

o-Benzochinon-Addukte, Umlagerungs- und Eliminierungs-Reaktionen von 1,1,3-Trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-Salzen^[1]

W. Becker^a, H. M. Schiebel^b und R. Schmutzler^{*a}Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, W-3300 BraunschweigInstitut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

Eingegangen am 12. August 1991

Key Words: *o*-Benzoquinone adducts / Rearrangement reactions / Elimination reactions /
1,3,2-Diazaphospholidin-1-ium salts

***o*-Benzoquinone Adducts, Rearrangement and Elimination Reactions of 1,1,3-Trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium Salts**

The 1,1,3-trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium salts $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NPY}]^+ \text{X}^-$ (**1** (X = Br, Y = NEt₂), **2** (X = [BPh₄], Y = Me), **3** (X = [BPh₄], Y = Ph), **4** (X = [BPh₄], Y = NEt₂), **5** (X = [BPh₄], Y = *t*Bu)) were treated with *o*-benzoquinones. The reaction of **1** with tetrachloro-*o*-benzoquinone furnished the spirophosphorane **6** with an intact N → λ⁵P donor-acceptor interaction. The reaction of **2**, **3**, and **4** with 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-benzoquinone furnished $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NP}\{\text{Y}\}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_2)]^+ [\text{BPh}_4]^-$ (**8** (Y = Me), **9** (Y = Ph), **10** (Y = NEt₂)). The reaction of **5** with 3,5-di-*tert*-butyl-*o*-ben-

zoquinone yielded **7** which exhibited no significant N → λ⁵P donor-acceptor interaction. The rearrangement product **11** was formed in small amounts during the reaction of **5** with tetrachloro-*o*-benzoquinone; **11** was also prepared by an alternative route. Thermolysis of the 1,1,3-trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium salts $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NPX}]^+ \text{X}^-$ [**14** (X = Br), **15** (X = I)] in vacuo led, with elimination of methyl halide, to the 1,3,2-diazaphospholidines **16** (X = Br) and **17** (X = I). The salts were characterized by FAB-MS.

Es ist bekannt, daß Phosphane *o*-Chinone, 1,2-Diketone oder 1,3-Diene unter Bildung von λ⁵-Phosphoranen addieren^[2]. Die „dynamische Struktur“ dieser Verbindungen mit pentakoordiniertem Phosphor-Atom ist, besonders im Hinblick auf den Positionsaustausch der Substituenten, Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Dabei haben sich vor allem Fluorphosphorane wegen ihrer günstigen NMR-spektroskopischen Eigenschaften (Kernspin *I* von ¹⁹F: 1/2) als besonders geeignete Studienobjekte herausgestellt^[3]. Neben dem Austausch von äquatorialen gegen axiale Positionen der Substituenten am trigonal-bipyramidalen Phosphor-Atom besteht bei Phosphoranen mit dem Benzo-Substituenten eine weitere Möglichkeit zur Isomerisierung. So werden in Lit.^[4] Phosphoran ⇌ Phosphonium-Salz-Gleichgewichte diskutiert. Das innere Phosphonium-Salz bildet sich dabei aus dem Phosphoran durch Heterolyse einer P—O-Bindung des Benzo-Substituenten, wobei die negative Ladung am Sauerstoff- und die positive Ladung am Phosphor-Atom verbleibt.

Im folgenden werden die Umsetzungen einiger als intramolekular stabilisierte Phosphonium-Kationen aufzufassen den 2-Y-substituierten 1,1,3-Trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-Salze $[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NPY}]^+ \text{X}^-$ (X = Br, [BPh₄]; Y = NEt₂, Me, Ph, *t*Bu; Lit.^[5,6]) mit *o*-Chinonen beschrieben. Analoge Umsetzungen von 1,3-Dienen mit nicht stabilisierten Phosphonium-Kationen sind beschrieben

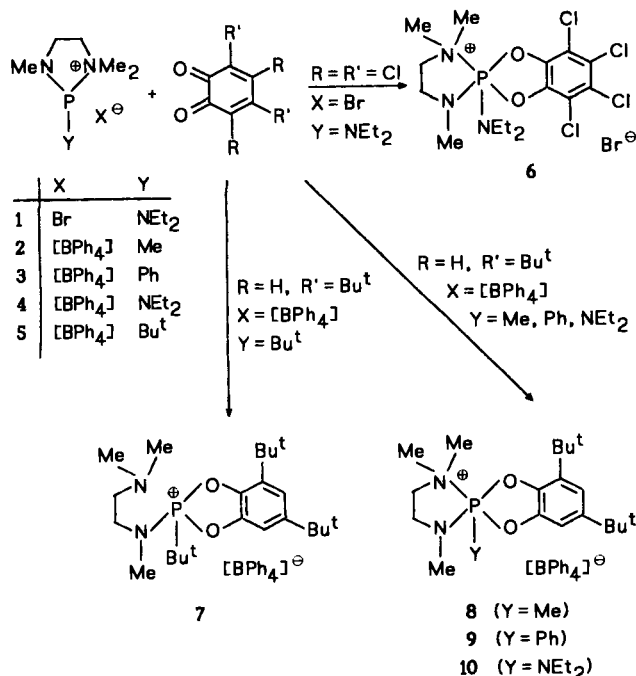
worden, z. B. in Lit.^[7]. Die Oxidation einiger Phosphor(III)-Derivate von *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin mit Schwefel, Dimethylsulfoxid und Phenylazid ist ebenfalls bekannt^[8].

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzungen der 1,1,3-Trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-Salze 1–5 mit *o*-Benzochinonen

Entsprechend Schema 1 konnten unter milden Bedingungen die in polaren Solventien vergleichsweise gut löslichen Spirophosphorane **6** und **8–10** sowie das Phosphonium-Salz **7** erhalten werden. 2-Diethylamino-1,1,3-trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-bromid (**1**) wurde in einer Zweiphasenreaktion (als Suspension in Ether) mit dem in Ether gelösten Tetrachlor-*o*-benzochinon umgesetzt, um Zersetzungsreaktionen zu verhindern. Diese Verfahrensweise schien notwendig, da die analoge Umsetzung von 2-Chlor- und 2-Brom-1,1,3-trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-chlorid und -bromid mit Tetrachlor-*o*-benzochinon lediglich Zersetzungsprodukte lieferte, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Die Verbindungen **6–10** zersetzen sich schon bei mäßiger Erwärmung oder bei längerem Stehen in Lösung, so daß sie nicht umkristallisiert werden konnten, während sie in Substanz an trockener Luft ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden können. Die teilweise sehr geringe Löslichkeit der Verbindungen erschwerte die Aufnahme interpretierbarer NMR-Spektren.

Schema 1



NMR-Spektren des Tetrachlor-*o*-benzochinon-Adduktes 6, des Phosphonium-Salzes 7 und der 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon-Addukte 8–10

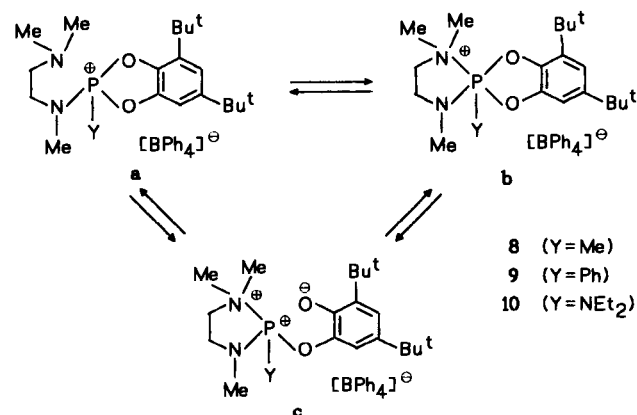
Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren von 6–10 bestätigen die entsprechend Schema 1 formulierten Strukturen. Die Spirophosphorane 6, 8 und 10 lassen im ¹H-NMR-Spektrum die zu erwartende Kopplung ³J[PN(CH₃)₂] im Bereich von 3.0 bis 6.0 Hz erkennen, während die Protonen der N(CH₃)₂-Gruppe des Phosphonium-Salzes 7 keine erkennbare ³J(PH)-Kopplung aufweisen. In Übereinstimmung mit der Phosphonium-Salz-Struktur ist der δ(P)-Wert von 7 (+78.4) gegenüber den Werten der Spirophosphorane 6 und 8–10 (–4.4 bis –15.0) deutlich tieffeldverschoben.

Spirophosphoran/Phosphonium-Salz-Isomerisierung der *o*-Benzochinon-Addukte

In den ³¹P-NMR-Spektren von 8, 9 und 10 wurden neben den Signalen bei δ = –10.5, –15.0 und –4.4 Resonanzlinien geringer Intensität bei δ = +46.6, +32.9 und +23.4 beobachtet, die auf einen kleinen Anteil an Isomeren im Gleichgewicht mit den Spirophosphoranen (Schema 1) hinweisen. Möglicherweise stehen die Spirophosphoran-Strukturen **b** von 8–10 mit entsprechenden Phosphonium-Salz-Strukturen **a** im Gleichgewicht (Schema 2: Y = Me, Ph, NEt₂). Die ebenfalls denkbare Ausbildung innerer Salze **c**, im Gleichgewicht mit Spirophosphoranen nach Schema 2, wie sie für kovalente Spiro-*o*-benzophosphorane beschrieben wurde^[4], erscheint wegen der Nachbarschaft zweier positiver Ladungen im betreffenden Isomer **c** unwahrscheinlich.

In den ¹H-NMR-Spektren (bei 300 MHz) von 6 und 10 sind jeweils zwei Triplets [mit ³J(HH) = 7.0–7.2 Hz] unterschiedlicher Intensität für die Methyl-Protonen der

Schema 2



N(CH₂CH₃)-Gruppe, bei δ = 0.95–1.38 zu erkennen. Ebenso werden im ¹³C-NMR-Spektrum von 6 (bei 100 MHz) zwei Signale für die CH₂CH₃-Gruppierungen bei δ = 11.35, ohne erkennbare ³J(PC)-Kopplung, und bei δ = 12.49, mit ³J(PC) = 5.1 Hz gefunden. Auch werden für 6 statt der erwarteten drei ¹³C-NMR-Signale für die Methylen-C-Atome vier Resonanzen im Bereich von δ = 41–53 beobachtet. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf einen kleinen Anteil an Phosphonium-Salz-Isomeren **a**, entsprechend Schema 2.

Beim *tert*-Butyl-Derivat 7 konnte kein Hinweis auf die entsprechende Spirophosphoran-Struktur analog 8, 9 oder 10 gefunden werden (nur eine ³¹P-Resonanz bei δ = +78.4). Das entsprechende Edukt 5 der Darstellung von 7 (s. Schema 1) besitzt eindeutig eine stabile Me₂N→P-Bindung^[6]. Offenbar verhindert der sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-Substituent in 7 wirkungsvoll die Koordination eines fünften Substituenten, während das λ³-Phosphor-Atom im 1,3,2-Diazaphospholidin-1-ium-Salz 5 sterisch noch nicht überbeansprucht ist.

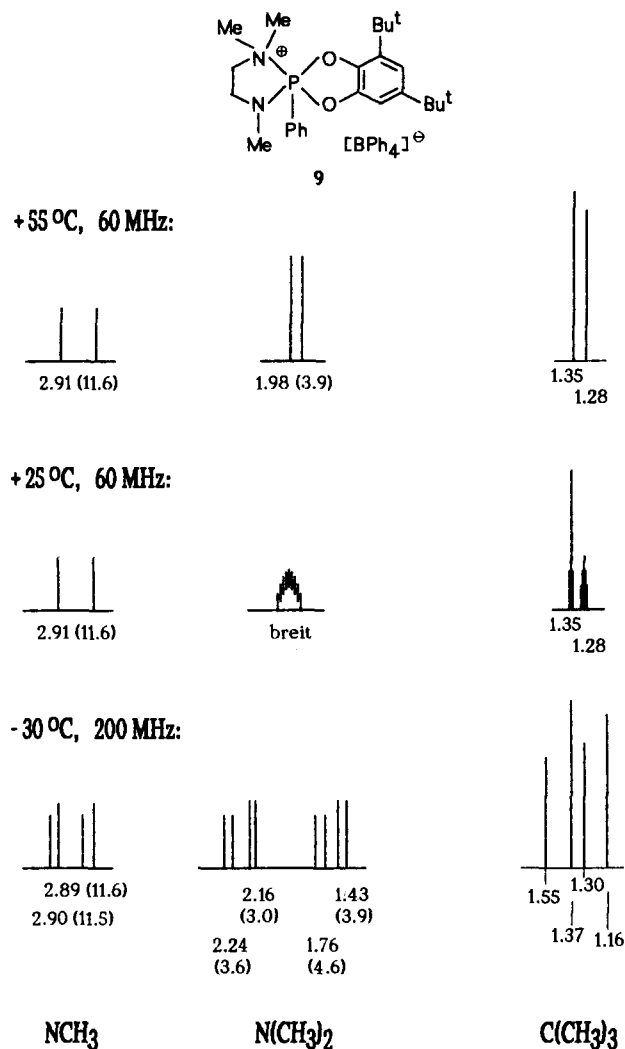
Die ³¹P-NMR-Spektren der Diethylamino-Derivate 6 und 10 weisen eine auffällige Differenz von 8.7 in ihren δ(P)-Werten auf. Diese Abweichung dürfte durch die unterschiedlichen Benzochinon-Substituenten und weniger durch die verschiedenen Anionen (Br⁻ bei 6 und [BPh₄]⁻ bei 10) hervorgerufen werden.

Temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum des 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon-Adduktes 9 – Dynamische Struktur in Lösung

Bei konfiguratив stabilen λ⁵P-Atom sollte sich, bei trigonal-bipyramidaler Anordnung der Substituenten, der diastereotope Charakter der beiden Methyl-Gruppen am Donator-N-Atom im ¹H-NMR-Spektrum bemerkbar machen. Die *o*-Benzochinon-Addukte 8, 9 und 10 lassen bei Raumtemperatur nur ein gemeinsames Dublett für die Protonenresonanzen der N(CH₃)₂-Gruppe, entsprechend einem schnellen Austausch der absoluten Positionen der Substituenten am P-Atom, erkennen. Beim Phenyl-Derivat 9 sind bei Raumtemperatur stark verbreiterte Resonanzlinien für die am Austausch beteiligten Protonen zu erkennen. Bei tiefen Temperaturen sollte der Platzwechsel der Substituenten in 9 innerhalb der NMR-Zeitskala zum Stillstand kom-

men, so daß der diastereotopie Charakter der Methyl-Gruppen am Donator-N-Atom sichtbar werden sollte. Die Ergebnisse der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren sind in Schema 3 wiedergegeben.

Schema 3. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren [δ -Werte (J in Hz)] von **9**



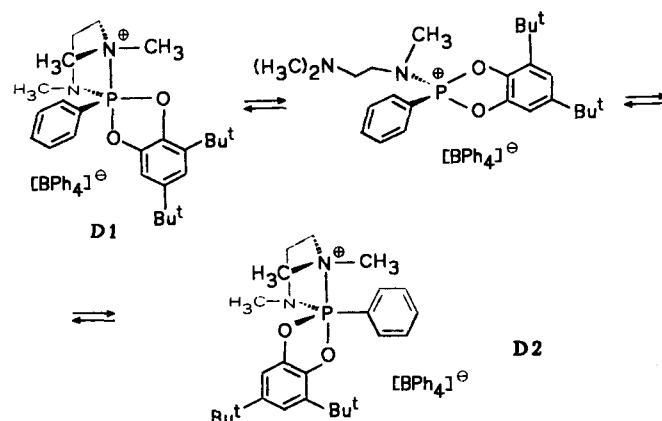
Das einfachste ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich bei einer Aufnahme-Temperatur von +55 °C bei 60 MHz. Hier entsprechen Aufspaltungsmuster und relative Lage der gut erkennbaren Resonanzlinien dem bei Raumtemperatur beobachteten Bild beim analogen Methyl-Derivat **8**: Zwei getrennte Signale für die *tert*-Butyl-Protonen am aromatischen Ring, ein Dublett mit kleiner Kopplungskonstante für die Protonen der $\text{N(CH}_3)_2$ -Gruppe, hochfeldverschoben gegenüber dem Dublett mit großer Kopplungskonstante für die Protonen der NCH_3 -Gruppe.

Bei Raumtemperatur ist für die Protonen der $\text{N(CH}_3)_2$ -Gruppe eine sehr breite Resonanz, ohne erkennbare Feinstruktur zu beobachten. Ebenso ist die Resonanzlinie, zumindest für die Protonen der einen *tert*-Butyl-Gruppe stark verbreitert. Lediglich das Dublett für die NCH_3 -Protonen bleibt unverändert.

Bei -20 °C sind im 60-MHz-NMR-Spektrum lediglich zwei breite Resonanzen, ohne aufgelöste Feinstruktur für den Bereich der $\text{N(CH}_3)_2$ -Protonen zu erkennen. Bei einer Meßfrequenz von 200 MHz können jedoch acht Linien, entsprechend Schema 3 beobachtet werden. Ebenso kann der doppelte Signalsatz für die Protonen der NCH_3 -Gruppe nur bei der höheren Meßfrequenz beobachtet werden. Im 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum wird ein geringfügig verbreitertes Dublett mit gegenüber dem Spektrum bei Raumtemperatur unveränderten Parametern gefunden. Für den Bereich der $\text{C(CH}_3)_3$ -Protonen werden im ^1H -NMR-Spektrum sowohl bei 60 MHz als auch bei 200 MHz vier Linien beobachtet. Eine plausible Deutung des temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektrums ergibt sich auf folgende Weise:

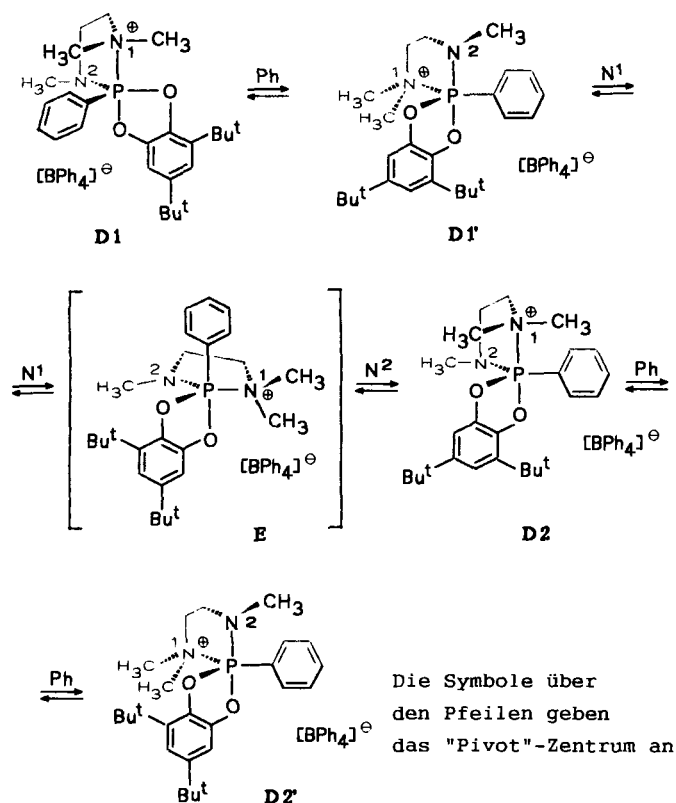
Für **9** lassen sich zwei Diastereomere **D1** und **D2** (und ihre im NMR-Experiment nicht unterscheidbaren optischen Antipoden) formulieren. Bei höherer Temperatur ist ein Isomerisierungs-Mechanismus durch Bruch der $\text{Me}_2\text{N}-\text{P}$ -Bindung denkbar (Schema 4). Dabei wird eine in 3-Position (5-Position) am aromatischen Ring stehende *tert*-Butyl-Gruppe in die äquatoriale Anordnung der trigonalen Bipyramide gebracht, während die in 5-Position (3-Position) stehende *tert*-Butyl-Gruppe nun axial angeordnet ist.

Schema 4. Isomerisierung von **9** durch Bindungsbruch



Die Überführung von **D1** in **D2** (Schema 4) ist auch ohne Bindungsbruch, z. B. durch Pseudorotation nach dem Berry-Mechanismus^[9] entsprechend Schema 5 denkbar. Für eine Verbindung mit vergleichbarer geometrischer Anordnung der Substituenten am λ^5 -Phosphor-Atom (zwei asymmetrisch substituierte Fünfringe und ein weiterer Substituent) wurde diese Möglichkeit diskutiert^[10]. Der nicht in den Ring eingebundene Substituent in der dort beschriebenen Verbindung war ein Wasserstoff-Atom (Ersatz von Ph durch H in **9**), so daß die Ausbildung der energetisch ungünstigen Anordnung **E** (äquatorial-äquatorial angeordneter Fünfring) aufgrund der hohen Apikophilizität des H-Atoms erleichtert wird. Nach Lit.^[11] hat der Phenyl-Substituent die weitaus geringste Neigung, die axiale Position einzunehmen. Deshalb wird die Isomerisierung **D1** \rightleftharpoons **D2** nach Schema 5 im Fall von **9** als unwahrscheinlich angesehen.

Das Hochtemperatur- ^1H -NMR-Spektrum läßt sich durch eine schnelle Isomerisierung nach Schema 4 erklären. Da-

Schema 5. Isomerisierung von **9** durch Pseudorotation

durch resultiert im zeitlichen Mittel jeweils nur eine Resonanzlinie für die Protonen der beiden *tert*-Butyl-Gruppen. Die Isomeren **D1** und **D2** sind innerhalb der NMR-Zeitskala nicht unterscheidbar.

Das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum von **9** ist folgendermaßen deutbar: Von den beiden Diastereomeren **D1**, **D1'** und **D2**, **D2'** (Schema 5) werden nur die Strukturen der stabileren Pseudo-Rotamere, vermutlich **D1** und **D2**, „eingefroren“. Dies hat zur Folge, daß die beiden *tert*-Butyl-Gruppen für jedes Isomer **D1** und **D2** unterscheidbar werden. Es resultieren zwei Sätze von jeweils zwei Linien für die Resonanzen der Protonen der betreffenden Gruppe. Für die Resonanzen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen ist für jedes Isomer **D1** und **D2** je ein Satz von zwei Dubletts zu erwarten, was auch beobachtet wurde. Ebenso liefern **D1** und **D2** unterschiedliche Resonanzen für die Protonen der NCH_3 -Gruppe (Schema 3). In den Spektren werden unterschiedliche Anteile der Isomeren angezeigt. Möglicherweise ist Isomer **D1** gegenüber **D2** etwas begünstigt, da die *tert*-Butyl-Gruppe in 3-Stellung in der äquatorialen Anordnung weniger sterisch behindert wird als in der axialen Anordnung in **D2**.

Nach der Eyring-Gleichung^[12] wurden die ΔG^\ddagger -Werte für die Isomerisierung aus den Protonenresonanzen der *tert*-Butyl-Gruppen abgeschätzt. Als Koaleszenztemperatur wurde $T_c = 273\text{ K}$ für beide Isomere angenommen. Der ΔG^\ddagger -Wert betrug ca. 63.4 kJ/mol . In Tabelle IV von Lit.^[13] werden die ΔG^\ddagger -Werte für zwei Spirophosphorane mit 73.9 und $>96.6\text{ kJ/mol}$ angegeben. Der deutlich niedrigere Wert von **9** spricht möglicherweise für einen anderen Isomerisie-

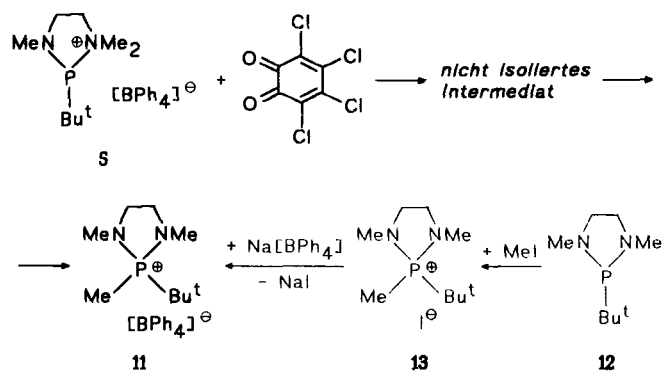
rungsmechanismus als für die in Lit.^[13] vorgeschlagene Pseudorotation. Möglicherweise ist für **9** die Isomerisierung nach Schema 4 (mit Bruch der $\text{P}-\text{NMe}_2$ -Bindung) energetisch günstiger als eine denkbare Pseudorotation nach Schema 5.

Umsetzung des 1,1,3-Trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-Salzes **5** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon

Der im Vergleich zu 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon stärkere Elektronenzug von Tetrachlor-*o*-benzochinon sollte durch Verringerung der Elektronendichte am P-Atom im entsprechenden Addukt von **5** eine Koordination des Me_2N -Stickstoff-Atoms am P-Atom ermöglichen. Daher wurde **5** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon umgesetzt, um das Produkt mit Verbindung **7** zu vergleichen.

Die Umsetzung von **5** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon führte, entgegen den Erwartungen, nicht zu einem Spirophosphoran (analog **8**–**10**) oder einem Phosphonium-Salz (analog **7**). Entsprechend Schema 6 wurde in geringer Ausbeute das schwerlösliche Umlagerungsprodukt **11** isoliert und ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch, durch FAB-Massenspektrometrie und durch Elementaranalyse charakterisiert. Die Umlagerung von **5** zu **11** wird offenbar durch das Tetrachlor-*o*-benzochinon begünstigt. Das Benzochinon wirkt dabei nicht als einfacher Katalysator, da es nicht unzersetzt aus der Umsetzung zurückgewonnen wird. Möglicherweise wird im ersten Schritt des Tetrachlor-*o*-benzochinon addiert (Bildung eines Intermediates analog **7** oder **8**–**10**), das anschließend zum stabileren Phosphonium-Salz **11** umgewandelt wird. Ein Mikroansatz (Umsetzung von **5** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon) wurde unmittelbar nach beendeter Reaktion (erkennbar an der vollständigen Entfärbung der Lösung des zugetropften Chinons in Dichlormethan) bei 0.1 Torr ohne Erwärmung bis zur Trockene eingengt, um ein NMR-Spektrum des Rückstandes aufzunehmen. Dabei konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = +57$ beobachtet werden. Möglicherweise ist dies die ^{31}P -NMR-Resonanzlinie des primär gebildeten, nicht isolierten Intermediats (siehe Schema 6) des noch nicht umgelagerten Addukts aus **5** und Tetrachlor-*o*-benzochinon.

Schema 6



Das bisher offenbar nicht bekannte Phosphonium-Salz **11** wurde, um die NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung abzusichern, auf einem unab-

hängigem Weg synthetisiert. Entsprechend Schema 6 wurde zunächst das Phospholidin **12** analog zu ähnlichen 1,3,2-Diazaphospholidinen^[14] synthetisiert. Dieses wurde anschließend mit Methyljodid zum Phosphonium-Salz **13** alkyliert. Nach Austausch des Anions (I^- gegen $[BPh_4]^-$) konnte schließlich **11** isoliert werden. Die 1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten der auf diese Weise erhaltenen Verbindung **11** (siehe Experimenteller Teil) sind mit den Daten der aus der Umsetzung von **5** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon erhaltenen Verbindung identisch.

Einfluß des koordinierten Iodid-Ions auf das NMR-Spektrum des Phosphonium-Salzes **13**

Beim Vergleich der 1H -NMR-Daten von **11**–**13** fällt auf, daß im Iodid **13** ein Dublett für die Protonen-Resonanzen der Methylen-Brücke beobachtet wird, während beim Tetraphenylborat **11** und beim Phospholidin **12** Multipletts für die gleichen Protonen zu erkennen sind. Durch das koordinierende Iodid-Ion könnte in **13** das Phosphor-Atom innerhalb der NMR-Zeitskala seine konfigurative Stabilität verlieren, während das Phospholidin **12** und das Phosphonium-tetraphenylborat **11** ein konfiguratativ stabiles P-Atom aufweisen. Im Iodid **13** liegt eine ähnliche strukturelle Situation vor wie bei den unten diskutierten 2-Halogen-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidinen **16** und **17**, sofern bei diesen das freie Elektronenpaar am Phosphor-Atom durch eine Methyl-Gruppe ersetzt wird.

Eliminierung von Methylhalogenid aus den 1,1,3-Trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-Salzen **14** und **15**

Es ist bekannt, daß 2-Chlor-1,1,3-trimethyl-1,3,2-diazaphospholidin-1-ium-chlorid, $[Me_2NCH_2CH_2N(Me)P]Cl + Cl^-$, ohne merkliche Zersetzung sublimiert werden kann^[15]. Die analogen Brom- und Iod-Derivate **14** und **15** zersetzen sich beim Versuch der Sublimation entsprechend Schema 7 unter Eliminierung von Methylhalogenid. Dabei wurden als Sublimat die entsprechenden 2-Halogen-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidine **16** und **17** erhalten. Das aus **15** abgespaltene Methyljodid konnte 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (aus einer nachgeschalteten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle isoliert). Die Bildung der Iod-Verbindung **17** kann als indirekter Nachweis für die

Existenz des nicht isolierten Iod-Derivats **15** gelten. Sowohl **16** als auch **17** liegen als farblose, leicht schmelzende Feststoffe vor, die sich an der Luft schnell zersetzen.

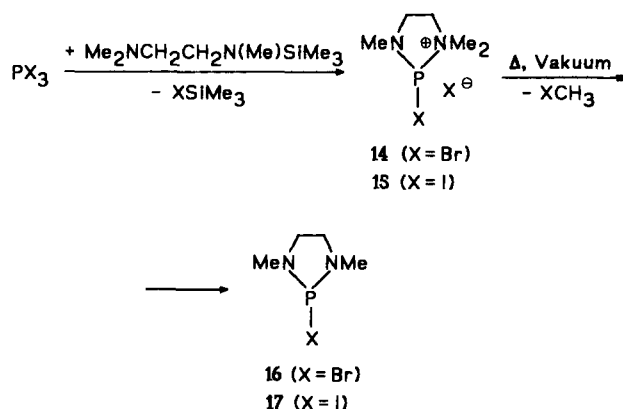
Abgesehen von der Methylierung des Phosphor-Atoms erinnert die Umlagerung von **5** zu **11** (Schema 6) an die Umwandlung des Bromids **14** und Iodids **15** zu den entsprechenden 1,3,2-Diazaphospholidinen **16** und **17** (Schema 7). Die Methylierung des Phosphor-Atoms **16** und **17** wurde nur dadurch verhindert, daß das eliminierte Methylhalogenid im Vakuum sofort entfernt wurde (Schema 7). Wie die Bildung von **13** aus **12** zeigt (siehe Schema 6) sollte sich Methyljodid mit 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholidinen sonst unter Alkylierung des P(III)-Atoms unter Bildung der entsprechenden Phosphonium-Spezies umsetzen.

NMR-Spektren der 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaphospholidine **16** und **17**

Die aus **14** und **15** bei der Sublimation oder Kurzwegdestillation im Hg-Diffusionsvakuum gebildeten Verbindungen konnten 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch eindeutig als 2-Brom- und 2-Iod-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin (**16** und **17**) charakterisiert werden (Schema 7). Für die Brom-Verbindung **16** werden widersprüchliche $\delta(P)$ -Werte angegeben^[16,17], während für die Iod-Verbindung **17** kein Vergleichswert bekannt ist. Verbindung **16** wurde daher auf einem unabhängigen Weg (Umsetzung von *N,N'*-Dimethylethylendiamin mit Phosphortribromid, vgl. Lit.^[14]) synthetisiert, um den $\delta(P)$ -Wert zu überprüfen. (Eine analoge Umsetzung von Phosphortrichlorid mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin ist beschrieben^[18].) Die 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten des Produktes erwiesen sich als identisch mit den Daten des Produktes **16** der Vakuumpyrolyse von **14** (s.u.). Damit konnte der $\delta(P)$ -Wert in Lit.^[17] bestätigt werden. Für die Resonanz der Methylen-Protonen in **16** wurde, im Widerspruch zu Lit.^[16], im 1H -NMR-Spektrum, auch bei 400 MHz, kein Multiplett, sondern ein scharfes Dublett beobachtet. Dabei verwundern die fast gleichen NMR-Daten des Bromids **16** und des Iodids **17** (s.u.).

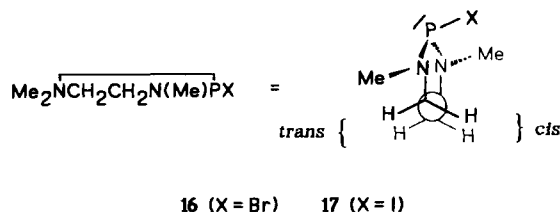
Es ist bemerkenswert, daß in den 1H -NMR-Spektren alle vier Protonen der CH_2CH_2 -Einheit magnetisch äquivalent sind und deshalb aufgrund der $^3J(PH)$ -Kopplung ein Dublett liefern (A_4X -Spektrum). Nach Schema 8 wäre, bei konfiguratativ stabilem P-Atom, für die Protonen der Methylen-Einheit ein A_2B_2X -Spektrum ($A = cis$, $B = trans$ -ständige Protonen, $X = P$ -Atom) zu erwarten. Möglicherweise geht die konfigurative Stabilität durch den in Lit.^[19] beschriebenen Halogen-Austausch-Mechanismus verloren. Allerdings wird auch von Halogen-freien 1,3,2-Diazaphospholidinen berichtet, die, teilweise in Abhängigkeit von der Meßfrequenz, entweder für ein konfiguratativ stabiles P-Atom zu einfache Dubletts erkennen lassen oder das zu erwartende komplexe A_2B_2X -Spinsystem für die Methylen-Protonen liefern^[14]. Da vergleichbare Verbindungen, besonders mit in kleinen Ringen eingebauten λ^3 -P-Atomen, in ihre optischen Antipoden getrennt werden können^[20], ist die zufällige Degeneration der A_2B_2X -Spinsysteme zu A_4X -Systemen zumindest nicht auszuschließen. Spuren von Verunreinigungen an

Schema 7



Nucleophilen können ebenfalls zu einer auf der NMR-Zeitskala schnellen Inversion am P-Atom führen.

Schema 8. Struktur von 16 und 17



Wir danken der BASF AG, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Weiter danken wir Frau I. Rübesamen und Frau P. Schulz für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau D. Döring für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen: Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in geschlossenen Systemen in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff (beheizter BTS-Katalysator, BASF AG, Ludwigshafen; anschließende Trocknung mit Kieselgel und Sicapent) als Schutzgas durchgeführt. Sofern nicht anders vermerkt, wurde magnetisch gerührt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet^[21] und über Molekularsieb gelagert. Zur Abtrennung von Feststoffen wurden, sofern nicht anders vermerkt, Umkehrfritten verwendet. Alle Glasapparaturen wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeflammt und mit nachgereinigtem Stickstoff belüftet.

NMR-Spektren: Spektrometer JEOL JNMC 60 HL ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ bei 24.3 MHz), Bruker AC-200 (^1H bei 200.1 MHz, ^{31}P bei 81.0 MHz), WM-400 ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ bei 162 MHz, AM-300 (^1H bei 300 MHz) und AM-400 (^1H bei 400.1 MHz, ^{13}C bei 100.6 MHz). Hochfeldverschiebungen sind mit negativem, Tieffeldverschiebungen mit positivem Vorzeichen gegenüber TMS (bei ^1H - und ^{13}C -) und H_3PO_4 (bei ^{31}P -NMR-Spektren) angegeben. — Die ^{31}P -Verschiebungen beziehen sich für Messungen in CDCl_3 auf $\Xi = 40.480716$ (entsprechend ext. H_3PO_4 in CDCl_3 , $\delta = 0$), in CD_3CN auf $\Xi = 40.480682$ (entsprechend ext. H_3PO_4 in CD_3CN , $\delta = 0$) und in C_6D_6 auf $\Xi = 40.480717$ MHz (entsprechend ext. H_3PO_4 in C_6D_6). — Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Rest- ^1H -Signale bzw. die ^{13}C -Resonanzsignale der Lösungsmittel als Standard, sofern sich kein TMS [$\delta(\text{H}) = \delta(\text{C}) = 0$] in der Probe befand: $\delta(\text{CHCl}_3) = +7.25$; $\delta(\text{CDCl}_3) = +77.05$; $\delta(\text{CD}_2\text{HCN}) = +1.93$; $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = +1.3$; $\delta(\text{CHDCl}_2) = +5.32$; $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = +53.8$. Für die ^{31}P -NMR-Spektren bei 24.3 MHz diente als weitere externe Referenz Trimethylphosphit (TMP) mit $\delta(\text{P}) = +141.0$.

Massenspektren: Doppelt-fokussierendes Massenspektrometer MAT 8430 (Finnigan MAT, Bremen). Als Stoßgas für die FAB-Untersuchungen wurde Xe^0 der Energie 8 kV eingesetzt. Lösungsmittel: 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) und Sulfolan.

Spirophosphoran-Salz 6: Zu einer gerührten Suspension von 2.78 g (9.8 mmol) **1** in 20 ml Diethylether wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.40 g (9.67 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 15 ml Diethylether getropft. Es wurde bis zur vollständigen Entfärbung des Chinons 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde abgetrennt, dreimal mit insgesamt 15 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (5 h/0.1 Torr);

Ausb. 2.84 g (55%) leicht beiges Pulver von geringer Dichte. Das Produkt ist gut in polaren (Dichlormethan, Acetonitril) und schlecht in unpolaren (Diethylether, Petrolether) Lösungsmitteln löslich. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (24.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -13.1$. — ^1H -NMR (300 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.99$ [d, $^3J(\text{PH}) = 6.0$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.09 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.8$ Hz, 3H, NCH_3], 2.7–3.5 (br. m, 4H, CH_2CH_2), 1.07 [br. t, $^3J(\text{HH}) = 7.0$ Hz, 6H] und 1.38 [t, (wenig intensiv), $^3J(\text{PH}) = 7.2$ Hz, NCH_2CH_3]. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_3CN): $\delta = 48.46$ [s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 39.65 (s, PNCH_3), 46.13 [d, $^2J(\text{PC}) = 11.2$ Hz, Me_2NCH_2], 52.99 [d, $^2J(\text{PC}) = 8.3$ Hz, $\text{PN}(\text{Me})\text{CH}_2$], 12.49 [d, $^3J(\text{PC}) = 5.1$ Hz] und 11.35 (s, NCH_2CH_3), 41.72 (s) und 42.92 (s, NCH_2CH_3); Aryl-C: $\delta = 116.09$ [d, $^2J(\text{PC}) = 11.3$ Hz, POC], 126.47 (s) und 141.35 (s, OCC, OCC).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BrCl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{P}$ (530.05) Ber. C 33.99 H 4.37 P 5.84
Gef. C 33.84 H 4.73 P 5.81

Phosphonium-Salz 7: Zu einer gerührten und mit Eis/Wasser gekühlten Lösung von 1.92 g (3.77 mmol) **5** in 15 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 0.83 g (3.77 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon in 10 ml Dichlormethan getropft. Anschließend wurde bis zur vollständigen Entfärbung der Reaktionslösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen auf ca. 5 ml wurde durch langsames Zutropfen von 20 ml Diethylether zu der gut gerührten Lösung gefällt. Der Niederschlag wurde abgetrennt, viermal schnell mit einer Mischung aus 17 ml Diethylether und 3 ml Dichlormethan gewaschen, bis das ablaufende Filtrat keine Färbung mehr aufwies, und im Vakuum getrocknet (5 h/0.1 Torr); Ausb. 2.30 g (84%) fast farbloses Pulver. — ^{31}P -NMR (162 MHz, CD_3CN): $\delta = +77.23$. — ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.08$ [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.95 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.7$ Hz, 3H, NCH_3], 3.2 (m, 2H), 2.9 (m, 1H) und 2.6 (m, 1H, NCH_2CH_3 N), 1.45 [d, $^3J(\text{PH}) = 20.8$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 1.41 (s, 9H) und 1.30 [s, 9H, $\text{Aryl-C}(\text{CH}_3)_3$]; Signale für das Anion: $\delta = 6.85$ (m, 4H, *p*-H), 7.00 (m, 8H, *m*-H), 7.28 (m, 8H, *o*-H); die Resonanz-Signale der Aryl-Protonen des Kations sind wegen der Überlagerung durch die Protonen-Resonanzsignale des Anions nicht lokalisierbar. — FAB-MS (NBA): m/z (%) = 409 (3) [$\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}^+$], 319 (100) [$\text{C}_{24}\text{H}_{20}^{11}\text{B}^-$].

$\text{C}_{47}\text{H}_{62}\text{BN}_2\text{O}_3\text{P}$ (728.81) Ber. C 77.46 H 8.57 N 3.84 P 4.25
Gef. C 77.75 H 8.57 N 3.87 P 4.31

Spirophosphoran-Salz 8: Zu einer mit Eis/Wasser gekühlten Suspension von 5.68 g (1.22 mmol) **2** in 30 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 25 min eine Lösung von 2.68 g (1.22 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon in 20 ml Dichlormethan getropft. Nach Entfernung des Kühlbades wurde 30 min gerührt und dann zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 10 ml Dichlormethan aufgenommen und mit ca. 20 ml Methylcyclohexan versetzt, bis eine leichte Trübung auftrat. Durch Zugabe einiger ml Dichlormethan und vorsichtiges Erwärmen mit dem Handfön wurde eine klare Lösung erhalten. Diese wurde zunächst 1 h in Eis/Wasser und dann 1 h lang bei -25°C aufbewahrt. Der ausgefallene, amorphe Feststoff wurde abgetrennt und getrocknet (5 h/0.1 Torr). Auf diese Weise konnten 6.28 g (75%) Rohprodukt gewonnen werden (Verunreinigungen im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen). Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt in einer Mischung aus 10 ml Dichlormethan/10 ml Diethylether unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen mit Eis/Wasser bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag, der das Lösungsmittel vollständig einschloß. Es wurde unter Erwärmen weiteres Lösungsmittel zugegeben (insgesamt 5 ml Dichlormethan und 25 ml Diethylether) bis sich erneut eine klare Lösung bildete. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (2 h) wurde der ausgefallene, farblose Niederschlag abgetrennt, zweimal mit insgesamt 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet (5 h/0.1 Torr); Ausb. 3.21 g (38%) ^1H -NMR-spek-

troskopisch reines Produkt. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_3CN): $\delta = -10.5$ und $+46.6$ (weniger intensiv). — ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.75$ [d, $^3J(\text{PH}) = 3.9$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.90 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.5$ Hz, 3H, NCH_3], 3.2 (m, 4H, CH_2CH_2), 1.94 [d, $^2J(\text{PH}) = 15.6$ Hz, 3H, PCH_3], 1.39 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.30 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; Signale für das Anion wie bei 7. — FAB-MS (Sulfolan): m/z (%) = 367 (4) [$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}^+$], 319 (100) [$\text{C}_{24}\text{H}_{20}^{11}\text{B}^-$].

$\text{C}_{44}\text{H}_{56}\text{BN}_2\text{O}_2\text{P}$ (686.73) Ber. C 76.96 H 8.22 N 4.08
Gef. C 77.09 H 8.47 N 4.10

Spirophosphoran-Salz 9: Zu einer Suspension von 1.45 g (2.74 mmol) **3** in 15 ml Dichlormethan wurde in 40 min eine Lösung von 0.60 g (2.74 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon in 10 ml Dichlormethan getropft. Dabei entfärbte sich die zutropfende Lösung rasch. Nach Zugabe von etwa 2/3 der Gesamtmenge des Chinons entstand aus der anfänglich vorgelegten Suspension eine klare Lösung. Nach dem Zutropfen wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt (0.1 Torr). Der zunächst ölige Rückstand verfestigte sich innerhalb ca. 12 h zu einem amorphen Feststoff. Dieser wurde in 10 ml Dichlormethan gelöst und durch langsames Zutropfen von insgesamt 20 ml Diethylether zu der gut gerührten Lösung umgefällt. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt, dreimal mit insgesamt 15 ml Diethylether gewaschen und getrocknet (5 h/0.1 Torr); Ausb. 1.76 g (86%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -16.1$ und $+32.9$ (weniger intensiv). — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , Raumtemperatur): $\delta = 7.7-7.2$ (m, 25H, Aryl-H), 3.20 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.4$ Hz, NCH_3], 2.4 [br. m, 10H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und CH_2CH_2], 1.60 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.57 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; (+55°C): $\delta = 7.7-7.2$ (m, 25H, Aryl-H), 3.15 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.7$ Hz, NCH_3], 3.0-2.2 (br. m, 4H, CH_2CH_2), 2.22 [d, $^3J(\text{PH}) = 3.9$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 1.59 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 1.52 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; (-20°C): $\delta = 7.7-7.2$ (m, 25H, Aryl-H), 3.17 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.3$ Hz, NCH_3], 2.5 und 2.0 [m, 10H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und CH_2CH_2], 1.79 (s), 1.54 (s), 1.61 (s) und 1.40 [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; Signale für das Anion wie bei 7. — FAB-MS (Sulfolan): m/z (%) = 429 (3) [$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}^+$], 319 (100) [$\text{C}_{24}\text{H}_{20}^{11}\text{B}^-$].

$\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{BN}_2\text{O}_2\text{P}$ (748.80) Ber. C 78.60 H 7.81 N 3.74
Gef. C 78.03 H 7.85 N 3.67

Spirophosphoran-Salz 10: Zu einer gerührten Lösung von 3.65 g (6.59 mmol) **4** in 20 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von 1.45 g (6.58 mmol) 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon in 15 ml Dichlormethan getropft. Um die sehr langsame Entfärbung des zutropften Chinons zu beschleunigen, wurde gelegentlich vorsichtig mit dem Handfön erwärmt. Nach 45 min. Rühren bei Raumtemperatur wurden 20–25 ml Lösungsmittel abkondensiert. Die verbliebene Lösung wurde mit 5–10 ml Pentan überschichtet und bei -20°C aufbewahrt. Im Verlauf einiger Tage fiel das Produkt als farblosener Feststoff aus. Der Niederschlag wurde abgetrennt, dreimal mit einer Mischung aus insgesamt 9 ml Pentan und 1 ml Dichlormethan gewaschen, bis das ablaufende Filtrat farblos war, und getrocknet (5 h/0.1 Torr); Ausb. 3.15 g (64%) farbloses Pulver. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$): $\delta = -4.4$ und $+23.4$ (weniger intensiv). — ^1H -NMR (400 MHz ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$)): $\delta = 2.49$ [d, $^3J(\text{PH}) = 4.3$ Hz, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.94 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.2$ Hz, 3H, NCH_3], 2.99 (m, 4H, NCH_2CH_3), nicht genau lokalisierbares Signal [br., 4H, Me_2NCH_2 und $\text{PN}(\text{Me})\text{CH}_2$], 1.38 und 1.30 [s, 18H, Aryl- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; Signale für das Anion wie bei 7.

$\text{C}_{47}\text{H}_{63}\text{BN}_3\text{O}_2\text{P}$ (743.83) Ber. C 75.89 H 8.54 N 5.65
Gef. C 76.55 H 8.83 N 5.65

Phosphonium-Salz 11: a) Zu einer gerührten Lösung von 3.71 g (7.30 mmol) **5** in 10 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 1.80 g (7.32 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 10 ml Dichlormethan getropft. Dabei entfärbte sich die zutropfende

Lösung. Nach 1stdg. Rühren wurde auf das halbe Volumen eingengt und 15 h mit Eis/Wasser gekühlt. Dabei fiel etwas Feststoff aus, der abgetrennt wurde. Das Filtrat wurde in 20 ml gut gerührten Diethylether getropft. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und mit einem Gemisch aus insgesamt 18 ml Diethylether und 2 ml Dichlormethan in 5-ml-Portionen gewaschen, bis das ablaufende Filtrat völlig farblos war. Nach dem Trocknen (2 h/0.1 Torr) wurden 1.87 g Feststoff isoliert. Dieser wurde aus etwa 5 ml Acetonitril bei 40–50°C umkristallisiert. Von dem so erhaltenen Produkt wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren sowie ein FAB-Massenspektrum aufgenommen und eine Elementaranalyse durchgeführt. Die Daten aus den NMR-Spektren und dem FAB-Massenspektrum stimmen mit denen des Produktes der Umsetzung von **13** mit Natrium-tetraphenylborat [siehe b)] überein.

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{P}$ (508.50) Ber. C 77.95 H 8.33 N 5.51
Gef. C 77.70 H 8.55 N 5.24

b) Zu einer gerührten Lösung von 1.22 g (3.86 mmol) **13** in 10 ml Acetonitril und 5 ml Dichlormethan wurde innerhalb von 5 min eine Lösung von 1.32 g (3.86 mmol) Natrium-tetraphenylborat in 10 ml Acetonitril getropft. Der ausgefallene Feststoff wurde abgetrennt und mit 40 ml siedendem Acetonitril extrahiert. Aus dem heiß filtrierte Extrakt fiel das Produkt beim Abkühlen in feinen Kristallen aus. Nach 15stdg. Stehenlassen unter Kühlung mit Eis/Wasser wurden die Kristalle abfiltriert, mit 3 ml Acetonitril gewaschen und 4 h im Vakuum getrocknet; Ausb. 1.01 g (51%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CD_3CN): $\delta = +86.2$. — ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.79$ [d, $^3J(\text{PH}) = 9.8$ Hz, 6H, NCH_3], 3.30 (m, 4H, CH_2CH_2), 1.84 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.9$ Hz, 3H, PCH_3], 1.21 [d, $^2J(\text{PH}) = 17.4$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]; Signale für das Anion wie bei 7. — FAB-MS (NBA): m/z (%) = 189 (60) [$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}^+$], 319 (25) [$\text{C}_{24}\text{H}_{20}^{11}\text{B}^-$].

$\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{BN}_2\text{P}$ (508.50) Ber. C 77.95 H 8.33 N 5.51
Gef. C 77.61 H 8.53 N 5.23

Phospholidin 12: Zu einer Lösung von 16.63 g (0.19 mol) *N,N'*-Dimethylethyldiamin und 70.83 g (0.70 mol) Triethylamin in 400 ml Diethylether wurde innerhalb von 45 min eine Lösung von 30.0 g (0.19 mol) *tert*-Butyldichlorphosphan in 30 ml Diethylether getropft. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung leicht. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde der Hydrochlorid-Niederschlag abgetrennt und siebenmal mit insgesamt 350 ml Petroläther (Siedebereich 30–40°C) gewaschen. Das Filtrat wurde bei vermindertem Druck (15 Torr) eingengt und anschließend über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert, Sdp. 30°C/0.3 Torr; Ausb. 21.10 g (65%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (24.3 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = +141.6$. — ^1H -NMR (60 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 2.85$ [d, $^3J(\text{PH}) = 13.0$ Hz, 6H, NCH_3], 3.0 (m, 4H, CH_2CH_2), 0.93 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.6$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$].

Phosphonium-Salz 13: Zu einer gut gerührten Lösung von 2.58 g (14.8 mmol) **12** in 17 ml Diethylether wurden innerhalb von 5 min 2.21 g (15.6 mmol) Methyljodid gegeben. Dabei fiel **13** als farblosener, voluminöser Feststoff aus. Nach Zugabe von weiteren 25 ml Diethylether wurde 2 d gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, zweimal mit jeweils 20 ml Diethylether gewaschen und getrocknet (3 h/0.1 Torr); Ausb. 3.62 g (77%) farbloses, wenig luftempfindliches Pulver. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = +86.4$. — ^1H -NMR (200 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 2.94$ [d, $^3J(\text{PH}) = 9.8$ Hz, 6H, NCH_3], 3.47 [d, $^3J(\text{PH}) = 8.0$ Hz, 4H, CH_2CH_2], 2.13 [d, $^3J(\text{PH}) = 11.6$ Hz, 3H, PCH_3], 1.31 [d, $^3J(\text{PH}) = 17.5$ Hz, 9H, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$]; Signale für das Anion wie bei 7. — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 33.36$ [d, $^2J(\text{PH}) = 5.2$ Hz, NCH_3], 50.18 [d, $^2J(\text{PC}) = 5.35$, CH_2CH_2], 5.52 [d, $^2J(\text{PC}) = 56.83$ Hz, PCH_3], 23.23 [d, $^2J(\text{PC}) = 17.4$ Hz, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$], 36.08 [d,

$J(\text{PC}) = 69.9 \text{ Hz}$, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$. — FAB-MS (NBA): m/z (%) = 189 (100) [$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2\text{P}^+$], 127 (100) [I^-].

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{IN}_2\text{P}$ (316.16) Ber. C 34.19 H 7.01 N 8.86
Gef. C 34.20 H 7.48 N 8.78

Phospholidin 16: a) In einer Sublimationsapparatur, bestehend aus einem Einhalskolben, der mit einem aufgesetzten geraden Rohr mit Wasserkühlung versehen war, wurden ca. 0.5 g (ca. 1.7 mmol) **14** bei 0.1 Torr auf 60°C erwärmt. Dabei nahm die Menge an leicht gelbem **14** im Kolben ab, während im gekühlten Rohr ein farbloser Feststoff kondensierte, der bei abgestellter Kühlung langsam in eine farblose Flüssigkeit überging. Dieses auch in unpolaren Solventien lösliche Kondensat erwies sich NMR-spektroskopisch als reines **16**; Ausb. 0.1 g (ca. 30%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = +192.8$. — ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.77$ [d, $^3J(\text{PH}) = 14.6 \text{ Hz}$, 6H, PNCH_3], 3.32 [d, $^3J(\text{PH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, PNCH_2]. — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.52$ [d, $^2J(\text{PC}) = 18.1 \text{ Hz}$, PNCH_3], 53.55 [d, $^2J(\text{PC}) = 10.8 \text{ Hz}$, PNCH_2].

b) Zu einer mit Eis/Wasser gekühlten und gerührten Mischung aus 40.65 g (0.15 mol) Phosphortribromid, 38.65 g (0.38 mol) Triethylamin und 250 ml Diethylether wurde innerhalb 45 min eine Lösung von 8.82 g (0.10 mol) *N,N'*-Dimethylethylendiamin in 50 ml Diethylether getropft. Der ausgefallene Hydrobromid-Niederschlag wurde abgetrennt und viermal mit insgesamt 200 ml Diethylether gewaschen. Beim Einengen des Filtrats (Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck über eine Liebig-Brücke) bildete sich kurz vor der vollständigen Entfernung des Diethylethers spontan eine größere Menge gelben Feststoffes. Dabei stieg die Temperatur stark an. Die Destillation wurde unterbrochen und der Kolben schnell mit Eis/Wasser abgekühlt. Der Niederschlag wurde mit 50 ml Dichlormethan versetzt und kräftig durchgerührt. Es wurde filtriert und der Rückstand zweimal mit jeweils 10 ml Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde eingengt (Raumtemperatur/0.1 Torr) und anschließend über eine einfache, kurze Brücke destilliert. Das Kühlwasser wurde dabei auf ca. 25°C gehalten. Die bei 67°C/0.75 Torr übergehende, farblose Fraktion wurde gesammelt und ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert [identisch mit den Daten des Produktes aus der Vakuumpyrolyse von **14**; siehe a)]; Ausb. 6.89 g (35%, bezogen auf eingesetztes *N,N'*-Dimethylethylendiamin, leicht mit Phosphortribromid verunreinigt). Beim Aufbewahren bei -25°C erstarrte die bei Raumtemperatur ölige Flüssigkeit rasch.

Phospholidin 17: Zu einer mit Eis/Wasser gekühlten Lösung von 10.92 g (0.25 mol) PI_3 in 40 ml CS_2 wurden innerhalb 15 min 4.36 g (0.25 mol) *N,N',N'*-Trimethyl-*N*-trimethylsilylethylendiamin getropft. Der ausgefallene, dunkelbraune Niederschlag wurde abgetrennt, zweimal mit je 15 ml CS_2 gewaschen und 5 h im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 5.03 g (52%). Es gelang nicht, die stark verunreinigte Verbindung **15** zu reinigen. In polaren Lösungsmitteln fiel nach kurzer Zeit ein gelber, unlöslicher Feststoff aus. Das Rohprodukt konnte nicht ohne Zersetzung sub-

limiert werden. Das farblose Sublimat (65°C/Hg-Diffusionspumpen-Vakuum) konnte als NMR-spektroskopisch reines **17** identifiziert werden. — ^{31}P -NMR (81 MHz, CD_3CN): $\delta = +192.6$. — ^1H -NMR (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 2.74$ [d, $^3J(\text{PH}) = 14.6 \text{ Hz}$, 6H, PNCH_3], 3.29 [d, $^3J(\text{PH}) = 7.3 \text{ Hz}$, 4H, PNCH_2]. — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.57$ [d, $^2J(\text{PC}) = 18.1 \text{ Hz}$, PNCH_3], 53.60 [d, $^2J(\text{PC}) = 10.8 \text{ Hz}$, PNCH_2].

CAS-Registry-Nummern

1: 122833-38-9 / 2: 125729-71-7 / 3: 125729-72-8 / 4: 125729-78-4 / 5: 125729-74-0 / 6: 137896-98-1 / 7: 130485-65-3 / 8: 130485-59-5 / 9: 130485-24-4 / 10: 137897-00-8 / 11: 137897-02-0 / 12: 58978-90-8 / 13: 137897-03-1 / 14: 122833-36-7 / 15: 137897-04-2 / 16: 64202-24-0 / 17: 137915-46-9 / PBTr_3 : 7789-60-8 / PI_3 : 13455-01-1 / $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$: 79101-26-1 / Tetra-*o*-benzochinon: 2435-53-2 / 3,5-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon: 3383-21-9 / *tert*-Butyldichlorphosphan: 25979-07-1 / *N,N'*-Dimethylethylendiamin: 110-70-3

- [1] Herrn Professor L. M. Yagupol'skii zum 70. Geburtstag gewidmet.
[2] R. Luckenbach, *Methoden der Org. Chem.* (Houben-Weyl), 4. Aufl., 1982, Bd. E2, S. 841 ff.
[3] E. L. Muetterties, W. Mahler, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 613.
[4] F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler, C. P. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3053.
[5] W. Becker, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, 37, 231.
[6] W. Becker, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 42, 21.
[7] S. A. Weissman, S. G. Baxter, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, 35, 353.
[8] W. Becker, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, 42, 21.
[9] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933.
[10] L. Beslier, M. Sanchez, D. Houalla, R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2563.
[11] J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row Ltd., London, New York, Hagerstown, San Francisco, **1976**, S. 67.
[12] H. Günther, *NMR-Spektroskopie — Eine Einführung in die Protonenresonanzspektroskopie und ihre Anwendungen in der Chemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1983**, S. 229.
[13] R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 433.
[14] M. K. Das, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1028.
[15] G. Bettermann, D. Schomburg, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1986**, 28, 327.
[16] H. Nöth, W. Storch, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 2607.
[17] K. Barlos, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1978**, 33B, 515.
[18] [18a] O. J. Scherer, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 702. — [18b] K. Utvary, V. Gutmann, C. Kemenater, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, 1, 75.
[19] B. Fontal, H. Goldwhite, *Tetrahedron* **1966**, 22, 3275.
[20] I. G. M. Campbell, J. K. Way, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5034.
[21] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Toronto, Paris, Braunschweig, **1966**.

[313/91]