

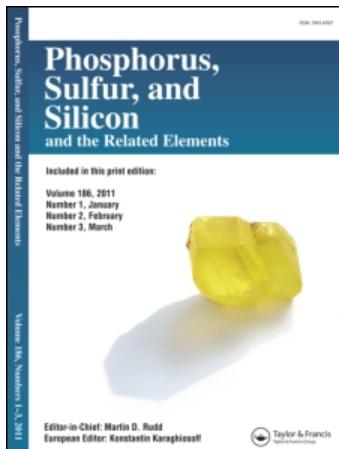
This article was downloaded by:

On: 27 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>

Umsetzung von 1,5-Dimethyl-2,3,3,4-tetrachlor-1,5,2,4-diazadiphosphorinan-6-on mit Anilinderivaten, Heptamethyldisilazan und *tert*-Butylamin: Oxidative Addition von Tetrachlor-o-benzochinon an einige P(III)-haltige Produkte

Jochen Krill^a, Igor V. Shevchenko^a, Axel Fischer^a, Peter G. Jones^a, Reinhard Schmutzler^a

^a Professor Manfred Meisel zum 65. Geburtstag gewidmet, Bei der Redaktion eingegangen am, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Krill, Jochen , Shevchenko, Igor V. , Fischer, Axel , Jones, Peter G. and Schmutzler, Reinhard(2006) 'Umsetzung von 1,5-Dimethyl-2,3,3,4-tetrachlor-1,5,2,4-diazadiphosphorinan-6-on mit Anilinderivaten, Heptamethyldisilazan und *tert*-Butylamin: Oxidative Addition von Tetrachlor-o-benzochinon an einige P(III)-haltige Produkte', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 181: 6, 1217 – 1239

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500600596401

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500600596401>

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.

Umsetzung von 1,5-Dimethyl-2,3,3,4-tetrachlor-1,5,2,4-diazadiphosphorinan-6-on mit Anilinderivaten, Heptamethyldisilazan und *tert*-Butylamin: Oxidative Addition von Tetrachlor-o-benzochinon an einige P(III)-haltige Produkte

Jochen Krill

Igor V. Shevchenko

Axel Fischer

Peter G. Jones

Reinhard Schmutzler

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

Professor Manfred Meisel zum 65. Geburtstag gewidmet, Bei der Redaktion eingegangen am

*The reaction of the title compound **1** with the *p*-R-aniline derivatives (R=H, F, OCH₃, NO₂, and NH₂) led to the formation of the aza-2σ³,4σ³-diphosphetidines **2a**–**2e**, whereas 2-trimethylsiloxyaniline furnished the azadiphosphetidine **2f**. The reaction of the sterically crowded 2,6-dimethylaniline with **1** furnished the disubstituted derivative **3**. The tricyclic compound **5** was formed during the reaction of 1,2-phenylenediamine with **1**. Heptamethyldisilazane formed the aza-2σ³,4σ³-diphosphetidine **6** on reaction with **1**. The bulkier *tert*-butylamine formed with **1** a mixture of the aza-2,4-diphosphetidine **7a** and the disubstituted derivative **7b**, which could not be separated. The reaction of **2b** and **6** with tetrachloro-o-benzoquinone resulted in the formation of the bis-spirophosphoranes **8** and **9b**, respectively. The formation of the monospirophosphorane **9a** was observed in the ³¹P NMR spectrum. The characterization of compounds is based in particular on NMR investigations (¹H, ¹³C, ³¹P). **2a** was characterized by a single-crystal X-ray structure analysis. The dimethylurea fragment is planar; the four-membered ring is folded about the P···P vector by 38.7°.*

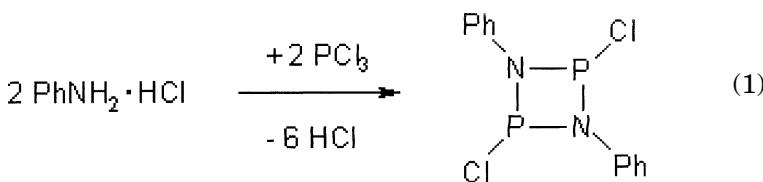
Keywords 4σ³-Diphosphetidines; aza-2σ³; oxidation of σ³P; tetrachloro-o-benzoquinone

Received April 15, 2005; accepted May 16, 2005.

Address correspondence to Reinhard Schmutzler, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technischen, Universität, Hagenring 30, Braunschweig, 38106 Germany. E-mail: rschmutzler@tu-bs.de

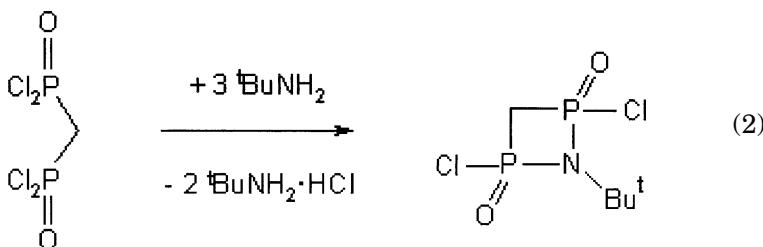
EINLEITUNG

Bei der Umsetzung von Phosphor-Halogen-Verbindungen mit Alkylaminen und Anilinderivaten entstehen P-N-Vierringsysteme, die als Diazadiphosphetidine bezeichnet werden. Die erste Verbindung dieser Substanzklasse wurde 1894 von Michaelis und Schroeter¹ durch Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit PCl_3 nach Gl. (1) erhalten.

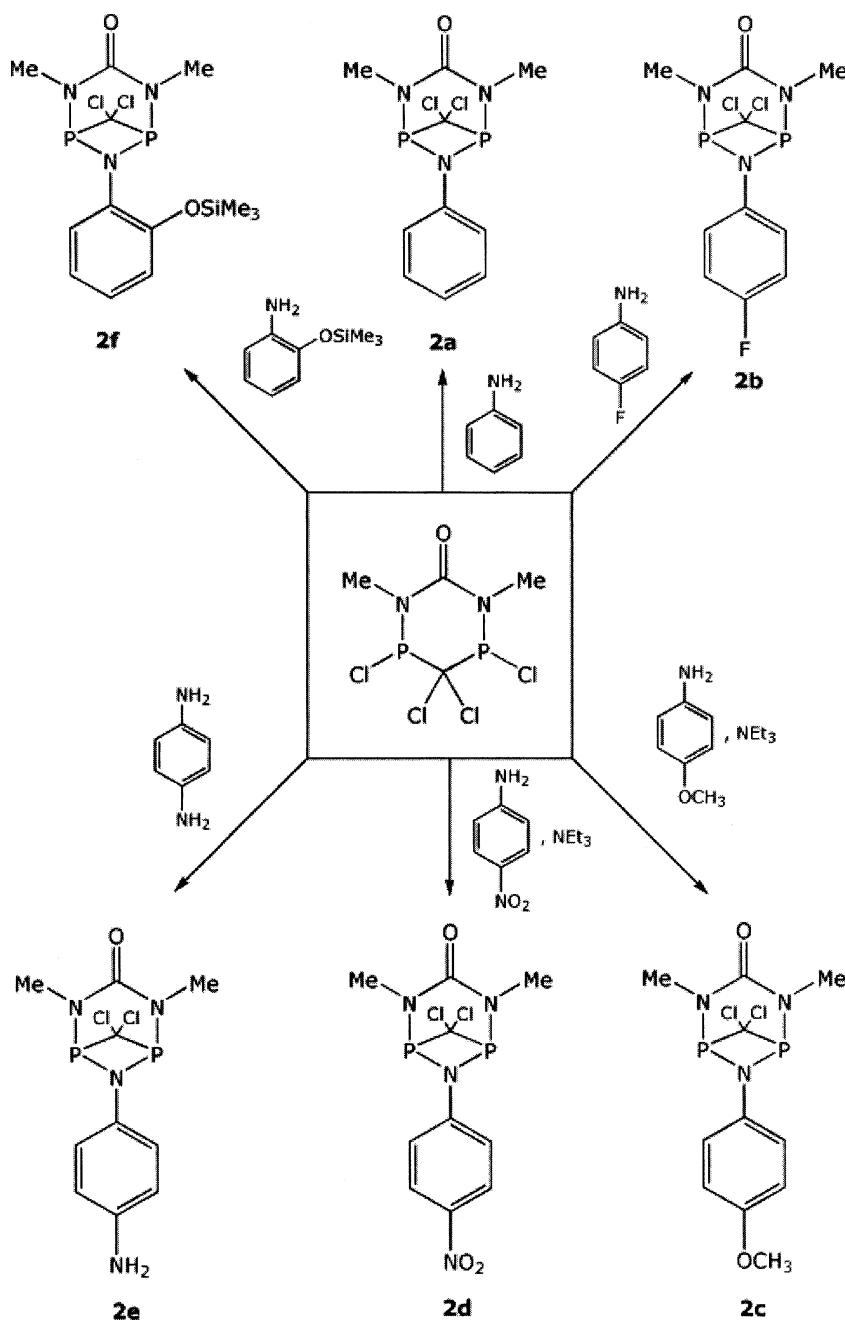


65 Jahre später wurden weitere Vertreter dieser Substanzklasse synthetisiert.² Waren es zunächst *N*-arylsubstituierte Verbindungen mit σ^5 -Phosphor des allgemeinen Typs $(\text{ArylNPX}_3)_2$,^{3–5} wurden kurze Zeit später die *N*-Methylverbindungen $[(\text{MeNPX}_3)_2, \text{X}=\text{Cl}, \text{F}]^{6–11}$ als einfachste Vertreter der alkylsubstituierten Verbindungen erhalten.

Die Darstellung weiterer Diazadi(σ^3)phosphetidine durch Umsetzung von $(\text{Cl}_2\text{P})_2\text{NR}$ ($\text{R}=\text{Alkyl}$) mit drei Moläquivalenten *tert*-Butylamin wurde 1974 beschrieben.¹² Die so erhaltenen σ^3 -Phosphorverbindungen zeichneten sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum durch extreme Tieffeldverschiebungen um $\delta = 220$ aus. Zwei Jahre später gelang die Darstellung des ersten Azadi- σ^4 -phosphetidins aus (Bisdichlorphosphonyl)methan und *tert*-Butylamin in Dichlormethan¹³ (Gl. (2)).



Dabei wurde die Bildung von *cis/trans* Isomeren im Verhältnis 5:2 beobachtet, das sich bei Temperaturänderung wegen der Stabilität der Konfiguration am σ^4 -Phosphor nicht änderte. Versuche, diese Umsetzung auch mit Anilin oder Ethylamin durchzuführen, scheiterten. Aus der Titelverbindung **1** (Schema 1) ließen sich nun analoge cyclische



SCHEMA 1 Umsetzung von **1** mit Anilin und Anilinderivaten zu **2a–2f**.

Systeme durch Umsetzung mit Anilin-Derivaten und primären Aminen aufbauen. Die *N,N*-Dimethylharnstoff-Gruppierung in **1** bewirkte dabei eine Erhöhung der thermischen Stabilität, wie sie schon für ethylenediamin-überbrückte Diazadiphosphetidine beobachtet wurde.¹⁴

Phosphine, die Chloratome am α -C-Atom tragen, zeigen häufiger eine 1,2-(C \rightarrow P)-chlorotrope Wanderung unter Umwandlung einer σ^3 P-Verbindung in eine ylidische Spezies (Abb. 1).¹⁵ Die Lage des Gleichgewichtes hängt sowohl von den sterischen als auch von den elektronischen Eigenschaften der übrigen Substituenten ab.

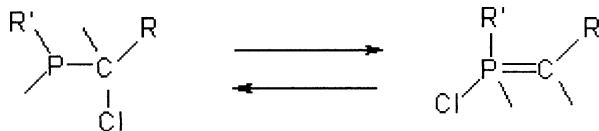


Abb. 1 Wechsel zwischen λ^4 P-Ylid und λ^3 PCl-Struktur.

So bewirken Substituenten mit Elektronenakzeptoreigenschaften am α -C-Atom (R=OSO₂, CF₃, SO₂Ph, SiMe₃, Ph) die Verschiebung des Gleichgewichts von den Phosphoryliden zu den Chloralkylphosphinen. Umgekehrt begünstigen Substituenten mit Elektronendonator-Eigenschaften (R=H, Alk, AlkO) die Ylidstruktur. Ebenso führen elektronenreiche Substituenten am Phosphoratom (R'=NEt₂) zu Phosphor-Halogen-Phosphoniumyliden. Bei großem sterischen Anspruch des elektronenreichen Substituenten am Phosphoratom (R'=iPr₂N) entsteht wiederum ein α -Chloralkylphosphin. In der vorliegenden Arbeit wurde der sterische und elektronische Einfluß von Aminosubstituenten auf das PCCl₂P-System untersucht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Umsetzung von **1** zu den Aza- $2\sigma^3$, $4\sigma^3$ -diphosphetidinen **2a**–**2f**

Die Umsetzungen (Schema 1) wurden in Diethylether im Eis/Wasserbad oder bei Raumtemperatur durchgeführt. Zu **1** wurde das Anilinderivat, entweder im Überschuß oder im Gemisch mit Triethylamin gegeben. Durch Filtration wurde der größte Teil des Anilinhydrochlorids entfernt. Die Substanzen **2a**–**2f** erwiesen sich als nicht destillierbar und konnten teilweise durch Kristallisation gereinigt werden. **2a** fiel nach 12 h Reaktionszeit in hoher Ausbeute als gelbes Öl an, das bei Raumtemperatur kristallisierte. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde durchgeführt (s.u.).

Die Umsetzung von **1** mit *p*-Fluoranilin führte innerhalb von 2 d zu **2b**, das in Form farbloser Nadeln aus Diethylether bei –30°C

ausfiel. Mit *p*-Methoxyanilin reagierte **1** innerhalb von 2 d zu einem grüngefärbten Öl (**2c**). Die Bildung von **2d** bei der Umsetzung von **1** mit *p*-Nitroanilin wurde NMR spektroskopisch verfolgt. Zersetzungreaktionen, vermutlich ausgelöst durch den Angriff der Nitrogruppe auf die Phosphoratome, verhinderten die Isolierung. Die Umsetzung von **1** mit 1,4-Phenyldiamin führte, selbst bei Anwendung eines Überschusses an **1**, nicht zur Substitution der zweiten an den Aromaten gebundenen Aminogruppe. Das monosubstituierte **2e** erwies sich als stabil gegenüber der Zweitsubstitution. Bei der Umsetzung von **1** mit einem Überschuß an *o*-Trimethylsiloxyanilin in Diethylether resultierte **2f**, das NMR spektroskopisch beobachtet wurde. Ein vergleichbares siebengliedriges Ringsystem wie in **5** (Gl. 4, s. u.) wurde offenbar nicht gebildet, da die OSiMe₃-Gruppe im Produkt **2f** ¹H- und ¹³C-NMR spektroskopisch unverändert beobachtet wurde. Der δ³¹P-Wert (191.2) weist auf die Entstehung eines Aza-2,4-diphosphetidins hin. Versuche, die PCl-Bindungen von **1** mit trimethylsilylierten Alkoholen und Phenolen umzusetzen, waren erfolglos.¹⁶ In diese Experimente reiht sich die Bildung von **2f** ein. Elementaranalyse und massenspektrometrische Untersuchungen konnten aufgrund der Instabilität von **2f** nicht durchgeführt werden.

¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR Spektren der Verbindungen **2a–2f**

Die ³¹P{¹H}-NMR Spektren von **2a–2f** weisen einheitlich extreme Tieffeldverschiebungen um δ = 190 auf, die die Existenz des Aza-σ³, σ³-diphosphetidinsystems¹⁷ (Table I) nahelegen. Die im ¹H-NMR Spektrum beobachteten Doublets auf Grund der NCH₃-Gruppen lassen die symmetrische Substitution erkennen. Die Kopplungskonstanten zeigen gegenüber denen des Edukts **1** nur geringe Veränderungen. Auch die Carbonylresonanzen im ¹³C-NMR Spektrum belegen die Existenz der *N,N*-Dimethylharnstoffgruppierung in **2a–2f**. Die

TABLE I ³¹P, ¹H, und ¹³C NMR Spektroskopische Daten von **2a–2f**

Verb.	³¹ P δ/ppm	¹ H (NCH ₃) δ/ppm	Multiplizität	³ J _{PH} [Hz]	¹³ C (CO) δ/ppm	Multiplizität	² J _{PC} [Hz]
2a	189.2	3.18	d	11.1	149.4	t	4.9
2b	192.0	3.18	d	11.0	149.4	t	5.1
2c	192.5	3.04	d	10.3	148.9	t	4.8
2d	187.6	—	—	—	—	—	—
2e	191.5/189.0	3.19	d	10.9	149.3	t	5.1
2f	191.2	3.14	d	11.0	149.6	t	5.1

CCl₂-Brücke zwischen den Phosphoratomen wird bei allen Verbindungen durch ein Triplet mit kleinen ¹J(PC)-Kopplungskonstanten zwischen 0 und 3.8 Hz bei $\delta^{13}\text{C} = 62$ bis 63 nachgewiesen.

2b unterscheidet sich von **2a** durch die im Aromatensystem zusätzlich auftretenden C-F-Kopplungen. Die ¹J(CF)-Kopplungskonstante des para-ständigen Kohlenstoffatoms beträgt 247 Hz. Die meta-ständigen Kohlenstoffatome zeigen eine typische ²J(CF)-Kopplungskonstante von 23.0 Hz. Ähnliche Werte von ²J(CF) für fluor-substituierte Aromaten sind bekannt.¹⁸

Die NMR spektroskopische Identifizierung von **2c** wird unter anderem durch den Nachweis der OCH₃-Funktion bei $\delta = 3.58$ im ¹H- und bei $\delta = 55.0$ im ¹³C-NMR Spektrum gestützt. **2e** zeigt im ¹H-NMR Spektrum ein verbreitertes Signal bei $\delta = 10.40$, dessen Intensität zwei *N*-gebundenen Protonen entspricht. Zusätzlich treten bei diesem Molekül erstmals Isomere (Verhältnis 1:5) auf. Die Isomerie schlägt sich im ³¹P{¹H}- und im ¹³C-NMR Spektrum, nicht jedoch in den Signalen der NCH₃-Gruppen im ¹H-NMR Spektrum nieder. Isomerie ist vermutlich aufgrund der syn- bzw. anti-Stellung des *p*-substituierten aromatischen Ringsystems möglich (Abb. 2).

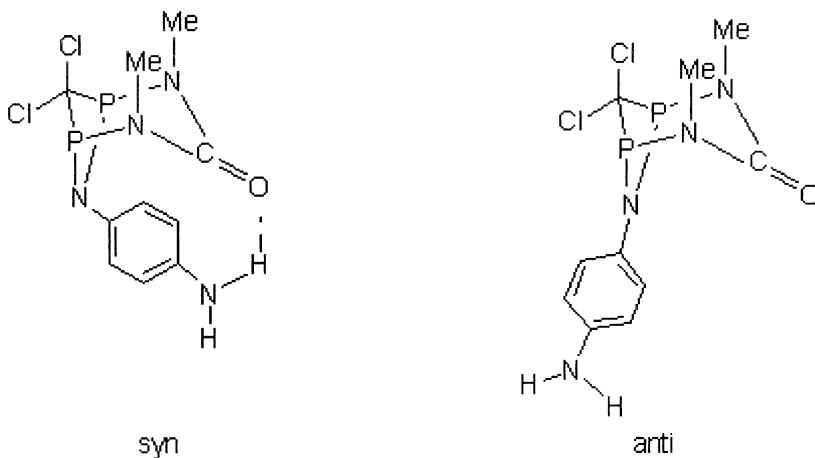


Abb. 2 Syn- bzw. anti-Form von **2e**.

Normalerweise sollte jedoch bei einer NH₂-Funktion eine in bezug auf die NMR-Zeitskala schnelle Inversion die unabhängige Detektion der beiden Formen verhindern.¹⁹ Der Grund für die Beobachtung zweier Formen könnte in der Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen, so z. B. unter Beteiligung der C(O)-Gruppe der *N,N*-Dimethylharnstoffgruppierung oder der Cl-Atome des

Vierringes, liegen. Da sterische Effekte den Einfluß solcher Wasserstoffbrückenbindungen überkompensieren können, kann ohne eine Röntgenstrukturanalyse nicht entschieden werden, welche der beiden Formen bevorzugt ist.

Wie im Fall der analogen Verbindungen **2a**, **2b**, **2c**, und **2e** liegt der $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von **2f** mit 191.2 ppm bei tiefem Feld. Die Resonanz der OSiMe_3 -Gruppe wurde im ^1H -NMR Spektrum bei $\delta = 0.33$ und im ^{13}C -NMR Spektrum bei $\delta = 19.1$ beobachtet. Ein Dublett bei $\delta = 3.14$ im ^1H -NMR Spektrum und die Carbonylresonanz bei $\delta = 149.6$ im ^{13}C -h NMR Spektrum belegen das Fortbestehen der N,N' -Dimethylharnstoffgruppierung.

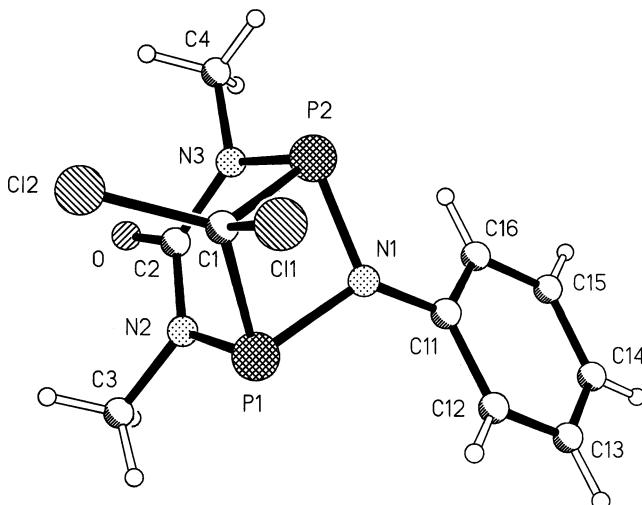


Abb 3 Das Molekül von Verbindung **2a** im Kristall. Radien sind willkürlich.

Substituenten-Effekte in den para-substituierten Aza- $2\sigma^3,4\sigma^3$ -diphosphhetidinen **2a–2e**

Die Substituenten in para-Stellung der Aniline üben kaum einen Einfluß auf die beiden Ringsysteme aus. Die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte sind vom $+M(\text{OCH}_3, \text{NH}_2)$, $-I$ - (F) oder $-I$, $-M$ -Effekt (NO_2) [20] der Substituenten nahezu unabhängig. Allein die ^{13}C -NMR Resonanzen der zum viergliedrigen Ring benachbarten ipso-Kohlenstoffatome zeigen eine Beeinflussung.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ipso-Kohlenstoffatome ändern sich nicht gemäß den Erwartungen (Table II). So sollte für die Substituenten mit $-I$, $-M$ -Effekt im ^{13}C -NMR Spektrum eine Tieffeldverschiebung auftreten.

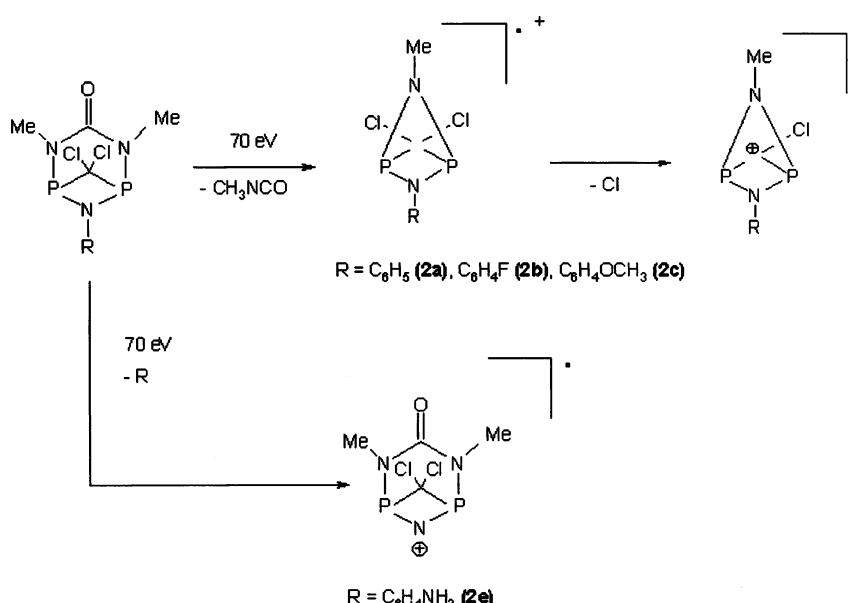
TABLE II $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $^2\text{J}(\text{PC})$ -Kopplungskonstanten von **2a–2e**

Verb.	CNP_2 δ/ppm	$^2\text{J}_{\text{PC}}$ [Hz]
2a	140.7	7.0
2b	136.9	7.1
2c	133.2	6.9
2e	141.9	7.6

Die δ -Werte in Table II zeigen einen genau gegenläufigen Effekt. Gleichermaßen gilt für den Aminosubstituenten (**2e**), der trotz seines starken +M-Effektes eine Tieffeldverschiebung verursacht.

Massenspektren von **2a**, **2b**, **2c**, und **2e**

Neben den Molekülionen-Peaks von **2a**, **2b**, **2c**, und **2e** ließen sich auch die Produkte typischer Zerfallsreaktionen erkennen. So wurde bei **2a**, **2b**, und **2c** die Abspaltung von Methylisocyanat, gefolgt von einer Cl-Abspaltung, beobachtet (Schema 2).



SCHEMA 2 Fragmentierungsreaktionen in den Massenspektren von **2a**, **2b**, **2c**, und **2e**.

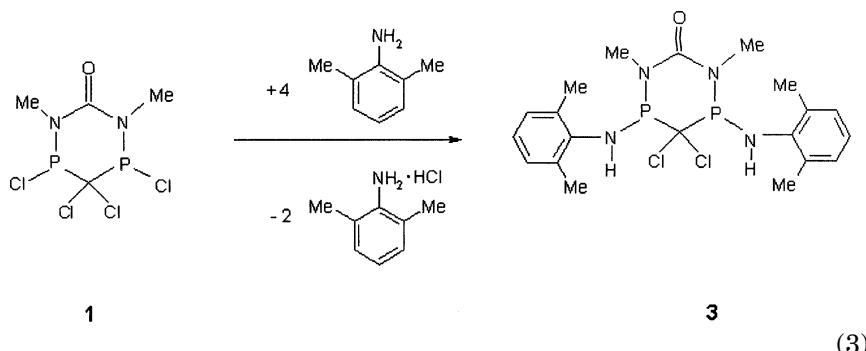
Diskussion der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 2a

Beide Phosphoratome besetzen die apikalen Positionen trigonalaler Pyramiden. P1 (P2) liegt 96.3 (95.1) pm außerhalb einer durch die α -Substituentenatome gelegten Ebene. Das *N,N*-Dimethylharnstoff-Fragment ist nahezu planar; die mittlere Abweichung von einer durch P1, P2, N2, N3, C2, C3, und C4 gelegten Ebene beträgt nur 3.4 pm. N1 (100.1) und Cl (130.0) liegen auf verschiedenen Seiten außerhalb dieser Ebene. Der Faltwinkel im Vierring zwischen den von P1, N1, P2 und P1, C1, P2 gebildeten Ebenen beträgt 38.7°. Der Phenylring (Ebene durch C11 bis C16) bildet zum *N,N*-Dimethylharnstoff-Fragment einen Diederwinkel von 87.6°. Der transannulare Abstand P...P beträgt 264 pm. Das verbrückende Stickstoffatom N1 ist etwas pyramidalisiert; sein Abstand von der durch die α -Substituentenatome P1, P2, C11 gelegten Ebene beträgt 20.9 pm. Aufgrund der hohen Spannung des Vierringes sind die Bindungswinkel P1-N1-P2 bzw. P1-C1-P2 mit nur 100.72(9)° bzw. 89.07(8)° stark verengt, während P1-N1-C11 und P2-N1-C11 mit 126.20(13) bzw. 127.80(13)° entsprechend aufgeweitet sind (Table III).

Umsetzungen von 1 mit sterisch gehinderten Anilinderivaten

(a) Umsetzung von 1 mit 2,5-Dimethylanilin

Führten die Umsetzungen von **1** mit sterisch ungehinderten Anilinen und para-substituierten Anilinen zu Aza-2,4-diphosphetidinen, so resultierte mit 2,5-Dimethylanilin die disubstituierte Verbindung **3** (Gl. (3)).



Die Entstehung von **3** war unabhängig vom gewählten stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanden. Es wurden keine Nebenprodukte mit $\delta^{31}\text{P}$ -Werten um 190 ppm beobachtet. Die offensichtliche sterische Überfrachtung des Aromaten verhinderte die Ausbildung des Vierrings. Auch eine Zweitsubstitution von **3** durch nicht umgesetztes **1**

TABLE III Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **2a**

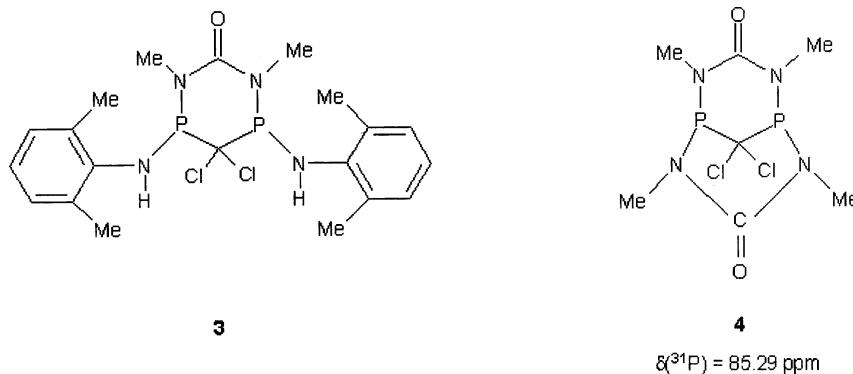
P(1)-N(1)	172.0 (2)	C1(2)-C(1)	176.5 (2)
P(1)-N(2)	172.2 (2)	N(1)-C(11)	142.6 (2)
P(1)-C(1)	188.5 (2)	N(2)-C(2)	138.7 (3)
P(1)...P(2)	264.38 (9)	N(2)-C(3)	147.2 (3)
P(2)-N(1)	171.3 (2)	N(3)-C(2)	139.6 (2)
P(2)-N(3)	171.4 (2)	N(3)-C(4)	146.8 (2)
P(2)-C(1)	188.5 (2)	O-C(2)	122.0 (2)
Cl(1)-C(1)	177.4 (2)		
N(1)-P(1)-N(2)	100.60 (8)		
N(1)-P(1)-C(1)	79.25 (8)		
N(2)-P(1)-C(1)	97.42 (9)		
N(1)-P(2)-N(3)	101.88 (8)		
N(1)-P(2)-C(1)	79.42 (8)		
N(3)-P(2)-C(1)	97.30 (8)		
C(11)-N(1)-P(2)	127.80 (13)		
C(11)-N(1)-P(1)	126.20 (13)		
P(2)-N(1)-P(1)	100.72 (8)		
C(2)-N(2)-C(3)	116.0 (2)		
C(2)-N(2)-P(1)	126.43 (13)		
C(3)-N(2)-P(1)	117.4 (2)		
C(2)-N(3)-C(4)	116.2 (2)		
C(2)-N(3)-P(2)	125.69 (13)		
C(4)-N(3)-P(2)	117.96 (13)		
Cl(2)-C(1)-Cl(1)	110.73 (10)		
Cl(2)-C(1)-P(1)	115.86 (11)		
Cl(1)-C(1)-P(1)	110.84 (10)		
Cl(2)-C(1)-P(2)	118.26 (10)		
Cl(1)-C(1)-P(2)	110.39 (10)		
P(1)-C(1)-P(2)	89.07 (8)		
O-C(2)-N(2)	122.0 (2)		
O-C(2)-N(3)	121.1 (2)		
N(2)-C(2)-N(3)	116.9 (2)		

erwies sich aufgrund der Abschirmung durch die Methylgruppen in 2,5-Position als unmöglich.

³¹P-, ¹³C- und ¹H-NMR Spektren von 3

Im ³¹P{¹H}-NMR Spektrum von **3** wurde ein Singulett bei $\delta = 74.3$ beobachtet. Dieser $\delta^{31}\text{P}$ -Wert ist kleiner als der für die früher beschriebene, verwandte Verbindung **4** ($\delta = 85.3$)²¹ (Schema 3).

Im ¹³C-NMR Spektrum werden, ebenso wie im ¹H-NMR Spektrum, zwei Isomere von **3** im Verhältnis 1:4 beobachtet. Die NCH_3 -Gruppen verursachen zwei Dubletts. Das intensivere Signal liegt bei $\delta = 36.1$, das schwächere bei $\delta = 37.1$. Die ³J(PH)-Werte unterscheiden sich



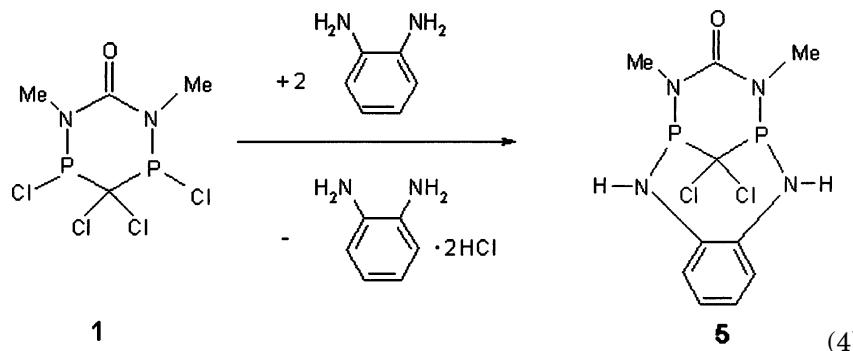
SCHEMA 3 Strukturformeln von 3 und 4.

kaum und betragen *ca.* 30 Hz. Die Isomerie manifestiert sich ebenfalls in der Signalaufspaltung für die am Aromaten gebundenen Methylgruppen ($\delta^{13}\text{C}$ = 19.5 und 18.7). Die Isomerie wird durch eine gehinderte Rotation der aromatischen Ringe hervorgerufen, deren Ursache in der 2,5-Dimethylsubstitution liegt.

Für die *N,N*'-Dimethylharnstoffgruppierung wird im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** die Resonanz der Carbonylgruppe ($\delta = 155.9$) beobachtet. Auch die ^{13}C -NMR-Resonanz der CCl_2 -Gruppe wird bei 83.9 ppm als Triplet (J(PC) = 36.6 Hz) beobachtet.

(b) Umsetzung von 1 mit 1,2-Phenyldiamin

Ähnlich wie bei der Darstellung von **3** entsteht kein viergliedriger Ring, sondern das bicyclische System **5** mit zwei NH-Funktionen (Gl. (4)).



Die Bildung von **5** kann als Folge der geringen Distanz zwischen den Aminogruppen am Aromaten verstanden werden. Die Entstehung eines Aza-2,4-diphosphatidinringes würde aus sterischen Gründen

den Angriff eines zweiten Moleküls **1** verhindern, so daß die zweite Aminogruppe frei vorläge. Die Stabilisierung als syn-Isomer analog zu Verbindung **2e** findet nicht statt, da der Abstand zwischen Amino- und Ketogruppe zu groß ist.

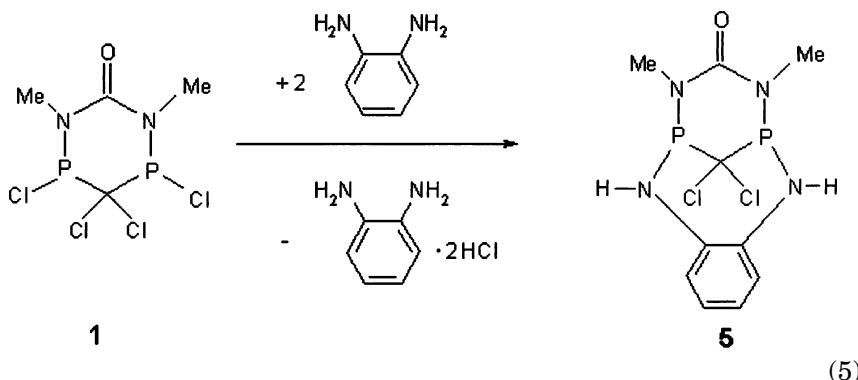
Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **5** zeigt ein Singulett bei $\delta = 53.7$. Im ^1H -NMR Spektrum wird neben dem Multiplett auf Grund der aromatisch gebundenen Protonen und dem Dublett der NCH_3 -Gruppen auch ein Dublett bei $\delta = 5.14$ für die NH-Protonen beobachtet. Die große $^2\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstante von 40.3 Hz bestätigt die direkte Nachbarschaft der NH-Funktion zu den Phosphoratomen.

Das ^{13}C -NMR Spektrum zeigt die charakteristischen Resonanzen der *N,N*-Dimethylharnstoff-gruppierung. Der Nachweis der CCl_2 -Gruppe über das ^{13}C NMR Spektrum gelingt nicht. Die Relaxationszeit für das quartäre Kohlenstoffatom der CCl_2 -Gruppe ist zu lang, es wird selbst beim Versuch einer zwölfstündigen Bestimmung nicht nachgewiesen.²²

Im Massenspektrum wurden neben dem Molekülionen-Peak ($m/z = 336$) von **5** die Eliminierung von HCl ($m/z = 300$) und ein Molekülfragment mit der Massenzahl 137, das der möglichen Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\text{P}$ entspricht, beobachtet. Die HCl -Eliminierung macht, im Zusammenhang mit der Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR Signals und der nicht beobachtbaren CCl_2 -Resonanz im ^{13}C -NMR Spektrum, zumindest einen Anteil einer Ylid-Struktur wahrscheinlich.

Umsetzungen von **1** mit Alkylaminen bzw. ihren *N*-trimethylsilylierten Derivaten zu **6**, **7a**, und **7b**

In Analogie zu den Umsetzungen von **1** mit Anilinderivaten bilden sich bei der Umsetzung mit Alkylaminen ebenfalls Aza-2,4-diphosphhetidine. Problemlos verlief diese Umsetzung mit Heptamethyldisilazan (Gl. (5)), wobei unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan **6** gebildet wurde.



6 ist ein farbloser Feststoff, der bei Raumtemperatur nur einige Stunden beständig ist, so daß die Elementaranalyse nicht möglich war. Wird ein sterisch anspruchsvollerer Substituent, hier z. B. in Form von *tert*-Butylamin eingesetzt, so entstehen zwei Produkte im Verhältnis 1:1, die als **7a** und **7b** identifiziert wurden (Gl. (5)). Veränderungen der Reaktionstemperatur und der stöchiometrischen Faktoren beeinflussen das Produktverhältnis nur wenig. Beide Stoffe sind farblos und können weder durch präparative Säulenchromatographie noch durch Sublimation im Vakuum voneinander getrennt werden. Eine geringe Anreicherung von **7a**:**7b** auf ein Verhältnis von 3:1 wurde durch Extraktion des Gemisches mit Hexan erreicht.

6 erzeugte im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR Spektrum ein Singulett mit $\delta^{31}\text{P} = 208.3$ (Table IV). Erwartungsgemäß ist gegenüber dem Anilinderivat **2a** eine Tieffeldverschiebung um 18 ppm zu beobachten, die vermutlich auf dem Wegfall des stabilisierenden Aromatenystems beruht. Der +I-Effekt der Methylgruppe kann dies nicht kompensieren, so daß daraus die Instabilität von **6** resultiert. Das ^1H -NMR Spektrum von **6** zeigt zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 2:1, ein Dublett bei $\delta = 3.09$ aufgrund der NCH_3 -Gruppen der *N,N'*-Dimethylharnstoff-gruppierung und ein Triplet bei $\delta = 2.58$ ppm. Die $^3\text{J}(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten liegen zwischen 10 und 12 Hz. Im ^{13}C -NMR Spektrum von **6** läßt sich neben den Signalen der *N,N'*-Dimethylharnstoffbrücke auch die Resonanz der CCl_2 -Funktion bei $\delta = 63.8$ mit sehr kleinem $^1\text{J}(\text{PC})$ -Wert (6.5 Hz) und die der P_2NCH_3 -Gruppierung ($\delta = 31.7$) nachweisen.

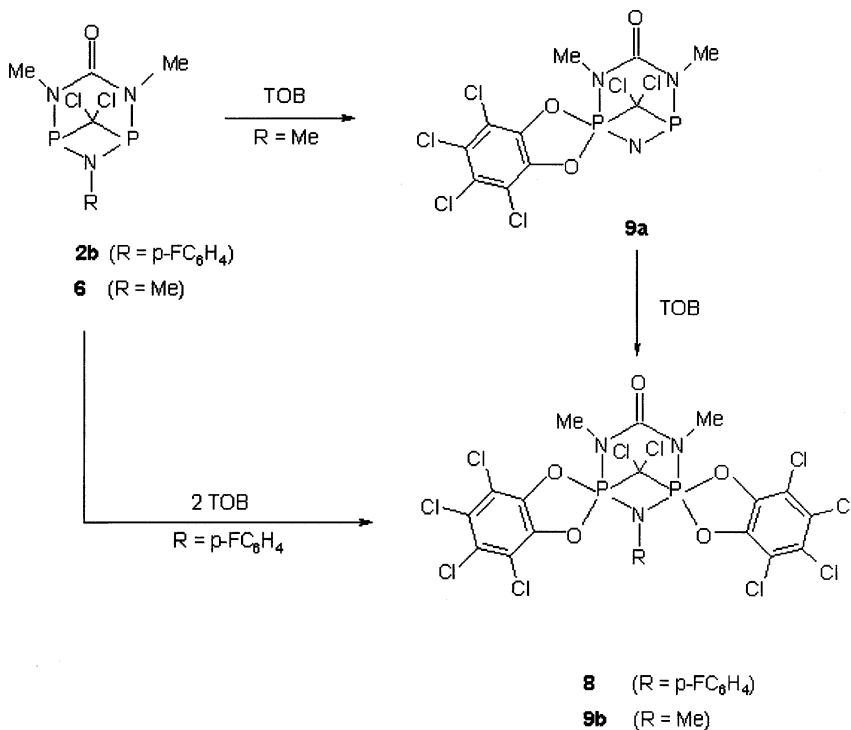
Die $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR spektroskopische Untersuchung des Gemisches von **7a** und **7b** ließ zwei Resonanzen bei $\delta = 195.8$ und $\delta = 72.9$ erkennen. Aufgrund des Vergleichs mit den $\delta^{31}\text{P}$ -Werten von **3** (74.3 ppm), **5** (53.7 ppm) und **6** (208.3 ppm) werden für diese Verbindungen die Strukturen **7a** und **7b** vorgeschlagen. Das EI-Massenspektrum des Gemisches von **7a** und **7b** zeigte zwei Molekülionen-Peaks bei $m/z = 301$ bzw. 374.

TABLE IV P , ^{13}C ; und ^1H -NMR Daten von **6**, **8**, **9a**, und **9b**

Verb.	^{31}P		^{13}C		^1H		
	$\sigma^{31}\text{P}/\sigma^4\text{P}$	δ/ppm	$\sigma^{13}\text{C}$	δ/ppm	$\sigma^1\text{H}$	δ/ppm	$^3\text{J}_{\text{PH}}$ [Hz]
6	208.3	—	149.4	31.7	3.09	10.7	
8	—	-46.9	152.9	30.6	2.89	3.9	
9a	42.4	-32.0	—	—	—	—	
9b	—	-45.7	153.5	34.4	3.09	9.6	

Umsetzungen von **2b** und **6** mit Tetrachlororthobenzochinon

Die Umsetzung von **2b** ($R = p\text{-FC}_6\text{H}_4$) mit TOB führte zur Bildung von **8** (Schema 4). Die Reaktion verlief bei Raumtemperatur innerhalb von



SCHEMA 4 Umsetzung von **2b** und **6** mit TOB.

24 h. Der Reaktionsverlauf ließ sich über die Abschwächung der roten Farbe des TOB verfolgen. Kristallisation aus Dichlormethan ergab **8** als farblosen Feststoff in hoher Ausbeute (83%). Die Umsetzung von **6** ($R = \text{Me}$) mit Tetrachlororthobenzochinon (TOB) verlief, im Gegensatz zur Entstehung von **8**, in zwei Stufen. Das Zwischenprodukt **9a** konnte dabei ^{31}P -NMR spektroskopisch beobachtet werden. Weiterer Zusatz von TOB führte schließlich zum NMR spektroskopisch und analytisch charakterisierten **9b**.

Ein Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von **8** zeigt mit einer Verschiebung von $\delta = -46.9$, daß ein symmetrisches, disubstituiertes Produkt mit $\sigma^5\text{P}$ vorliegt (Table IV).

Das ^1H -NMR Spektrum von **8** weist ähnliche Gruppierungen und das gleiche Integralverhältnis (4 : 6) wie das Spektrum des Eduktes

2b auf. Die $^3J(PH)$ -Kopplungskonstante der NCH_3 -Gruppen ist mit 3.9 Hz um 2/3 kleiner als die für **2b**. Das ^{13}C -NMR Spektrum belegt durch die charakteristischen Verschiebungen der Carbonylgruppe (152.9 ppm, t, $^2J(PC) = 14.5$ Hz) und der $C_{Ar}F$ -Gruppe (161.7 ppm) das Vorliegen des *N,N'*-Dimethylharnstoff-Fragmentes und der *p*-Fluorphenyl-Einheit. Die $^1J(CF)$ -Kopplungskonstante ($^1J(CF) = 247.2$ Hz) ist vergleichbar mit der von *p*-Fluortoluol ($^1J(CF) = 241$ Hz).²³ Fünf zusätzliche Signale im Bereich $\delta = 140$ –115 beweisen das Vorliegen von Tetrachlorbrenzcatechin-Ringen am σ^5 -Phosphor. Die Kohlenstoffatome in den zwei Tetrachlorbrenzcatechin-Ringen sind chemisch und magnetisch äquivalent. Aus den Resonanzen der Cl-substituierten Kohlenstoffatome resultierten zwei Signalgruppen. Die an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffatome weisen unterschiedliche $\delta^{13}C$ -Werte auf. Dies wird durch ihre äquatoriale bzw. apikale Stellung am trigonal-bipyramidal konfigurierten σ^5 -Phosphoratom hervorgerufen. Der schrittweise Verlauf der Addition von TOB an **6** ließ sich im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektrum verfolgen. Die Zwischenstufe **9a** wurde durch ein AX-Spinsystem mit zwei Dubletts gleicher Kopplungskonstante (ca. 16–17 Hz, $\delta^{31}P = 42.0$ und –32.0) identifiziert. Der $\delta^{31}P$ -Wert des σ^5P -Atoms in **9a** entspricht mit $\delta = -32.0$ einer typischen σ^5 -Phosphor-Konfiguration.²⁴ Auffällig ist der $\delta^{31}P$ -Wert des σ^3 -Phosphoratoms. Die Hochfeldverschiebung von $\delta = 208.3$ (**6**) nach $\delta = 42.0$ weist hier auf eine Änderung der Koordinationszahl am σ^3 -Phosphoratom hin. Plausibel ist die Bildung einer σ^4 -Phosphor-Ylidstruktur durch [1,2]-(C→P)-chlorotrope Wanderung, die im ^{31}P -NMR Spektrum zu Signalen im Bereich von $\delta = 50$ bis 70 ppm führen würde.^{25–28} **9b** wird durch einen für σ^5P charakteristischen $\delta^{31}P$ -Wert von –45.7 ppm im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR Spektrum als Oxidationsprodukt von **6** identifiziert. Die übrigen Molekülbausteine gleichen denen von **6**. So ist die ^{13}C -NMR-Resonanz der Carbonylgruppe von **9b** gegenüber der von **6** nur geringfügig zu tiefem Feld verschoben (**6**: $\delta = 149.4$ ppm; **9b**: $\delta = 153.5$ ppm). Der δ^1H -Wert und die $^3J(PH)$ -Kopplungskonstante der NCH_3 -Protonen der *N,N'*-Dimethylharnstoff-Gruppierung bleiben annähernd gleich. Die $^2J(PC)$ -Kopplungskonstante der P_2NCH_3 -Gruppe ist von 9.0 Hz auf 4.7 Hz etwa halbiert. Dies ist eine Folge der Angliederung der elektronegativen Sauerstoffatome am Phosphoratom.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.²⁹—Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Schmelzpunktbestimmungsapparatur Büchi 530, mit

abgeschmolzenen 0.1 cm Kapillaren.—NMR: Bruker AC 200 [^1H : 200.15 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz mit CDCl_3 und ^{31}P : 81.0 MHz mit H_3PO_4 (85%) als Referenz].—MS: Finnigan MAT 8430.—Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller (Göttingen) und Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig.

Die Angabe "im Vakuum" (i. V.) entspricht einem Druck von 0.5 mm Hg. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach Literaturangaben dargestellt.²¹ Alle übrigen Reaktanden waren kommerziell erhältlich.

Darstellung von 2-Trimethylsiloxyanilin

2-Aminophenol (5 g; 45.8 mmol) wurde 4 h lang mit einer stöchiometrischen Menge (4.01 g; 23 mmol) Heptamethyldisilazan unter Rückfluß erhitzt, bis keine Amindämpfe mehr nachzuweisen waren. Nach Destillation i. V. (Kp 73°C/0.5 mm Hg) resultierte 2-Trimethylsiloxyanilin in 70%iger Ausbeute.

Umsetzung von **1** mit Anilin; Darstellung von **2a**

Eine Lösung von 0.5 g (1.66 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wurde bei 0°C mit 0.46 g (5 mmol) Anilin versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde zentrifugiert und die Lösung dekantiert. Entfernung des Lösungsmittels i. V. ergab **2a** als farbloses Öl. Innerhalb von 5 d kristallisierten 0.27 g (50%) **2a** aus dem Öl aus. - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.33–7.24 (m, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 7.07–7.00 (m, $3 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 3.18 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.1 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 149.4 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 4.9 Hz, $\text{PNC}(\text{O})$), 140.7 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 7.0 Hz, *ipso*-CNP₂), 129.6 (s, $2 \times m\text{-C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 123.2 (s, *p*-C_{Ar}H), 117.3 (t, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 8.4 Hz, $2 \times o\text{-C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 63.2 (t, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 3.5 Hz, CCl_2), 35.5 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 33.9 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 189.2 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 321 ([M]⁺; 4%), 264 ([M-CH₃NCO]⁺; 16%), 229 ([M-CH₃NCO-Cl]⁺; 22%), 93 ([H₂NPh]⁺; 100%). - $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OP}_2$ (322.06): ber. C, 37.29; H, 3.44; N, 13.05; gef. C, 34.45; H, 3.46; N, 12.27.

Umsetzung von **1** mit *p*-Fluoranilin; Darstellung von **2b**

Zu einer Lösung von 1.00 g (3.3 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wurde eine Lösung von 1.10 g (10 mmol) *p*-Fluoranilin in 10 mL Diethylether bei 0°C unter Rühren getropft. Es wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt, dann der Niederschlag abfiltriert und die Lösung i. V. eingedampft. Der zähe, farblose Rückstand wurde mehrfach mit PE 30/40 extrahiert. Anschließend wurde der Extrakt eingedampft

und in Diethylether gelöst. Bei -30°C fiel **2b** in farblosen Nadeln aus (0.74 g, 66%). - Schmp. 166°C (Zers.). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.97 (m, $4 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 3.18 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.0 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 159.3 (d, $^1\text{J}(\text{CF})$ = 243.5 Hz, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{F}$), 149.4 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 5.1 Hz, $\text{PNC}(\text{:O})$), 136.9 (dt, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 7.1 Hz, $^4\text{J}(\text{CF})$ = 2.8 Hz, *ipso*-CNP₂), 119.8 (dt, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 7.8 Hz, $^3\text{J}(\text{CF})$ = 7.8 Hz, *o*- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 116.4 (d, $^2\text{J}(\text{CF})$ = 22.9 Hz, *m*- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 63.0 (t, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 3.5 Hz, CCl_2), 35.5 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 33.8 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 192.0 (s). - MS (EI, 70 eV): 339 ($[\text{M}]^+$; 0.8%), 282 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{NCO}]^+$; 2.2%), 247 ([282 - Cl] $^+$; 2.2%), 111 (100%). - $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{OP}_2$ (340.05): ber. C, 35.32; H, 2.96; N, 12.36; gef. C, 35.81; H, 3.16; N, 12.25.

Umsetzung von **1** mit *p*-Methoxyanilin; Darstellung von **2c**

Eine Suspension von 0.41 g (3.3 mmol) *p*-Methoxyanilin in 10 mL Et_2O wurde bei 0°C zu einer Lösung von 1 g (3.3 mmol) **1** und 0.67 g (6.6 mmol) Triethylamin in 10 mL Diethylether getropft. Filtration nach 2 d Rühren bei Raumtemperatur und Einengen der Diethylether-Lösung i. V. führte zur Bildung von 0.98 g (84%) eines grünen Öls **2c**, das i. V. (2×10^{-5} mm) von Lösungsmittelresten nahezu befreit werden konnte.

- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.83 (d, $^3\text{J}(\text{HH})$ = 6.8 Hz, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 6.68 (d, $^3\text{J}(\text{HH})$ = 6.8 Hz, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 3.58 (d, $^5\text{J}(\text{HH})$ = 1.8 Hz, COCH_3), 3.04 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 10.3 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 155.9 (s, COCH_3), 148.9 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 4.8 Hz, $\text{PNC}(\text{:O})$), 133.2 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 6.9 Hz, *ipso*-CNP₂), 199.7 (t, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 7.3 Hz, $2 \times \text{o-C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 114.5 (s, $2 \times \text{m-C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 62.9 (t, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 3.8 Hz, CCl_2), 55.0 (s, OCH_3), 35.0 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 34.0 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 192.5 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 351 ($[\text{M}]^+$; 30%), 294 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{NCO}]^+$; 12%), 152 ($[\text{PNC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3]^+$; 98%), 60 ($[\text{PNCH}_3]^+$; 100%). - $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$ (352.09): ber. C, 37.52; H, 3.72; N, 11.94; gef. C, 35.08; H, 3.87; N, 11.21.

Umsetzung von **1** mit *p*-Nitroanilin; Bildung von **2d**

Eine Lösung von 1 g (3.3 mmol) **1** und 0.67 g (6.6 mmol) Triethylamin in 10 mL Dichlormethan wurde mit einer Lösung von 0.46 g (3.3 mmol) *p*-Nitroanilin in 20 mL CH_2Cl_2 versetzt. Nach 16 h Rühren wurde i. V. eingedampft, in Diethylether aufgenommen und vom Niederschlag dekantiert. In der Lösung ließ sich $^{31}\text{P-NMR}$ spektroskopisch **2d** nachweisen, das sich jedoch innerhalb eines Tages in Lösung zersetzte.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Et_2O , C_6D_6 -Kap.)): δ = 187.6 (s). (Vergleiche hierzu die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Verbindungen **2a**–**2c**.)

Umsetzung von 1 mit 1,4-Phenyldiamin; Darstellung von 2e

Zu einer Lösung von 2 g (6.6 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wurde unter Eis-/Wasser-Kühlung eine Lösung von 1.08 g (10 mmol) 1,4-Phenyldiamin in 10 mL Diethylether getropft. Nach 16 h Rühren wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und die etherische Lösung i. V. eingedampft. Der Rückstand wurde mit Hilfe eines Ultraschallbades in 10 mL CH_2Cl_2 weitgehend gelöst. Bei -30°C kristallisierten 0.52 g (46%) **2e** aus der Lösung.

- Schmp. 152°C. - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 10.40 (breites s, NH_2), 7.48 (d, $^3\text{J}(\text{HH})$ = 8.6 Hz, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 7.06 (d, $^3\text{J}(\text{HH})$ = 8.1 Hz, $2 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 3.19 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 10.9 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 149.3 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 5.1 Hz, $\text{PNC}(\text{:O})$), 141.9 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 7.6 Hz, *ipso*-CNP₂), 125.3 (s) und 124.7 (s, $2 \times m\text{-C}_{\text{Ar}}\text{H}$, *p*-C_{Ar}H, Isomerenverhältnis 1 : 5), 119.6 (t, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 7.8 Hz), 118.7 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 8.5 Hz, $2 \times m\text{-C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 62.9 (t, $^1\text{J}(\text{PC})$ nicht aufgelöst, CCl_2), 35.6 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 34.2 Hz), 35.8 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 34.0 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$, Isomerenverhältnis 1:5). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 191.5 (s), 190.0 (s, Isomerenverhältnis 1:5). - MS (EI, 70 ev): 336 ([M]⁺; 56%), 238 ([M-C₆H₅NH₂]⁺; 8%), 172 ([H₂NC₆H₄NPCl]⁺; 36%), 137 ([H₂NC₆H₄NP]⁺; 100%). - $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OP}_2$ (337.07): ber. C, 35.63; H, 3.59; N, 16.62; gef. C, 31.62; H, 3.51; N, 14.36.

Umsetzung von 1 mit o-Trimethylsiloxyanilin; Bildung von 2f

Zu einer Lösung von 1 g (3.3 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wurde unter Rühren und Kühlung auf 0°C eine Lösung von 1.80 g (10 mmol) *o*-Trimethylsiloxyanilin in 10 mL Diethylether getropft. Es wurde 5 d bei Raumtemperatur gerührt, anschließend abfiltriert und i. V. eingedampft, bis schließlich lt. ^{31}P -NMR zu 80% **2f** vorlag. Dieses zersetzte sich beim Versuch der Umkristallisation aus Diethylether/Petrolether (30/40) bei -30°C . - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.72–6.69 (m, $4 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 3.14 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.0 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$), 0.33 (s, OSi(CH₃)₃). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 149.6 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 5.1 Hz, $\text{PNC}(\text{:O})$), 131.6 (t, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 3.8 Hz, *o*-COSiMe₃), 129.3 (s, *p*-C_{Ar}H), 124.3 (d, $^4\text{J}(\text{PC})$ = 23.6 Hz, *m*-C_{Ar}H), 121.5 (d, $^4\text{J}(\text{PC})$ = 27.7 Hz, *m*-C_{Ar}H), 118.89 (d, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 62.4 Hz, *o*-C_{Ar}H), 118.86 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 10.7 Hz, *ipso*-CNP₂), 35.3 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 7.7 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$), 19.1 (s, OSi(CH₃)₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 191.2 (s). $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2$ (392.16).

Umsetzung von 1 mit 2,6-Dimethylanilin. Darstellung von 3

Eine Lösung von 1.50 g (5 mmol) **1** in 10 mL Diethylether wurde mit einer Lösung von 1.82 g (15 mmol) 2,6-Dimethylanilin in 20 mL

Diethylether bei 0°C unter Rühren vereinigt. Die Umsetzung war nach 4 d beendet. Der Rückstand (2,6-Dimethylanilinhydrochlorid) wurde abfiltriert, dreimal mit insgesamt 20 mL Diethylether gewaschen und der Extrakt i. V. eingedampft. Aus 15 mL Dichlormethan kristallisierten farblose Prismen von **3** (0.74 g, 42%, bezogen auf eingesetztes 2,6-Dimethylanilin).

Schmp. 132°C. - ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 7.09–6.96 (m, 6 \times C_{Ar}H), 4.99 (d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 7.8 Hz, 2 \times PNH), 3.14 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 12.8 Hz) und 3.01 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.6 Hz, 2 \times PNCH₃, 1:4), 2.43 (s) und 2.41 (s, 4 \times o-CCH₃, 1:4). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): δ = 155.9 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 9.3 Hz, PNC(:O)), 138.5 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 14.1 Hz, 2 \times *ipso*-CNHP), 131.7 (d, $^4\text{J}(\text{PC})$ = 3.1 Hz, 2 \times m-C_{Ar}H), 129.0 (d, $^5\text{J}(\text{PC})$ = 1.0 Hz, 2 \times p-C_{Ar}H), 124.4 (d, $^4\text{J}(\text{PC})$ = 1.7 Hz, 2 \times m-C_{Ar}H), 83.9 (t, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 36.6 Hz, CCl₂), 37.1 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 31.8 Hz) und 36.1 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 31.3 Hz, 2 \times PNCH₃, 1:4), 18.7 (d, $^4\text{J}(\text{PC})$ nicht aufgelöst) und 19.5 (d, $^4\text{J}(\text{PC})$ = 6.6 Hz, 2 \times CC H₃, 1:4). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): δ = 74.3 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 336 ([M-C₈H₉-NCH₃]⁺; 10%), 300 ([336 - HCl]⁺; 10%), 243 ([300 - CH₃NCO]⁺; 2%), 137 ([N₂P₂CCl]⁺; 52%). - C₂₀H₂₆Cl₂N₄OP₂ (471.30): ber. C, 50.97; H, 5.56; N, 11.89; gef. C, 50.69; H, 5.92; N, 11.11.

Umsetzung von **1** mit 1,2-Phenyldiamin; Darstellung von **5**

Eine Lösung von 1.08 g (10 mmol) 1,2-Phenyldiamin in 10 mL Dichlormethan wurde bei 0°C zu einer Lösung von 1 g (3.3 mmol) **1** in 10 mL Dichlormethan getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Dichlormethan i. V. abgezogen und der Rückstand in 20 mL Diethylether aufgenommen. Filtration und Waschen des Rückstandes mit 10 mL Diethylether führten zu einer klaren Lösung, die erneut eingedampft wurde. Der Rückstand der Lösung wurde in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisierten bei –30°C 0.86 g (77%) **5**.

-Schmp. 154°C. - ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 7.01–6.97 (m, 4 \times C_{Ar}H), 5.14 (d, $^2\text{J}(\text{PH})$ = 40.3 Hz, 2 \times NH), 2.96 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 2.8 Hz, 2 \times PNCH₃). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): δ = 153.8 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 23.2 Hz, PNC(:O)), 133.5 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 9.1 Hz, 2 \times *ipso*-CNH), 125.6 (s, 2 \times C_{Ar}H), 125.4 (s, 3 \times C_{Ar}H), 39.0 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 37.7 Hz, 2 \times PNCH₃). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl₃): δ = 53.7 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 336 ([M]⁺; 8%), 300 ([M-HCl]⁺; 10%), 137 ([C₆H₄(NH)₂P]⁺; 40%). - C₁₀H₁₂Cl₂N₄OP₂ (337.08): ber. C, 35.63, H, 3.59, N, 16.62; gef. C, 32.36, H, 3.46, N, 15.63.

Umsetzung von **1** mit Heptamethyldisilazan; Darstellung von **6**

Einer Lösung von 2.32 g (7.7 mmol) **1** in 20 mL Dichlormethan wurde bei 0°C eine Lösung von 1.35 g (7.7 mmol) Heptamethyldisilazan in 20 mL

des gleichen Lösungsmittels zugesetzt. Es wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, dann die Lösung i. V. eingeengt und der Rückstand mit Petrolether 40/60 extrahiert. Nach Einengen des Extraktes auf 15 mL Volumen kristallisierte **6** (1.68 g (84%), farblose Kristalle). **6** zersetzte sich bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h.

-Schmp. 110°C (Zers.). - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.09 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 10.7 Hz, $2 \times \text{C}(\text{:O})\text{NCH}_3$), 2.58 (t, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 11.4 Hz, P_2NCH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 149.4 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 5.1 Hz, $\text{PNC}(\text{:O})$), 63.8 (t, $^1\text{J}(\text{PC})$ = 6.5 Hz, CCl_2), 35.2 (d, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 32.7 Hz, $\text{C}(\text{:O})\text{NCH}_3$), 31.7 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 9.0 Hz, P_2NCH_3). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 208.3 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 259 ($[\text{M}]^+$; 10%), 202 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{NCO}]^+$; 32%), 167 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{NCOCl}]^+$; 38%), 107 ($[\text{C}_2\text{H}_3\text{ClNP}]^+$; 28%), 60 ($[\text{PNCH}_3]^+$; 100%). - $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OP}_2$ (259.99).

Umsetzung von **1** mit tert.-Butylamin; Bildung von **7a** und **7b**

Eine Lösung von 1 g (3.3 mmol) **1** in 40 mL Diethylether wurde bei 0°C mit 0.55 g (7.5 mmol) tert.-Butylamin, gelöst in 20 mL Diethylether, versetzt. Nach 24 h lagen **7a** und **7b** im Verhältnis 3:10 vor. Vom Niederschlag (*tert*.-Butylammoniumchlorid) wurde dekantiert und die Lösung i. V. eingeengt. Das zurückbleibende Öl wurde mit 3 mL PE 30/40 gewaschen und so von überschüssigem **1** befreit. Da sich **7a** und **7b** in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gleich gut lösten, gelang keine Trennung.

7a: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 194.8 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 301 ($[\text{M}]^+$; 8%), 244 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{CNO}]^+$; 40%), 188 ($[\text{M}-\text{CH}_3\text{CNO-C}_4\text{H}_8]^+$; 100%), 153 ($[\text{188-Cl}]^+$; 80%). - $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{OP}_2$ (302.07).

7b: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 72.9 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 374 ($[\text{M}]^+$; 14%), 339 ($[\text{M-Cl}]^+$; 6%). - $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OP}_2$ (375.21).

Umsetzung von **2b** mit TOB; Darstellung von **8**

Eine Lösung von 0.44 g (1.3 mmol) **2b** in 10 mL CH_2Cl_2 wurde mit einer Lösung von 0.64 g (2.6 mmol) TOB in 10 mL Dichlormethan versetzt. Innerhalb von 24 h entstand **8**, das nach dem Eindampfen i. V. in Dichlormethan gelöst wurde. Bei -30°C fiel **8** als farbloser Feststoff, 0.90 g (83%) aus.

Schmp. >240°C. - ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.11–7.01 (m, $4 \times \text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 2.89, 2.87 (d, $^3\text{J}(\text{PH})$ = 3.9 Hz, $2 \times \text{PNCH}_3$). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 161.7 (d, $^1\text{J}(\text{CF})$ = 247.2 Hz, $\text{p-C}_{\text{Ar}}\text{F}$), 152.9 (t, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 14.5 Hz, $\text{PNC}(\text{:O})$), 140.1 (s, $4 \times 3\text{-CCl}$), 139.9 (dd, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 3.9, $^5\text{J}(\text{PC})$ = 3.9 Hz, $2 \times 2\text{-CCl}$), 136.2 (dt, $^2\text{J}(\text{PC})$ = 3.5 Hz, $^4\text{J}(\text{CF})$ nicht aufgelöst, *ipso*- CNP_2 , 128.9 (verbr. s, $2\text{xo-C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 126.7 (d, $^3\text{J}(\text{PC})$ = 3.6 Hz, $2 \times 2\text{-CCl}$), 115.9

(dd, 2J (PC) = 4J (PC) = 7.1 Hz, $2 \times ipso^-$ -CO), 115.8 (d, 2J (CF) = 23.0 Hz, m-C_{Ar}H), 115.2 (t, 2J (PC) = 4J (PC) = 9.1 Hz, ipso-CO), 88.4 (t, 1J (PC) = 123.1 Hz, CCl₂), 30.6 (s, 2J (PC) nicht aufgelöst, $2 \times$ PNCH₃). - ^{31}P {¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -46.9 (s). - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 827 ([M]⁺; 1%). - C₂₂H₁₀Cl₁₀FN₃O₅P₂(831.78): ber. C, 31.77; H, 1.21; N, 5.05; gef. C, 31.99; H, 1.32; N, 5.08.

Umsetzung von 6 mit 1 Moläquivalent Tetrachlororthobenzochinon; Beobachtung der Bildung des monosubstituierten Spirophosphorans 9a

Eine Lösung von 0.66 g (2.5 mmol) **6** wurde analog den Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **9b** (s. u.) mit einer Lösung von 0.62 g (2.5 mmol) TOB in 20 mL CH₂Cl₂ umgesetzt. Nach 16 h hatte sich neben **9b** auch **9a** gebildet. Die Trennung von **9a** und **1** gelang wegen der Zersetzung von **9a** nicht.

- ^{31}P -NMR (Diethylether, C₆D₆-Kapillare): δ = 42.2 (d, 2J (PP) = 17 Hz, σ ³P), -32.0 (d, 2J (PP) = 17 Hz, σ ⁵P). - C₁₁H₉Cl₆N₃O₃P₂(505.85).

Umsetzung von 6 mit 2 Moläquivalenten TOB; Darstellung von 9b

Einer Lösung von 0.66 g (2.5 mmol) **6** in 10 mL Dichlormethan wurde bei 0°C eine Lösung von 1.24 g (5 mmol) TOB in 20 mL Dichlormethan zugesetzt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wurde i. V. eingedampft und in 20 mL Diethylether aufgenommen. Der farblose, feinkristalline Niederschlag **9b** (1.55 g, 82%) wurde abfiltriert und mit 10 mL Diethylether von anhaftendem TOB befreit.

Schmp. >240°C. - 1H -NMR (CDCl₃): δ = 3.09 (t, 3J (PH) = 9.6 Hz, P₂NCH₃), 2.81, 2.79 (d, 3J (PH) = 4.1 Hz, $2 \times$ PNCH₃). - ^{13}C {¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 153.5 (t, 2J (PC) = 14.5 Hz, PNC(:O)), 139.9 (s, $4 \times$ 3-CCl), 126.3 (d, 3J (PC) = 8.4 Hz, $4 \times$ 2-CCl), 115.5 (dd, 2J (PC) = 7.2 Hz, 4J (PC) = 7.2 Hz) und 114.7 (dd, 2J (PC) = 9.2 Hz, 4J (PC) = 9.2 Hz, $4 \times ipso$ -C OPCCl₂P), 34.4 (t, 2J (PC) = 4.7 Hz, P₂NCH₃), 30.5 (s, C(:O)NCH₃). - ^{31}P {¹H} - NMR (CDCl₃): δ = -45.7 (s) - MS (EI, 70 eV) m/z (%): 747 ([M]⁺; 0.2%). - C₁₇H₉Cl₁₀N₃O₅P₂ (751.72): ber. C, 27.16; H, 1.21; N, 5.56; gef. C, 26.31; H, 1.30; N, 5.17.

Kristallstrukturanalyse von Verbindung 2a

Kristalldaten: C₁₀H₁₁Cl₂N₃OP₂, M = 322.06, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 1010.4(4), b = 802.3(2), c = 1726.6(6) pm, β = 101.49(3) $^\circ$,

$U = 1.3716 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.560 \text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda (\text{MoK}_\alpha) = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.70 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 656$, $T = -100^\circ\text{C}$.

Datensammlung und -reduktion: Ein farbloser Block ca. $0.6 \times 0.6 \times 0.5 \text{ mm}$ wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz) gebracht. Bis $2\theta_{\max} 55^\circ$ wurden 3266 Intensitäten gemessen, von denen 3166 unabhängig ($R_{\text{int}} 0.014$) waren. Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkel von 50 Reflexen im 2θ -Bereich $20\text{--}23^\circ$ verfeinert.

Strukturlösung und -verfeinerung

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop an F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit einem "Riding"-Modell bzw. mit starren Methylgruppen berücksichtigt. Der endgültige konventionelle R -Wert war 0.032, mit $wR(F^2)$ (alle Daten) 0.090. 165 Parameter; $S = 1.0$; $\max \Delta/\sigma = 0.001$; $\max \Delta\rho = 0.32 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

Full details of the crystal structure determinations (except structure factors) have been deposited under the number 111 343 at the Cambridge Crystallographic Data Centre. Copies may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Danksagung

Die Arbeit wurde durch Chemikalienspenden der Firmen BASF AG, BAYER AG und HOECHST AG sowie durch eine finanzielle Zuwendung des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren sind Dr. H.-M. Schiebel für seine massenspektrometrischen Untersuchungen und für wertvolle Diskussionen verbunden. I. V. Shevchenko dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Verleihung eines Postdoktoranden-Stipendiums.

REFERENCES

- [1] A. Michaelis and G. Schroeter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **27**, 490 (1894).
- [2] I. N. Zhmurova and A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **30**, 3044 (1960).
- [3] I. N. Zhmurova and A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **31**, 3685 (1961).
- [4] I. N. Zhmurova and A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.*, **32**, 2576 (1962).
- [5] K. Utváry and M. Bermann, *Monatsh. Chem.*, **99**, 2369 (1968).
- [6] A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock, and H. T. Searle, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1825.
- [7] G. C. Demitras, R. A. Kent, and A. G. MacDiarmid, *Chem. Ind.*, **1964**, 1712.
- [8] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1965**, 19.
- [9] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1973**, 2687.

- [10] E. S. Kozlov and B. S. Drach, *Zh. Obshch. Khim.*, **36**, 760 (1966).
- [11] B. S. Drach and I. N. Zhmurova, *Zh. Obshch. Khim.*, **37**, 892 (1967).
- [12] G. Bulloch and R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 2010.
- [13] G. Bulloch and R. Keat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 1113.
- [14] R. Keat and D. G. Thompson, *Angew. Chem.*, **89**, 829 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 797 (1977).
- [15] O. I. Kolodiyazhnyi, *Z. Chem.*, **29**, 396 (1989).
- [16] J. Krill, Dissertation, Techn. Universität Braunschweig (1994).
- [17] D. G. Gorenstein, In *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, Eds., (Pergamon Press, Oxford, 1983).
- [18] J. W. Emsley, L. Phillips and V. Wray, In *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, Eds. (Pergamon Press, Oxford, 1977).
- [19] H. Meier, In *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, Eds., p. 127, 2. Aufl.; Georg Thieme, Stuttgart, 1984.
- [20] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl.; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**, 301.
- [21] I. V. Shevchenko, J. Krill, H.-M. Schiebel, and R. Schmutzler, *Heteroatom Chem.*, **4**, 565 (1993).
- [22] Lit. [19], p. 238.
- [23] Lit. [18], p. 638.
- [24] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield, and J. R. van Wazer, In *Topics in Phosphorus Chemistry*, M. Grayson and E. J. Griffith, Eds., p. 406 (Interscience Publishers, New York, 1967).
- [25] O. I. Kolodiyazhnyi and D. B. Golokhov, *Zh. Obshch. Khim.*, **58**, 491 (1988).
- [26] O. I. Kolodiyazhnyi and D. B. Golokhov, *Zh. Obshch. Khim.*, **59**, 2454 (1989).
- [27] O. I. Kolodiyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 2423 (1986).
- [28] O. I. Kolodiyazhnyi, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 439.
- [29] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, and D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. (Aufl., Pergamon Press, Oxford, 1988).