

# Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyklen, 37<sup>1)</sup>

## Bicyclophosphorane aus der Umsetzung von Azaphospholen mit Bromacetophenon und Styroloxid

Alfred Schmidpeter\* und Thomas von Criegern

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

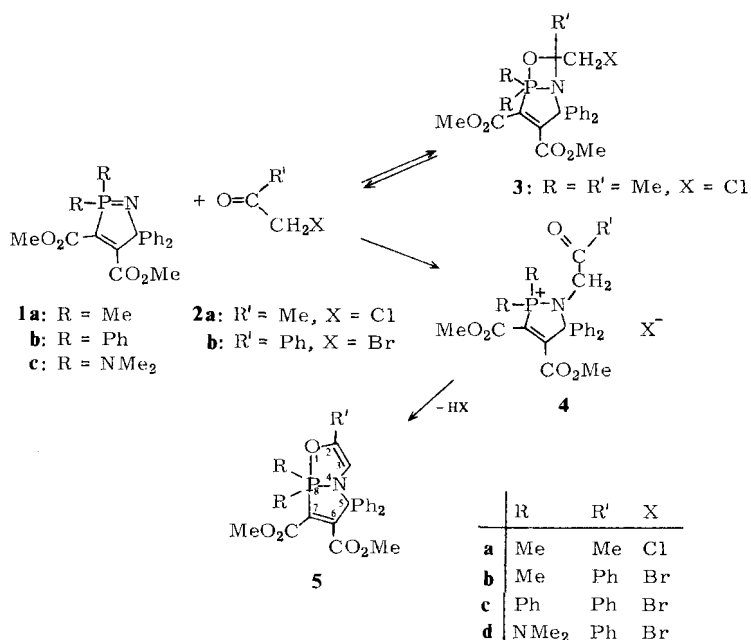
Eingegangen am 5. Februar 1979

### Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 37<sup>1)</sup>

#### Bicyclophosphoranes from the Reaction of Azaphospholes with Bromoacetophenone and Styrene Oxide

Bromoacetophenone (eliminating HBr) and styrene oxide add to azaphospholes (**1**) giving thermally very stable bicyclophosphoranes (**5**, **7**).

Beim Zugeben der äquimolaren Menge Chloraceton (**2a**) entfärbt sich die gelbe Chloroformlösung des Azaphosphols **1a**, und die Phosphorverschiebung geht von  $\delta^{31}\text{P} = +54.5$  auf  $-52.2$  zu hohem Feld. Durch Erwärmen wird die Lösung wieder gelb. Diese Beobachtungen sprechen für



eine reversible [2 + 2]-Cycloaddition zu **3**, wie wir sie auch für andere Ketone beobachtet haben<sup>2)</sup>. Beim längeren Stehenlassen färbt sich die Lösung irreversibel gelb, und verliert das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei  $-52.2$  an Intensität zugunsten eines neuen bei  $+66.2$ . Nach Zugabe von Triethylamin vertieft sich die Farbe, und es entsteht erneut ein Hochfeldsignal bei  $\delta^{31}\text{P} = -47.5$ . Der durch die Verschiebungen angezeigte Wechsel zur Tetra- und wieder zur Pentakoordination des Phosphors läßt sich als langsame Bildung des Azaphospholiumchlorids<sup>3)</sup> **4a** und Schließung des Fünfrings zum Bicyclopophosphoran **5a** interpretieren. Mit Bromacetophenon (**2b**) ließ sich diese Reaktionsfolge nun auch präparativ nutzen.

Da für **2b** mit  $\text{R}' = \text{Ph}$  die CO-Addition erwartungsgemäß ungünstiger, mit  $\text{X} = \text{Br}$  die Alkylierung aber schneller wird als für **2a**, wird hier kein [2 + 2]-Cycloaddukt analog **3** beobachtet. Die entstehenden Azaphospholiumbromide **4**,  $\delta^{31}\text{P} = 67.3$  (**4b**),  $52.1$  (**4c**) spalten bei Raumtemperatur teilweise schon spontan, quantitativ bei Basenzugabe Bromwasserstoff ab und liefern die kristallinen gelben Bicyclopophosphazene **5**. Ihre bicyclische Struktur mit pentakoordiniertem Brückenkopffosphor wird durch die  $^{31}\text{P}$ -Hochfeldverschiebung belegt, zur axialen Lage des Sauerstoffs paßt die Äquivalenz der P-Substituenten und die große PNCH-Kopplung<sup>4)</sup> (Tab. 1).

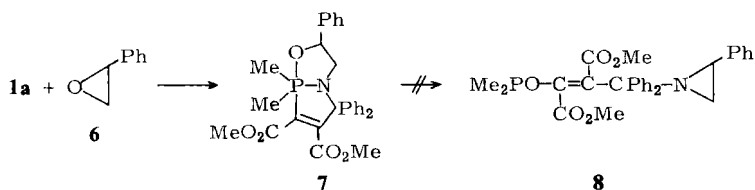
Tab. 1. NMR-Daten der Bicyclopophosphorane **5** und **7** ( $\text{CDCl}_3$ ). Positive  $\delta$ -Werte bedeuten chemische Verschiebungen zu tiefem Feld, bezogen auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw. TMS. Kopplungskonstanten in Hz

	$\delta^{31}\text{P}$	$\text{P}(\text{N})\text{CH}_3$	$\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{PH}}$ ) $\text{OCH}_3^{\text{a)}$		CH
<b>5b</b>	$-46.0$	$2.07$ (d, 12.8)	$3.49$	$3.78$	$5.95$ (d, 28.2)
<b>5c</b>	$-44.2$		$3.28$	$3.50$	$6.16$ (d, 30.0)
<b>5d</b>	$-31.5$	$2.62$ (d, 13.5)	$3.50$	$3.74$	$6.11$ (d, 25.5)
<b>7</b>	$-57.2$	$1.88$ (d, 12.8) $2.05$ (d, 12.9)	$3.40$	$3.75$	$4.76$ (dd <sup>b)</sup> )

<sup>a)</sup> Das Signal bei höherem Feld wird der zum Phosphor geminalen  $\text{CO}_2\text{Me}$ -Gruppe zugeordnet. –

<sup>b)</sup>  $J_{\text{cisHCH}} = 9.5$ ,  $J_{\text{transHCH}} = 5.5$  Hz, die beiden Multipletts der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei etwa  $2.7$  sind teilweise verdeckt.

Die Bildung von **5** kann formal als Ketocarbon-Addition an **1** angesehen werden und steht damit in Zusammenhang mit den 1,3-Dipolaren Cycloadditionen an **1**<sup>5)</sup>. Gesättigte Analoga sollten durch Addition von Oxiranen an **1** zugänglich werden.



**1a** (nicht aber **1b**) reagiert mit Styroloxid (**6**) bei  $90^\circ\text{C}$  quantitativ zum farblosen Addukt **7**. Die angeschriebene Orientierung entspricht der auch sonst beobachteten<sup>6,7)</sup> und geht aus der fehlenden POCH-Kopplung des Protons am chiralen Kohlenstoff hervor<sup>8)</sup>. **7** ist thermisch bemerkenswert stabil gegenüber der zu erwartenden Umlagerung in **8**; auch nach 5 d bei  $150^\circ\text{C}$  zeigt es noch keine Veränderung. Zwar geben auch acyclische Phosphanimide Cycloaddukte mit Olefinoxiden, sie zerfallen jedoch schon bei Raumtemperatur rasch in Phosphanoxid und Aziridin<sup>9)</sup>; **6**-Addukte ließen sich bislang nicht isolieren. Die hohe Stabilität von **7** ist auf die Begünstigung der Phosphor-pentakoordination durch den Brückenkopfeinbau zurückzuführen.

## Experimenteller Teil

*8,8-Dimethyl-2,5,5-triphenyl-5H-[1,2λ<sup>5</sup>]azaphospholo[2,1-b][1,3,2λ<sup>5</sup>]oxazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (5b)*: Die aus 3.00 g (7.84 mmol) **1a** und 1.56 g (7.84 mmol) **2b** in 50 ml Benzol entstehende orangefarbene Lösung wurde nach 1 h mit 0.80 g (7.92 mmol) Triethylamin versetzt. Nach Abtrennen des Triethylammoniumbromids und Einengen der Lösung kristallisierte **5b** aus. Orangefarbene Kristalle aus Acetonitril, Schmp. 200–202°C, Ausb. 2.85 g (73%). – IR (Nujolverreibung): 1728, 1715 (CO); 1642 cm<sup>-1</sup> (CC).

C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>5</sub>P (501.5) Ber. C 69.45 H 5.62 N 2.79 Gef. C 69.4 H 5.6 N 2.9

*2,5,5,8,8-Pentaphenyl-5H-[1,2λ<sup>5</sup>]azaphospholo[2,1-b][1,3,2λ<sup>5</sup>]oxazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (5c)*: Aus 2.50 g (4.93 mmol) **1b**, 1.00 g (5.02 mmol) **2b** in 30 ml Chloroform und nach 3 h 1.0 g Triethylamin. Nach 12 h und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit viel Acetonitril umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 272–274°C, Ausb. 1.75 g (57%).

C<sub>39</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>5</sub>P (625.7) Ber. C 74.86 H 5.15 N 2.23 Gef. C 74.83 H 5.26 N 2.50

*8,8-Bis(dimethylamino)-2,5,5-triphenyl-5H-[1,2λ<sup>5</sup>]azaphospholo[2,1-b][1,3,2λ<sup>5</sup>]oxazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (5d)*: Wie vorstehend aus 2.50 g (5.66 mmol) **1c** und 1.14 g (5.72 mmol) **2b**. Aus dem Rückstand wurde **5d** mit Benzol herausgelöst und durch Einengen zur Kristallisation gebracht. Gelbe Kristalle, die noch mit etwas Triethylammoniumbromid verunreinigt sind. Ausb. 0.75 g (74%).

*2,3-Dihydro-8,8-dimethyl-2,5,5-triphenyl-5H-[1,2λ<sup>5</sup>]azaphospholo[2,1-b][1,3,2λ<sup>5</sup>]oxazaphosphol-6,7-dicarbonsäure-dimethylester (7)*: Aus 2.50 g (6.52 mmol) **1a** in 10 ml Styroloxid und 1 ml Chloroform bei 70–90°C. Nach 24 h war die Umsetzung <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch quantitativ. Nach Abdestillieren des überschüssigen Styroloxids i. Vak. blieben 2.45 g (75%) **7** zurück. Farblose Kristalle vom Schmp. 175–177°C (aus Ether).

C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>5</sub>P (503.5) Ber. C 69.17 H 6.00 N 2.78 Gef. C 69.09 H 5.93 N 2.81

## Literatur

- <sup>1)</sup> Zugleich 69. Mitteilung über Phosphazene. – 36. bzw. 68. Mitteil. s. Lit.<sup>5)</sup>.
- <sup>2)</sup> A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, Angew. Chem. **90**, 64 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 55 (1978).
- <sup>3)</sup> **1a**-Methiodid zum Vergleich: δ<sup>31</sup>P = 72.3.
- <sup>4)</sup> A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 470.
- <sup>5)</sup> A. Schmidpeter und Th. v. Criegern, Chem. Ber. **112**, (1979), im Druck
- <sup>6)</sup> S. Winstein und R. B. Henderson in Heterocyclic Compounds (R. C. Elderfield), Bd. 1, S. 22, J. Wiley and Sons Inc., New York 1950.
- <sup>7)</sup> J. Wulff und R. Huisgen, Chem. Ber. **102**, 1841 (1969).
- <sup>8)</sup> Die axiale POCH-Kopplung in Phosphoranen ist stets sehr klein oder gar nicht mehr beobachtbar, vgl. z. B. Lit.<sup>7)</sup>.
- <sup>9)</sup> R. Appel und M. Halstenberg, Chem. Ber. **109**, 814 (1976).

[37/79]