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{P}$ (114.1) Ber. C 42.12 H 6.18 N 24.55 Gef. C 42.45 H 6.31 N 24.20

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Destillationsrückstands zeigt die Anwesenheit der Folgeprodukte **6** und **10** an, die daraus bei 90°C/10 $^{-2}$ mbar (2.9 g \pm 1% Ausb.) bzw. 160°C/10 $^{-2}$ mbar (4.0 g \pm 3% Ausb.) abdestilliert werden. Oft wird neben der Hauptfraktion **1** aber auch nur das *Bis(2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol-4-yl)chlorphosphan* (**10**) mit bis zu 6% Ausb. als blaßgelbes, glasig erstarrendes Destillat erhalten, es schmilzt bei 120°C.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClN}_4\text{P}_3$ (292.6) Ber. C 32.83 H 4.13 N 19.15 Gef. C 32.02 H 4.10 N 19.45

5-Methyl-2-phenyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (**2**): 122.4 g PCl_3 (0.92 mol) und 135.6 g (0.92 mol) Acetonphenylhydrazon werden wie vorstehend umgesetzt, Reaktionsdauer jedoch 72 h. Die Hauptmenge geht bei 79–82°C/0.1 mbar als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 139.3 g (87%). Steigerung der Badtemp. auf 180°C erbringt keine weitere Fraktion.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{P}$ (176.2) Ber. C 61.37 H 5.14 N 15.90 Gef. C 60.19 H 5.73 N 15.92

5-Methyl-2-(2-pyridyl)-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (**3**): a) 23.4 g PCl_3 (0.17 mol) in 50 ml CH_2Cl_2 und 25.3 g (0.17 mol) Aceton-(2-pyridyl)hydrazon in 100 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren und Eiskühlung zusammengegeben und anschließend 17 h zum Rückfluß erhitzt. Die filtrierte Lösung wird eingedampft, der Rückstand in 300 ml Benzol aufgenommen und mit 30 ml (0.22 mol) Triethylamin versetzt. Nach 3 h wird das Triethylammoniumchlorid abgetrennt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand destilliert, 68–71°C/10 $^{-2}$ mbar. Ausb. 10.8 g (36%).

b) 12.2 g PCl_3 (0.09 mol) und 13.4 g (0.09 mol) Aceton-(2-pyridyl)hydrazon werden wie vorstehend bei **2** umgesetzt. Die Hauptmenge geht bei 67–71°C/10 $^{-2}$ mbar als blaßgelbe Flüssigkeit über. Ausb. 13.1 g (82%).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{P}$ (177.2) Ber. C 54.23 H 4.55 N 23.72 Gef. C 53.30 H 4.02 N 23.91

1,2,5-Trimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphospholium-methylsulfat (**5-SO₄CH₃**): 4.0 g (35 mmol) **1** und 4.4 g (35 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ werden in 10 ml CHCl_3 zusammengegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß die Reaktion nach 1 h bei Raumtemp. noch nicht erkennbar, nach 3 h bei 70°C aber vollständig abgelaufen ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt **5-SO₄CH₃** als farbloser kristalliner Rückstand, Schmp. 39–40°C.

$[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{P}]\text{CH}_3\text{SO}_4$ (240.2) Ber. C 29.99 H 5.45 N 11.66 Gef. C 29.57 H 5.54 N 11.84

Die Umsetzung äquimolarer Mengen von **1** und $(\text{CH}_3)_3\text{OBF}_4$ in Acetonitril bei Raumtemp. liefert nach 1 h und Abziehen des Lösungsmittels das **5-Tetrafluorborat** als öligen Rückstand. Es konnte nicht kristallisiert werden; NMR-spektroskopisch stimmt es mit dem Methylsulfat überein (Tab. 1). – Die in gleicher Weise ausgeführte Umsetzung von **4** führt zum gleichen Ergebnis.

Die 1M Lösung von **5-BF₄** in Dimethylformamid wird mit der äquimolaren Menge Tetrabutylammonium-iodid, -bromid oder Triphenylphosphan versetzt und bei 140°C gehalten.

In den NMR-Spektren (Tab. 1) treten die Signale von **1** auf und wachsen auf Kosten der **5**-Signale an. Nach 16 h ist die Entmethylierung zu 80% (I^-), 70% (Br^-) bzw. 25% (Ph_3P) abgelaufen.

4-Dichlorphosphino-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (6): Darstellung wie beschrieben⁷⁾. MS (70 eV), Zuordnung durch Isotopenmuster gesichert, angegeben sind nur die ³⁵Cl-Peaks: $m/e = 214$ (57%, M^+), 179 (100%, $M-Cl$), 173 (4%, $M-CH_3CN$), 171 (5%, $M-CH_3N_2$), 138 (4%, $M-Cl-CH_3CN$), 114 (12%), 113 (8%, $M-PCl_2$), 109 (5%, CP_2Cl^+), 101 (13%, PCl_2^+); *diese Fragmentierungsschritte sind durch einen „metastabilen Peak“ belegt.

$C_4H_6Cl_2N_2P_2$ (215.0) Ber. C 22.35 H 2.81 N 13.03 Gef. C 22.76 H 2.71 N 12.98

Je 2 mmol **1** und PCl_3 in 1 ml $CDCl_3$ reagieren nach Aussage der NMR-Spektren in 5 h bei Raumtemp. vollständig zu einem äquimolaren Gemisch von **6**, **1**·HCl und unverbrauchtem PCl_3 .

4-Dibromphosphino-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (7): Zu 2.6 g (23 mmol) **1** in 10 ml $CHCl_3$ werden unter Rühren 3.1 g (11.5 mmol) PBr_3 gegeben. Nach 4 h bei Raumtemp. wird der gebildete Niederschlag von **1**·HBr abgefrittet und aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend geht **7** bei 100–105°C/1.2 mbar über; 3.2 g gelbe Flüssigkeit (92% Ausb.).

$C_4H_6Br_2N_2P_2$ (303.9) Ber. C 15.81 H 1.99 N 9.22 Gef. C 16.34 H 2.20 N 9.46

4-Chlor(methyl)phosphino-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (8): 6.9 g (60 mmol) **1** und 7.1 g (60 mmol) CH_3PCl_2 in 10 ml $CHCl_3$ haben nach 10 d Rückflußkochen zu 80% abreagiert. Nach Abfritten von **1**·HCl und Abdestillieren von Lösungsmittel und nicht umgesetztem CH_3PCl_2 geht **8** bei 68–70°C/0.7 mbar über. 2.1 g blaßgelbe Flüssigkeit (36% Ausb.).

$C_5H_9ClN_2P_2$ (194.5) Ber. C 30.88 H 4.66 N 14.40 Gef. C 30.05 H 4.29 N 14.42

4-Chlor(phenyl)phosphino-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (9): Wie vorstehend aus 3.5 g (30 mmol) **1** und 5.3 g (30 mmol) $C_6H_5PCl_2$ in 20 d. 2.5 g (6%) blaßgelbe Flüssigkeit bei 10^{-2} mbar und 110–140°C Badiemp.

$C_{10}H_{11}ClN_2P_2$ (256.6) Ber. C 46.81 H 4.32 N 10.92 Gef. C 46.32 H 4.51 N 10.61

4-Diphenylphosphino-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (11): Die wie vorstehend geführte Reaktion von 3.5 g (30 mmol) **1** und 6.6 g (30 mmol) $(C_6H_5)_2PCl$ ist nach 17 d nur zu etwa 20% abgelaufen. **11** kann destillativ von nicht umgesetztem Chlördiphenylphosphan nicht sauber getrennt werden.

4-Dicyanphosphino-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (12): 3.5 g (30 mmol) **1** und 3.3 g (20 mmol) $P(CN)_3$ werden in 15 ml eines $CH_3CN/CHCl_3$ -Gemischs 14 h rückflußgekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels geht **12** bei 85°C/ 10^{-3} mbar als farblose Flüssigkeit über; 5.4 g (91% Ausb.).

$C_6H_6N_4P_2$ (196.1) Ber. C 36.75 H 3.08 N 28.57 Gef. C 35.72 H 3.12 N 28.22

4-Dimethoxyphosphino-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (14): Zu 7.1 g (32 mmol) **6** in 70 ml Benzol werden unter Rühren und Köhlen 2.1 g Methanol und 6.6 g Triethylamin (je 65 mmol) in 20 ml Benzol gegeben. Nach 2 h wird das Triethylammoniumchlorid abgefrittet, aus dem Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert; 4.7 g (71%) bei 62–64°C/ 10^{-2} mbar.

$C_6H_{12}N_2O_2P_2$ (206.1) Ber. C 34.96 H 5.87 N 13.59 Gef. C 34.04 H 5.78 N 13.40

14 in $CDCl_3$ lagert sich auf Zugabe einer äquimolaren Menge CH_3I in 1 h quantitativ zum 2,5-Dimethyl-4-[methoxy(methyl)phosphoryl]-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (**13**) um.

Bis(2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol-4-yl)methoxyphosphan (16): Wie vorstehend aus **10**. Destilliert bei 100–120°C Badtemperatur/ 10^{-2} mbar.

4-Dimethoxythiophosphoryl-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (**15**): 170 mg (5.3 mmol) Schwefel lösen sich in 1.1 g (5.3 mmol) **14** in 10 ml Benzol sofort auf. Die nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende farblose Flüssigkeit kann nicht unzersetzt destilliert werden.

$C_6H_{12}N_2O_2P_2S$ (238.2) Ber. C 30.25 H 5.08 N 11.76 Gef. C 30.89 H 4.99 N 11.60

4-(2,2-Dimethoxy-4,5-dimethyl-1,3,2 σ^5 -dioxaphosphol-2-yl)-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (**17a**): Zu 1.6 g (8.2 mmol) **14** in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei 0 °C 0.7 g (8.2 mmol) Diacetyl gegeben. Nach einigen Minuten tritt Entfärbung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert; 95–96 °C/3·10⁻² mbar.

$C_{10}H_{18}N_2O_4P_2$ (292.2) Ber. C 41.11 H 6.21 N 9.59 Gef. C 40.23 H 6.30 N 10.01

Mit Benzil setzt sich **14** bei 20 h Rückflußkochen in CH_2Cl_2 in gleicher Weise zu **17b** um.

Pentacarbonyldichlor- bzw. -dimethoxy(2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol-4-yl)-phosphan-chrom (**21** bzw. **22**): a) 2.20 g (10 mmol) $Cr(CO)_6$ und 2.15 g (10 mmol) **6** bzw. 2.06 g (10 mmol) **14** werden in 150 ml Di-n-butylether rückflußgekocht, bis sich 0.2 l CO entwickelt haben. Danach wird Lösungsmittel und Produkt destilliert.

21 destilliert bei 90 °C Badtemp./10⁻³ mbar; 2.5 g (61%) gelbe Kristalle, Schmp. 44–52 °C.

$C_9H_6Cl_2CrN_2O_5P_2$ (407.0) Ber. C 26.55 H 1.49 N 6.88 Gef. C 26.21 H 1.82 N 7.59

22 destilliert bei 105 °C Badtemp./10⁻³ mbar als gelbe Flüssigkeit; 2.4 g (60%).

$C_{11}H_{12}CrN_2O_7P_2$ (398.1) Ber. C 33.19 H 3.04 N 7.04 Gef. C 32.56 H 3.09 N 6.95

b) Äquimolare Mengen von **6** bzw. **14** und Acetonitrilpentacarbonylchrom in $CHCl_3$ werden 1 min auf 45 °C erwärmt. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen eine quantitative Substitution zu **21** bzw. **22**.

Pentacarbonyl[2,5-dimethyl-4-(dimethoxythiophosphoryl)-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol]chrom (**23**): Die Lösung von 1.30 g (5.5 mmol) **15** und 1.27 g (5.5 mmol) Acetonitrilpentacarbonylchrom wird nach 1 d filtriert und bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt. Innerhalb von 2 Wochen scheiden sich 0.12 g gelbe Kristalle ab; Schmp. 60 °C.

$C_{11}H_{12}CrN_2O_7P_2S$ (430.3) Ber. C 30.70 H 2.81 N 6.51 Gef. C 30.89 H 2.58 N 6.05

4-Dichlorthiophosphoryl-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (**24**) und 3-Chlor-2,5-dimethyl- Δ^5 -1,2,3-diazaphospholin-3-thion (**27**): 2.28 g (20 mmol) **1** und 3.39 g (20 mmol) $PSCl_3$ in 100 ml Tetrachlorethan werden 2 d rückflußgekocht und die entstehende dunkelrote Lösung anschließend fraktionierend destilliert.

27: 63–67 °C/0.5 mbar, farblose Flüssigkeit.

$C_4H_8ClN_2PS$ (182.6) Ber. C 26.31 H 4.42 N 15.34 Gef. C 26.64 H 4.82 N 15.57

24: 95–98 °C/0.5 mbar, gelbe Flüssigkeit.

$C_4H_6Cl_2N_2P_2S$ (247.0) Ber. C 19.48 H 2.45 N 11.34 Gef. C 20.04 H 3.11 N 11.43

4-Dibromthiophosphoryl-2,5-dimethyl-2H-1,2,3 σ^2 -diazaphosphol (**25**) und 3-Brom-2,5-dimethyl- Δ^5 -1,2,3-diazaphospholin-3-thion (**28**): Wie vorstehend mit 6.06 g (20 mmol) $PSBr_3$ in Chloroform.

28: 76–82 °C/0.5 mbar, farblose Flüssigkeit.

$C_4H_8BrN_2PS$ (227.1) Ber. C 21.15 H 3.55 N 12.34 Gef. C 21.11 H 3.82 N 12.41

25: 119–124 °C/0.5 mbar, blaßgelbe Flüssigkeit.

$C_4H_6Br_2N_2P_2S$ (335.9) Ber. N 8.34 Gef. N 8.53

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit konnten keine verlässlichen C,H-Werte erzielt werden.

Es verbleibt ein geringer, kristallisierender Destillationsrückstand von *Bis(2,5-dimethyl-2H-1,2,3σ²-diazaphosphol-4-yl)thiophosphorylbromid* (**26**).

Bis(2,5-dimethyl-2H-1,2,3σ²-diazaphosphol-4-yl)thiophosphorylchlorid (**20**): 2.5 g (8.5 mmol) **10** und 280 mg (8.7 mmol) Schwefel werden in 10 ml Acetonitril 14 h auf 70°C erwärmt. Aus der eingeeigneten Lösung kristallisieren 1.1 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 166–168°C.

C₈H₁₂ClN₄P₃S (324.7) Ber. C 29.60 H 3.73 N 17.26 Gef. C 28.93 H 4.15 N 17.65

Literatur

- 1) 43. Mittel.: J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter und S. Pohl, J. Organomet. Chem. **185**, 53 (1980).
- 2) J. H. Weinmaier, J. Lubert, A. Schmidpeter und S. Pohl, Angew. Chem. **91**, 442 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 412 (1979).
- 3) J. Lubert und A. Schmidpeter, Angew. Chem. **88**, 91 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 111 (1976); P. Friedrich, G. Huttner, J. Lubert und A. Schmidpeter, Chem. Ber. **111**, 1558 (1978).
- 4) A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii und L. S. Khaikin, J. Prakt. Chem. **314**, 808 (1972).
- 5) N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova, V. Ya. Manyukhina und N. N. Melnikov, J. Gen. Chem. USSR **42**, 1932 (1972).
- 6) L. Dulog, F. Nierlich und A. Verhelst, Phosphorus **4**, 197 (1974).
- 7) J. Lubert und A. Schmidpeter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 887.
- 8) N. P. Ignatova, N. N. Melnikov und N. I. Shvetsov-Shilovskii, Khim. Geterotsikl. Soedin. **3**, 753 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 78367 y (1968)].
- 9) N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova und N. N. Melnikov, J. Gen. Chem. USSR **40**, 1488 (1970).
- 10) R. G. Pearson, H. Sobel und J. Songstad, J. Am. Chem. Soc. **90**, 319 (1968).
- 11) A. B. Burg und P. J. Slota jr., J. Am. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).
- 12) K. Issleib und R. Rieschel, Chem. Ber. **98**, 2086 (1965).
- 13) G. P. Schiemenz, Tetrahedron Lett. **1964**, 2729.
- 14) A. J. Ashe, III, Acc. Chem. Res. **11**, 153 (1978).
- 15) A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-Shilovskii und L. S. Khaikin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **183**, 95 (1968).
- 16) Zum Vergleich beträgt die Koordinationsverschiebung bei Cr(CO)₅PCl₃ und Cr(CO)₅P(OMe)₃ 33 bzw. 39 Einheiten.

[356/79]