

Diaza- λ^5 , λ^5 -diphospha-dispiro-[5.1.5.1]-tetradecahexaene Cyclodiphosphazane mit spiroanellierten λ^5 , λ^5 -Phosphininen

G. Märkl*, H. Sommer

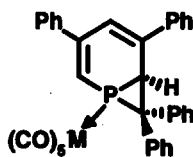
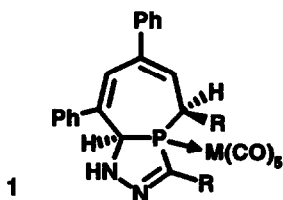
Institut für Organische Chemie der Universität, Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

H. Nöth

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

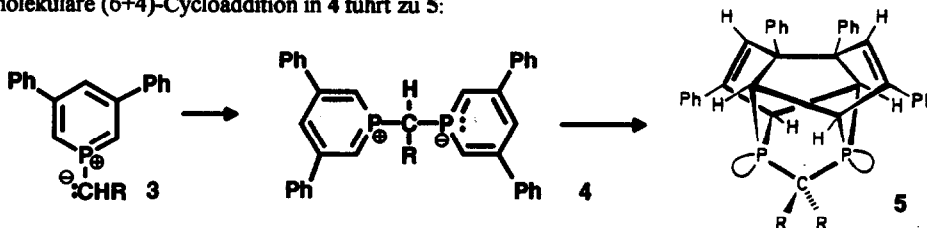
Summary: Mono-, di- and trisubstituted λ^3 -phosphinines react with aryl(alkyl)azides to give the title compounds.

λ^3 -Phosphinine reagieren mit Diazoalkanen in sehr unterschiedlicher Weise. Die $M(\text{CO})_5$ -Komplexe von 3,5-Diphenyl- λ^3 -phosphinin bilden mit RCHN_2 über intermediäre Phosphanorcaradien/Phosphatropyriden (2H-Phosphepin)-Valenztautomere die Bicyclen 1¹⁾, mit Diphenyldiazomethan die Phosphanorcaradiene 2.



2, M=Cr, Mo, W

3,5-Diphenyl- λ^3 -phosphinin selbst reagiert mit RCHN_2 (R=H, Alkyl, Aryl) unter sehr milden Bedingungen (0°C , CH_2Cl_2) in einer ungewöhnlichen Dominoreaktion zu den Diphosphachiropteradienen 5^{2,3)}. Der primär gebildete Dipol 3 addiert sich nucleophil an ein zweites Mol λ^3 -Phosphinin zu 4, die anschließende intramolekulare (6+4)-Cycloaddition in 4 führt zu 5:



2,4,6-Triaryl- λ^3 -phosphinine reagieren nicht mit RCHN_2 . Mit Ph_2CN_2 unter energischen Reaktionsbedingungen entstehen über die Phosphanorcaradiene hinaus definierte, ungewöhnliche Folgeprodukte⁴⁾.

Über Umsetzungen von λ^3 -Phosphininen mit Aziden wurde bislang nicht berichtet. Wir können zeigen, daß alle von uns untersuchten mono-, di- und trisubstituierten λ^3 -Phosphinine 6 sowohl mit Aryl- wie mit Alkylaziden in siedendem Toluol glatt in 50-70proz. Ausbeuten zu gelben, kristallinen Produkten 8 abreagieren, bei denen es sich nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (8c, Abb. 1)⁵⁾ um die Diazaphosphetidine (Cyclodiphosphazane) mit spiroanellierten λ^5 -Phosphininringen mit $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor handelt.

Der als Zwischenstufe zu postulierende NPC-Dipol 7 ist also im Gegensatz zum CPC-Dipol 3 nicht hinreichend nucleophil, um mit einem zweiten Mol λ^3 -Phosphinin zu den zu 5 entsprechenden Azadiphosphachiropteradienen weiterreagieren zu können:

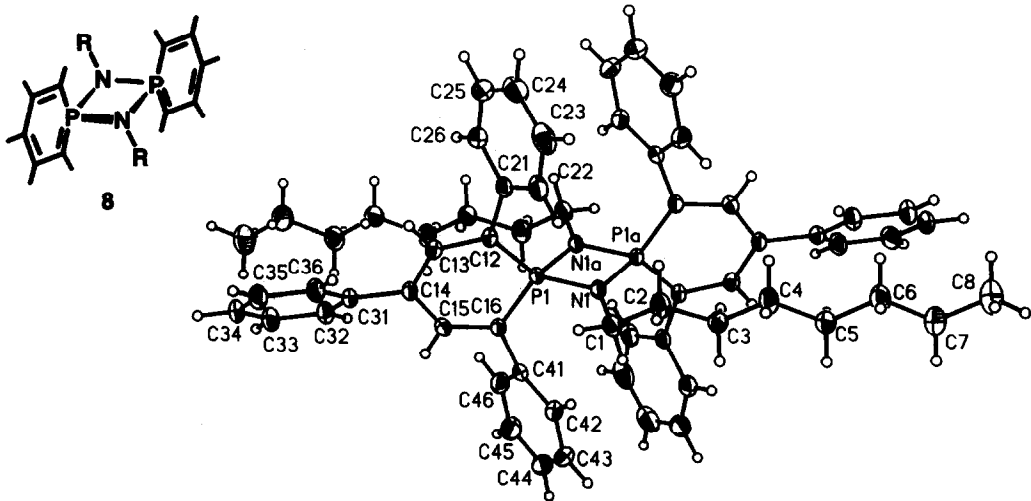
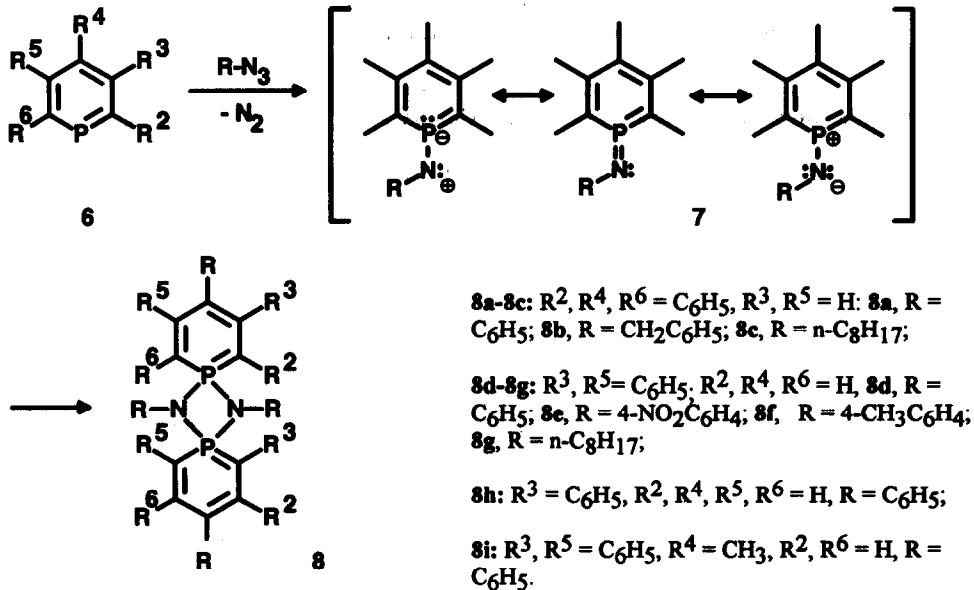
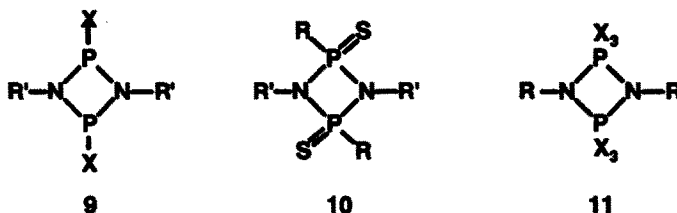


Abb. 1: Röntgenstrukturanalyse von 8c.

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$), Standardabweichungen in Klammern.
 P1-N1: 1.692(2); P1-N1a: 1.706(2); P1a-N1: 1.706(2); P1-P1a: 2.579(1); P1-C12: 1.731(3); P1-C16: 1.743(3); N1-P1-N1a: 81.3(1); P1-N1-P1a: 98.7(1); C12-P1-C16: 104.2(1); C16-P1-N1: 118.5(1); C16-P1-P1a: 128.3(1); C12-P1-N1: 117.9(1); C12-P1-P1a: 127.5(1).

In **8c** sind die PN-Abstände eindeutig voneinander verschieden (1.692(2); 1.706(2) Å), in den Diazaphosphetiden **9** mit $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor sind die PN-Abstände im 4-Ring gleich (X = Cl, R = t-Bu ⁶); X = N(SiMe₃)₂, R = SiMe₃ ⁷).

Das gleiche gilt auch für die von **9** sich ableitenden Phosphinsulfide (Dithio-cyclodiphosphazane) **10** (R = R' = Ph ⁸); R = Ph, R' = Me ⁹); R = Cl, R' = Ph ¹⁰).



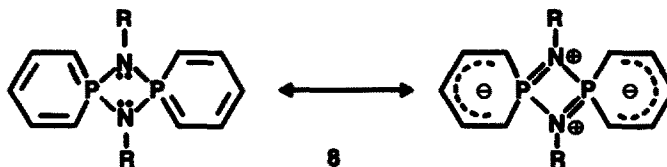
P-N-Abstände: 1.69 - 1.72 Å

1.67 - 1.69 Å

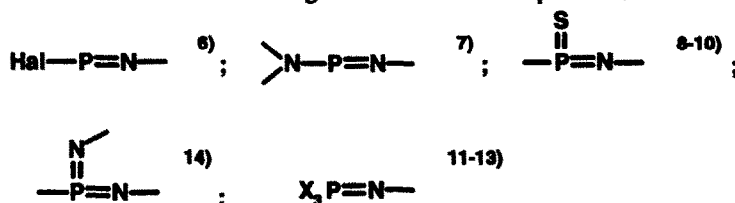
1.60 - 1.64 Å
1.74 - 1.78 Å

Im Gegensatz hierzu sind in den Cyclodiphosphazanen mit $\lambda^5\sigma^5$ -Phosphor **11** die PN-Abstände sehr deutlich voneinander verschieden, was darauf zurückzuführen ist, daß die PN-Bindungen von einer äquatorialen und einer axialen Bindung des trigonal bipyramidal hybridisierten Phosphors gebildet werden (X = F, R = Me ¹¹); X = Cl, R = Me ¹²); X = F, F, C₆H₅, R = Me ¹³).

Die hier beschriebenen Systeme **8** mit $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor stellen gegenüber **9** - **11** eine weitere Variation des P₂N₂-Vierringsystems dar. Die Bindungsverhältnisse werden sicher durch die λ^5 -Phosphininbausteine bestimmt (hierfür spricht z.B. die Protonierung von **8d** mit CF₃COOH und die damit verbundene hypsochrome Verschiebung des UV-Spektrums von $\lambda_{\text{max}} = 395$ nm nach 350 nm), eine mesomere $p\pi/d\pi$ -Wechselwirkung in **8** ist nicht auszuschließen:



Die Bildung von **8** durch Dimerisierung des λ^5 -Phosphinimins bzw. des PN-Dipols **7** entspricht formal den bekannten Synthesen von **9** - **11** durch Dimerisierung von λ^3 - bzw. λ^5 -Phosphiniminen:



Die N-arylsubstituierten Cyclodiphosphazane **8** sind schwerlöslich, sie fallen aus der Toluol-Reaktionslösung aus; die triarylsubstituierten Vertreter **8a**, **8b** sind in allen organischen Solventien unlöslich.

8a, Fp = 304 - 306 °C; Ausb. 60 %; MS (70 eV), m/z = 830 (M⁺, 8 %); 415 (M/2⁺(Dipol **7**), 25 %); 324 (λ³-Phosphinin, 88 %);

8b, 307-310 °C; 55 %; MS 858 (M^+ , 8 %), 429 ($M/2^+$ (Dipol 7), 11 %), 324 (λ^3 -Phosphinin, 100 %); **8c**, 209-210 °C (aus Toluol), 42 %; MS, 903 (M^+ , 20 %), 902 ($[M-H]^+$, 33 %), 451 ($M/2^+$, 19 %), 324 (λ^3 -Phosphinin, 100 %); UV ($CHCl_3$), $\lambda_{max} = 417$ nm ($\epsilon = 15.490$), 326 (25.300), 196 (44.600); ^{31}P -NMR, $\delta = 17.2$ ppm; 1H -NMR ($CDCl_3$), 6.92 - 7.40 ppm (Aryl-H, H^3 , H^5), 3.43 (sept., N- CH_2), 0.89 (t, $J(H,H) = 6.80$ Hz, CH_3), 1.27 - 1.50 (m, $(CH_2)_n$);

8d, 294 - 296 °C; 68 %; MS, 678 (M^+ , 100 %), 339 ($M/2^+$, 90 %), UV (CH_3CN), 395 (9.700), 274 (15.700), 240 (24.400); ^{31}P -NMR, 23.1; 1H -NMR, 5.42 (dd, $J(P/H) = 4.50$ Hz, $J(H^2/H^4) = 1.26$ Hz, H^2 , H^6), 6.69 (dt, H^4); **8e**, 310 °C; 69 %; UV, 395 (11.800), 331 (19.800), 279 (38.500); ^{31}P -NMR, 22.9; 1H -NMR, 5.46 (m, H^2 , H^6), 6.69 (dt, H^4);

8f, 309 - 311 °C; 48 %; UV, 396 (9.400), 279 (29.400), 242 (45.000); ^{31}P -NMR, 24.4; 1H -NMR, 5.38 (m, H^2 , H^6), 6.44 (t, H^4), 2.19 (s, CH_3);

8g, 126 - 127 °C (aus CH_3CN); 36 %; MS, 751 (M^+ , 54 %), 750 (100 %), 375.4 ($M/2^+$, 10 %), 324 (2 %); UV (CH_3CN), 394 (9.740), 277 (33.400), 244 (43.950); ^{31}P -NMR, 30.9; 1H -NMR, 5.11 (s, H^2 , H^6), 6.24 (s, H^4), 3.05 (sept., N- CH_2), 0.80 (t, $J(P,H) = 7.0$ Hz, CH_3), 1.15 - 1.49 (m, $(CH_2)_n$);

8h, 275 °C; 46 %; MS, 526 (M^+ , 80 %), 263 ($M/2^+$, 92 %); UV, 378 (9.700), 264 (37.000), 242 (35.900); ^{31}P -NMR, 223; **8i**, 310 - 311 °C, 54 %; MS, 706 (M^+ , 100 %), 353 ($M/2^+$, 55 %); UV, 388 (4.500), 290 (sh); 234 (20.800); ^{31}P -NMR, 15.1; 1H -NMR, 5.04 (dd, $J(P/H) = 2.03$), 1.77 (s, CH_3).

Literatur

- 1) G. Märkl, H.-J. Beckh, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1214; *Angew. Chem. Int.Ed.* **1987**, *26*, 1134.
- 2) G. Märkl, H.-J. Beckh, K.-K. Mayer, M.L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 255; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* **1987**, *26*, 236.
- 3) G. Märkl, Ch. Dörge, H. Nöth, K. Polborn, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *30*, 6999.
- 4) G. Märkl, K. Hohenwarter, *ibid.* **1990**, *34*, 4849.
- 5) Röntgenstrukturbestimmung von **8c**, $C_{62}H_{68}N_2P_2$, $M_r = 903.1$ gelbe Prismen, $a = 7.943$ (1), $b = 12.395$ (1), $c = 15.579$ (2) Å, $\alpha = 109.72$ (1), $\beta = 95.10$ (1)°, $\gamma = 93.12$ (2)°, $V = 1432.3$ (3) Å³; $Z = 2$, Raumgruppe = $P\bar{1}$, $d_r = 1.158$ Mg/m³, $F(OOO) 532$. - Datensammlung: Siemens P4, Mo K_{α} -Strahlung, Einkristall: $0.25 \times 0.24 \times 0.6$ mm³, $2\theta = 3-48^\circ$ von $-9 < h < 7$, $-13 < k < 13$, $-17 < l < 17$, Meßgeschwindigkeit: $2.3-60^\circ/\text{min}$, ω -Scans, 9552 gemessene Reflexe, davon 4605 unabhängige und 3515 beobachtete ($F > 3\sigma(F)$), - Strukturlösung: SHELXTL PLUS, Patterson, $W^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00005F^2$, 314 Parameter, Nichtwasserstoffe anisotrop beschrieben, H mit Reitermodell (fixiertes U_i) in Verfeinerung einbezogen, $R = 0.0577$ $R_w = 0.0705$; alle Daten: $R = 0.0764$; GOOF = 1.53, Differenzpeaks: $0.84/-0.29$ e/Å³. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56677, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 6) K.W. Muir, J.F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1971**, 1405; K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 259; siehe auch O.J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 743; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* **1969**, *8*, 752.
- 7) E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *ibid.* **1976**, *88*, 305; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* **1976**, *15*, 309; siehe auch O.J. Scherer, W. Gläsel, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 667; *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.* **1975**, *14*, 629.
- 8) M.B. Peterson, A.J. Wagner, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 106.
- 9) E.H.M. Ibrahim, R.A. Shaw et. al., *Phosphorus* **1971**, *1*, 153.
- 10) J. Weiss, G. Hartmann, *Z. Naturforschg.* **1966**, *21b*, 891.
- 11) A. Alemennigen, B. Andersen, E.E. Astrup, *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2179.
- 12) H. Hess, D. Forst, *Z. anorg. Chem.* **1966**, *342*, 240.
- 13) J.W. Cox, E.R. Corey, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1967**, 123.
- 14) O.J. Scherer, P. Klusmann, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 552.

(Received in Germany 19 February 1993)