

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 57¹⁾

Phosphazen/Azaphosphetidin-Tautomerie bei 3,3'-Spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol]-Derivaten

Alfred Schmidpeter*, Mesut Nayibi, Peter Mayer und Helmut Tautz

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

Eingegangen am 5. August 1982

Aus *N*¹-Methylbenzamidrazon (**1**) und PCl₅ entsteht auf verschiedenen Wegen das Spirobi[triazaphosphol] **5**. Durch Substitution daraus dargestellte Halogen-phosphino-, -phosphoryl- und -phosphonio-Derivate **7** und **9** gehen (z.T. im Rahmen eines beobachtbaren Gleichgewichts) durch intramolekulare Addition an die Phosphazenbindung in die tricyclischen Halogen-diazadiphospheto-bis(triazaphosphole) **8**, **10**, **11** über. Die Chlorverbindung **8i** läßt sich in die entsprechenden Amine, Hydrazine und Hydrazone **13** überführen, in denen der Brückenkopf-Phosphor fünffach *N*-koordiniert ist.

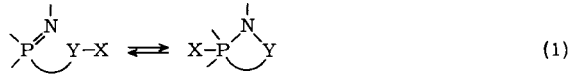
Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 57¹⁾

Phosphazene/Azaphosphetidine Tautomerism of 3,3'-Spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphole] Derivatives

Different routes lead from *N*¹-methylbenzamidrazone (**1**) and PCl₅ to the spirobi[triazaphosphole] **5**. Its halogeno-phosphino-, -phosphoryl, and -phosphonio derivatives **7** and **9** are prepared by substitution. By an intramolecular addition to the phosphazene bond they isomerize (partly within an observable equilibrium) to the tricyclic halogeno-diazadiphospheto-bis(triazaphospholes) **8**, **10**, **11**. From chloro derivative **8i** the corresponding amines, hydrazines, and hydrazones **13** are obtained. Their bridgehead phosphorus is five-fold *N*-coordinated (in most other cases pentaaminophosphoranes are unstable).

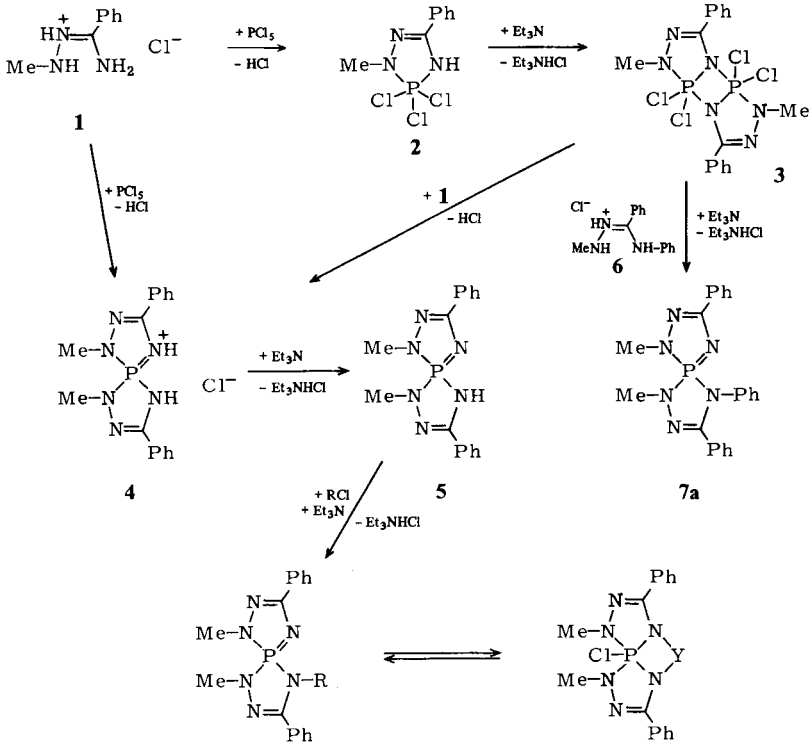
In den letzten Jahren haben wir an einer Reihe von Beispielen die Befähigung der Phosphazenbindung zu 1,2-Additionen aufgezeigt und untersucht. Cycloadditionen an eine Phosphazengruppierung, die Teil eines Fünfrings ist, erwiesen sich als besonders begünstigt²⁾. In den dabei resultierenden Cycloaddukten nimmt der Phosphor einen Bicyclen-Brückenkopf ein; der Reorganisationsaufwand für den Übergang des Phosphors von der Tetra- zur Pentakoordination bleibt dadurch verhältnismäßig gering²⁾.

Auch die Tautomerie zwischen einem Phosphazen und einem cyclischen Aminophosphoran wie in (1), über deren erste Beispiele wir nachfolgend berichten, stellt eine – hier intramolekulare – Phosphazenaddition dar. Wieder bildet der Phosphor dabei in der Phosphoran-Form den Brückenkopf eines diesmal tricyclischen Systems. In der Phosphazen-Form muß der Phosphor dazu bereits als Spirozentrum vorliegen. Als Spirophosphazene diente das im Titel genannte Gerüst.



Spirobi(triazaphosphole)

Wie schon früher berichtet³⁾, führt die äquimolare thermische Kondensation von *N*¹-Methylbenzamidrazon-hydrochlorid (1) und Phosphorpentachlorid zum Trichlor-Δ⁵-1,2,4,3λ⁵-triazaphospholin 2. Werden die Komponenten im Molverhältnis 2:1 kondensiert, so entsteht dagegen das 3,3'-Spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol]ium-chlorid 4.



R		R		Y	
7b	SiMe ₃	7f	PNMe ₂ Cl = YCl	8f	PNMe ₂
c	PPh ₂	g	PCl ₂ = YCl	g	PCl
d	P(NMe ₂) ₂	h	POPh ₂	i	POPh
e	PPhCl	i	POPhCl = YCl	j	POCl

7k: R = PSPPh₂

Zur selben Verbindung kommt man auch, wenn man das durch Baseneinwirkung aus 2 entstehende Triazaphosphol-Dimere 3 mit weiterem 1 umsetzt. Triethylamin setzt aus 4 das Spirobi[triazaphosphol] 5 frei. Mit der Substitution zweier Chlorfunktionen in 2

und **3** durch einen Triazaphospholin-Ring in **4** und **5** wird der Phosphor zu einem schwächeren Akzeptor, so daß **4** im Gegensatz zu **2** ionisch und **5** monomer vorliegt. Eine solche Substituentenabhängigkeit ist von anderen Fällen her geläufig³⁾.

Zum 4-Phenylderivat von **5** (**7a**) kommt man in entsprechender Weise durch basische Kondensation von **3** mit dem *N*¹-Methyl-*N*³-phenylbenzamidrazon-hydrochlorid (**6**). Weitere Derivate **7** wurden durch Reaktion von **5** mit Chlortrimethylsilan, Chlorphosphanen und Phosphorylchloriden RCl dargestellt.

Tab. 1. NMR-Daten der Spiro[triazaphosphole]^{a)} (*J* in Hz)

R	$\delta^{31}\text{P}$ (J_{PNP})		$\delta^1\text{H}$ (J_{PNCH})		
	P-3	R	2-Me	2'-Me	R
4	34.8		3.34 (8.4)		
5	49.0		2.93 (7.6)		
7a	48.1		2.99 (8.8)	3.18 (8.0)	
7b	55.4		3.17 (7.8)	3.31 (7.7)	-0.01
7c	51.9	44.3 (35.1)	2.74 (7.5)	3.17 (7.9)	
7d	51.8	118.9 (11.2)	2.18 (7.8)	3.37 (7.5)	2.40 (9.5) 2.60 (9.2)
7e ¹	48.1	104.7 (33.2)	3.11 (8.0)	3.39 (7.7)	
7e ²	50.1	101.6 (25.0)	2.71 (7.9)	3.12 (7.7)	
7f ¹	51.5	120.3 (23.9)			
7f ²	52.8	120.2 (29.3)			
7g	51.1	154.8 (23.1)			
7h	50.3	19.3 (19.3)	3.17 (8.1)	3.26 (7.5)	
7i ¹	49.2	22.2 (26.6)			
7i ²	50.4	21.0 (22.0)			
7k	49.9	57.7 (15.8)			

^{a)} In CDCl₃, ausgenommen ^{b)} in Benzol.

Tab. 2. NMR-Daten der Halogen-diazadiphospheto[2,1-*c*:2,3-*c'*]bis(triazaphosphole) in CDCl₃ (*J* in Hz)

	Y	X	$\delta^{31}\text{P}$ (J_{PNP})		$\delta^1\text{H}$ (J_{PNCH}) 2-Me
			P-3	Y	
8f	PNMe ₂	Cl	-23.9	93.6 (6.7)	
8g ¹	PCI	Cl	-13.8	124.7 (4.9)	3.21 (11.1)
8g ²			-6.3	124.3 (11.2)	3.21 (11.1)
8i ¹	POPh	Cl	-30.2	1.0 (60.1)	3.29 (11.5)
8i ²			-25.7	5.5 (51.0)	3.26 (11.8)
8j ¹	POCl	Cl	-36.2	-17.8 (100.1)	3.22 (11.1)
8j ²			-33.2	-11.0 (100.0)	3.33 (9.0)
10c	PPh ₂ ⁺ Br ⁻	Br	-35.9	42.7	
10d	P(NMe ₂) ₂ ⁺ Br ⁻	Br	-47.4	16.2 (89.9)	
11a	PCl ₃	Cl	-35.7	-96.8 (170.4)	
11b	PCl ₃	Br	-48.8	-99.1 (167.3)	
11c	PCl ₂ Br	Cl	-38.8	-113.9 (140.6)	

Alle Verbindungen **7** sind chiral; im Fall **7d** wird das an der Diastereotopie der beiden Dimethylaminogruppen erkennbar (vgl. Tab. 1). Außerdem fallen die Vertreter mit asymmetrischem R, nämlich **7e**, **f**, **i**, als Gemische von Diastereomeren an, die sich in ihren NMR-Spektren (Tab. 1) deutlich voneinander unterscheiden.

Halogen-diazadiphospheto-bis(triazaphosphole)

Bei den Chlorphosphino- und Chlorphosphoryl-Derivaten beobachtet man darüber hinaus die im Titel angesprochene Tautomerie (**1**, X = Cl, zu den tricyclischen Phosphoranen **8**⁴⁾. Deren ³¹P-NMR-Spektren weisen sie als solche aus: δ ³¹P rückt von etwa 50 für den tetrakoordinierten Phosphazenen-Phosphor im Spirozentrum von **7** auf -10 bis -40 für den Phosphoran-Phosphor in **8** (Tab. 2). Diese Hochfeldverschiebung belegt die Pentakoordination, die erheblich stärkere Abhängigkeit der Verschiebung von den Substituenten am anderen Phosphor weist auf die engere Verknüpfung der beiden Phosphoratome hin. Gleiches gilt bezüglich der stark variierenden Kopplung J_{PNP} (Tab. 2).

Durch die intramolekulare Addition entsteht in den Verbindungen **8** ein Diazadiphosphetidin-Ring, der einen fünffach und einen dreifach oder vierfach koordinierten Phosphor enthält. Solche unsymmetrischen Vertreter^{7,8)} sind noch wenig beschrieben. Wie die Triazaphosphol-Dimeren vom Typ **3** besitzen auch die Verbindungen **8** ein Diazadiphospheto-bis(triazaphosphol)-Gerüst, jedoch mit [2,1-c:2,3-c']- statt wie dort mit [2,1-c:4,3-c']-Anellierung.

Alle Verbindungen **8** können in zwei Diastereomeren auftreten, so daß das Tautomerengemisch **7** \rightleftharpoons **8** insgesamt bis zu vier Isomere enthalten und sein ³¹P-NMR-Spektrum vier AB-Signale zeigen kann (wie Abb. 1 für **7i** \rightleftharpoons **8i**). Für **8f** wird allerdings nur ein Diastereomeres beobachtet.

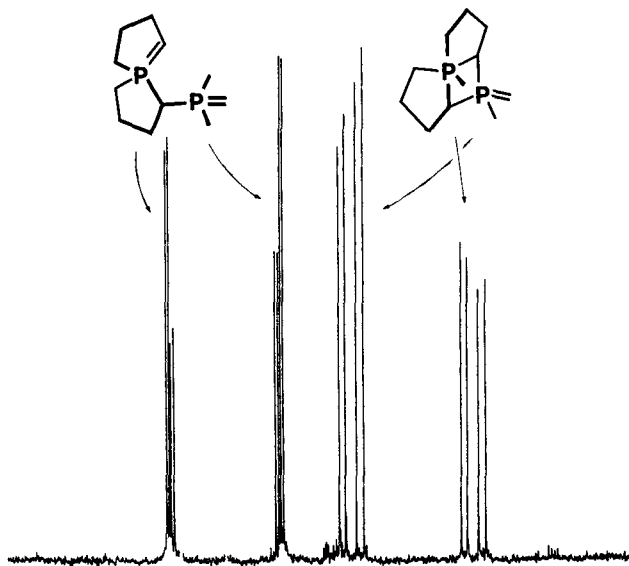
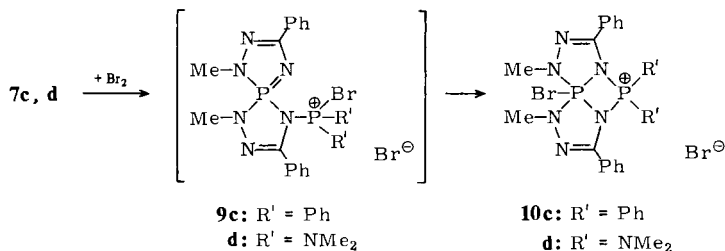


Abb. 1. ³¹P-NMR-Spektrum von **7i** \rightleftharpoons **8i** in Benzol

Die Tautomeriegleichgewichte $7 \rightleftharpoons 8$ hängen erwartungsgemäß von der Natur von Y ab und liegen umso weiter rechts, je stärker Y Elektronen an sich zieht: Mit $Y = PPh$ kann das zugehörige Tautomere **8e** gar nicht beobachtet werden. Auch mit $Y = PNMe_2$ liegt das Gleichgewicht noch überwiegend links; in Chloroformlösung bei Raumtemperatur findet man zwei Stereoisomere **7f¹** und **7f²** und ein Stereoisomeres **8f** im Verhältnis 64:9:27%. Im Fall $Y = PCl$ kristallisiert aus einer Lösung von **7g** \rightleftharpoons **8g** in Acetonitril ein Stereoisomeres **8g¹** der ringgeschlossenen Form aus. Beim Auflösen in Chloroform setzt es sich sofort mit dem anderen Stereoisomeren ins Gleichgewicht (**8g¹**:**8g²** = 92:8%) und erst sehr langsam auch mit **7g**. Bei Raumtemperatur wird das Gleichgewicht nach etwa einer Woche mit **7g**:**8g¹**:**8g²** = 32:63:5% erreicht.

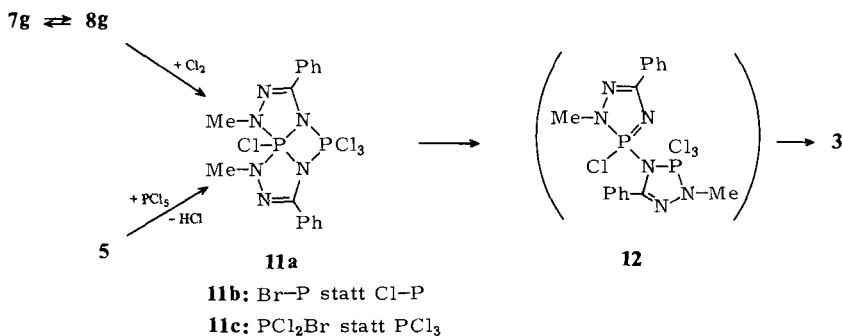
Für $Y = POPh$ liegen in der bei der Darstellung anfallenden benzolischen Lösung **7i¹**, **7i²**, **8i¹** und **8i²** im zeitlich konstanten Verhältnis 17:30:27:26% vor (Abb. 1). Dieses Gemisch geht beim Eindampfen und Aufnehmen in Acetonitril in ein einheitliches kristallines Produkt über, in dem das Stereoisomere **8i²** vorliegt. Das ³¹P-NMR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung in Chloroform zeigt in den ersten Minuten nur die AB-Signale von **8i²**. Erst innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur setzt sich dieses mit dem zweiten Diastereomeren **8i¹** in ein 54:46-Gleichgewicht. Die beiden ringoffenen Formen **7i** lassen sich auch nach mehreren Tagen bei 60°C im ³¹P-NMR-Spektrum nicht mehr beobachten. Bei der Umsetzung von **5** mit POCl₃ konnten wir keine Phosphazenenform **7** mehr beobachten. Im kristallinen Produkt liegt das Stereoisomere **8j¹** (Tab. 2) der Phosphoranform vor, das sich in Chloroformlösung bei Raumtemperatur im Laufe von drei Tagen mit **8j²** in ein 63:37-Gleichgewicht setzt.

Das Diphenylphosphino-Derivat **7c** läßt sich leicht oxidieren. Mit Schwefel entsteht das Thiophosphinyl-Derivat **7k**, mit Brom aber nicht das zunächst erwartete Bromphosphonio-Derivat **9c**. Offenbar erleidet es eine sehr rasche Bromidwanderung und geht in das isomere tricyclische Kation **10c** über. Gleiches gilt für die Bromierung von **7d**.



In entsprechender Weise führt das Chlorieren von **8g** zum Tetrachlor-diazadiphospheto-bis(triazaphosphol) **11a**, das im Gegensatz zu den Verbindungen **10** kovalent gebaut ist und in dem somit beide Phosphoratome pentakoordiniert sind. Im ³¹P-NMR-Spektrum drückt sich das in der Hochfeldverschiebung beider Signale und in der stark angestiegenen Kopplung aus (Tab. 2). Auf dem Umweg der 2:1-Umsetzung von **1** mit PCl₅ zu **5**, dessen Reaktion mit PCl₅ zu **7g**, Umlagerung zu **8g** und Chlorieren zu **11a** kommt man so zu einer Verbindung gleicher Zusammensetzung wie **3**, dem Produkt der 2:2-Umsetzung von **1** mit PCl₅ (s. oben). Die Verbindung **11a** entsteht auch durch nachträgliches Umsetzen von **5** mit einem zweiten Mol PCl₅. Sie ist in beiden Fällen

aber nur für kurze Zeit in Lösung beobachtbar. Innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur geht sie in **3** über.



Diese Umlagerung eines [2,1-c:2,3-c']- in das isomere [2,1-c:4,3-c']-Diazadiphospheto-bis(triazaphosphol) beinhaltet offenbar zwei Schritte der Tautomerie (1): Das Öffnen des Vierrings unter Wanderung der Hydrazonogruppe zur nicht beobachtbaren Phosphazen-Zwischenstufe **12** (einem Substitutionsderivat von **2**) und Schließen eines neuen Vierrings unter Chloridwanderung zu **3**.

Zu entsprechenden Folgereaktionen führt auch das Bromieren von **8g**, gleichzeitig aber auch zu einem weitgehenden Cl/Br-Austausch, so daß ein unübersichtliches Produktgemisch resultiert. Darin können die beiden Monobromtrichlorverbindungen **11b** (Br am Spirozentrum) und **11c** (Br am anderen Phosphor) ³¹P-NMR-spektroskopisch aufgrund der charakteristischen Hochfeldverschiebung beim Cl/Br-Austausch eindeutig ausgemacht (Tab. 2) sowie durch unmittelbaren Vergleich³⁾ die Umlagerungsprodukte **3**, Cl teilweise durch Br ersetzt, erkannt werden.

Amino-diazadiphospheto-bis(triazaphosphole): stabile Pentaaminophosphorane

Durch Umsetzen mit Ammoniak, Aminen oder Hydrazinen XH kann die Chlorfunktion in **8i** in eine Aminofunktion in **13a–c** bzw. in eine Hydrazinofunktion in **13e** übergeführt werden. Letztere reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu den Hydrazonen **13f–i**.

Die Cl/N-Substitution führt in keinem der Fälle zu einer Änderung der tricyclischen Phosphoranstruktur, insbesondere zeigt keine der Verbindungen **13** eine Gleichgewichtsbeteiligung der ringoffenen Form. Das ist insofern bemerkenswert, als sonst der Phosphor eine fünffache Koordination ausschließlich mit Stickstoffliganden nur ausnahmsweise erreicht^{9,10)} und ihr auch in günstig erscheinenden Fällen zur Vierfachkoordination ausweicht¹¹⁾. In den Verbindungen **13** liegen dagegen stabile Pentaaminophosphoran-Derivate vor, die die in der Tautomerie (1) gebotene Möglichkeit, in das Aminophosphazen **7**, R = POPhX, überzugehen, nicht wahrnehmen.

Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung **8i**, die in Lösung zu etwa gleichen Teilen in den beiden Diastereomeren vorliegt, herrscht bei den Derivaten **13** stets ein Isomeres vor, während das andere (gegebenenfalls in Tab. 3 als **13²** bezeichnet) nur gerade noch,

Tab. 3. NMR-Daten der Amino-diazadiphosphato[2,1-c:2',3'-c']bis(triazaphosphole)^{a)} (J in Hz)

X	$\delta^{31}\text{P}$ (J_{PNP}) P-3 POPh	$\delta^1\text{H}$ (J_{PNCH}) 2-Me	X-NMe	(J_{PNCH}) CH	(J_{PNCCCH}) CMe, OMe
13a	-45.6	3.30 (7.9)			
13b	-44.6	3.30 (6.9)			
13c ^{b)}	-41.2	3.30 (7.1)			
13d	-30.6	3.33 (6.7)	2.85 (13.6)		
13e ¹	-29.4	3.31 (7.3)	2.83 (11.1)	6.90 (2.9, 5.3 ^{e)})	1.81
13e ²	-33.6	3.56 (6.3)	2.83 (16.0)		2.10 (2.0)
13f	-33.5				1.73 (2.7)
13g ¹	-35.9				
13g ²	-36.0				
13h	-33.6			6.75 (2.4, 1.7 ^{d)}) 6.66 (2.7, 1.7 ^{d)})	
13i ¹	-34.3	3.35 (7.3)	3.09 (10.0)	7.05 (4.9, 1.5 ^{d)}) 6.97 (5.0, 1.5 ^{d)})	3.23
13i ²	-29.6				

a) In CDCl₃, ausgenommen b) in DMSO. - ^{c)} J_{HCCCH} . - ^{d)} J_{HCCCH} .

2',4'-Dihydro-2,2'-dimethyl-4',5,5'-triphenyl-2H-3,3'-spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol] (**7a**): Wie vorstehend unter b) aus 4.96 g (10 mmol) **3**, 4.50 g (20 mmol) **6** und 4.04 g (40 mmol) Triethylamin. Gelbes, dickflüssiges, nicht kristallisierendes Öl, Ausb. 3.80 g (95%).

4'-Substituierte 2',4'-Dihydro-2,2'-dimethyl-5,5'-diphenyl-2H-3,3'-spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphole] **7b – f**, **7h**: Eine Suspension von **5** in Benzol (2 – 5 ml/mmol) wurde gerührt und mit äquimolaren Mengen Triethylamin und (unter Eiskühlung) Chlorsilan, Chlorphosphan bzw. Phosphinylchlorid versetzt. Nach 12 h wurde das Triethylammoniumchlorid abgefrittet, das Filtrat eingengt und das Produkt durch Etherzugabe zur Kristallisation gebracht (**7c**) oder das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert (**7d, e, h**). **7b, f** konnten nicht kristallin erhalten werden.

4'-(Diphenylphosphino)-2',4'-dihydro-2,2'-dimethyl-5,5'-diphenyl-2H-3,3'-spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol] (**7c**): Farblose Kristalle, Schmp. 102 – 104°C, Ausb. 75%.

C₂₈H₂₆N₆P₂ (508.5) Ber. C 66.14 H 5.15 N 16.53 Gef. C 66.26 H 5.13 N 16.08

4'-[Bis(dimethylamino)phosphino]-2',4'-dihydro-2,2'-dimethyl-5,5'-diphenyl-2H-3,3'-spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol] (**7d**): Farblose Kristalle, Schmp. 118 – 120°C, Ausb. 66%. – ¹³C-NMR (CHCl₃): C-5' δ = 146.2 (dd, J_{P(III)NC} = 19.4, J_{P(V)NC} = 6.6 Hz), C-5 156.5 (d, J_{PNC} = 11.4 Hz), 2'-CH₃ 32.9 (d, J_{PNC} = 8.1 Hz), 2-CH₃ 32.4 (d, J_{PNC} = 11.5 Hz), N(CH₃)₂ 39.3 (d, J_{PNC} = 14.2 Hz).

C₂₀H₂₈N₈P₂ (442.4) Ber. C 54.29 H 6.38 N 25.33 Gef. C 54.34 H 6.70 N 24.92

4'-(Chlorphenylphosphino)-2',4'-dihydro-2,2'-dimethyl-5,5'-diphenyl-2H-3,3'-spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol] (**7e**): Farblose Kristalle, Schmp. 128 – 130°C, Ausb. 76%.

C₂₂H₂₁ClN₆P₂ (466.9) Ber. C 56.60 H 4.53 N 18.00 Gef. C 55.46 H 4.81 N 17.87

4'-(Diphenylphosphinyl)-2',4'-dihydro-2,2'-dimethyl-5,5'-diphenyl-2H-3,3'-spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol] (**7h**): Farblose Kristalle, Schmp. 187 – 189°C, Ausb. 77%.

C₂₈H₂₆N₆OP₂ (524.5) Ber. C 64.12 H 5.00 N 16.02 Gef. C 24.17 H 4.99 N 15.97

5,10-Dichlor-9,10-dihydro-1,9-dimethyl-3,7-diphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol) (**8g**): Wie vorstehend aus 4.51 g (13.9 mmol) **5** in 25 ml Benzol und 1.90 g (13.9 mmol) PCl₃. Farblose Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 132 – 133°C, Ausb. 4.30 g (73%).

C₁₆H₁₆Cl₂N₆P₂ (425.2) Ber. C 45.20 H 3.79 N 19.77 Gef. C 44.03 H 4.10 N 19.60

10-Chlor-9,10-dihydro-1,9-dimethyl-3,5,7-triphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol)-5-oxid (**8i**): Wie vorstehend aus 2.38 g (7.3 mmol) **5** in 25 ml Benzol und 1.43 g (7.3 mmol) Dichlorphenylphosphanoxid. Farblose Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 127 – 129°C, Ausb. 3.12 g (88%).

C₂₂H₂₁ClN₆P₂O (482.9) Ber. C 54.73 H 4.38 N 17.41 Gef. C 54.42 H 4.76 N 17.51

5,10-Dichlor-9,10-dihydro-1,9-dimethyl-3,7-diphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol)-5-oxid (**8j**): Wie vorstehend aus 13.35 g (41.2 mmol) **5** in 20 ml Benzol und 8.03 g (41.2 mmol) POCl₃. Farblose Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 132 – 135°C, Ausb. 15.70 g (86%).

C₁₆H₁₆Cl₂N₆P₂O (441.2) Ber. C 43.56 H 3.66 N 19.05 Gef. C 43.65 H 4.27 N 18.83

4'-(Diphenylthiophosphinyl)-2',4'-dihydro-2,2'-dimethyl-5,5'-diphenyl-2H-3,3'-spirobi[1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol] (**7k**): 310 mg **7c** und 20 mg Schwefel wurden in 3 ml Chloroform auf 60°C erwärmt und hatten sich nach der Aussage des ³¹P-NMR-Spektrums (Tab. 1) nach 24 h vollständig zu **7k** umgesetzt.

9,10-Dihydro-1,9-dimethyl-3,5,7-triphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol)-10-amin-5-oxid (**13a**): In die Lösung von 10.43 g (21.6 mmol) **8i** in 150 ml Chloroform wurde bei -50°C NH₃ bis zur Sättigung eingeleitet. Die entstandene Suspension wurde mit Wasser gewaschen und eingedampft. Farblose Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 248–251°C, Ausb. 7.40 g (74%).

C₂₂H₂₃N₇P₂O (463.4) Ber. C 57.02 H 5.00 N 21.16 Gef. C 57.08 H 5.14 N 21.47

N-Cyclohexyl-9,10-dihydro-1,9-dimethyl-3,5,7-triphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol)-10-amin-5-oxid (**13b**): 4.00 g (8.2 mmol) **8i** in 40 ml Benzol und 2.00 ml (16.5 mmol) Cyclohexylamin wurden 2 h gerührt. Nach Abfritten des Cyclohexylammoniumchlorids und Einengen des Filtrats kristallisierten daraus 2.10 g (41%) **13b** · Benzol, Schmp. 138–140°C.

C₂₈H₃₃N₇P₂O · C₆H₆ (545.6 + 78.1) Ber. C 65.48 H 6.30 N 15.72
Gef. C 66.00 H 6.60 N 15.91

N-(Carbamoylmethyl)-9,10-dihydro-1,9-dimethyl-3,5,7-triphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol)-10-amin-5-oxid (**13c**): 5.00 g (10.4 mmol) **8i** und 1.15 g (10.4 mmol) Glycinamid-hydrochlorid in 40 ml Benzol wurden mit 2.90 ml (10.8 mmol) Triethylamin auf 60°C erwärmt. Nach 1 h war eine klare Lösung entstanden. Der kurz darauf gebildete Niederschlag wurde nach weiteren 2 h abgefrittet und getrocknet. Nach dem Auswaschen des Triethylammoniumchlorids mit Wasser blieb rohes **13c** zurück, nur löslich in DMSO oder DMF, aus diesem aber nicht unzersetzt umkristallisierbar.

N-Amino-9,10-dihydro-N,1,9-trimethyl-3,5,7-triphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol)-10-amin-5-oxid (**13e**): 10.00 g (20.7 mmol) **8i**, suspendiert in 150 ml Benzol, 0.95 g (20.7 mmol) Methylhydrazin und 2.10 g (20.7 mmol) Triethylamin wurden 1 h gerührt. Der Bodenkörper wurde abgetrennt, mit heißem Benzol gewaschen, die vereinigten Filtrate wurden eingedampft, und der Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 181–182°C, Ausb. 6.93 g (68%).

C₂₃H₂₆N₈P₂O (492.5) Ber. C 56.10 H 5.32 N 22.75 Gef. C 55.75 H 5.41 N 22.78

Acetaldehyd-[9,10-dihydro-1,9-dimethyl-3,5,7-triphenyl-1H-1,3,2λ⁵,4-diazadiphospheto[2,1-c:2,3-c']bis(1,2,4,3λ⁵-triazaphosphol)-10-yl]methylhydrazon-5'-oxid (**13f**): Die Lösung von 1.00 g (2.0 mmol) **13e** und 0.11 ml (2.0 mmol) Acetaldehyd in 5 ml Chloroform wurde nach 15 min eingedampft und lieferte ein farbloses Kristallpulver, Schmp. 168–171°C.

C₂₅H₂₈N₈P₂O · 1/2CHCl₃ (518.5 + 59.7) Ber. C 52.97 H 4.97 N 19.38
Gef. C 54.20 H 5.13 N 19.07

Umkristallisieren aus Acetonitril ergab ein Hydrat:

C₂₅H₂₈N₈P₂O · H₂O (518.5 + 18.0) Ber. C 55.97 H 5.64 N 20.89
Gef. C 56.08 H 5.60 N 20.72

Acetonhydrazon **13g**: Wie vorstehend aus 1.00 g (2.0 mmol) **13e** und 0.15 ml (2.0 mmol) Aceton. Gelbes Kristallpulver, Schmp. 161–164°C.

C₂₆H₃₀N₈P₂O · CHCl₃ (532.5 + 119.4) Ber. C 49.75 H 4.79 N 17.19
Gef. C 49.42 H 5.20 N 17.80

3-Methoxybenzaldehydhydrazon **13h**: 4.00 g (8.1 mmol) **13e** und 1.04 ml (8.5 mmol) 3-Methoxybenzaldehyd wurden in 50 ml Benzol 25 min zum Sieden erhitzt. Abfritten ergab 4.56 g (82%) farbloses Kristallpulver, Schmp. 205–208°C.

C₃₁H₃₂N₈P₂O₂ · C₆H₆ (610.6 + 78.1) Ber. C 64.53 H 5.56 N 16.27
Gef. C 64.43 H 5.58 N 16.30

2-Pyridincarbaldehydhydrazon **13i**: Die Lösung von 5.00 g (10.1 mmol) **13e** und 0.97 ml (10.1 mmol) 2-Pyridincarbaldehyd ergab nach 20 h und Abziehen des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das auf Etherzugabe kristallisierte. Gelbe Nadeln aus Acetonitril, Schmp. 205–208 °C.

$C_{29}H_{29}N_9P_2O$ (581.6) Ber. C 59.89 H 5.03 N 21.68 Gef. C 60.10 H 5.10 N 21.36

- ¹⁾ Zugleich 77. Mitteilung über Phosphazene. – 76. bzw. 56. Mittel.: A. Schmidpeter, J. Groß, E. Schrenk und W. S. Sheldrick, *Phosphorus and Sulfur* **14**, 49 (1982).
- ²⁾ W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und T. v. Criegern, *Chem. Ber.* **113**, 55 (1980), und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ A. Schmidpeter, H. Tautz und F. Schreiber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475**, 211 (1981).
- ⁴⁾ Einen ersten Vertreter für **8**, in dem Y für einen weiteren Triazaphospholring steht, haben wir beim unvollständigen Chlorieren des 2-Methyl-5-phenyl-1,2,4,3λ³-triazaphosphols beobachtet⁵⁾. Seine Struktur wurde röntgenographisch gesichert⁶⁾.
- ⁵⁾ A. Schmidpeter, M. Nayibi, P. Renoth und H. Tautz, 3rd International Symposium on Inorganic Ring Systems, Graz, August 1981, Abstracts S. 30.
- ⁶⁾ R. O. Day, A. Schmidpeter und R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **21**, 3916 (1982).
- ⁷⁾ W. Zeiß, *Angew. Chem.* **58**, 82 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 555 (1976).
- ⁸⁾ A. Schmidpeter und J. H. Weinmaier, *Chem. Ber.* **111**, 2086 (1978).
- ⁹⁾ du Pont de Nemours, E. I., and Co. (Erf. J. Richman), US-Pat. 3987128 (19. Oktober 1976) [*Chem. Abstr.* **86**, 122897u (1977)].
- ¹⁰⁾ A. Schmidpeter und H. Tautz, unveröffentlicht.
- ¹¹⁾ So gehen Halogen-triazaphosphol-Dimere vom Typ **3** mit pentakoordiniertem Phosphor bei der Aminsubstitution in die Monomeren mit tetrakoordiniertem Phosphor über³⁾, und das Addukt eines Triamino-iminophosphorans an ein Amino-diiminophosphoran hat nicht, wie zunächst angenommen, eine Diazadiphosphetidin-Struktur¹²⁾ mit pentakoordiniertem, sondern eine acyclische Betainstruktur¹³⁾ mit tetrakoordiniertem Phosphor.
- ¹²⁾ R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **89**, 268 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 263 (1977); *Chem. Ber.* **111**, 1815 (1978).
- ¹³⁾ M. Halstenberg, R. Appel, G. Huttner und J. v. Seyerl, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1491 (1979).
- ¹⁴⁾ R. O. Day, A. Schmidpeter und R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[248/82]