

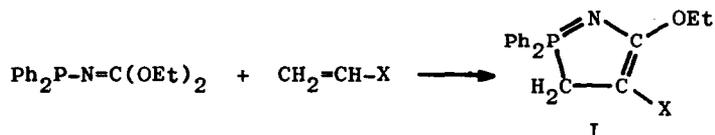
ÜBER PHOSPHAZENE XLVII¹⁾ VIER- UND FÜNFGLIEDRIGE PHOSPHOR-HETEROCYCLLEN VI²⁾
 AZAPHOSPHOLO-DIHYDROPYRIDINE

Werner Zeiß und Alfred Schmidpeter

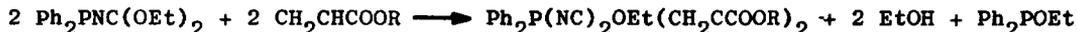
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Received in Germany 2 August 1972; received in UK for publication 8 September 1972)

Methylenamino-phosphine³⁾ erweisen sich als eine neue Klasse von 1.3-Dipolen⁴⁾: In diesem Sinn reagiert auch das Diäthoxymethylenamino-diphenylphosphin (wie das entsprechende -dimethylphosphin²⁾) mit Acrylnitril (X = CN) in Ather bei Raumtemperatur unter 3+2-Cycloaddition und Abspaltung von Äthanol zum 3H-1.2-Azaphosphol I.

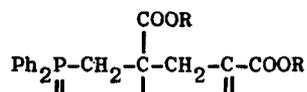


Die gleiche Umsetzung mit Acrylsäuremethyl- und -äthylester (X = COOR) verläuft dagegen komplizierter. In guter Ausbeute entstehen kristalline Verbindungen, deren ¹H-NMR-Spektren (Abb.) die Signale einer PPh₂- und OEt-, aber zweier (nicht äquivalenter) CH₂- und COOR-Gruppierungen zeigen. Nach den Analysenwerten und Molekulargewichten sind darin formal zwei Azaphosphol-Moleküle I unter Eliminierung eines PPh₂- und eines OEt-Restes zusammengefügt. Tatsächlich kann im Filtrat Äthyl-diphenylphosphinit Ph₂POEt durch sein ³¹P-NMR-Signal bei -112.5 ppm nachgewiesen werden, so daß sich folgende Reaktionsgleichung ergibt:

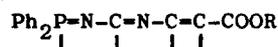


Einen entscheidenden Schlüssel zur Struktur der Produkte liefern die beiden CH₂-Signale. Im 100 MHz-Spektrum wird deutlich, daß sie AB- bzw. ABX-Spin-systeme darstellen. Während im Azaphosphol I die CH₂-Protonen äquivalent sind

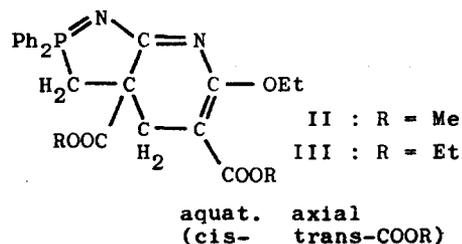
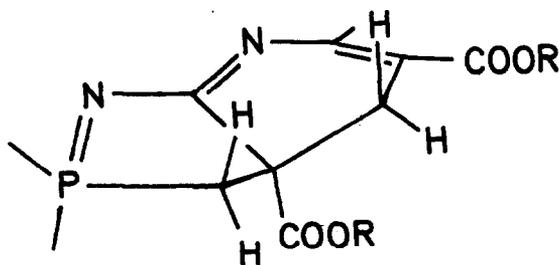
(X = CN: $\delta^1\text{H} = -3.51$ ppm; $J_{\text{PCH}} = 10.9$ Hz), geht hier also offenbar die Äquivalenz durch eine asymmetrische Umgebung verloren. Eine der beiden Methylengruppen ist der AX- und BX-Kopplung zufolge an den Phosphor gebunden. Daraus ist zu schließen, daß die zwei in die Reaktion eingehenden Acrylester-Moleküle im Sinne ihrer Polarität und unter Verlust jeweils ihres aktivierten Protons mit dem Phosphor zu einer Kette verknüpft sind:



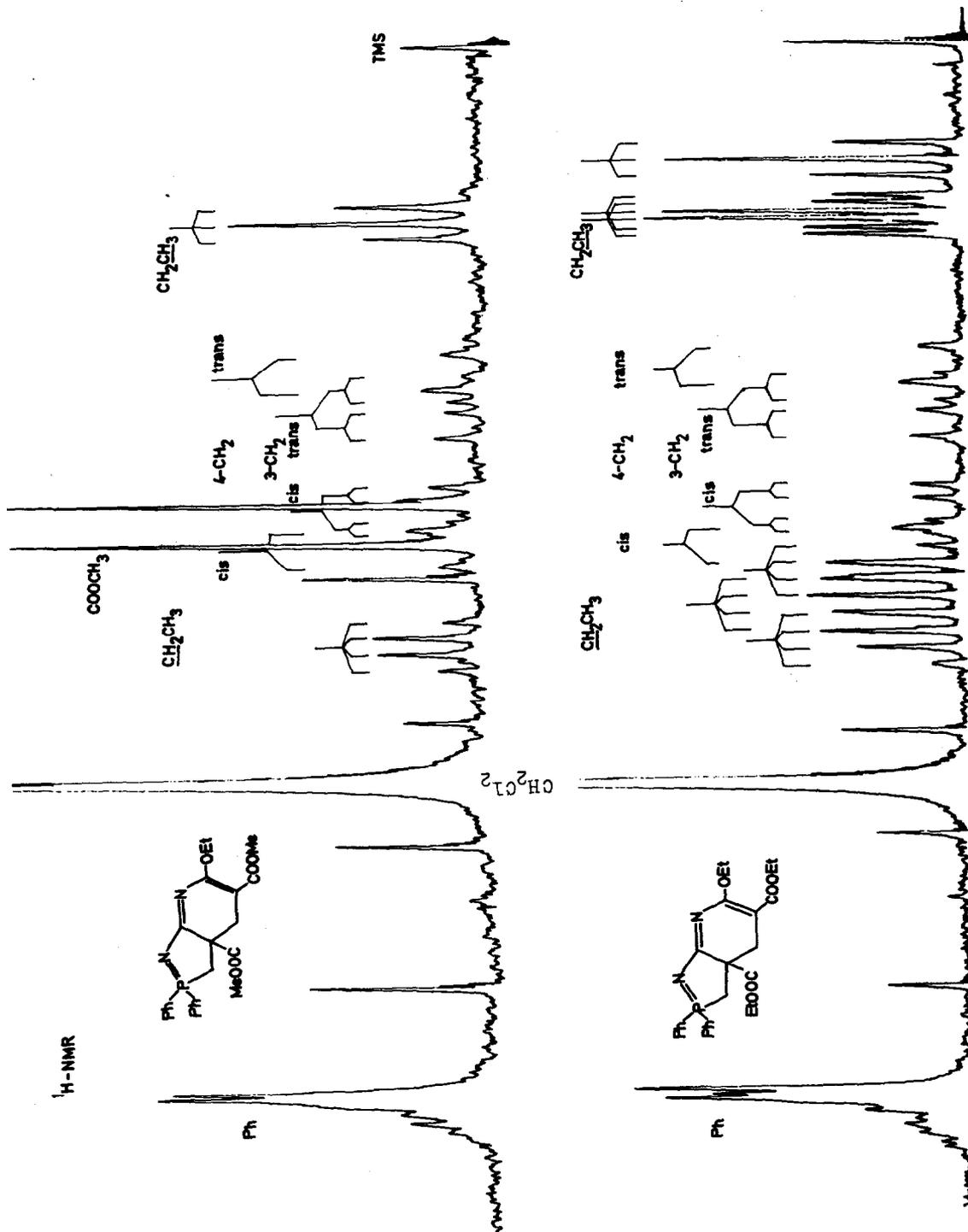
Andererseits sprechen die ^{31}P -NMR-Verschiebungen (in CH_2Cl_2 gegen H_3PO_4) von -59.7 (R = Me) und -60.8 ppm (R = Et) für eine Phosphazenen-Gruppierung, die mit einem -M-Substituenten konjugiert ist (ebenso wie im Azaphosphol I, X = CN: $\delta^{31}\text{P} = 57.9$ ppm). Damit wird wahrscheinlich, daß die verbleibenden beiden CN-Glieder eine Konjugationskette mit dem Phosphor und dem COOR-Ende des zweiten Acrylester-Moleküls bilden:



Durch Vereinigen der beiden Fragmente ergibt sich für die Reaktionsprodukte die bicyclische Struktur der 3H-1.2-Azaphospholo-[5.4-b]-3a.4-dihydropyridine II und III. Sie ist durch die stark unterschiedliche Umgebung der aquatorialen und axialen und damit gleichzeitig auch zu den COOR-Gruppen cis- bzw. trans-ständigen Protonen jeder der beiden Methylengruppen gekennzeichnet, die sich folgerichtig in den großen J_{PCH} - und $\delta^1\text{H}$ -Unterschieden dafür widerspiegelt.



| | | J_{PCH} | | J_{HCH} |
|-------------------|-----|-------------------------------|-------|------------------|
| | | | | [Hz] |
| 3-CH ₂ | II | 5.8 | 11.5 | |
| | III | 5.6 | 11.0 | |
| | | $\delta^1\text{H} \cdot 10^6$ | | |
| 3-CH ₂ | II | -3.35 | -2.65 | 15.9 |
| | III | -3.35 | -2.65 | 15.2 |
| 4-CH ₂ | II | -3.63 | -2.38 | 16.3 |
| | III | -3.64 | -2.36 | 15.0 |



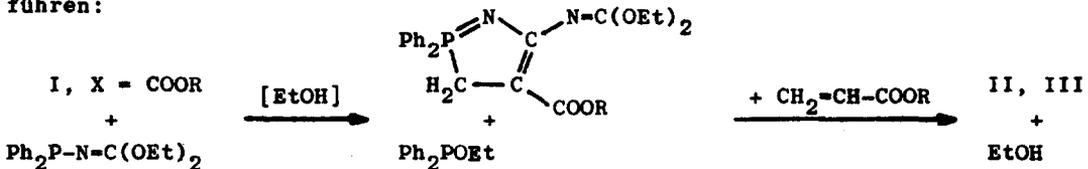
Massenspektren (Hauptpeaks)

| II R = Me | | III R = Et | | |
|--------------|-----|---------------|-----|---|
| m/e | I | m/e | I | |
| 452 | 57 | 480 | 36 | M ⁺ |
| 437 | 30 | 465 | 10 | (M-Me) ⁺ |
| 423 | 10 | 451 | 12 | (M-Et) ⁺ |
| 421 | 18 | | | (M-OMe) ⁺ |
| 407 | 10 | 435 | 15 | (M-OEt) ⁺ |
| | | 408 | 57 | (M-C ₂ H ₄ -CO ₂) ⁺ |
| 393 | 73 | 407 | 46 | (M-CO ₂ R) ⁺ |
| 365 | 27 | 379 | 27 | (M-CO ₂ R-CO) ⁺ |
| | | 336 | 29 | (M-2C ₂ H ₄ -2CO ₂) ⁺ |
| | | 335 | 44 | (M-CO ₂ R-C ₂ H ₄ -CO ₂) ⁺ |
| 333 | 25 | 333 | 13 | (M-CO ₂ R-HCO ₂ R) ⁺ |
| | | 307 | 20 | (M-CO ₂ R-2C ₂ H ₄ -CO ₂) ⁺ |
| 201 | 100 | 201 | 87 | Ph ₂ PNH ₂ ⁺ |
| 185 | 40 | 185 | 53 | Ph ₂ P ⁺ |
| 183 | 94 | 183 | 100 | (C ₆ H ₄) ₂ P ⁺ |

Sowohl eine cis-COOR-Gruppe, wie auch die äquatoriale Lage bewirkt regelmäßig eine Verschiebung zu tieferem Feld. In den monocyclischen Δ^1 -1.2-Azaphospholinen²⁾, in denen die CH₂-Gruppe wahrscheinlich weniger aus der Ringebene herausgebogen ist, sind die Unterschiede viel kleiner. ^JHCH ist dagegen vergleichbar.

Schließlich belegt auch die massenspektrometrische Fragmentierung die vorgeschlagene Struktur durch die vorherrschende Eliminierung von Ringsubstituenten, insbesondere von COOR und die weitreichende Erhaltung des Ringgerüsts.

Wir nehmen an, daß die Bildung des Bicyclus ebenfalls über ein Azaphosphol I läuft, auf das (vielleicht unter Mitwirkung des abgespaltenen Athanols) ein zweites Methylenamino-phosphin den Iminorest überträgt. Eine 4+2-Cycloaddition mit dem zweiten Molekül Acrylester und EtOH-Abspaltung kann dann zu II bzw. III führen:



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung, Herrn Dr. Bachhuber für die Aufnahme der Massenspektren.

- 1) 46. Mitteilung: A.Schmidpeter, J.Ebeling, H.Stary u. C.Weingand, Z.anorg.allg.Chem., im Druck.
- 2) 5. Mitteilung: A.Schmidpeter, W.Zeiß u. H.Eckert, Z.Naturforsch. **27b**, 769 (1972).
- 3) A.Schmidpeter u. W.Zeiß, Chem.Ber. **104**, 1199 (1971).
- 4) A.Schmidpeter u. W.Zeiß, Angew.Chem. **83**, 397 (1971); Angew.Chem. internat.Edit. **10**, 396 (1971).