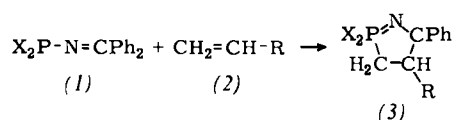


# Ein neuer Typ 1,3-dipolarer Cycloaddition: 1,2-Aza-P<sup>V</sup>-phosphol-1-ine aus Methylenamino- phosphanen<sup>[1]</sup>

Von Alfred Schmidpeter und Werner Zeiß<sup>(\*)</sup>

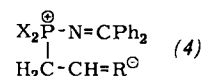
Professor Egon Wiberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Die jüngst erschlossenen Methylenamino-phosphane (1)<sup>[2]</sup> reagieren mit elektrophilen Olefinen (2) wie Acrylnitril und Acrylsäuremethylester zu stabilen 1:1-Addukten. Die Produkte sind kristallin und im Gegensatz zu den leicht-löslichen, gelben Ausgangsverbindungen (1) farblos und verhältnismäßig schwerlöslich. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lassen aufgrund der charakteristischen Werte für J<sub>PCH</sub> und J<sub>PCCH</sub> erkennen, daß das Olefin (2) über die Methylen-  
gruppe an den Phosphor gebunden ist. Dennoch erlangt die ehemals olefinische CC-Bindung im Addukt keine freie Drehbarkeit, wie aus der Nichtäquivalenz der beiden Methylenprotonen hervorgeht. Überdies sind auch die phosphorgebundenen Reste X nicht mehr äquivalent. Insgesamt bestätigen die Spektren damit eine cyclische Struktur (3).



Die 1,2-Aza-P<sup>V</sup>-phosphol-1-ine (3) sind die ersten cyclischen Phosphazene mit weniger als sechs Ringgliedern; die bisher dargestellten Fünfring-Phosphazene liegen nicht als solche, sondern als tricyclische Dimere vor<sup>[3,4]</sup>.

Die Möglichkeit, daß es sich bei den Produkten um offenkettige Betaine (4) handelt, kann ausgeschlossen werden. Nur zweifach aktivierte Olefine wie Dicyanäthylen, nicht aber die hier verwendeten, ergeben mit Triaryl- oder Trialkylphosphanen noch beständige Betaine. Außerdem müßten in einer Betain-Form (4) die beiden Reste X und die beiden Methylenprotonen der zentralen X<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-Gruppe jeweils äquivalent sein.



Als Zwischenstufe der Cycloaddition ist (4) jedoch in Betracht zu ziehen.

Die aufgefundene Reaktion ist eine 1,3-dipolare Cycloaddition und (1) somit eine neue Art von 1,3-Dipolen, für die der nucleophile Charakter von vorherrschender Bedeutung ist. Das Dichlor-methylenamino-phosphan (1), X = Cl, reagiert nicht mit den verwendeten Dipolarophilen. Methylenamino-phosphane sind als 1,3-Dipole unter diesen insofern eigenartig, als für sie formalladungsfreie und Allok-

Tabelle. NMR-Daten der Azaphospholine (3). Die chemischen Verschiebungen sind auf H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, extern, bzw. TMS, intern, bezogen und zu tieferem Feld hin negativ angegeben.

Cis und trans bezeichnen die Stellung gegenüber dem Proton an C-4. Die Signale der beiden Methylenprotonen wurden aufgrund der Annahme J<sub>HCH cis</sub> > J<sub>HCH trans</sub> [5] zugeordnet. In den beiden Fällen besonders kleiner Verschiebungsdifferenz zwischen cis- und trans-Methylenproton wurden nur die zwei intensiven Übergänge des AB-Subspektrums gefunden; die angegebenen δ-Werte sind daraus unter der Annahme J<sub>HCH</sub> = 15 ± 1 Hz berechnet. Für die X-Methylprotonen war eine Signalzuordnung nicht möglich; zusammengehörige δ- und J-Werte sind an entsprechender Stelle eingeordnet.

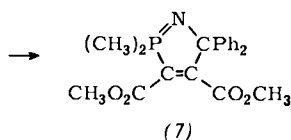
X R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub> CN	OCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
δ <sup>31</sup> P · 10 <sup>6</sup>	-48.2			-40.1	-75.0	-75.9	
δ <sup>1</sup> H · 10 <sup>6</sup>							Signalaufspaltung
CH <sub>3</sub> (X)			-1.26 -1.67	-1.08 -1.60	-3.40 -3.82	-3.20 -3.82	A-Teil, A <sub>3</sub> X A-Teil, A <sub>3</sub> X
CH <sub>2</sub> cis	-2.88	-2.78	-2.30	-2.04	-2.33	-2.02	A-Teil
trans	-2.93	-3.02	-2.54	-2.43	-2.40	-2.29	B-Teil
CH	-4.27	-4.33	-4.22	-4.18	-4.18	-4.28	M-Teil
CH <sub>3</sub> (R)		-2.98		-3.02		-2.98	
J(Hz)			13.0 13.5	12.9 13.9			
POCH <sub>3</sub>					11.9 12.0	11.8 11.5	
PCH <sub>2</sub> cis	7.5	8.1	8.0	8.6	6.5	14.1	
trans	7.5	8.2	6.1	6.6	5.2	14.6	
PCCH	18.9	19.3	21.3	23.1	23.4	24.6	
HCH		14.9	15.3	14.7		15.5	
HCCH <sub>2</sub> cis	6.0	7.3	6.7	7.3	6.5	7.8	
trans	5.6	4.0	3.5	1.9	5.2	3.5	

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. W. Zeiß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

tett-Grenzform zusammenfallen. Im übrigen sind sie am ehesten mit Nitril-Yliden (5) zu vergleichen; wie in vielen anderen Fällen kann X<sub>2</sub>P— in gewissem Maß XC— ersetzen.

$$\begin{array}{c}
 \text{---C}\equiv\text{N}^{\oplus}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}^{\ominus}\text{---} \longleftrightarrow \text{---}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{---} \quad (5) \\
 \\
 \text{---}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{P}}}\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{---} \\
 \\
 \text{---}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}\text{---} \quad (6)
 \end{array}$$

Auch Acetylendicarbonsäureester reagiert als Dipolarophil mit Methyleneamino-phosphanen zu 5*H*-1,2-Aza-P<sup>y</sup>-phospholen:



**Arbeitsvorschriften:**

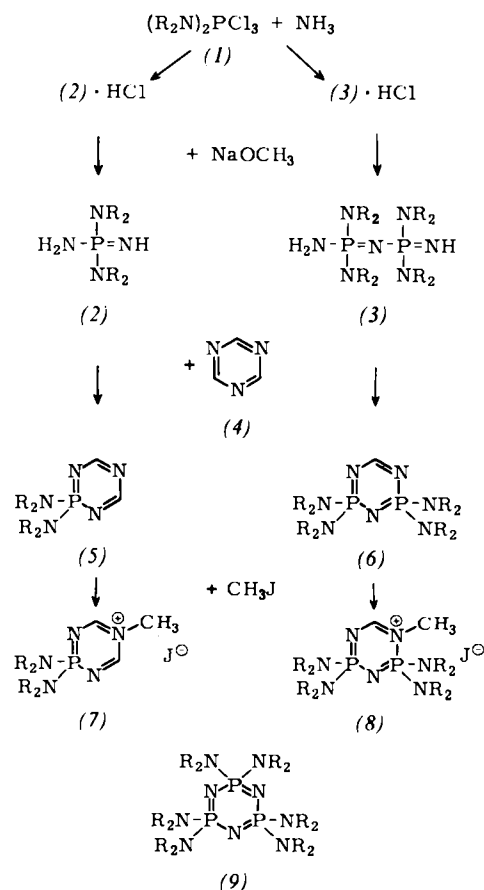
Eine Lösung des Dimethyl- oder Diphenyl-diphenylmethylenamino-phosphans (I),  $X = CH_3, C_6H_5$ , in Äther oder Methylenchlorid wird mit der äquimolaren Menge des Dipolarophils etwa 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dimethoxy-diphenylmethylenamino-phosphan (I),  $X = OCH_3$ , wird mit dem Dipolarophil ohne Lösungsmittel kurze Zeit auf 50°C oder in Acetonitril 2 Std. unter Rückfluß erwärmt. Die Produkte kristallisieren entweder spontan oder auf Zusatz von Äther aus und sind nach Waschen mit Äther analysenrein.

Eingegangen am 26. Oktober 1970 [Z 311b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

## 1,3,5-Triazaphosphorine und -diphosphorine aus 1,3,5-Triazin<sup>[1]</sup>

*Professor Egon Wiberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Bis-dialkylamino-trichlorphosphorane (1) liefern bei der Ammonolyse die Hydrochloride von Aminophosphazenen (2) und Aminodiphosphazenen (3), aus denen diese selbst freigesetzt werden können<sup>[2]</sup>. Die (vollständige) Kondensation zu Cyclooligophosphazenen  $[(R_2N)_2PN]_n$  bleibt bei schonender Ammonolyse aus. Die Verbindungen (2) und (3) können aber als offenkettige Teilstücke der Cyclophosphazenen-Struktur angesehen werden, die durch angelagertes  $NH_3$  abgesättigt sind. Sie lassen sich in diesem Sinne mit anderen Ringbausteinen unter Freisetzung von Ammoniak zu Heterocyclen vervollständigen. So entstehen aus (2) und (3) beim Erwärmen mit einer stöchiometrischen Menge s-Triazin (4) die *P*-bis(dialkylamino)-substituierten 1,3,5,2-Triazaphosphorine (5) bzw. 1,3,5,2,4-Triazadiphosphorine (6).



Sie bilden einen Übergang zwischen dem s-Triazin (4) und den Cyclotriphosphazenen (9) und enthalten entsprechend jeweils zwei Arten von Stickstoff-Ringgliedern, die sich darin unterscheiden, daß sie von einem oder zwei Kohlenstoff- oder Phosphoratomen flankiert sind. Bei der Umsetzung von (5) und (6) mit Methyljodid wird ausschließlich der Ring-, nicht der exocyclische Stickstoff methyliert. Von den unter dieser Einschränkung noch

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und Dr. C. Weingand  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 40. Mitteilung über Phosphazene. – 39. Mitteilung: A. Schmidpeter u. K. Stoll, *Angew. Chem.* **83**, 142 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 131 (1971).

[2] A. Schmidpeter u. W. Zeiß, Chem. Ber. 104, 1199 (1970).

[3] M. Becke-Goehring u. M. R. Wolf, Naturwissenschaften 55, 543 (1968).

[4] J. Ebeling u. A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 81, 707 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 674 (1969).

[5] A. A. Bothner-By u. J. S. Waugh, *Advan. Magnetic Resonance* 1, 201 (1965).