

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

VIER- UND FÜNFGLEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLLEN, XVI 1.3.4.2 Λ^3 -OXADIAZAPHOSPHOLINE

Alfred Schmidpeter^a; Jörg Luber^a; Helmut Riedl^a; Manfred Volz^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität, München

To cite this Article Schmidpeter, Alfred , Luber, Jörg , Riedl, Helmut and Volz, Manfred(1977) 'VIER- UND FÜNFGLEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLLEN, XVI 1.3.4.2 Λ^3 -OXADIAZAPHOSPHOLINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 3: 2, 171 — 174

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086647708077707

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647708077707>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

VIER- UND FÜNFGLEDTRIGE PHOSPHORHETEROCYCLEN, XVI 1.3.4.2λ³-OXADIAZAPHOSPHOLINE²

ALFRED SCHMIDPETER, JÖRG LUBER, HELMUT RIEDL und MANFRED VOLZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

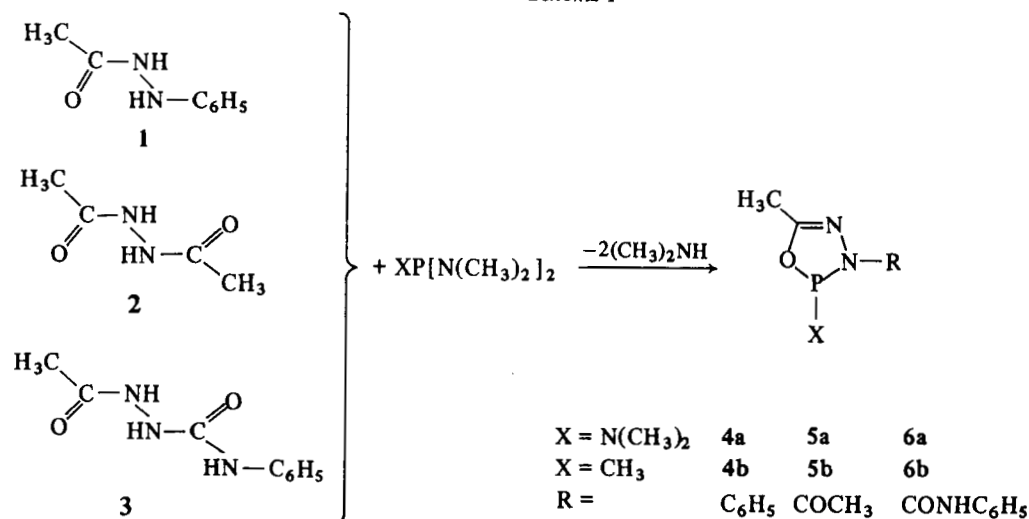
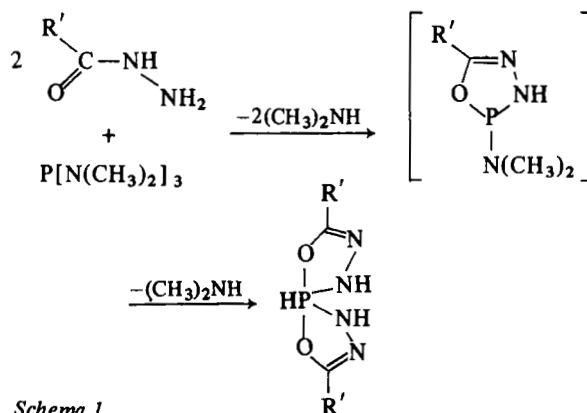
(Received July 12, 1976)

Die Kondensation von *N'*-substituierten *N*-Acetyl- und -Benzoyl-hydrazinen mit $P[N(CH_3)_2]_3$ oder $CH_3P[N(CH_3)_2]_2$ führt stets zu 3-substituierten 1.3.4.2λ³-Oxadiazaphospholinen, auch wenn der jeweilige Substituent die Bildung von anderen isomeren Fünfringen oder von Isomeren mit größerem Ring oder eine weitergehende Kondensation zuließe. Sie können in die 2.2-Dichloro- und 2-Thioxo-1.3.4.2λ⁵-Oxadiazaphospholine übergeführt werden.

Condensation of *N'*-substituted *N*-acetyl and *N*-benzoyl hydrazines with $P[N(CH_3)_2]_3$ or $CH_3P[N(CH_3)_2]_2$ always gives 3-substituted 1.3.4.2λ³-oxadiazaphospholines, even if the substituent would allow other isomeric five membered or larger ring phosphorus heterocycles to be formed, or the condensation to proceed further. The title compounds can be oxidized to 2.2-dichloro and 2-thioxo 1.3.4.2λ⁵-oxadiazaphospholines.

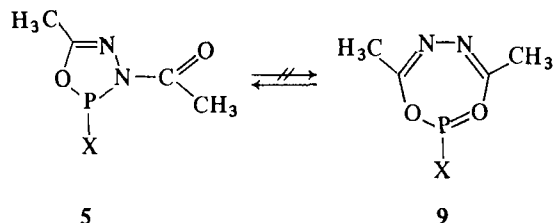
DARSTELLUNG UND STRUKTUR

N-unsubstituierte Carbonsäurehydrazide reagieren mit Phosphor-tris(dimethylamid) im Verhältnis 2 : 1 zu 2-Hydrido-spirobi(1,3,4,2λ⁵-oxadiazaphospholinen)³ (Schema 1). Die dabei vermutlich durchlaufene 1 : 1-Stufe der monocyclischen Oxadiazaphospholine kann nicht gefaßt werden, auch nicht, wenn anstelle des Triamids Methylphosphorbis(dimethylamid) verwendet wird. Dagegen reagiert *N*-Phenyl-*N'*-acetylhydrazin 1 mit beiden zum 2-Dimethylamino-5-methyl- bzw. 2,5-Dimethyl-3-phenyl-1,3,4,2λ³-oxadiazaphospholin⁴ 4a, b (Schema 2).



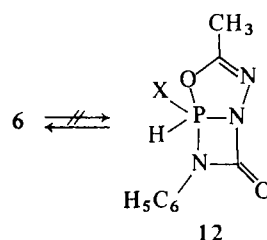
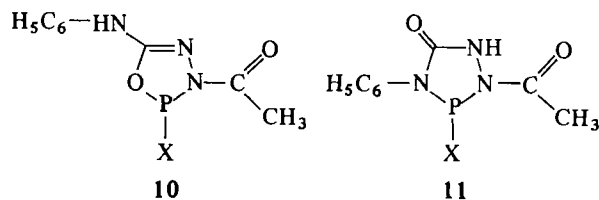
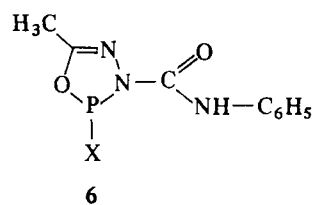
Schema 2

Auch aus *N,N'*-Diacetylhydrazin 2 und 4-Phenyl-1-acetylsemicarbazid 3 entstehen glatt die in 3-Stellung entsprechend substituierten 5-Methyl-1,3,4,2λ³-oxadiazaphospholine 5 bzw. 6, obgleich in diesen Fällen auch andere Isomere möglich wären. So könnte aus 2 anstelle von 5 der symmetrische Siebenring 9 entstehen:



Er tritt aber nicht einmal als Gleichgewichtsform zu 5 in Lösung auf. Ein solches Gleichgewicht würde im Zeitmittel zur Äquivalenz der beiden C-Methylgruppen führen. Ihre ¹H-NMR-Signale (Tabelle I) sind jedoch auch noch bei Temperaturen bis 140° (darüber beginnt sich die Substanz anderweitig zu zersetzen) nach Verschiebung und Dublettaufspaltung durch den Phosphor wohl unterschieden. Die ⁴J_{PH}-Kopplung der ringständigen Methylgruppe entspricht dabei der in 4 und ist erheblich kleiner als die der anderen.

Aufgrund der höheren Funktionalität von 3 sind für seine Produkte eine größere Anzahl isomerer Strukturen denkbar, u.a. neben 6 zwei weitere Fünfringalternativen, nämlich ein anders substituiertes 1,3,4,2λ³-Oxadiazaphospholin 10 und ein 1,3,4,2λ³-Triazaphospholidinon 11. Beide können aufgrund der in gleicher Größe wie für 4 und 5 beobachteten POCCH-Kopplung (Tabelle I) zugunsten von 6 ausgeschlossen werden. Zudem finden sich im IR-Spektrum Amidbanden der Ausgangsverbindung 3 (bei 1680 und 1620 cm⁻¹) in fast unveränderter Lage wieder, wie das nur für 6 zu erwarten ist. Auch die denkbare Bildung



eines Bicyclus 12⁷ unter Wanderung des verbliebenen Protons auf den Phosphor⁸ bleibt aus.

Auch *N*-Benzoyl-*N'*-dimethylthiophosphinylhydrazin 7⁹ reagiert in ganz entsprechender Weise mit Methylphosphorbis(dimethylamid) zum 3-Thiophosphinyl-oxadiazaphospholin 8. Daß darin die Thiophosphinylgruppe erhalten ist und damit andere Strukturalternativen ausgeschlossen sind, geht insbesondere aus ihrem ^δ³¹P-Wert (Tabelle I) hervor, der gegenüber dem der Ausgangsverbindung 7 (−67 ppm⁷) kaum verändert ist. Die Signale beider Phosphoratome sind durch wechselseitige Kopplung zum Dublett aufgespalten. Die gefundene Kopplungskonstante von 34 Hz erscheint für eine ^σ³P-N-^σ⁴P-Kopplung angemessen, Werte gut vergleichbarer Systeme sind allerdings

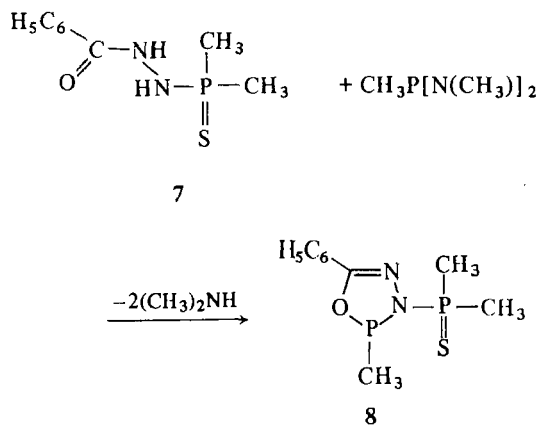
TABELLE I

Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz], sowie Siedepunkte [°C(Torr)] der dargestellten 1,3,4,2λ³-Oxadiazaphospholine 4, 5, 6 und 8

R =	C ₆ H ₅	COCH ₃	CONHC ₆ H ₅
X = N(CH ₃) ₂	4a	5a	6a
$\delta^{31}\text{P}$	−107.0	−110.5	−111.0
$\delta^1\text{H}(\text{NCH}_3)$	2.3	2.5	1.8
J_{PNCH}	8.9	9.1	8.9
$\delta^1\text{H}(\text{CCH}_3)$	2.0	2.1	2.2
$J_{\text{P(O,N)CCH}}$	0.8	0.8	1.3
Kp	129–130 (0.01)	69–70 (0.01)	99 (2 · 10 ^{−6})
X = CH ₃	4b	5b	6b
$\delta^{31}\text{P}$	−141.5	−153.0	−116.5
$\delta^1\text{H}(\text{PCH}_3)$	0.9	1.2	1.2
J_{PCH}	8.0	8.1	8.0
$\delta^1\text{H}(\text{CCH}_3)$	2.0	2.1	2.2
$J_{\text{P(O,N)CCH}}$	0.6	0.6	1.2
Kp	99–102 (0.9)	114–115 (25)	104 (2 · 10 ^{−6})
8^a	2-PCH ₃	PS(CH ₃) ₂	
$\delta^{31}\text{P}$	−159.0	−62.0	
J_{PNP}			
$\delta^1\text{H}$	0.75	1.35	1.46
J_{PCH}	7.5	11.1	11.1

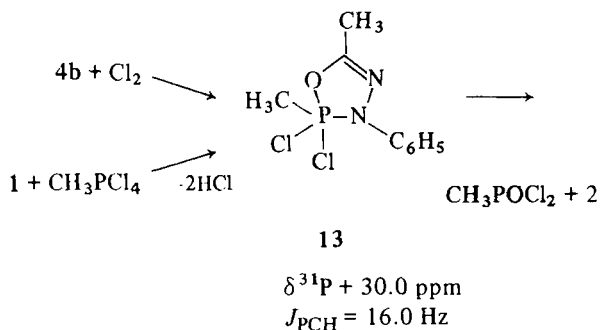
^aIn Benzol, sonst CH₂Cl₂.

nicht bekannt. Die beiden Methylgruppen des Thio-phosphinylsubstituenten sind diastereotop und weisen den Phosphor in der 2-Stellung des Ringes als Asymmetriezentrum aus.

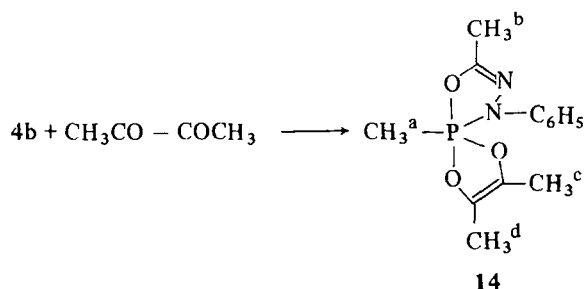


REAKTIONEN

Die dargestellten 1.3.4.2λ³-Oxadiazaphospholine können im Vakuum unzersetzt destilliert werden (Tabelle I) und sind damit thermisch wesentlich beständiger als die λ⁵-Verbindungen.¹⁰ Ihre schonende Chlorierung ermöglicht die Darstellung auch solcher 2-Chlor-1.3.4.2λ⁵-oxadiazaphospholine wie 13, die



bei ihrer direkten Synthese schon weitgehend zersetzt anfallen.¹⁰ Mit Diacetyl entsteht aus 4b ein spiro-cyclisches Phosphoran 14. Die 1.3.4.2λ³-Oxadiazaphospholine sind auffallend schwach nukleophil und werden z.B. von Methyljodid nicht methyliert. Immerhin reagieren sie zumeist noch mit Schwefel, wobei die Reaktivität von X: CH₃ > N(CH₃)₂ und R: C₆H₅ > COCH₃ abhängt. Die dabei entstehenden 2-Thioxo-1.3.4.2λ⁵-oxadiazaphospholine (Tabelle II)



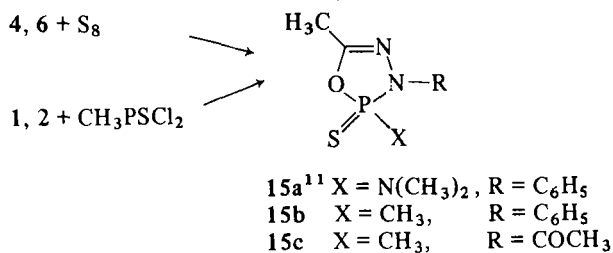
$\delta^{31}\text{P}$ 23,0 ppm, Quartett
 $\delta^1\text{H}^{\text{a}}$ 1,82 ppm, $J_{\text{PCH}} = 17.5 \text{ Hz}$
 $\delta^1\text{H}^{\text{b}}$ 1,90 ppm, $J_{\text{POCCH}} = 0.7 \text{ Hz}$
 $\delta^1\text{H}^{\text{c}}$ 1,80 ppm, $J_{\text{HCCCCH}} = 1,1 \text{ Hz}$
 $\delta^1\text{H}^{\text{d}}$ 1,43 ppm,

TABELLE II

NMR-Daten der 2-Thioxo-1.3.4.2λ⁵-oxadiazaphospholine 15 (CH₂Cl₂-Lösungen)

R =	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COCH ₃
X =	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃
	15a	15b	15c
$\delta^{31}\text{P}$	-72.1	-95.0	-94.0
$\delta^1\text{H}(\text{X})$	2.8	2.3	2.6
$J_{\text{P}(\text{N})\text{CH}}$	12.2	13.8	13.0
$\delta^1\text{H}(\text{CCH}_3)$	2.2	2.1	2.2
$J_{\text{P}(\text{O},\text{N})\text{CCH}}$	1.2	<0.5	0.9
			2.3
			2.6

können auch direkt aus den Hydraziden und Methanthiophosphoryldichlorid dargestellt werden.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-substituierte 2-Dimethylamino-5-methyl- und 2,5-Dimethyl-1,3,4,2λ³-oxadiazaphospholine 4, 5, 6

Je 100 mmol des N'-substituierten N-Acetylhydrazins 1, 2 oder 3 und des Phosphor-tris(dimethylamids) bzw. Methylphosphor-bis(dimethylamids) wurden in 100 ml Benzol bis zum Abklingen der Dimethylaminentwicklung zum Sieden erhitzt. Aus der klaren Reaktionslösung wurde das Benzol abgezogen und das Produkt im Vakuum destilliert. Sie stellen farblose, bei Raumtemperatur zum Teil sehr zähe Öle dar, Ausbeute 80% und besser.

3-Dimethylthiophosphinyl-2-methyl-5-phenyl-1.3.4.2λ³-oxadiazaphospholin 8

Je 30 mmol *N'*-Dimethylthiophosphinyl-*N*-benzoylhydrazin 7 (7,6 g) und Methylphosphor-bis(dimethylamid) (4,5 g) wurden in 75 ml Benzol 5 h zum Sieden erhitzt. Dabei ging 7 unter Dimethylaminentwicklung in Lösung, aus der nach Einengen und Abkühlen 5,8 g (72%) 8 auskristallisierten. Schmp. 79–81°C aus *n*-Pentan.

C₁₀H₁₄N₂OP₂S Ber. C 44.12 H 5.18 N 10.29
Gef. C 43.75 H 5.17 N 10,56

2.2-Dichlor-2.5-dimethyl-3-phenyl-1.3.4.2λ⁵-oxadiazaphospholin 13

In die unter 0°C gekühlte Lösung von 4b in CH₂Cl₂ wurde trockenes Chlor bis zur beginnenden Färbung eingeleitet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Produkt ist aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums identisch mit dem aus 1 und CH₃PCl₄ erhaltenen 13.¹⁰ Es ist mit dem aus seinem Zerfall stammenden CH₃POCl₂ verunreinigt: δ³¹P 43.2 ppm¹²; δ¹H 2.45 ppm, *J*_{POCH} = 16.2 Hz.

3-Phenyl-2-dimethylamino-5-methyl-, sowie 3-Phenyl- und 3-Acetyl-2,5-dimethyl-2-thioxo-1.3.4.2λ⁵-oxadiazaphospholine 15a-c

a) Jeweils 5 mmol der Verbindungen 4 und 5 wurden in 10 ml siedendem CH₂Cl₂ mit der äquivalenten Menge Schwefel (0,9 mmol, 0,3 g) umgesetzt und die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Sie war bei 4b nach 2 h, bei 4a und 5b nach 72 h beendet. Bei 5a war auch nach mehreren Tagen noch keine Umsetzung zu beobachten.

b) Zu einer Suspension von 25 mmol (3,5 g) 1 oder (2,9 g) 2 in 50 mmol (5,1 g) Triäthylamin und 30 ml Benzol wurden 25 mmol (3,7 g) Methanphosphoryldichlorid in 20 ml Benzol unter Rühren zugetropft. Nach 20 h und 1 h am Rückfluß wurde der Niederschlag abgetrennt und das Benzol aus dem

Filtrat abgezogen. 15b bzw. 15c blieben als farblose Öle quantitativ zurück.

LITERATUR

1. 15. Mitteilung: A. Schmidpeter und J. Luber, *Chem. Ber.* 110, (1977), im Druck.
2. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt.
3. A. Schmidpeter und J. Luber, *Angew. Chem.* 84, 349 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 306 (1972).
4. 2-Chlor- und daraus durch Substitution dargestellte 2-Alkoxy- und 2-Amino-3-phenyl-1.3.4.2λ³-oxadiazaphospholine sind von Melnikov *et al.*^{5,6} beschrieben worden.
5. T. L. Italinskaya, N. N. Melnikov and N. I. Shvetsov-Shilovskii, *Zh. obshch. Khim.* 38, 2265 (1968).
6. L. V. Vil'kov, L. S. Khaikin, A. F. Vasilev, T. L. Italinskaya, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii und N. I. Shvetsov-Shilovskii, *Dokl. Acad. Nauk SSSR* 187, 1293 (1969).
7. Einen Bicyclus gleicher Struktur 12, aber mit Methylgruppen anstelle des phosphorständigen Wasserstoffs und für X haben wir jüngst beschrieben: A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg und W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 109, 3581 (1976).
8. Eine Protonenübertragung dieser Art findet man für die Produkte aus Alkyl- oder Arylphosphor-bis(diäthylamiden) und Diäthanolamin: D. Houlla, J. F. Brazier, M. Sanchez und R. Wolf, *Tetrahedron Letters* 29, 2969 (1972); D. Houlla, T. Mouheich, M. Sanchez und R. Wolf, *Phosphorus* 5, 229 (1975).
9. A. Schmidpeter, J. Luber und Th.v.Criegern, Publikation in Vorbereitung.
10. A. Schmidpeter und J. Luber, *Chem. Ber.* 108, 820 (1975).
11. Diese Verbindung wurde auch schon aus dem 2-Chlor-1.3.4.2λ³-oxadiazaphospholin⁴ durch Schwefeln mit PSCl₃ und Umsetzen mit Dimethylamin dargestellt⁵.
12. Vergleichswerte: V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield und J. R. van Wazer, *Topics in Phosphorus Chemistry* 5, 227 (1967).