

Ein neuer Typ 1,3-dipolarer Cycloaddition: 1,2-Aza-P^V-phosphol-1-ine aus Methylenamino-phosphanen^[1]

Von Alfred Schmidpeter und Werner Zeiß^[2]

Professor Egon Wiberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Die jüngst erschlossenen Methylenamino-phosphanen (1)^[2] reagieren mit elektrophilen Olefinen (2) wie Acrylnitril und Acrylsäuremethylester zu stabilen 1:1-Addukten. Die Produkte sind kristallin und im Gegensatz zu den leichtlöslichen, gelben Ausgangsverbindungen (1) farblos und verhältnismäßig schwerlöslich. Die ¹H-NMR-Spektren lassen aufgrund der charakteristischen Werte für J_{PCH} und J_{PCCH} erkennen, daß das Olefin (2) über die Methylengruppe an den Phosphor gebunden ist. Dennoch erlangt die ehemal 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).

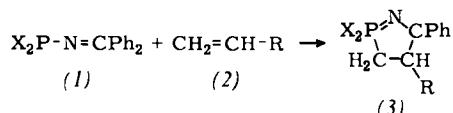


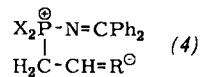
Tabelle. NMR-Daten der Azaphospholine (3). Die chemischen Verschiebungen sind auf H_3PO_4 , extern, bzw. TMS, intern, bezogen und zu tieferem Feld hin negativ angegeben.

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

X R	C_6H_5 CN	C_6H_5 CO_2CH_3	CH_3 CN	CH_3 CO_2CH_3	OCH_3 CN	OCH_3 CO_2CH_3	
$\delta^{31}P \cdot 10^6$	48.2			-40.1	-75.0	-75.9	
$\delta^1H \cdot 10^6$							Signalaufspaltung
CH ₃ (X)			-1.26 -1.67	-1.08 -1.60	-3.40 -3.82	-3.20 -3.82	A-Teil, A_3X
CH ₂	<i>cis</i> <i>trans</i>	-2.88 -2.93	-2.78 -3.02	-2.30 -2.54	-2.04 -2.43	-2.33 -2.40	A-Teil
CH		-4.27	-4.33	-4.22	-4.18	-4.18	B-Teil
CH ₃ (R)			-2.98		-3.02		ABMX
J(Hz)							M-Teil
PCH ₃				13.0 13.5	12.9 13.9		
POCH ₃					11.9 12.0	11.8 11.5	
PCH ₂	<i>cis</i> <i>trans</i>	7.5 7.5	8.1 8.2	8.0 6.1	8.6 6.6	6.5 5.2	14.1 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 ₂	<i>cis</i> <i>trans</i>	6.0 5.6	7.3 4.0	6.7 3.5	7.3 1.9	6.5 5.2	7.8 3.5

Die 1,2-Aza-P^V-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^[3,4].

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_2PCH_2 -Gruppe jeweils äquivalent sein.



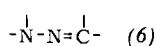
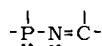
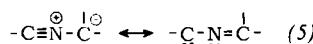
Als Zwischenstufe der Cycloaddition ist (4) jedoch in Betracht zu ziehen.

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*-methyleneamino-phosphan (1), X = Cl, reagiert nicht mit den verwendeten Dipolarophilen. Methylenamino-phosphanen sind als 1,3-Dipole unter diesen insofern eigenartig, als für sie formalladungsfreie und Allok-

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

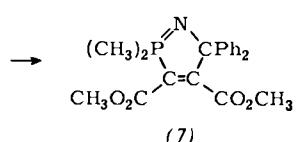
tett-Grenzform zusammenfallen. Im übrigen sind sie am ehesten mit Nitril-Yilden (5) zu vergleichen; wie in vielen anderen Fällen kann X_2P^- in gewissem Maß XC-ersetzen.

Bei der Cycloaddition der Methylenamino-phosphane wird der Ausgleich zwischen nucleophilem und elektrophilem Dipolende durch die Ausbildung einer Phosphazenen-(pd) π -Bindung ermöglicht. Er bleibt sicher schwächer als



sonst über einer (pp) π -Bindung. Den elementhomologen Hydrazonen (6) fehlt diese Möglichkeit ganz und damit auch die dipolare Aktivität, es sei denn, die dabei entstehenden Betain-Ladungen können durch eine Sekundärreaktion getilgt werden.

Auch Acetylendicarbonsäureester reagiert als Dipolarophil mit Methylenamino-phosphanen zu 5*H*-1,2-Aza-P^V-phospholen:



(7) ist bezüglich der Ringebene symmetrisch und gibt deshalb ein einfaches ¹H-NMR-Spektrum: für die hier äquivalenten P-Methylgruppen ein Dublett ($\delta^1\text{H} = 1.74 \cdot 10^{-6}$; $J_{\text{PCH}} 13.9$ Hz) und für die Ester-Methylprotonen zwei Singulets ($\delta^1\text{H} = 3.80$ und $-3.54 \cdot 10^{-6}$).

Arbeitsvorschriften:

Eine Lösung des Dimethyl- oder Diphenyl-diphenylmethylenamino-phosphans (1), $\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, in Äther oder Methylenchlorid wird mit der äquimolaren Menge des Dipolarophils etwa 20 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dimethoxy-diphenylmethylenamino-phosphan (1), $\text{X} = \text{OCH}_3$, 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] 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. Zieg, 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).

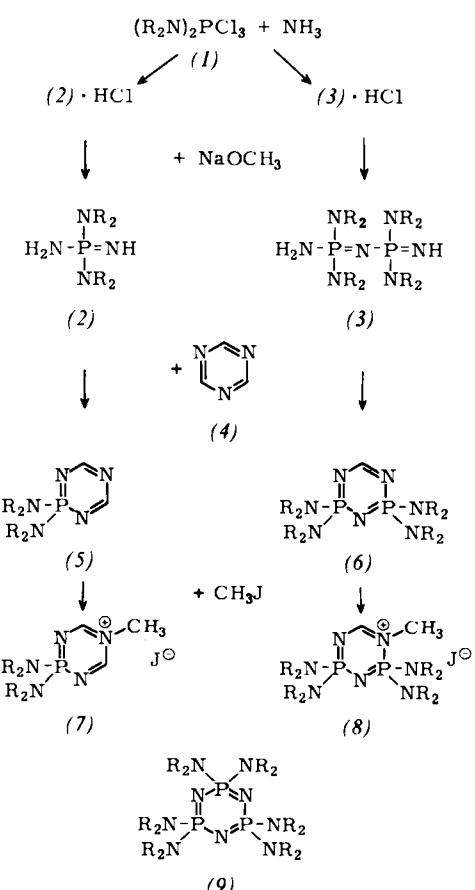
[5] A. A. Bothner-By u. J. S. Waugh, Advan. Magnetic Resonance 1, 201 (1965).

1,3,5-Triazaphosphorine und -diphosphorine aus 1,3,5-Triazin^[1]

Von Alfred Schmidpeter und Caspar Weingand^[1]

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^[2]. Die (vollständige) Kondensation zu Cyclooligophosphazenen $[(\text{R}_2\text{N})_2\text{PN}]_n$ bleibt bei schonender Ammonolyse aus. Die Verbindungen (2) und (3) können aber als offenkettige Teilstücke der Cyclophosphazenen-Struktur angesehen werden, die durch angelegertes 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