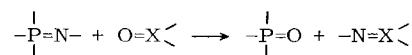


[8] Bei selektiver Belichtung ($\lambda > 315$ nm) entstehen dieselben Produkte, jedoch wird die Reaktion behindert, weil der Gehalt an *cis*-Stilben [im Photo-gleichgewicht mit (1)] ansteigt.

(R₂NPO)₃: Ein neuartiger Heterocyclus mit λ³-Phosphor durch Trimerisierung eines Aminooxophosphans^[**]

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.

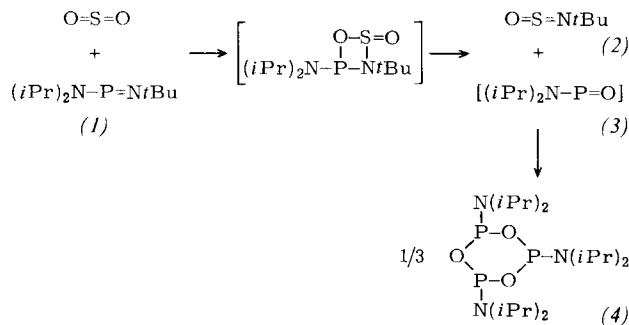


X = C, S

Bei Iminophosphanen bietet diese Reaktion hingegen eine Möglichkeit zur Erzeugung von Phosphor-Verbindungen mit p_n(P)—p_n(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-2λ³,4λ³,6λ³-triphosphorin-System führt.

Diisopropylamino-*tert*-butyliminophosphan (1) reagiert bereits bei −25 °C mit Schwefeldioxid^[3] zu *tert*-Butylimino-schwefeloxid (2) sowie einem Produkt der Zusammensetzung „R₂NPO“, das sich als Trimer (4) des Aminooxophosphans (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→(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
Gievenbecker 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. Wildbrett, Chem. Ber. 113, 1549 (1980).

Der Phosphor-Sauerstoff-Heterocyclus (4) ist ein farbloser, kristalliner, gegenüber Luftfeuchtigkeit und -sauerstoff empfindlicher Feststoff (Fp = 109 °C). Zusammensetzung und Konstitution sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum^[5] und NMR-Daten sowie vollständige Röntgen-Strukturanalyse gesichert (Abb. 1).

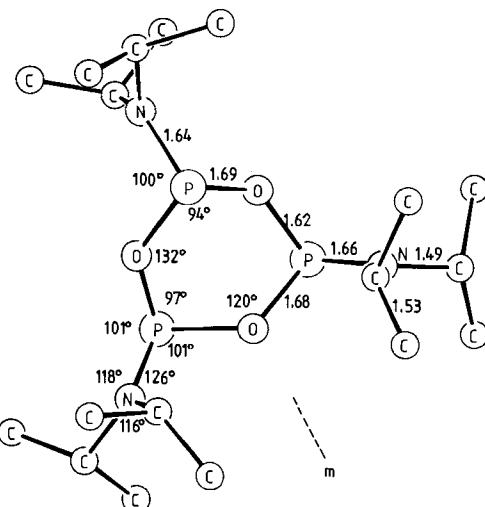


Abb. 1. P₃O₃[N(i-C₃H₇)₂]₃ (4) im Kristall mit mittleren Bindungsängen [Å] und -winkeln (α ca. 0.012 Å bzw. ca. 1.0°). (4) kristallisiert monoklin. Raumgruppe P2₁/n, $a = 10.092(4)$, $b = 36.848(15)$, $c = 7.484(3)$ Å, $\beta = 106.54(3)$ °, $Z = 4$ (bei −133 °C).

Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (30proz. Lösung in C₆D₆; H₃PO₄ ext.; 25 °C) weist auf die bevorzugte Population von nur einem Isomer (>98%)^[6] mit zwei Arten stereochemisch unterschiedlicher Phosphoratome hin ($\delta_A = 140.3$, $\delta_B = 131.3$, $J_{PA,PB} = 13.5$ Hz), deren Signale im gleichen Bereich wie die der 2-Amino-1,3,2-dioxaphosphorinane liegen^[7]. In Einklang mit dem ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (30proz. Lösung in CH₂Cl₂; TMS int.; 25 °C) jeweils zwei Multipletts (2:1) für die Methylen- und Methinprotonen: $\delta = 1.21$ (³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.59 ($|^3J_{HP_B} + ^5J_{HP_B}| = 10.8$ Hz [P_BN(CHMe₂)₂]), 1.24 (³J_{HH} = 6.8 Hz), 3.83 (³J_{HP_A} = 11.5 Hz [P_AN(CHMe₂)₂]).

Der Heterocyclus (4) hat im Festkörper in guter Näherung C₃-Symmetrie. Die sterisch einheitlichen Moleküle sind in der Elementarzelle fehlgeordnet. Überraschend ist die fast ideale Bootkonformation des Heterocyclus im Kristall, wobei der transannulare P...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_n(N)—d_n(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 N₂ werden bei −25 °C in eine Lösung von 9.5 g (47 mmol) (1) in 15 ml Ether etwa 180 mmol mit CaCl₂ getrocknetes SO₂ eingeleitet. Sofort nach dem Einleiten wird unter weiterer Kühlung überschüssiges SO₂ 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, Fp = 107 °C.

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

CAS-Registry-Nummern:

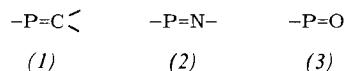
(1): 63950-84-5 / (2): 38662-39-4 / (4): 74563-07-8 / SO₂: 7446-09-5.

- [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 scharferen Bedingungen; bisher konnten nur Polymere erhalten werden.
- [4] O. Glemser, H. Pohl, 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 ³¹P-NMR-spektroskopisch wahrscheinlich gemacht werden.
- [7] W. G. Bentrupe, 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).

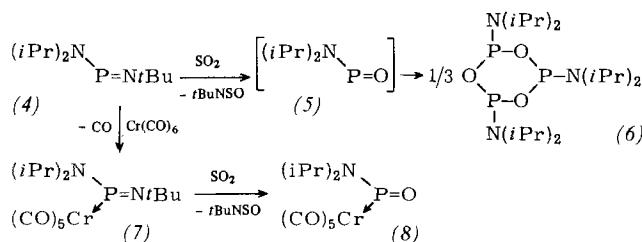
Komplex-Stabilisierung eines Aminooxophosphans (Phosphinidenoxids)^[**]

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

Während stabile Methylenphosphane (1) und Iminophosphane (2) in jüngster Zeit bekannt geworden sind, steht der Existenzbeweis für die Phosphor-Sauerstoff-(p—p)_n-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 intermedialen Aminooxophosphans (Phosphinidenoxids) (5) entsteht^[1]. Durch Übertragung der SO₂-Reaktion auf den Iminophosphan-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-Strukturanalyse gesichert.

Das Massenspektrum (Varian 311 A, 70 eV, Direkteinlaß) von (7) ($L=(iPr)_2NPN(Bu)$ bzw. (8) ($L=(iPr)_2NPO$) zeigt neben dem Molekülion $LCr(CO)_5^{\pm}$ [$m/e = 394$ (3%) bzw. 339 (4%)] die durch sukzessive CO-Abspaltung resultierenden Bruchstücke $LCr(CO)_n^{\pm}$ ($n=4-0$), 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 $\nu(CO)$ 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 Aminooxophosphan-Liganden zurückzuführen.

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

IR	(7)	Raman	IR	(8)	Raman	für
						(C_{4v})
2072 s	2072 m-s		2080 s	2082 m-s		A ₁
1984 s	1986 vs		1995 m	1996 vs		B ₁
1960 sh	1960 m		1985 s	1985 m-s	$\nu(CO)$	A ₂
1952 vs	1950 sh		1965	1963 s		
1940 sh	1937 s		1935 vs	1940 w		E
1340 m, br.	1344 s, br. [c]		1198 m	1203 s [d]		

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

Die breite und intensive Raman-Linie bei 1344 cm⁻¹ in (7) ist wie bei anderen Iminophosphan-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. ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen (7) und (8) [a].

	(7)	(8)
$\delta(^3P)$	224.0	319.2
$\delta(^1H)$ (J_{HP} [Hz])		
tBu	1.40	—
iPr	1.17, 3.77 [b] (15.3)	1.23, 3.25 [b] (13.5)
$\delta(^{13}C)$ (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 CDCl₃; H₃PO₄ ext. (³¹P) oder TMS (¹H, ¹³C) int.; 25 °C.

[b] ¹J_{HH} = 6.7 (7), 5.9 Hz (8).

Das ¹H- und ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum zeigt für (7) und (8) die erwarteten Signalgruppen (Tabelle 2). Im ³¹P-NMR-Spektrum von (7) äußert sich die Koordination des Iminophosphans 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“ Aminooxophosphans.

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