Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, XVIII¹ [1.3.2.4]Diazadiphospheto[2.1-b : 4.3-b']bis[1.3.4.2⁵]oxadiazaphosphole

Four- and Five-Membered Phosphorus Heterocycles, XVIII¹
 [1,3,2,4]Diazadiphospheto[2,1-b : 4,3-b']bis[1,3,4,2⁵]oxadiazaphospholes

ALFRED SCHMIDPETER, JÖRG LUBER und THOMAS VON CRIEGERN

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **32b**, 845–849 [1977]; eingegangen am 7. April 1977)

Oxadiazaphospholes, Phosphazene Dimerisation, Cycloaddition, Nucleophilic Phosphorus Substitution, Pentacoordinate Structure

The title compounds **3a–g** are obtained from acetyl- and benzoylhydrazine with PCl_5 , with methyl- and phenylchlorophosphoranes, and with phosphonic and thiophosphinic chlorides. The monomeric oxadiazaphosphole proposed as an intermediate has been trapped in one case by methyl isocyanate in a $2 + 2$ cycloaddition.

Compounds **3** with Cl at P can undergo nucleophilic substitutions. HCl degrades **3** in a slow reaction after an initial addition to the intact tricyclic system.

In einer vorläufigen Mitteilung² haben wir 1969 erstmals über die im Titel genannten Verbindungen **3** berichtet. Seitdem sind eine Reihe weiterer Systeme mit dem gleichen, offenbar allgemein begünstigten Strukturprinzip (Diazadi- σ^5 -phosphetidin-Ring mit zwei ankondensierten Fünfringen) hinzugekommen: Diazadiphospheto-bis[1.3.2.2⁵]diazaphosphole^{3,4}, -bis[benzo-1.3.2.2⁵]oxazaphosphole (**7**)^{5,6} und -bis[1.3.2.2⁵]oxazaphosphole⁵. Über weitere Systeme dieser Art wird noch zu berichten sein⁸.

Darstellung

Die tricyclischen Phosphorane (**3**) entstehen durch Kondensation von Acylhydrazinen (**1**) mit PCl_5 oder anderen (Tetra- und Tri-)chlorphosphoranen direkt² oder (manchmal günstiger) durch HCl-Abspaltung aus den zunächst gebildeten 2-Chlor-1.3.4.2⁵-oxadiazaphospholinen (**2**)⁹. Ihre Synthese gelingt auch mit Phosphinylchloriden, was für den Phosphor einen bemerkenswerten, lediglich auf einer Kondensation beruhenden $\sigma^4 \rightarrow \sigma^5$ -Übergang bedeutet¹⁰. Die Umsetzung von Benzoylhydrazin mit Dimethylthiophosphinylchlorid bleibt dagegen auf der Stufe des N-Benzoyl-N'-thiophosphinyl-

hydrazins (**4**) stehen. Aus ihm läßt sich zwar nicht thermisch, aber durch Einwirken z.B. von $\text{HgCl}_2/\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Schwefelwasserstoff abspalten, wobei wiederum **3** entsteht.

	R	X
3a	CH_3	Cl
3b	CH_3	CH_3
3c	CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
3d	C_6H_5	Cl
3e	C_6H_5	Cl, CH_3
3f, 4f	C_6H_5	CH_3
3g	C_6H_5	C_6H_5

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. SCHMIDPETER, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2.

Die Verbindungen **3** können als Dimere der Oxadiazaphosphole (**5**) betrachtet werden, und sie bilden sich wahrscheinlich auch auf jedem der drei angeführten Wege tatsächlich aus den anzunehmenden Zwischenstufen **5** durch dimerisierende 2+2-Cycloaddition. Im Falle des dritten Weges (Beispiel $R = C_6H_5$, $X = CH_3$) ließ sich das durch eine Abfangreaktion bestätigen. Wird die Umsetzung von **4f** mit $HgCl_2/N(C_2H_5)_3$ in Gegenwart von Methylisocyanat durchgeführt, so entsteht neben **3f**, bei großem Methylisocyanat-Überschuß an seiner Stelle ausschließlich das 4.4.5-Trimethyl-2-phenyl-diazaphospheto-oxadiazaphosphol-6-on (**6f**). Da weder die Ausgangsverbindung **4f** noch ¹² das Alternativprodukt **3f** unter den Umsetzungsbedingungen mit einem Isocyanat reagieren, kann **6f** nur durch eine mit der Dimerisierung erfolgreich konkurrierende 2+2-Cycloaddition des Oxadiazaphosphols (**5f**) ($R = C_6H_5$, $X = CH_3$) an das Methylisocyanat zustandekommen.

6f entspricht ganz dem auf einem unabhängigen Weg dargestellten ¹² 2.4.4.5-Tetramethyl-diazaphospheto-oxadiazaphosphol-6-on (**6b**) ($R = CH_3$, sonst wie **6f**), vgl. Tab. I.

In den Verbindungen **3**, $X = Cl$, kann das Chlor nukleophil substituiert werden, ohne daß das Ring-

gerüst Schaden nimmt. Überschüssiger Alkohol jedoch zerlegt die Verbindungen. In wäßriger oder methanolischer Lösung ist **3b** nach einer bzw. einigen Stunden bei 20 °C vollständig zu Dimethylphosphinsäure und -anhydrid bzw. -methylester abgebaut.

Spektren und Struktur

Der Einbau des Phosphors als Brückenkopf in das tricyclische Gerüst **3** wird durch die NMR-Spektren (Tab. I) belegt: seine Pentakoordination durch die Hochfeldverschiebung des ³¹P-Signals, die symmetrische Verknüpfung zweier Phosphoratome im Diazadiphosphetidin-Ring durch das Auftreten von *cis/trans*-Isomeren bei **3c** und durch die Aufspaltung der Signale der 2.7-Methylprotonen bei **3a** und **3h** sowie der 5.10-Methyl-, -Dimethylamino- und -Methoxyprotonen bei **3e**, **3b** und **3f** bzw. **3e**, bzw. **3h** und **3i**. Die Aufspaltung hat die für [AX_n]₂-Spinsysteme charakteristische Form ¹³. Und zwar ist sie für die 5-Dimethylamino- und 5-Methoxyprotonen in **3c** bzw. **3h** und **3i** sowie für die 2-Methylprotonen in **3a** und **3h** fast zum Triplett entartet ($|J_{AA'}| \gg |J_{AX'}|$). Für die am Phosphor weniger elektronegativ substituierten Verbindungen **3b** und

Tab. I. NMR-Daten der Diazadiphospheto-bisoxadiazaphosphole (**3**) und der Diazaphospheto-oxadiazaphosphole (**6**).

	R	X ₂	δ ³¹ P	δ ¹ H(CH ₃)	J _{POCCH} ^a	δ ¹ H(CH ₃)	X J _{P(N,O)CH} ^b	Lösungsmittel
3a	CH ₃	Cl ₂	52,7	2,12	0,9			CCl ₄
3d	C ₆ H ₅	Cl ₂	52,2					CCl ₄
3e	C ₆ H ₅	Cl, CH ₃	32,8			2,60	15,8	CHCl ₃ bzw.
			31,0			2,57	17,3 ^c	C ₆ H ₅ NO ₂
3b	CH ₃	(CH ₃) ₂	42,5	1,77		1,68	14,4	CCl ₄
3f	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	41,5			1,88	14,5	CCl ₄
3g	C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂	53,0					C ₆ H ₅ NO ₂
3c	CH ₃	[N(CH ₃) ₂] ₂	40,5	1,85		2,55	13,5	CCl ₄
3h	CH ₃	(OCH ₃) ₂	50,2	1,96	1,0	3,73	15,0	CH ₂ Cl ₂
3i	C ₆ H ₅	(OCH ₃) ₂	47,8			3,85	15,3	CH ₂ Cl ₂
6b ^{d,f}	CH ₃	(CH ₃) ₂	30,2	1,90	e	1,78	14,4	CH ₂ Cl ₂
6f ^g	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	29,7			1,90	14,0	CDCl ₃

^a $|J_{POCCH} + J_{PNCCCH}|$; ^b $|J_{P(N,O)CH} + J_{PNP(N,O)CH}|$.

^c Das zweitgenannte Isomer fällt in geringfügig größerer Menge an.

^d Lit.¹², zum Vergleich. ^e nicht aufgelöst.

^f $\delta^1H(NCH_3) = 2,31$, $J_{PNCH} = 5,5$ Hz; $\nu_{CO} 1754$ cm⁻¹. ^g $\delta^1H(NCH_3) = 2,74$, $J_{PNCH} = 5,0$ Hz; $\nu_{CO} 1750$ cm⁻¹.

3c wird die Kopplung des Phosphors mit den 5-Methylprotonen so klein, daß die Aufspaltungsfeinstruktur nicht mehr aufgelöst ist. Alle Beobachtungen entsprechen – soweit möglich – denjenigen⁵ an den analog zu (1) aus *o*-Aminophenol und Chlorphosphoranen entstehenden Verbindungen **7**.

Die Spektren stehen damit insbesondere auch im Einklang mit der (für **7**, X = C₂H₅ und für **6b** durch Strukturermittlungen⁶ bzw. ¹², für den festen Zustand belegten) meridionalen Anordnung der Ringe am trigonal-bipyramidalen Phosphor oder – anders ausgedrückt – mit der äquatorialen Anellierung der beiden Oxadiazaphospholin-Ringe an den Diazadiphosphetidin-Ring.

Die Massenspektren (Tab. II) bestätigen durch das Auftreten des Molekülions die Verbindungen **3**

nochmals als **5**-Dimere. Dagegen tritt unerwarteter Weise M/2, d. h. das Monomer **5**¹⁴ nicht oder kaum als Bruchstück auf¹⁵. Vielmehr wird der Zerfall durch Abspaltung von N₂ und eines Benzoylradikals eingeleitet. Das dabei entstehende Fragment stellt bei **3g** den Basispeak und kann als Oxadiazadiphosphorin gedeutet werden.

Durch Abspaltung eines zweiten Benzoylrestes entstehen daraus die Fragmente X_nP₂N₂, möglicherweise mit Cyclodi(phosphazen)-Struktur. Bei X = Cl beobachtet man außerdem die Abspaltung von PhCN, Cl₂PN oder Cl₃PO.

HCl-Abbau

Das Gleichgewicht der Phosphazendimerisierung liegt für die Oxadiazaphosphole

Tab. II. Massenspektren von **3d** (70 eV, 115 °C, Peaks mit einer rel. Intensität > 1,8) und von **3g** (70 eV, 215 °C, Peaks mit einer rel. Intensität > 2,0) mit versuchsweiser Zuordnung.

<i>m/e</i>	rel. Int.	3d	<i>m/e</i>	rel. Int.	3g
101	1,8	Cl ₂ P ⁺	103	2,9	PhCN ⁺
103	36,5	PhCN ⁺	105	84,0	PhCO ⁺
104	3,7	PhCN ⁺	106	7,8	PhCO ⁺
105	100,0	PhCO ⁺	107	2,4	
106	17,7	PhCO ⁺	122	10,9	PhPN ⁺
107	1,8		152	2,4	(C ₆ H ₄) ₂ ⁺
117	3,7	Cl ₂ PO ⁺	183	25,3	(C ₆ H ₄) ₂ P ⁺
119	4,1	Cl ₂ PO ⁺	184	3,9	(C ₆ H ₄) ₂ P ⁺
162	1,8	Cl ₂ P ₂ NO ⁺	185	9,0	Ph ₂ P ⁺
183	5,9	ClPN ₂ CPh ⁺	198	5,3	
185	2,3	ClPN ₂ CPh ⁺	199	2,9	Ph ₂ PN ⁺
197	1,8	Cl ₃ P ₂ NO ⁺	200	2,4	Ph ₂ PNH ⁺
199	1,8	Cl ₃ P ₂ NO ⁺	201	20,4	Ph ₂ PO ⁺
			202	2,9	Ph ₂ PO ⁺
			318	2,9	M/2 ⁺
220	2,9	Cl ₂ PNOCPh ⁺	322	12,6	Ph ₃ P ₂ N ₂ H ⁺
222	1,8	Cl ₂ PNOCPh ⁺	323	2,6	Ph ₃ P ₂ N ₂ H ⁺
231	21,5	Cl ₄ P ₂ N ₂ H ⁺	399	100,0	Ph ₄ P ₂ N ₂ H ⁺
233	31,2	Cl ₄ P ₂ N ₂ H ⁺	400	27,2	Ph ₄ P ₂ N ₂ H ⁺
235	17,1	Cl ₄ P ₂ N ₂ H ⁺	401	3,6	Ph ₄ P ₂ N ₂ H ⁺
237	2,9	Cl ₄ P ₂ N ₂ H ⁺			
337	10,0	M–N ₂ –PhCO ⁺	503	5,1	M–N ₂ –PhCO ⁺
339	12,9	M–N ₂ –PhCO ⁺			
341	7,1	M–N ₂ –PhCO ⁺			
343	1,8	M–N ₂ –PhCO ⁺			
468	10,0	M ⁺	636	25,1	M ⁺
470	14,1	M ⁺	637	10,4	M ⁺
472	8,4	M ⁺			
474	1,8	M ⁺			

so entschieden auf seiten der Dimeren **3**, daß eine Beteiligung von **5** weder spektroskopisch noch durch Reaktionen aufgezeigt werden kann. Mit HCl geht **3b** in CH₂Cl₂ lediglich ein mobiles Protonierungsgleichgewicht ein, erkennbar an der mit der HCl-Konzentration zunehmenden Feldabwärtsverschiebung der ¹H-Signale. Dabei bleibt (mit verändertem Verhältnis $|J_{AA'}|/|J_{AX}-J_{AX'}|$) das [AX₆]₂-Signalbild und mithin der Diazadiphosphetidin-Ring erhalten. Erst im Verlauf von Stunden wird es durch das Dublett der Verbindung **2b** abgelöst und gleichzeitig erscheint bereits das Signal des aus dem **2b**-Zerfall⁹ stammenden Dimethylphosphinylchlorids, das langsam auf Kosten des anderen anwächst.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von **3a–c** und von **3d–g** nach (1) ist beschrieben in Lit. ² bzw. ⁹, die von **3f** nach (2) in Lit. ¹⁰.

N-Benzoyl-*N'*-dimethylthiophosphinyl-hydrazin (**4f**)

Jeweils 67 mmol Benzhydrazid (9,1 g), Dimethylthiophosphinylchlorid (8,6 g) und Triethylamin (6,8 g) werden in 120 ml Benzol 15 h kräftig gerührt. Aus dem danach abgetrennten Bodenkörper wird das Triethylammoniumchlorid mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach Trocknen und Umkristallisieren aus CH₃CN erhält man 13,8 g (90%) **4f** in farblosen Nadeln vom Schmp. 189–190 °C.

C₉H₁₃N₂O₂P (228,3)

Ber. C 47,35 H 5,74 N 12,27,
Gef. C 46,85 H 5,63 N 12,15.

$\delta^{31}\text{P} = -67$; $\delta^1\text{H}(\text{CH}_3) = 1,76$, $J_{\text{PCH}} = 13,7 \text{ Hz}$ (in (CD₃)₂SO).

5.5.10.10-Tetramethoxy-2.7-diphenyl[1.3.2.4]diazadiphospheto[2.1-b:4.3-b']bis[1.3.4.2λ⁵]oxadiazaphosphol (3f)

1,14 g **4f**, 1,35 g HgCl₂ und 1,01 g Triethylamin (5,5 bzw. 10 mmol) werden in 50 ml Benzol 20 h

bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen des schwarzen Niederschlags (2,59 g; berechnet 1,37 g Triethylammoniumchlorid und 1,16 g HgS) und Eindampfen des Filtrats erhält man 0,83 g **3f**; Ausbeute 88%, identisch mit dem nach (1) oder (2) erhaltenen Produkt.

4.4.5-Trimethyl-2-phenyl-[1.3.2]diazaphospheto[2.1-b][1.3.4.2λ⁵]oxadiazaphosphol-6(5H)-on (6f)

Vorstehende Umsetzung wird unter Zugabe von 2 ml Methylisocyanat wiederholt. Der nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibende Rückstand wird in 5 ml CHCl₃ aufgenommen. Nach Zugabe von n-Pentan kristallisieren 0,54 g **6f** aus; Ausbeute 43%. Schmp. 169–171 °C.

C₁₁H₁₄N₃O₂P (251,2)

Ber. C 52,59 H 5,61 N 16,72,
Gef. C 52,52 H 5,88 N 16,70.

5.5.10.10-Tetrakis(dimethylamino)-2.7-dimethyl[1.3.2.4]diazadiphospheto[2.1-b:4.3-b']bis[1.3.4.2λ⁵]oxadiazaphosphol (3c)

In eine benzolische Lösung von **3a** wird Dimethylamin im Überschuß eingeletet. Nach dem Abtrennen des Niederschlags wird das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute 90%, identisch mit **3c** nach (1).

5.5.10.10-Tetramethoxy-2.7-diphenyl[1.3.2.4]diazadiphospheto[2.1-b:4.3-b']bis[1.3.4.2λ⁵]oxadiazaphosphol (3i)

2 mmol **3d** werden in 30 ml Benzol aufgeschlämmt und unter Rühren und Kühlen auf 5 °C langsam mit einem Gemisch aus jeweils 8 mmol Triethylamin und Methanol in 20 ml Benzol versetzt. Nach 4 h bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abgetrennt, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus CH₃CN umkristallisiert. Ausbeute 90%. Schmp. 162–163 °C.

C₁₈H₂₂N₄O₆P₂ (452,3)

Ber. C 47,77 H 4,90 N 12,38,
Gef. C 47,66 H 4,99 N 12,18.

¹ XVII. Mitt.: J. LUBER und A. SCHMIDPETER, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976**, 887.

² J. EBELING und A. SCHMIDPETER, Angew. Chem. **81**, 707 [1969]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **8**, 674 [1969].

³ M. BECKE-GOEHRING und M. R. WOLF, Naturwissenschaften **55**, 543 [1968]; Z. Anorg. Allg. Chem. **373**, 245 [1970].

⁴ A. M. PINCHUK, I. M. KOSINSKAYA und V. I. SHEVCHENKO, Zh. Obshch. Khim. **42**, 522 [1972]; J. Gen. Chem. USSR **42**, 520 [1972].

⁵ A. SCHMIDPETER und J. LUBER, Phosphorus **5**, 55 [1974].

⁶ M. I. KABACHNIK, V. A. GILYAROV, N. A. TIKHONINA, A. E. KALININ, V. G. ANDRIANOV, YU. T. STRUCHKOV und G. I. TIMOFEEVA, Phosphorus **5**, 65 [1974].

⁷ W. ZEISS und A. SCHMIDPETER, 5th International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Danzig 1974, Abstract 99.

⁸ A. SCHMIDPETER, H. TAUTZ und F. SCHREIBER, sowie A. SCHMIDPETER, J. GROSS und E. SCHRENK, unveröffentlicht.

⁹ A. SCHMIDPETER und J. LUBER, Chem. Ber. **108**, 820 [1975].

¹⁰ A. SCHMIDPETER und J. LUBER, Chem. Ber. **110**, 1124 [1977].

¹¹ Die Überführung **4** → **3** gelingt auch mit CH₃I/NC₂H₅(*i*-C₃H₇)₂ in siedendem Benzol unter CH₃SH-Entwicklung oder mit I₂/N(C₂H₅)₃ unter Schwefelabscheidung.

¹² A. SCHMIDPETER, J. LUBER, D. SCHOMBERG und W. S. SHELDRIK, Chem. Ber. **109**, 3581 [1976].

- ¹³ R. K. HARRIS, Can. J. Chem. **42**, 2275 [1964];
P. DIEHL, R. K. HARRIS und R. G. JONES, Progr.
Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **3**, 1 [1967].
- ¹⁴ In den Massenspektren von **6** stellt **5⁺** jedoch den
Basispeak⁶.
- ¹⁵ Im Gegensatz dazu dominiert in den Massenspektren
der strukturell und spektroskopisch sonst sehr ähn-
lichen Verbindungen **7** der Zerfall in die Molekül-
hälften⁸.