

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 52¹⁾

Pentacyclische Diphosphorane aus der Reaktion 2*H*-1,2,4,3λ³-Triazaphosphol/Azodicarbonester

Helmut Tautz und Alfred Schmidpeter*

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

Eingegangen am 17. Juli 1980

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 52¹⁾

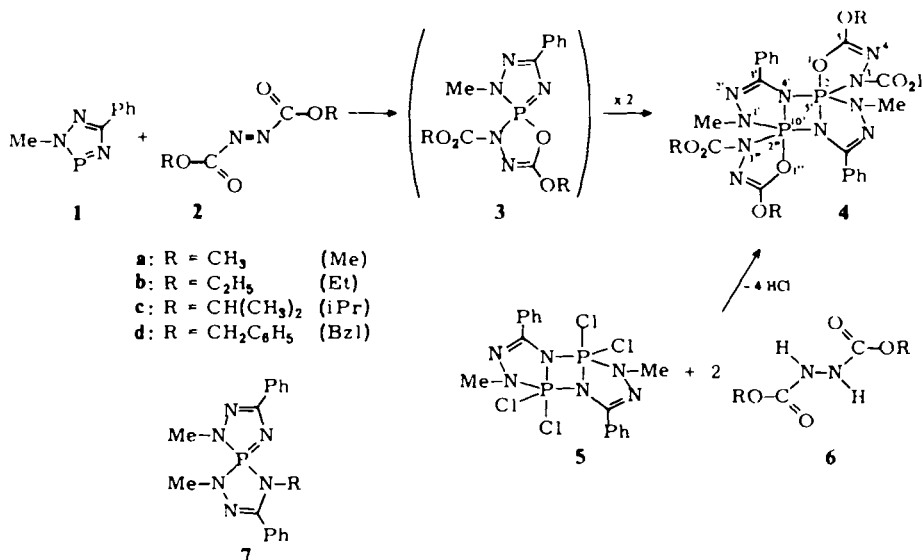
Pentacyclic Diphosphoranes from the Reaction 2*H*-1,2,4,3λ³-Triazaphosphole/Azodicarboxylic Esters

Azodicarboxylic esters react with 2-methyl-5-phenyl-2*H*-1,2,4,3λ³-triazaphosphole (**1**) as heterodienes in an oxidative [4 + 1] cycloaddition at the σ²-phosphorus and a concomitant [2 + 2] dimerization of the supposed intermediate spirocyclic phosphazene **3**. The resulting diphosphoranes **4** may also be synthesized from the dichlorotriazaphosphole dimer **5** and hydrazinedicarboxylic esters **6**.

Triaza-λ³-phosphole, im folgenden repräsentiert durch 2-Methyl-5-phenyl-2*H*-1,2,4,3λ³-triazaphosphol (**1**)^{2,3)}, können zwar wie die acyclischen λ³-Phosphazene⁴⁾ grundsätzlich 1,1- und 1,2-Additionen am Phosphor bzw. an der PN-Bindung eingehen^{1 - 3)}, ihre Additionsneigung ist aber weit geringer. Der Unterschied geht sicher auf das 6 π-System des Rings zurück, dessen Energiebeitrag bei den Additionen ganz oder wenigstens zum großen Teil verlorengeht. Bei 1,1-Additionen muß zudem der NPN-Winkel, der sich beim zweifachkoordinierten Phosphor mit etwa 97° dem Fünfring gut anpassen kann^{5,6)}, entgegen der Ringspannung dem Tetraederwinkel angenähert werden.

Bei unseren Untersuchungen zur Reaktivität der Aza-λ³-phosphole^{7 - 11)} haben wir **1** mit Azodicarbonestern **2** umgesetzt. Bei mehrstündigem Rückflußkochen in Benzol entstehen daraus 1:1-Addukte doppelter Molmasse. Aus der ³¹P-Hochfeldverschiebung und dem [AX_n]₂-Charakter des Spinsystems, der im ³¹P-Signal und in den ¹H- und ¹³C¹H₂-Signalen erkennbar wird (s. u.), ergibt sich dafür eine symmetrische Diphosphoranstruktur **4**. 1,5-Dimethyl-1*H*-1,2,4,3λ³-triazaphosphol reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht.

Die Produkte **4** kommen offensichtlich durch eine oxidative [4 + 1]-Cycloaddition der Azodicarbonester **2** an den σ²-Phosphor von **1** zum spirocyclischen Phosphazen **3** und dessen [2 + 2]-Phosphazendimerisierung zustande¹²⁾. [4 + 1]-Cycloadditionen von Heterodienen am σ³-Phosphor von Phosphanen sind in großer Zahl bekannt, darunter auch die von Azodicarbonestern an Triphenylphosphit^{13,14)}. Am σ²-Phosphor von Aza-λ³-phospholen ließ sich eine solche Reaktion aber bislang nicht verwirklichen^{2,10)}. Wie eingangs bereits angesprochen, ist das als Intermediärprodukt angenommene Fünfring-λ⁵-phosphazen **3** durch die mangelnde Vereinbarkeit des von der Tetraederkoordination gebotenen und des für die Fünfringe erforderlichen Winkels am Phosphor belastet¹⁵⁾. Es entzieht sich dem in der Dimerisierung zu **4** durch den Übergang zur Phosphorpentakoordination.



Die Verbindungen **4** können auch aus Ausgangsverbindungen dargestellt werden, die gegenüber **1** und **2** in ihren Oxidationsstufen gegeneinander verschoben sind, nämlich aus dem 3,3-Dichlor-triazaphosphol-Dimeren **5**^{1,3,16,17} und den Hydrazidicarbonyestern **6** durch Kondensation mittels Triethylamin.

Obschon von den Verbindungen **4** zwei Diastereomere (mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen gleichen Fünfringen) möglich sind¹⁷), geben ihre NMR-Spektren keinen Hinweis darauf. Entweder liegt nur eine Form in erkennbarer Konzentration vor oder die beiden Formen gehen (durch Pseudorotation) rasch ineinander über; eine Umwandlung über ein mobiles Gleichgewicht **4** \rightleftharpoons **2** **3** kommt dafür nicht in Frage, weil damit die Kopplungen J_{PH} und J_{PC} erlöschen würden. Die Chiralität des Phosphors wird in den ¹H-NMR-Spektren von **4b** und **d** an der Anisochronie der beiden Methylenprotonen jeweils beider Reste R erkennbar, bei **4c** an der Anisochronie der beiden CH₃-Gruppen wenigstens eines Restes R (Tab. 1). Die ¹H-Signale, die bei höherem Feld liegen und die Diastereotopie deutlicher zeigen, ordnen wir versuchsweise den 2-Alkoxygruppen zu. Auch die Zuordnung der ¹³C-Signale (Tab. 1) muß als Versuch gelten. Die Signale des Isopropyl-β-Kohlenstoffs von **4c** zeigen die Diastereotopie nicht.

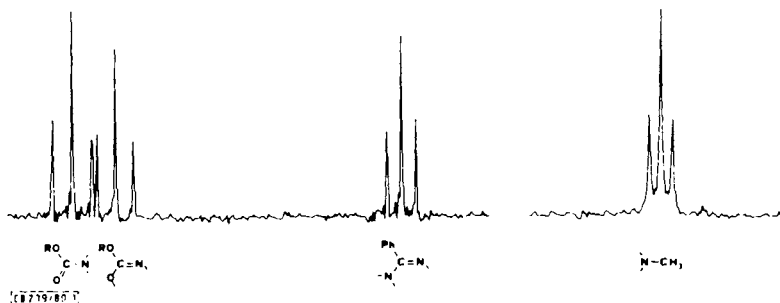


Abb. 1. ¹³C{¹H}-Signale der CO₂R-, C-5-, C-3'- und NCH₃-Kohlenstoffe in **4c**

Wie bei anderen Diazadi- λ^3 -phosphetidinen¹⁾ sind die NMR-Signale der mit dem Phosphor verbundenen Kerne, die den X-Teil von $\{AX_n\}_2$ -Spinsystemen bilden, aufgrund der großen PNP-Kopplung zum Triplett entartet¹⁸⁾. Abb. 1 gibt das für die $^{13}C\{^1H\}$ -Signale der vier Kohlenstoffe im Abstand von zwei Bindungen zum Phosphor besonders gut wieder. Die ^{31}P -Signale bilden aufgrund der Kopplung mit den Protonen der beiden NCH_3 -Gruppen in einem solchen Spinsystem Pseudoseptetts¹⁾.

Neben dem Fünfringebau bleibt natürlich auch die Natur der Ligandatome für die Phosphazendimerisierung maßgebend¹⁾. So liegen die den Verbindungen **3** ansonsten vergleichbaren Spirobi[triazaphosphole] **7**, in denen ein vierter Stickstoff die Stelle des Sauerstoffs einnimmt, monomer vor¹⁹⁾.

Tab. 1. NMR-Daten der Diphosphorane **4** in $CDCl_3$ (chemische Verschiebungen δ zu hohem Feld negativ angegeben, Kopplungskonstanten J und $N = J + J'$ in Hz)

R		4a Me	4b Et	4c iPr	4d Bzl	
$\delta^{31}P$		-63.40	-63.57	-63.67	-63.55	
δ^1H	NCH ₃	3.35	3.39	3.32	3.28	
	5-OR	H- α	3.23	3.42	4.37	4.26
			H- β	3.87	0.95	0.78
	CO ₂ R	H- α		3.76	4.23	4.95
			H- β	4.37	1.25	1.08
	$\delta^{13}C$	C-3'		147.5	147.4	147.3
NCH ₃		38.0	38.0	38.0	38.0	
C-5		C- α	154.1	153.6	153.2	153.4
			C- β	54.1	63.0	70.6
CO ₂ R		C- α		155.8	155.0	154.1
			C- β	55.7	64.8	72.8
N_{PNCH}		8.2		8.2	8.1	8.6
J_{HCH}	5-OR		11.4		12.8	
	CO ₂ R		10.0		12.0	
J_{HCCH}	5-OR,		7.0	6.2		
	CO ₂ R					
N_{PNC}	C-3'	11.8	11.8	12.0	11.8	
	NCH ₃	8.8	8.9	9.5	8.9	
	CO ₂ R	15.6	15.8	16.2	16.4	
N_{POC}	C-5	15.2	14.7	14.8	14.8	

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

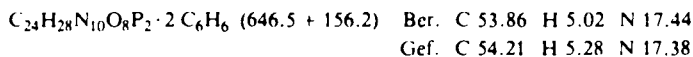
Experimenteller Teil

5,5''-Dialkoxy-1',6'-dimethyl-3',8'-diphenyldispiro[1,3,4,2 λ^5 -oxadiazaphosphol-2(3H),5'(6'H)-[1,3,2 λ^5 ,4 λ^5]diazadiphospheto[2,1-c:4,3-c']bis[1,2,4,3 λ^5]triazaphosphol-10(1'H),2''(3''H)-[1,3,4,2 λ^5]oxadiazaphosphol]-3,3''-dicarbonsäure-dialkylester (**4a-d**)

a) 1.77 g (10 mmol) **1** und 10 mmol Azodicarbonester (1.46 g **2a**, 1.74 g **2b**, 2.02 g **2c** oder 2.98 g **2d**) wurden in 100 ml Benzol 15 h unter Rückfluß gekocht. Der nach Abziehen des Lö-

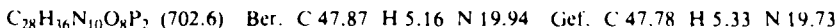
sungsmittels jeweils verbleibende pulverige Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert; 50 – 55% Ausbeute.

b) 2.48 g (5.0 mmol) **5**¹⁶⁾ und 10 mmol des Hydrazindicarbonesters (1.48 g **6a**, 1.76 g **6b**, 2.02 g **6c** oder 2.98 g **6d**) in 100 ml Benzol wurden mit 2.02 g (20 mmol) Triethylamin 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfritten des Triethylammoniumchlorids und Einengen auf 50 ml kristallisierte **4a** aus dem Filtrat aus. Die farblosen Kristalle, Schmp. 221 – 222 °C, enthalten 2 mol Benzol/mol **4a**, die sie auch im Hochvak. nicht verlieren; 60% Ausbeute.

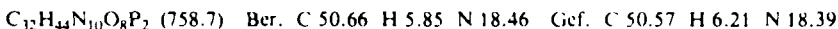


In den übrigen drei Fällen wurde das Filtrat wie unter a) aufgearbeitet. Farblose Kristalle, 60 – 75% Ausbeute.

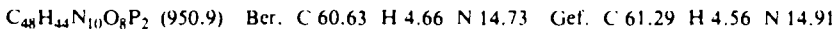
4b: Schmp. 238 – 239 °C.



4c: Schmp. 208 – 209 °C.



4d: Schmp. 195 – 196 °C.



- ¹⁾ 51. Mitteil.: A. Schmidpeter, H. Tautz und F. Schreiber, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- ²⁾ Y. Charbonnel und J. Barrans, Tetrahedron **32**, 2039 (1976).
- ³⁾ A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz, Angew. Chem. **89**, 554 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 546 (1977).
- ⁴⁾ E. Niecke und O. J. Scherer, Nachr. Chem. Techn. **23**, 395 (1975).
- ⁵⁾ J.-P. Legros, Y. Charbonnel, J. Barrans und J. Galy, C. R. Acad. Sci., Ser. C **286**, 319 (1978).
- ⁶⁾ S. Pohl, Chem. Ber. **112**, 3159 (1979).
- ⁷⁾ A. Schmidpeter, M. Junius, J. H. Weinmaier, J. Barrans und Y. Charbonnel, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 841 (1977).
- ⁸⁾ J. Luber und A. Schmidpeter, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 887.
- ⁹⁾ J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter und S. Pohl, J. Organomet. Chem. **185**, 53 (1980).
- ¹⁰⁾ J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter, Chem. Ber. **113**, 2278 (1980).
- ¹¹⁾ K. C. Dash, H. Schmidbaur und A. Schmidpeter, Inorg. Chim. Acta **46**, 167 (1980).
- ¹²⁾ Doppelcycloadditionen, die Bildung und Dimerisierung eines Fünfringphosphazens beinhalten, haben wir auch in anderem Zusammenhang beobachtet: A. Schmidpeter, W. Zeiß, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **92**, 860 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 825 (1980).
- ¹³⁾ V. A. Ginsburg, M. N. Vasileva, S. S. Dubor und A. Ya. Yakubovich, Zh. Obshch. Khim. **30**, 2854 (1960); J. Gen. Chem. USSR **30**, 2834 (1960).
- ¹⁴⁾ B. A. Arbusov, N. A. Polezhaeva und V. S. Vinogradova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1968**, 2525; Bull. Acad. Sci. USSR **1968**, 2391.
- ¹⁵⁾ W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und T. von Criegern, Chem. Ber. **113**, 55 (1980).
- ¹⁶⁾ A. Schmidpeter und J. Luber, Chem. Ber. **108**, 820 (1975).
- ¹⁷⁾ R. O. Day, R. R. Holmes, H. Tautz, J. H. Weinmaier und A. Schmidpeter, Inorg. Chem., im Druck.
- ¹⁸⁾ R. K. Harris, Can. J. Chem. **42**, 2275 (1964).
- ¹⁹⁾ A. Schmidpeter, P. Renoth und H. Tautz, unveröffentlicht.

[239/80]