

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 55¹⁾

1,2,4-Diazaphospholo-[1,2,3]diazaphosphole – Bildung durch Phosphaalken + Nitrilimin-Cycloaddition, Zerfall durch Nitril-Eliminierung und Strukturvergleich von Addend und Addukt

Johann Högel^a, Alfred Schmidpeter^{*a} und William S. Sheldrick^b

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

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

Eingegangen am 19. Mai 1982

2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphol (**1a**) reagiert mit *N*-Phenylbenzohydrazonoylchlorid (**6a**) und einer Base in einer Folge von Nitrilimin-Cycloaddition, Benzonitril-Eliminierung und neuerlicher Cycloaddition. In der zweiten Stufe bildet sich dabei das 4-Anilinderivat **7** von **1a**, in der ersten und dritten Stufe entstehen die 7a-unsubstituierte und 7a-anilinosubstituierte Titelverbindung, **3a** bzw. **8**. – Die röntgenographisch bestimmten Molekülstrukturen zeigen für den Übergang von **7** in **8** die Aufhebung einer 6 π -Delokalisierung bei nur geringen geometrischen Veränderungen am Phosphor. – Auch andere Nitrilimine addieren sich an **1a** in gleicher Richtung, also unter PC- und CN-Verknüpfung.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 55¹⁾

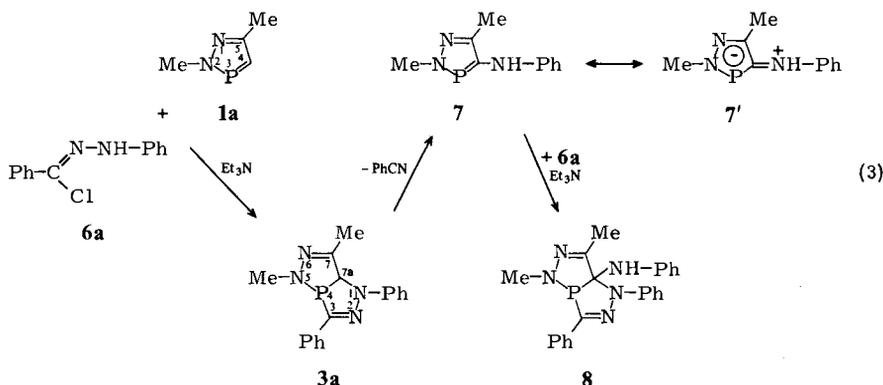
1,2,4-Diazaphospholo-[1,2,3]diazaphospholes – Preparation by Phosphaalkene + Nitrilimine Cycloaddition, Decomposition by Nitrile Elimination, and Structural Comparison of Addend and Adduct

2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphole (**1a**) reacts with *N*-phenylbenzohydrazonoyl chloride (**6a**) and a base in a sequence of nitrilimine cycloaddition, benzonitrile elimination, and another cycloaddition to give in the second step the 4-anilino derivative **7** of **1a**, in the first and third step the 7a-unsubstituted and 7a-anilino-substituted title compound, **3a** and **8**, respectively. – As shown by the molecular structures, determined by X-ray analysis, there is a 6 π delocalization in **7** which is lost in **8** with remarkably little geometrical change at the phosphorus. – Other nitrilimines add to **1a** in the same direction, that is with PC- and CN-bond formation.

In den 2*H*-1,2,3-Diazaphospholen²⁾ **1** ist die Phosphaethen-Gruppierung $\text{P}=\text{C}$ in das heterocyclische Bindungssystem einbezogen. Dadurch sind 1,2-Eliminierungen, in denen sie gebildet wird, gegenüber dem acyclischen Fall³⁾ begünstigt²⁾ und sind umgekehrt 1,2-Additionen an diese Bindung eingeschränkt. Das Gleichgewicht (1) von HX-Additionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}, \text{NR}_2$) an die Diazaphosphole **1** liegt daher oft nicht auf der Produktseite. Die Richtung der Additionen ist aber einheitlich so, daß der elektro-

Cycloaddition von Diphenylnitrilimin an das Diazaphosphol 1a

Setzt man im Sinne der beabsichtigten Addition gleiche molare Mengen **1a**, *N*-Phenylbenzohydrazonoylchlorid (**6a**) und Triethylamin bei Raumtemperatur um, so zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum, daß die Reaktion nach etwa 6 h beendet ist, dabei aber etwa ein Viertel des eingesetzten **1a** übrigbleibt. Es haben sich zwei in ihrer ^{31}P -Verschiebung ähnliche Produkte ($\delta^{31}\text{P} = 52.9$ und 49.0) im Molverhältnis von etwa 2:1 gebildet, die mithin etwa die Hälfte bzw. das restliche Viertel des eingesetzten **1a** enthalten. Weitere 12 h Reaktionszeit ändern an diesen Verhältnissen nichts mehr. Die in geringerer Menge entstehende Verbindung ist offenbar ein Folgeprodukt mit einem zweiten Molekül Nitrilimin, welches damit der Primärreaktion mit **1a** entzogen wird. Die besagte Verbindung wird zum praktisch alleinigen Produkt und man erreicht ein vollständiges Abreagieren von **1a**, wenn man **1a** mit der doppelten molaren Menge **6a** und Triethylamin umsetzt. Aus der Untersuchung der Produkte ergibt sich schließlich Reaktionsablauf (3).



Setzt man umgekehrt das Diazaphosphol **1a** in molarem Überschuß in die Reaktion ein, so läßt sich dadurch die Bildung des Folgeproduktes weitgehend unterdrücken, und man erhält das Primärprodukt nach schonendem Abziehen von überschüssigem **1a** einigermaßen rein als zähflüssiges Öl, das sich allerdings weder kristallisieren noch destillieren läßt (s. u.). Es handelt sich um das angestrebte Cycloaddukt, jedoch in der an sich weniger erwarteten Additionsrichtung zu **3**. Die ^{13}C -NMR-Spektren lassen zwischen den Strukturalternativen klar unterscheiden: In **2** stehen die beiden nicht brückenständigen Kohlenstoff-Ringglieder in gleichartiger Umgebung und symmetrisch zum Phosphor, so daß für beide eine vergleichbare, nämlich sehr kleine Kopplung J_{PCC} zu erwarten wäre. Die tatsächlich beobachtete große Kopplung des Phosphors zum phenyltragenden Kohlenstoff (C-3 in Tab. 2) und seine noch beträchtliche Kopplung zum *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoff des Phenylrings (R^1 , *C-i* und *C-o*) sprechen dagegen für **3a**.

Aus den NMR-Spektren geht auch hervor, daß das Cycloaddukt keine Umlagerung zu **5** erleidet, vielmehr das Proton seine Stellung am Brückenkopf **7a** des Cycloaddukts beibehält. Dies wird durch seine Kopplung mit C-7a (J_{HC}) und mit dem Phosphor (J_{PCH}) belegt; vgl. Tab. 2.

Nitril-Eliminierung aus **3a** zum 4-Anilino-1,2,3-diazaphosphol **7**

Beim Versuch, **3a** zu destillieren, tritt ab 80°C Zersetzung unter Abspaltung von Benzonitril ein. Im Einklang damit enthält das (kristallin isolierbare) Zersetzungsprodukt nach seiner Analyse eine PhN-Einheit mehr als die Ausgangsverbindung **1a**. Daß es sich bei ihm um das 4-Anilino-1,2,3-diazaphosphol **7** handelt, ergab sich eindeutig erst aus der Röntgenstrukturanalyse (s. dort). Seine ³¹P-NMR-Verschiebung (Tab. 1) mußte nämlich im Vergleich mit den Verschiebungen der bislang bekannten 1,2,3-Diazaphosphole atypisch erscheinen (vgl. Diskussion der NMR-Spektren) und ließ deshalb zunächst auch an andere isomere Strukturen denken.

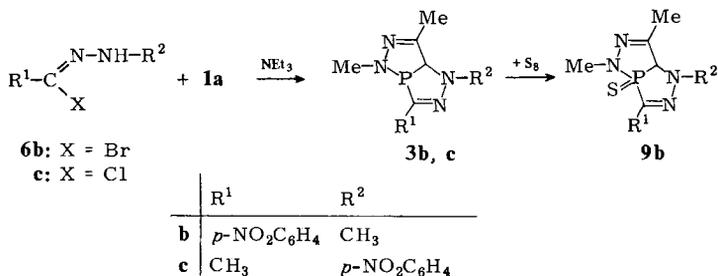
Cycloreversionen, in denen ein Nitril herausgespalten wird, sind von einigen Fünfringheterocyclen bekannt⁷⁾. Im vorliegenden Fall wird durch sie und dem damit einhergehenden C → N-Protonentransfer das Diazaphosphol-6π-System wiederhergestellt, das in der Nitrilimin-Cycloaddition aufgehoben worden war. Insgesamt kommt so eine Substitution von **1a** zustande. Ein weiteres Beispiel für die 4-Substitution von 1,2,3-Diazaphospholen über eine 1,2-Addition und -Eliminierung bietet die Bromierung⁸⁾ von **1a**.

Unter den Bedingungen seiner Darstellung zerfällt **3a** (womöglich infolge einer Katalyse des Protonentransfers) langsam schon bei Raumtemperatur, so daß alle Ansätze nach Benzonitril riechen und mehr oder weniger stark das ³¹P-NMR-Signal von **7** zeigen. Ist in einem solchen Ansatz noch **6a** vorhanden, so setzt sich das entstandene Anilindiazaphosphol **7** neuerlich zu einem Cycloaddukt **8** um, das in seinem Aufbau ganz dem Bicyclus **3a** entspricht (vgl. NMR-Spektren und Röntgenstrukturbestimmung). **7** konkurriert dabei erfolgreich mit dem 4-unsubstituierten Diazaphosphol **1a** um den Reaktionspartner **6a**, reagiert also offensichtlich schneller als **1a**. Die Gleichgewichtsverhältnisse liegen dagegen gerade umgekehrt: In einer sehr langsamen Reaktion setzt sich das zunächst bevorzugt gebildete Cycloaddukt **8** mit unumgesetzt gebliebenem **1a** zum Cycloaddukt **3a** und **7** um. Sowohl die Darstellung von **8** aus **7** und **6a**, wie auch seine Überführung mit **1a** in **3a** und **7** können auch gesondert durchgeführt werden.

Hinsichtlich der fehlenden Nucleophilie des σ²-Phosphors schließt sich das 4-Anilindiazaphosphol **7** der Stammverbindung **1a** an²⁾: Es läßt sich unbeschadet an der Luft handhaben und reagiert weder mit Methylidid noch mit S₈ bei 60°C.

(4-Nitrophenyl)diazaphospholo-diazaphosphole

Um die Verallgemeinerungsfähigkeit der Nitrilimin-Addition zu belegen, wurde **1a** auch mit den Hydrazonoylhalogeniden **6b** und **c** umgesetzt.

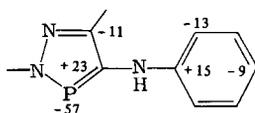


Die Umsetzung ist in diesen Fällen weniger stark von Folgereaktionen beeinträchtigt, läuft aber im zweiten Fall erheblich langsamer. Die Cycloaddukte **3b** und **c** können kristallin isoliert werden. Durch den Wechsel der Substituenten ändern sich gegenüber **3a** weder die Additionsrichtung noch die Prototropieverhältnisse (vgl. Tab. 2).

Anders als in den Diazaphospholen **1a** und **7** zeigt der Phosphor in den Cycloaddukten **3** und **8** wieder die gewohnte Nucleophilie z. B. gegenüber Schwefel. Allerdings gelingt nur bei **3b** die Überführung ins Sulfid **9b** (Tab. 2) ohne störende Zersetzungsreaktionen. Auch die Oxidation des Phosphors bewirkt keine Verschiebung des 7a-Protons.

NMR-Spektren

Die chemische Verschiebung des zweifach koordinierten Phosphors in 1,2,3-Diazaphospholen mit H, CH₃, Cl, Br, SR, PR₂ als 4-Substituenten liegt zwischen 210 und 250 und steigt z. B. mit PSF₂ bis auf 275^{2,8)}. Für das 4-Anilindiazaphosphol **7** findet man dagegen einen Wert bei ungleich höherem Feld (Tab. 1), der damit eine bei den bislang bekannten Diazaphospholen nicht beobachtbare Wechselwirkung zwischen Ring und Substituent widerspiegelt. Dabei wirkt sich der Anilinstickstoff auf die beiden mit ihm verbundenen Ringsysteme, also auf den Diazaphospholyl- und den Phenylrest durchaus gleichartig aus; bezogen auf die Stammverbindungen **1a** und Benzol rücken die Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ für die *ipso*-Position zu tieferem und $\delta^{13}\text{C}$ bzw. $\delta^{31}\text{P}$ für die *ortho*-Positionen (C-5 und P im Diazaphospholylrest) zu höherem Feld, und zwar um folgende Beträge:



Tab. 1. NMR-Daten des 4-Anilino-diazaphosphols **7** in CDCl₃

$\delta^{31}\text{P}$	171.6	$\delta^{13}\text{C}$, C-5 (J_{PCC} , J_{HCC})	145.0 (5.6, 1.6)
$\delta^1\text{H}$, 2-Me (J_{PNCH})	3.93 (7.5)	C-4 (J_{PC} , J_{HCCC})	158.5 (38.3, 2.2)
5-Me (J_{PCCCH})	2.42 (1.5)	2-Me (J_{PNC} , J_{HC})	40.7 (20.8, 139.3)
NH	6.06	5-Me (J_{PCCC} , J_{HC})	12.3 (–, 127.6)
		4-NPh, C- <i>i</i> (J_{PCNC} , J_{HCC})	143.2 (2.7, 5.6)
		C- <i>o</i> (J_{PCNCC})	115.4 (15.3)
		C- <i>m</i>	129.4
		C- <i>p</i> (J_{PCNCCC} , J_{HC} , J_{HCC})	119.5 (2.4, 162.9, 6.2)

Der Einfluß auf die *ortho*-Positionen wird allgemein als mesomer gedeutet und ist für den Diazaphosphol-Teil mit einer Beteiligung der Grenzformel **7'** zu beschreiben. Im Einklang damit liegen die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von Phosphol-Anionen bei noch wesentlich höherem Feld⁹⁾. Auch bei acyclischen Phosphaethenen kennt man einen gleichsinnigen Einfluß der C-Substituenten auf $\delta^{31}\text{P}$ ^{10,11)}. Die für **7** beobachteten weitreichenden Kopplungen des Phosphors zum *o*- und *p*-Kohlenstoff des Anilinoestes (Tab. 1) sprechen ebenfalls für eine Beteiligung von **7'**.

Tab. 2. NMR-Daten der Diazaphospholo-diazaphosphole 3, 8 und 9a)

	3a	3b	3c	8	9b
$\delta^{31}\text{P}$	52.9	61.5	57.5	49.0	87.4
$\delta^1\text{H}$,		3.54 (0.5, -)			3.55 (1.1, 0.5)
1-Me (J_{PCNH} , J_{HCNH})			2.24 (5.2)		
3-Me (J_{PCCH})	3.17 (11.5)	3.20 (11.1)	3.28 (11.7)	3.64 (10.5)	3.29 (10.3)
5-Me (J_{PNCH})	1.90 (1.0, -)	2.19 (0.6, -)	2.05 (0.9, -)	2.07 (1.0, -)	2.20 (1.5, 0.5)
7-Me (J_{PCCH} , J_{HCCH})	5.76 (37.5)	5.05 (41.5)	5.74 (34.0)		4.79 (6.6)
7a-H (J_{PCH})				4.75	
NH					
$\delta^{13}\text{C}$,					
C-3 (J_{PC} , $J_{\text{HCC(O)}}$, J_{HCPC})	151.1 (55.9, 4.9, 8.7)	145.0 (56.6) ^{b)}	156.8 (56.1, 7.0, 8.8)	150.5 (47.0, 4.6, -)	138.4 (62.3) ^{b)}
C-7 (J_{PCC} , J_{HCC} , $J_{\text{7a-HCC}}$)	148.0 (-, 7.5, 2.3)	146.2 (-) ^{b)}	149.0 (-, 7.5, 2.1)	147.0 (1.6, 7.6, -)	148.7 (13.6) ^{b)}
C-7a (J_{PC} , J_{HC} , J_{HCCC})	75.6 (11.8, 149.8, 2.1)	83.8 (13.3, 150.2) ^{b)}	74.9 (12.1, 135.8, 2.1)	108.2 (4.5, -, 2.3)	74.8 (88.3, 149.3, 2.8)
1-R ⁺ , C-i (J_{PCNG} , $J_{\text{HC(O)}}$, J_{HCNC})	144.0 (-, 6.8, verbr.)	42.0 (-, 138.3, 1.6)	140.0 (-) ^{b)}	144.5 (2.5, 8.6, -)	44.1 (3.5, 139.1, -)
C-o (J_{PCNCC})	114.5		126.1	115.4 (6.8)	
C-m	128.6		112.6	128.7	
C-p	120.7		155.4	120.4	
3-R ¹ , C-i (J_{PCC} , $J_{\text{HC(O)}}$)	135.0 (17.5, 6.8)	142.3 (20.1, 7.5)		135.6 (17.6, 7.1)	138.4 (21.5, 7.5)
C-o (J_{PCCC})	126.5 (5.2)	125.9 (7.2)		126.2 (6.6)	126.4 (6.9)
C-m	129.2	124.1		128.8	124.4
C-p	128.4	146.9		128.4	147.3
5-Me (J_{PNC} , J_{HC})	38.4 (15.2, 137.3)	39.3 (20.0, 137.2)	38.2 (16.2, 137.6)	39.3 (18.1, 137.6)	33.8 (8.7, 139.8)
7-Me (J_{PCCC} , J_{HC} , J_{HCCC})	16.3 (-, 129.0, -)	16.6 (1.6, 128.8, 0.5)	16.2 (-, 129.0, 1.1)	13.9 (-, 129.3, -)	18.3 (3.1, 128.8, -)
7a-NPh, C-i (J_{PCNG} , J_{HCC})				143.5 (1.7, 7.4)	
C-o				122.5	
C-m				129.6	
C-p				124.8	

a) Verschiebungen δ zu tiefem Feld bezogen auf H_3PO_4 bzw. TMS, Kopplungen J in Hz. Striche markieren Kopplungen, die in der betreffenden Verbindung nicht auftreten können oder die zu klein sind, um beobachtet zu werden (Auflösung der ^{13}C -FT-NMR-Spektren 0.5 Hz pro Datenpunkt). - b) Feinstruktur des Multipletts wegen Überlagerungen nicht weiter ausmessbar.

Mit der Cycloaddition **1a** → **3a, b, c** und **7** → **8** rücken erwartungsgemäß die Verschiebungen der unmittelbar betroffenen Zentren P und C-7a zu hohem Feld und geht die Kopplung J_{PC} zwischen ihnen erheblich zurück (Tab. 2). Gleichzeitig sinkt aber auch die geminale Kopplung J_{PCC} zu C-7 auf nahe Null ab, während J_{PCH} auf ungewöhnlich hohe Werte um 40 Hz ansteigt. Diese Extremwerte resultieren aus der im Bicyclengerüst fixierten Orientierung des freien Elektronenpaars am Phosphor relativ zu den Ebenen PCC bzw. PCH. Wie die Molekülstruktur von **8** zeigt (s. u.), ist die Konformation an der den beiden Ringen gemeinsamen PC-Bindung im wesentlichen ekliptisch, so daß sich für die Orientierung zu PCC ein Diederwinkel von etwa 120° , für die Orientierung zu PCH ein solcher von etwa 0° ergibt. Diesem entspricht aber gerade das Minimum bzw. das Maximum der geminalen Kopplung¹²⁾. Mit der Inanspruchnahme des freien Elektronenpaars bei der Oxidation zu **9** steigt J_{PCC} wieder an und sinkt J_{PCH} ab.

Molekülstruktur des Anilino-diazaphosphols **7** und Anilino-diazaphospholo-diazaphosphols **8**

An Kristallen dieser beiden Verbindungen wurde ihre Struktur röntgenographisch ermittelt (Tab. 3).

Tab. 3. Röntgenstrukturanalytische Daten von **7** und **8**

Verbindung	7	8
Formel	$C_{10}H_{12}N_3P$	$C_{23}H_{22}N_5P$
Raumgruppe	$P4_1$	$P2_1/n$
a (pm)	8.393 (1)	8.288 (1)
b (pm)	8.393 (1)	26.502 (4)
c (pm)	15.116 (1)	9.939 (2)
α ($^\circ$)	90	90
β ($^\circ$)	90	104.80 (1)
γ ($^\circ$)	90	90
Z	4	4
Molmasse	205.2	399.4
D_{ber} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.28	1.26
Strahlung	$\text{Cu-K}\alpha$	$\text{Cu-K}\alpha$
μ (cm^{-1})	18.8	12.0
2θ -Meßbereich	$3^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$
gemessene Reflexe	1044	3579
Ablehnungskriterium	$F^2 < 2.0\sigma(F^2)$	$F^2 < 2.0\sigma(F^2)$
beobachtete Reflexe	1024	3058
g	0.0001	0.0002
R	0.042	0.046
R_w	0.043	0.048

Der Diazaphospholring in **7** (Abb. 1) ist einschließlich der beiden Methyl-Kohlenstoffatome und des Anilino-Stickstoffatoms erwartungsgemäß planar. Er weicht in seinen Bindungslängen und -winkeln (Tab. 4) nicht wesentlich von denen der vier bisher strukturell untersuchten *2H*-1,2,3-Diazaphosphole¹³⁻¹⁶⁾ ab. Insbesondere wird die NMR-spektroskopisch gefolgerte 7'-Beteiligung in den Strukturparametern nicht deutlich. Der die beiden Ringe verknüpfende Stickstoff N(5) ist praktisch planar umgeben;

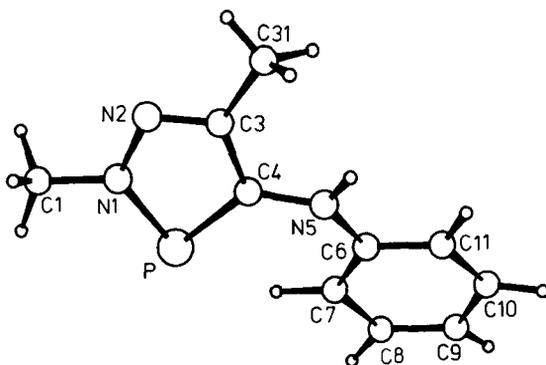


Abb. 1. Molekülstruktur des Anilino-1,2,3-diazaphosphols 7

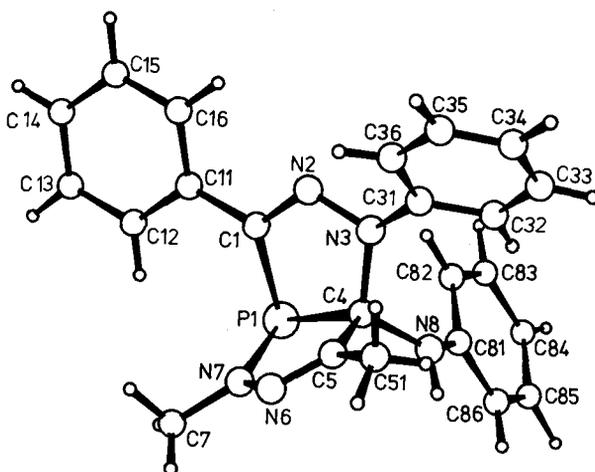


Abb. 2. Molekülstruktur des Anilino-1,2,4-diazaphospholo-[1,2,3]diazaphosphols 8

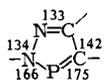
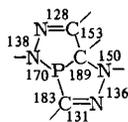
während aber der Phenylring in derselben Ebene liegt, schließt der Diazaphospholring damit einen Diederwinkel von 27° ein. Diese Verdrehung mag schuld daran sein, daß im Kristall die 7'-Beteiligung nicht mehr erkennbar wird. (Im kristallinen Diphenylamin¹⁷) schließen die beiden Phenylebenen sogar einen Winkel von 45° ein.) Die beiden N(5) – C-Bindungen sind fast gleich lang und ebensolang wie die N – C-Bindung in Diphenylamin.

Das Bicyclengerüst in 8 (Abb. 2) ist erwartungsgemäß entlang der gemeinsamen Bindung gefaltet; die beiden Ringe weichen etwas von der Planarität ab. Die ermittelte Struktur läßt nicht auf den ersten Blick erkennen, in welcher Richtung das Nitrilimin addiert wurde, ob also die Alternative 2 oder 3 vorliegt, da die Substituentenverteilung für beide die gleiche wäre und auch die C- und N-Ringglieder nicht eindeutig zu unterscheiden sind. Doch bestätigt die mangelnde Spiegelsymmetrie der Bindungsabstände

Tab. 4. Die wesentlichen Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in **7** und **8**

1,2,3-Diazaphosphol 7		1,2,3-Diazaphosphol- bzw.		1,2,4-Diazaphospholring von 8	
C(4) - P	174.6(3)	C(4) - P	188.8(2)	P - C(1)	182.9(2)
P - N(1)	166.1(3)	P - N(7)	170.1(2)	C(1) - N(2)	130.6(2)
N(1) - N(2)	134.3(4)	N(7) - N(6)	138.4(3)	N(2) - N(3)	136.1(2)
N(2) - C(3)	132.6(5)	N(6) - C(5)	128.2(3)	N(3) - C(4)	149.7(3)
C(3) - C(4)	141.5(4)	C(5) - C(4)	152.9(3)		
C(4) - N(5)	138.9(5)	C(4) - N(8)	144.1(2)		
N(5) - C(6)	139.8(4)	N(8) - C(81)	139.9(3)		
N(1) - C(1)	146.5(6)	N(7) - C(7)	144.8(4)	N(3) - C(31)	143.8(2)
C(3) - C(31)	149.0(5)	C(5) - C(51)	149.5(3)	C(1) - C(11)	146.4(2)
		C(1) - P - N(7)	106.0(1)		
C(4) - P - N(1)	88.2(2)	C(4) - P - N(7)	89.1(1)	C(4) - P - C(1)	86.0(1)
P - N(1) - N(2)	118.1(3)	P - N(7) - N(6)	116.9(1)	P - C(1) - N(2)	115.2(1)
P - N(1) - C(1)	125.5(3)	P - N(7) - C(7)	126.5(2)	P - C(1) - C(11)	125.0(1)
N(2) - N(1) - C(1)	116.4(3)	N(6) - N(7) - C(7)	116.4(2)	N(2) - C(1) - C(11)	119.0(2)
N(1) - N(2) - C(3)	109.8(3)	N(7) - N(6) - C(5)	112.6(2)	C(1) - N(2) - N(3)	114.3(2)
N(2) - C(3) - C(4)	114.7(3)	N(6) - C(5) - C(4)	117.5(2)	N(2) - N(3) - C(4)	114.1(1)
N(2) - C(3) - C(31)	119.5(3)	N(6) - C(5) - C(51)	119.9(2)	N(2) - N(3) - C(31)	114.9(2)
C(4) - C(3) - C(31)	125.8(3)	C(4) - C(5) - C(51)	122.5(2)	C(4) - N(3) - C(31)	121.6(1)
C(3) - C(4) - P	109.2(2)	C(5) - C(4) - P	102.4(1)	N(3) - C(4) - P	104.0(1)
C(3) - C(4) - N(5)	119.6(3)	C(5) - C(4) - N(8)	108.2(2)	N(3) - C(4) - N(8)	112.3(2)
P - C(4) - N(5)	131.2(2)	P - C(4) - N(8)	116.9(1)	N(3) - C(4) - C(5)	112.6(2)
C(4) - N(5) - C(6)	127.8(3)	C(4) - N(8) - C(81)	122.5(2)		

in den beiden Ringen die angeschriebene Additionsrichtung (**3**). Dabei können (anders als in der Ausgangsverbindung **7**) insbesondere die kurzen C=N- klar von den längeren N-N-Abständen unterschieden werden; vgl. die auf pm gerundeten Bindungslängen von **7** und **8**.

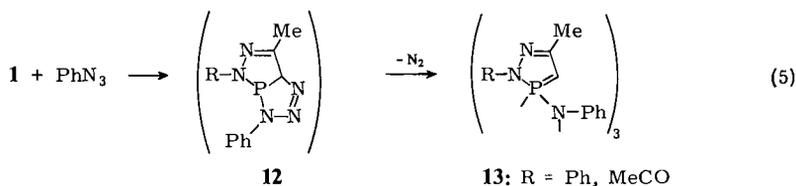
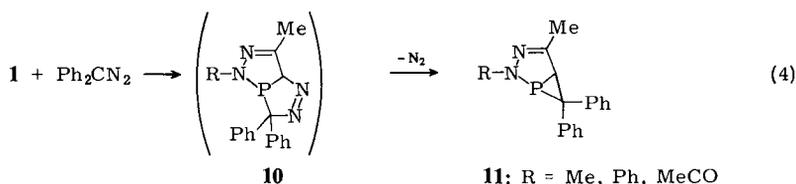

7

8

Mit den Strukturen von **7** und **8** stehen nebeneinander die eines Dipolarophils und des daraus entstehenden Addukts für einen Vergleich zur Verfügung, aus dem sich die mit der Cycloaddition verbundenen strukturellen Änderungen ablesen lassen. Mit der Erhöhung der Koordination an beiden Brückenkopf-atomen geht die ψ -trigonale des Phosphors in eine pyramidale, die trigonale des Kohlenstoffs in eine tetraedrische über. Jedoch werden dabei die Bindungsverhältnisse am Phosphor weit weniger betroffen als die am Kohlenstoff. So ändert sich der Ringinnenwinkel am Phosphor kaum, während

er sich am Kohlenstoff immerhin um 7° verengt. Gleichzeitig strecken sich alle von diesem Kohlenstoff ausgehenden Bindungen, und zwar die PC-Bindung, an die addiert wird, um 14 pm, die CC-Bindung um 11 pm. Die PN-Bindung wird dagegen nur um 4 pm länger. Da die Addition die 6π -Delokalisierung aufhebt, wird auch die NN-Bindung um 4 pm länger, die NC-Bindung aber um 4 pm kürzer.

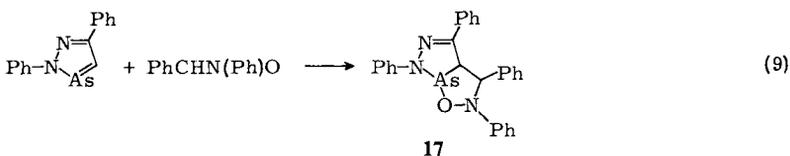
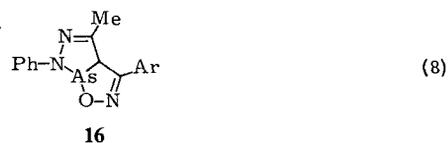
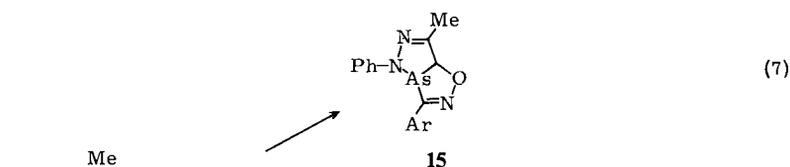
Andere [3 + 2]-Cycloadditionen an 1,2,3-Diazaphosphole

Die hier vorgestellte Nitrilimin-Addition läßt sich in Beziehung setzen zu den Reaktionen der 1,2,3-Diazaphosphole mit Diphenyldiazomethan (4)^{18,19)} und mit Phenylazid (5)²⁰⁾ und legt dabei nahe, daß auch diese primär über Cycloaddukte (10, 12) verlaufen. Die beiden Reaktionen führen unter Stickstoffabspaltung zu Produkten, die pro Diazaphosphol eine Ph_2C - bzw. PhN -Einheit mehr enthalten. Sie werden jedoch unterschiedlich, nämlich im Sinne einer 1,2-Addition an die PC-Bindung zu 11 bzw. im Sinne einer oxidativen 1,1-Addition an den Phosphor zu 13 formuliert (im zweiten Fall steht ein direkter Strukturbeweis allerdings noch aus). Die Verbindungen 13 stellen, von ihren anderen Substituenten R abgesehen, Isomere zur Verbindung 7 dar. Die Weichen für diese Isomerie werden vermutlich mit der Richtung der Addition von Azid bzw. Nitrilimin gestellt, die den Phenylstickstoff im einen Fall mit P zu 12, im anderen mit C zu 3 (und nicht zu 2) verknüpft.



Die Addition (6) eines Nitriloxids zu 14 entspricht in ihrer Richtung der der Nitrilimine zu 3²¹⁾. Das gilt bei kinetischer Kontrolle auch für seine Addition (7) an ein 1,2,3-Diazaarsol zu 15. In der umgekehrten Richtung zu 16, also gemäß der eingangs ausgesprochenen Erwartung, addiert es sich dagegen bei Raumtemperatur (8)²¹⁾. In gleicher Richtung addiert sich ein Nitron an das 2,5-Diphenyl-1,2,3-diazaarsol (9). Die Struktur 17 ist röntgenographisch belegt²²⁾.





An der experimentellen Durchführung waren Frau Dipl.-Chem. *Therese von Roman* und Herr *Peter Mayer* beteiligt. Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Das Diazaphosphol **1a**²⁾ und die Hydrazonoylhalogenide **6a**²³⁾, **6b**·HBr²⁴⁾ und **6c**²⁵⁾ wurden in beschriebener Weise dargestellt.

5,7a-Dihydro-5,7-dimethyl-1,3-diphenyl-1H-1,2,4-diazaphospholo[4,3-c][1,2,3]diazaphosphol (**3a**)

a) Die Suspension von 9.22 g (40.0 mmol) gepulvertem **6a** in 50 ml wasserfreiem Benzol wurde mit 4.56 g (40.0 mmol) **1a** und dann innerhalb von 0.5 h unter Rühren bei Raumtemp. mit 8.10 g (40.0 mmol) Triethylamin in 10 ml Benzol versetzt. **6a** ging dabei in Lösung und die Lösung färbte sich zunehmend orangerot bis rotbraun. Das über Nacht ausgefallene Triethylammoniumchlorid wurde abgefrittet und unter mehrfachem Aufschlänmen mit je 10 ml Benzol fast farblos gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden bei Raumtemp. i. Vak. eingeeengt. Laut ³¹P-NMR-Spektrum enthielt die Restlösung ungefähr 24 mol-% unumgesetztes **1a**, 48% **3a**, 3% **7** und 25% **8**. Als einziges kristallines Produkt wurden daraus 1.50 g **8** isoliert (24%, bezogen auf **6a**).

Beim längeren Stehenlassen einer in gleicher Weise erhaltenen Reaktionslösung nimmt ihr Gehalt an **1a** und **8** zugunsten von **3a** und **7** ab, so daß nach mehreren Monaten folgende Zusammensetzung gefunden wurde: ungefähr 8 mol-% **1a**, 62% **3a**, 29% **7** und weniger als 1% **8**. Um den hier beobachteten Austausch auch für sich aufzuzeigen, wurden 162.7 mg (0.41 mmol) **8** in 1.2 ml CDCl₃ mit 46.5 mg (0.41 mmol) **1a** versetzt. Nach einigen Tagen traten im ³¹P-NMR-Spektrum die Signale von **3a** und **7** auf. Nach 30 d waren, abgesehen von wenig nicht identifizierten Nebenprodukten, nur noch **3a** und **7**, aber kein **8** und nur mehr wenig **1a** vorhanden.

b) Wie vorstehend, jedoch mit 9.12 g (80.0 mmol) **1a**. Die Restlösung enthielt laut ³¹P-NMR-Spektrum 40% **1a**, 55% **3a**, 1.5% **7** und 3.5% **8**. Diese Zusammensetzung besagt, daß beim Ein-

engen bereits ein Teil des überschüssigen **1a** entfernt wurde. Nach dem Abziehen des restlichen **1a** bei $\leq 60^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar verblieb **3a** in etwa 90proz. Reinheit als braugelber Sirup.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{P}$ (308.3) Ber. C 66.22 H 5.56 N 18.17 Gef. C 64.09 H 5.80 N 17.22

7a-Anilino-5,7a-dihydro-5,7-dimethyl-1,3-diphenyl-1H-1,2,4-diazaphospholo[4,3-c][1,2,3]diazaphosphol (8)

a) Wie vorstehend aus 9.22 g (40.0 mmol) **6a**, 2.28 g (20.0 mmol) **1a** und 4.05 g (40.0 mmol) Triethylamin. In der Reaktionslösung war ^{31}P -NMR-spektroskopisch fast nur **8** zu erkennen. Nach dem Einengen fiel eine erste Fraktion von 3.40 g (21 %) gelber Kristalle aus, Schmp. 138 bis 139°C (Zers.). Durch weiteres Einengen der Mutterlauge wurden weitere Fraktionen gewonnen.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{P}$ (399.4) Ber. C 69.16 H 5.55 N 17.53 P 7.75
Gef. C 68.87 H 5.72 N 17.53 P 7.70

Das Ergebnis blieb das gleiche, wenn zunächst äquimolare Mengen **1a** und **6a** zum oben beschriebenen Produktgemisch und dieses dann mit einer weiteren gleichen Menge **6a** umgesetzt wurde.

b) 300.0 mg (1.46 mmol) **7** in 5 ml Benzol wurden mit 147.6 mg (1.46 mmol) Triethylamin und 336.5 mg (1.46 mmol) **6a** versetzt. Die nach 24 h vom ausgefallenen Triethylammonium-chlorid befreite Reaktionslösung enthielt laut ^{31}P -NMR-Spektrum neben wenig Nebenprodukten nur **8**.

5,7a-Dihydro-1,5,7-trimethyl-3-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,4-diazaphospholo[4,3-c][1,2,3]diazaphosphol (3b): Wie vorstehend aus 6.78 g (20.0 mmol) **6b**·HBr, 2.28 g (20.0 mmol) **1a**, 4.05 g (40.0 mmol) Triethylamin. Aus der eingeeengten Reaktionslösung fielen 0.80 g (14 %) **3b** als feinkristallines, ockerbraunes Pulver vom Schmp. $151.5 - 152^\circ\text{C}$ aus.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$ (291.3) Ber. C 49.49 H 4.85 N 24.05 Gef. C 49.45 H 5.11 N 23.81

0.1 mmol **3b** in 1.5 ml CDCl_3 wurden mit der äquivalenten Menge Schwefel versetzt und waren nach 3 d bei Raumtemp. teilweise, nach weiteren 12 h bei 60°C vollständig in das 4-Sulfid **9b** übergegangen.

5,7a-Dihydro-3,5,7-trimethyl-1-(4-nitrophenyl)-1H-1,2,4-diazaphospholo[4,3-c][1,2,3]diazaphosphol (3c): Wie vorstehend aus 4.28 g (20.0 mmol) **6c**, 2.28 g (20.0 mmol) **1a**, 2.03 g (20.0 mmol) Triethylamin. Aus der eingeeengten Reaktionslösung fielen 1.11 g (19 %) **3c** als feinkristallines, rotbraunes Pulver vom Schmp. $125 - 126^\circ\text{C}$ aus.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}$ (291.3) Ber. C 49.49 H 4.85 N 24.05 Gef. C 50.04 H 5.49 N 23.08

4-Anilino-2,5-dimethyl-1,2,3-diazaphosphol (7): Die in einem Ansatz nach b) erhaltene Menge **3a** wurde i. Vak. weiter erwärmt. Bei etwa 80°C trat unter Druckanstieg Zersetzung ein, und bei $128 - 134^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-4}$ mbar destillierte ein zähes, rotbraunes Öl über, das sogleich kristallisierte; in der nachgeschalteten Kühlfalle fand sich Benzonnitril. Nach Umkristallisieren aus Chloroform verblieben 3.07 g (37 %, bezogen auf **6a**) gelbbraunes feinkristallines Pulver vom Schmp. $134.5 - 135.5^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{P}$ (205.2) Ber. C 58.53 H 5.89 N 20.48 P 15.09
Gef. C 58.96 H 6.08 N 20.37 P 15.30

Röntgenstrukturanalysen an **7** und **8***)

Die kristallographischen Daten für **7** und **8** sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer im $\Theta - 2\Theta$ -Betrieb gemessen ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 154.178$

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Egenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50080, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

pm, Graphitmonochromator). Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst (MUL-TAN, *P. Main*) und zu $R = 0.042$ (7) bzw. 0.046 (8) verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + gF_o^2)^{-1}$ gegeben. Wasserstoffatome wurden frei mit einzelnen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren; für sie wurden komplexe Neutralatom-Formfaktoren verwendet. Die Lageparameter sind aus Tab. 5 und 6 zu entnehmen.

Tab. 5. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 7

	x/a	y/t	z/c	U_{eq}
P	0.2476 (1)	-0.0125 (1)	0.0000 (0)	53 (1)
N (1)	0.2118 (3)	0.1512 (3)	-0.0584 (2)	53 (1)
N (2)	0.2571 (3)	0.2918 (3)	-0.0242 (2)	51 (1)
C (3)	0.3242 (4)	0.2691 (3)	0.0542 (3)	44 (1)
C (4)	0.3304 (3)	0.1082 (3)	0.0820 (2)	42 (1)
N (5)	0.3983 (3)	0.0707 (3)	0.1632 (2)	50 (1)
C (6)	0.3597 (3)	-0.0562 (3)	0.2192 (3)	44 (1)
C (7)	0.2530 (4)	-0.1759 (4)	0.1963 (3)	56 (2)
C (8)	0.2187 (4)	-0.2964 (4)	0.2574 (3)	61 (2)
C (9)	0.2880 (5)	-0.2996 (5)	0.3394 (3)	67 (2)
C (10)	0.3955 (5)	-0.1797 (5)	0.3612 (3)	68 (2)
C (11)	0.4301 (4)	-0.0599 (4)	0.3021 (3)	57 (2)
C (1)	0.1358 (7)	0.1563 (7)	-0.1456 (3)	84 (3)
C (31)	0.3855 (6)	0.4087 (4)	0.1047 (3)	63 (2)

Tab. 6. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 8

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
P (1)	0.6339 (1)	0.4263 (1)	0.4255 (1)	50 (1)
C (1)	0.6238 (2)	0.3678 (1)	0.3261 (2)	45 (1)
C (11)	0.4779 (2)	0.3505 (1)	0.2192 (2)	48 (1)
C (12)	0.3434 (3)	0.3825 (1)	0.1712 (3)	63 (1)
C (13)	0.2027 (3)	0.3666 (1)	0.0719 (3)	78 (2)
C (14)	0.1948 (3)	0.3189 (1)	0.0190 (3)	78 (2)
C (15)	0.3270 (3)	0.2869 (1)	0.0641 (3)	79 (2)
C (16)	0.4676 (3)	0.3022 (1)	0.1632 (3)	65 (1)
N (2)	0.7483 (2)	0.3368 (1)	0.3711 (2)	49 (1)
N (3)	0.8708 (2)	0.3549 (1)	0.4788 (2)	50 (1)
C (31)	1.0279 (2)	0.3291 (1)	0.5020 (2)	48 (1)
C (32)	1.1335 (3)	0.3277 (1)	0.6342 (3)	63 (1)
C (33)	1.2839 (3)	0.3026 (1)	0.6578 (3)	83 (2)
C (34)	1.3302 (3)	0.2787 (1)	0.5513 (4)	92 (2)
C (35)	1.2240 (3)	0.2794 (1)	0.4208 (3)	82 (2)
C (36)	1.0714 (3)	0.3043 (1)	0.3943 (3)	61 (1)
C (4)	0.8614 (2)	0.4106 (1)	0.5007 (2)	43 (1)
C (5)	0.9469 (3)	0.4411 (1)	0.4080 (2)	47 (1)
C (51)	1.1297 (3)	0.4371 (1)	0.4187 (3)	60 (1)
N (6)	0.8572 (2)	0.4724 (1)	0.3223 (2)	54 (1)
N (7)	0.6919 (2)	0.4721 (1)	0.3273 (2)	61 (1)
C (7)	0.5828 (5)	0.5081 (1)	0.2388 (4)	85 (2)
N (8)	0.9335 (2)	0.4250 (1)	0.6432 (2)	46 (1)
C (81)	0.8532 (2)	0.4164 (1)	0.7489 (2)	45 (1)
C (82)	0.7545 (3)	0.3746 (1)	0.7522 (3)	69 (2)
C (83)	0.6862 (4)	0.3676 (1)	0.8653 (3)	84 (2)
C (84)	0.7111 (3)	0.4019 (1)	0.9711 (3)	80 (2)
C (85)	0.8059 (3)	0.4430 (1)	0.9678 (3)	68 (1)
C (86)	0.8770 (3)	0.4509 (1)	0.8573 (2)	55 (1)

- 1) 54. Mittel.: *A. Schmidpeter, S. Lochschmidt und W. S. Sheldrick*, *Angew. Chem.* **94**, 72 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 63 (1982).
- 2) *J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter*, *Chem. Ber.* **113**, 2278 (1980), und dort zitierte Literatur.
- 3) *R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert*, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 731 (1981), und dort zitierte Literatur.
- 4) *J. Wulff und R. Huisgen*, *Chem. Ber.* **102**, 1841 (1969).
- 5) *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).
- 6) *C. Th. Pedersen*, *Sulfur Reports* **1**, 1 (1980), und dort zitierte Literatur.
- 7) *G. Bianchi, C. de Micheli und R. Gandolfi*, *Angew. Chem.* **91**, 781 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 721 (1979).
- 8) *A. Schmidpeter und J. Högel*, Eighth International Congress of Heterocyclic Chemistry, Graz 1981; Veröffentlichung in Vorbereitung.

- ⁹⁾ L. D. Quin und W. L. Orfon, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 401.
- ¹⁰⁾ K. Issleib, H. Schmidt und Chr. Wirkner, Z. Anorg. Allg. Chem. **473**, 85 (1981), und dort zitierte Literatur.
- ¹¹⁾ A. Schmidpeter, W. Gebler, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Angew. Chem. **92**, 767 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 722 (1980).
- ¹²⁾ R. Wasylischen, in NMR Spectroscopy of Nuclei other than Protons (Herausgeber Th. Axenrod und G. A. Webb), S. 105, John Wiley & Sons, New York 1974.
- ¹³⁾ 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) [Chem. Abstr. **70**, 51 803 s (1969)].
- ¹⁴⁾ L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, A. F. Vasilev, N. P. Ignatova, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii und N. I. Shvetsov-Shilovskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR **197**, 1081 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 42 641 p (1971)].
- ¹⁵⁾ V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. P. Ignatova, R. G. Bobkova und N. N. Melnikov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **211**, 1101 (1973) [Chem. Abstr. **79**, 125 629 z (1973)].
- ¹⁶⁾ P. Friedrich, G. Huttner, J. Lubner und A. Schmidpeter, Chem. Ber. **111**, 1558 (1978).
- ¹⁷⁾ J.-P. Mornon, R. Bally und C. Brassy, C. R. Acad. Sci., Ser. C **284**, 779 (1977).
- ¹⁸⁾ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und Yu. Yu. Samitov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **244**, 117 (1979) [Chem. Abstr. **90**, 187 058 y (1979)].
- ¹⁹⁾ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und A. Schmidpeter, unveröffentlicht.
- ²⁰⁾ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova und S. M. Sharinova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1981**, 1600 [Chem. Abstr. **95**, 204 065 w (1981)].
- ²¹⁾ R. Carrie, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, F. De Sarlo und A. Brandi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 1131.
- ²²⁾ A. I. Yanovskii, Yu. T. Struchkov, E. N. Dianova, N. A. Chadaeva und B. A. Arbuzov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **249**, 120 (1979) [Chem. Abstr. **92**, 111117 (1980)].
- ²³⁾ R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knapfer, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
- ²⁴⁾ W. Zahn, Dissertation, Univ. München 1980; R. Grashey und M. Weidner, unveröffentlicht.
- ²⁵⁾ B. J. Buzykin, L. P. Sysoeva und Yu. P. Kitaev, J. Org. Chem. USSR **12**, 1649 (1976).

[160/82]