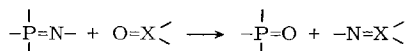


[8] Bei selektiverer Belichtung ($\lambda > 315$ nm) entstehen dieselben Produkte, jedoch wird die Reaktion behindert, weil der Gehalt an *cis*-Stilben [im Photoleichtgewicht mit (1)] ansteigt.

$(R_2NPO)_3$: Ein neuartiger Heterocyclus mit λ^3 -Phosphor durch Trimerisierung eines Amino-oxophosphans^[**]

Von Edgar Niecke, Hans Zorn, Bernt Krebs und Gerald Henkel^[*]

Die auf Staudinger zurückgehende Iminophosphoran-/Carbonyl-Reaktion^[1] bzw. ihre Sulfinyl-Variante^[1] hat Bedeutung für das Knüpfen von Stickstoff-Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-Schwefel-Doppelbindungen.

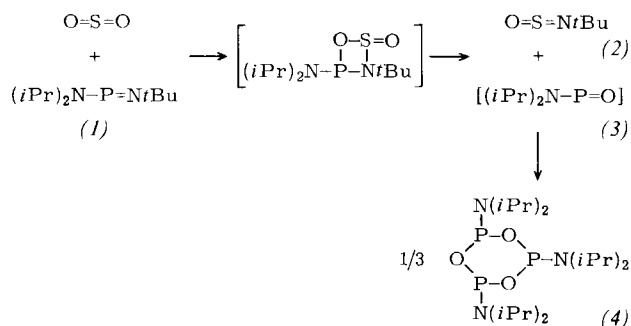


X = C, S

Bei Iminophosphanen bietet diese Reaktion hingegen eine Möglichkeit zur Erzeugung von Phosphor-Verbindungen mit $p_\pi(P)-p_\pi(O)$ -Bindung, einem Verbindungstyp, der im Zusammenhang mit Untersuchungen an hochreaktiven Spezies mit Element-Element-Mehrfachbindungen zunehmend interessiert^[2].

Wir berichten hier über eine Pseudo-Wittig-Reaktion des Iminophosphans (1), die zum bisher unbekannten 1,3,5-Trioxa-2 λ^3 ,4 λ^3 ,6 λ^3 -triphosphorin-System führt.

Diisopropylamino-*tert*-butyliminophosphan (1) reagiert bereits bei -25°C mit Schwefeldioxid^[3] zu *tert*-Butyliminoschwefeloxid (2) sowie einem Produkt der Zusammensetzung „ R_2NPO “, das sich als Trimer (4) des Amino-oxophosphans (Phosphinidenoxids) (3) erwies.



Wir vermuten, daß im Primärschritt der Reaktion ein [2+2]-Cycloadditionsprodukt gebildet wird, das zu (2) und kinetisch labilem (3) zerfällt. (3) stabilisiert sich unter koordinativer Absättigung am Phosphor zum Trioxatriphosphorin (4) – eine Reaktion, die formal mit der beobachteten Cyclisierung im isoelektronischen XSN-System ($3XSN \rightarrow (XSN)_3$)^[4] zu vergleichen ist.

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. H. Zorn
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Gievenacker Weg 9, D-4400 Münster

[**] 18. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. T. Wirthlin, Varian AG, Zug/Schweiz, für die NMR-Messungen. – 17. Mitteilung: E. Niecke, D.-A. Wildbrecht, Chem. Ber. 113, 1549 (1980).

Der Phosphor-Sauerstoff-Heterocyclus (4) ist ein farblos, kristalliner, gegenüber Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff empfindlicher Feststoff ($F_p = 109^\circ\text{C}$). Zusammensetzung und Konstitution sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum^[5] und NMR-Daten sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert (Abb. 1).

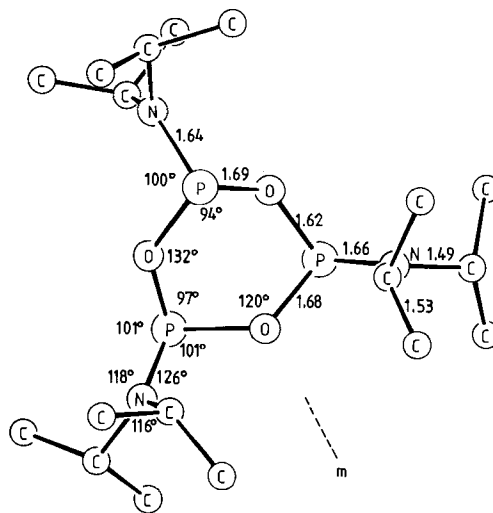


Abb. 1. $P_3O_3[N(i-C_3H_7)_2]_3$ (4) im Kristall mit mittleren Bindungslängen [Å] und -winkeln (σ ca. 0.012 Å bzw. ca. 1.0°). (4) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.092(4)$, $b = 36.848(15)$, $c = 7.484(3)$ Å, $\beta = 106.54(3)^\circ$, $Z = 4$ (bei -133°C).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (30proz. Lösung in C_6D_6 ; H_3PO_4 ext.; 25°C) weist auf die bevorzugte Population von nur einem Isomer ($>98\%$)^[6] mit zwei Arten stereochemisch unterschiedlicher Phosphoratome hin ($\delta_A = 140.3$, $\delta_B = 131.3$, $^2J_{PA-P_B} = 13.5$ Hz), deren Signale im gleichen Bereich wie die der 2-Amino-1,3,2-dioxaphosphorinane liegen^[7]. In Einklang mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (30proz. Lösung in CH_2Cl_2 ; TMS int.; 25°C) jeweils zwei Multipletts (2:1) für die Methyl- und Methinprotonen: $\delta = 1.21$ ($^3J_{HH} = 6.8$ Hz), 3.59 ($|^3J_{HP_B} + ^5J_{HP_B}| = 10.8$ Hz [$P_BN(\text{CHMe}_2)_2$]), 1.24 ($^3J_{HH} = 6.8$ Hz), 3.83 ($^3J_{HP_A} = 11.5$ Hz [$P_AN(\text{CHMe}_2)_2$]).

Der Heterocyclus (4) hat im Festkörper in guter Näherung C_s -Symmetrie. Die sterisch einheitlichen Moleküle sind in der Elementarzelle fehlgeordnet. Überraschend ist die fast ideale Bootkonformation des Heterocyclus im Kristall, wobei der transannuläre $P \dots O$ -Abstand (3.01 Å) zwischen Ringatomen in der Spiegelebene des Moleküls möglicherweise als Indiz für eine 1,4-Dipol-Dipol-Wechselwirkung angesehen werden kann. Die Liganden nehmen die äquatoriale Position an den Phosphoratomen ein, in der sowohl eine 1,3-Abstoßung der Liganden minimiert als auch eine effektivere $p_\pi(N)-d_\pi(P)$ -Wechselwirkung erreicht wird. Der Elektronentransfer vom Stickstoff zum Phosphor äußert sich in den relativ kurzen $P-N$ -Bindungen (1.64 und 1.66 Å) wie auch in der planaren Anordnung der Liganden an den Stickstoffatomen.

Das Molekül (3) kann durch Komplexbildung abgefangen werden^[8].

Arbeitsvorschrift

Unter N_2 werden bei -25°C in eine Lösung von 9.5 g (47 mmol) (1) in 15 ml Ether etwa 180 mmol mit CaCl_2 getrocknetes SO_2 eingeleitet. Sofort nach dem Einleiten wird unter weiterer Kühlung überschüssiges SO_2 abgezogen. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel sowie entstandenes (2) werden abgezogen, und

das feste Produkt wird zweimal aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute 2.8 g (4) (41%), farblose Nadeln, $F_p = 107^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 18. Oktober 1979,
ergänzt am 9. Januar 1980 [Z 542 a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

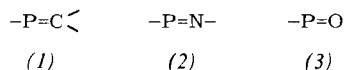
(1): 63950-84-5 / (2): 38662-39-4 / (4): 74563-07-8 / SO_2 : 7446-09-5.

- [1] H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **4**, 861 (1921).
[2] H. Quast, M. Heuschmann, 2nd Int. Symposium on Inorganic Ring Systems, Göttingen 1978; *Angew. Chem.* **90**, 921 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 867 (1978); H. Tomioka, Y. Izawa, *J. Org. Chem.* **42**, 582 (1977); U. Schmidt, *Angew. Chem.* **87**, 535 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 523 (1975).
[3] Carbonylverbindungen reagieren erst unter schärferen Bedingungen; bisher konnten nur Polymere erhalten werden.
[4] O. Glemser, H. Perl, *Naturwissenschaften* **48**, 620 (1961); O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* **98**, 446 (1965).
[5] MS (70 eV): $m/e = 441$ (12%, M^+), 89 (100%, OPNCHMe^+).
[6] Die Existenz von mindestens einem weiteren Isomer (<2%) im Gleichgewicht mit (4) konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden.
[7] W. G. Bentrude, Han-Wan Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4666 (1973).
[8] E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **92**, 738 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, Nr. 9 (1980).

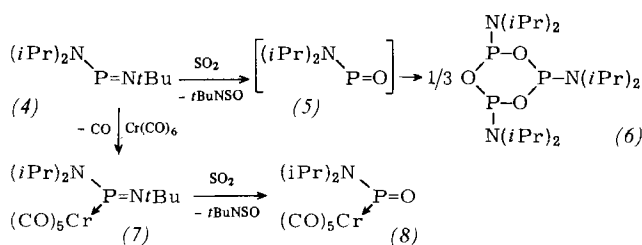
Komplex-Stabilisierung eines Amino-oxophosphans (Phosphinidenoxids)**

Von Edgar Niecke, Monika Engelmann, Hans Zorn, Bernd Krebs und Gerald Henkel^[*]

Während stabile Methylenphosphane (1) und Imino-phosphane (2) in jüngster Zeit bekannt geworden sind, steht der Existenzbeweis für die Phosphor-Sauerstoff-(p—p) π -Bindung wie in (3) noch aus, wenngleich Abfangreaktionen auf die Bildung derartiger Spezies hinweisen^[2]. So wurde kürzlich aus dem Amino-iminophosphan (4) und Schwefeldioxid



das Trioxatriphosphorin (6) erhalten, das wahrscheinlich durch orientierungsspezifische Cycloaddition des intermediären Amino-oxophosphans (Phosphinidenoxids) (5) entsteht^[1]. Durch Übertragung der SO_2 -Reaktion auf den Imino-phosphan-Komplex (7) gelang es uns nun, das Amino-oxophosphan als Komplex (8) abzufangen.



Die Verbindungen (7) und (8) sind schwach gelbe, kristalline, gegenüber Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff empfindliche Feststoffe. Zusammensetzung und Konstitution sind

[*] Prof. Dr. E. Niecke, M. Engelmann, Dipl.-Chem. H. Zorn
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Prof. Dr. B. Krebs, Dr. G. Henkel
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] 19. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 18. Mitteilung: [1].

durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und NMR-Spektren sowie für (8) durch vollständige Röntgen-Struktur-analyse gesichert.

Das Massenspektrum (Varian 311 A, 70 eV, Direkteinlaß) von (7) ($\text{L} = (i\text{Pr})_2\text{NPNtBu}$) bzw. (8) ($\text{L} = (i\text{Pr})_2\text{NPO}$) zeigt neben dem Molekülion LCr(CO)_5^+ [$m/e = 394$ (3%) bzw. 339 (4%)] die durch sukzessive CO-Abspaltung resultierenden Bruchstücke LCr(CO)_n^+ ($n = 4-0$), wobei das Fragmention LCr^+ ($m/e = 257$ bzw. 199) als Basislinie auftritt. Im IR- und Raman-Spektrum (Tabelle 1) von (7) und (8) erscheinen im Erwartungsbereich von $\nu(\text{CO})$ fünf Banden, was als Folge einer starken Störung der lokalen C_{4v} -Symmetrie der Cr(CO)_5 -Gruppe verstanden werden kann. Die bei (8) beobachtete Frequenzverschiebung nach höheren Wellenzahlen ist möglicherweise auf die stärkeren π -Acceptoreigenschaften des Amino-oxophosphan-Liganden zurückzuführen.

Tabelle 1. Charakteristische IR- [a] und Raman-Daten [b] der Verbindungen (7) und (8).

IR	Raman	IR	Raman	für (C_{4v})
2072 s	2072 m-s	2080 s	2082 m-s	$\nu(\text{CO})$ A_1^1 B_1 A_2^2 E
1984 s	1986 vs	1995 m	1996 vs	
1960 sh	1960 m	1985 s	1985 m-s	
1952 vs	1950 sh	1965	1963 s	
1940 sh	1937 s	1935 vs	1940 w	
1340 m, br.	1344 s, br. [c]	1198 m	1203 s [d]	

[a] Nujol-Verreibung. [b] Festkörper. [c] $\nu(\text{P=N})$. [d] $\nu(\text{P=O})$.

Die breite und intensive Raman-Linie bei 1344 cm^{-1} in (7) ist wie bei anderen Imino-phosphan-Komplexen^[3] der durch Koordination verstärkten P=N -Bindung [in (2): 1242 cm^{-1} (4)] zuzuordnen. In (8) tritt eine vergleichbar intensive Raman-Bande um 1200 cm^{-1} auf; sie sollte demnach von einer Valenzschwingung mit überwiegendem P=O -Charakter herrühren.

Tabelle 2. ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen (7) und (8) [a].

	(7)	(8)
$\delta(^{31}\text{P})$	224.0	319.2
$\delta(^1\text{H})$ (J_{HP} [Hz])		
tBu	1.40	—
iPr	1.17, 3.77 [b] (15.3)	1.23, 3.25 [b] (13.5)
$\delta(^{13}\text{C})$ (J_{CP} [Hz])		
tBu	33.5 (5.9), 57.0 (1.9)	—
iPr	22.2 (3.3), 48.9 (9.6)	22.4 (3.3), 50.2 (10.3)
CO_{eq}	215.1 (16.0)	213.9 (18.7)
CO_{ax}	220.3 (3.6)	218.2

[a] 20proz. Lösung in CDCl_3 ; H_3PO_4 ext. (^{31}P) oder TMS (^1H , ^{13}C) int.; 25°C . [b] $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ (7), 5.9 Hz (8).

Das ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für (7) und (8) die erwarteten Signalgruppen (Tabelle 2). Im ^{31}P -NMR-Spektrum von (7) äußert sich die Koordination des Imino-phosphans in der typischen Hochfeldverschiebung^[3,5] [$\delta = 224.0$; zum Vergleich: $\delta = 295.2$ in (4)]. Der Ersatz der *tert*-Butylimino-Gruppe in (7) durch den Sauerstoff (8) führt hingegen zu einer starken Entschirmung des Phosphoratoms ($\delta = 319.2$), was darauf schließen läßt, daß der Phosphor in (5) beträchtlich elektrophiler als in (4) ist. Diese Befunde sind in Einklang mit der extremen Reaktivität eines „freien“ Amino-oxophosphans.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes (8)^[6]. Das zentrale Phosphoratom ist, wie in den bisher struk-turanalytisch untersuchten Imino-phosphan-Komplexen