

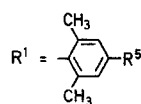
Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Diazaphospholine

Klaus BURGER*, Stefan PENNINGER

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München, Lichtenberg-Straße 4, D-8046 Garching

Innerhalb der modernen Stereochemie wird den pentakoor-dinierten Phosphor-Verbindungen^{1,2} besonders großes Interesse entgegengebracht, weil sie unter Erhaltung der kovalenten Bindungsbeziehungen durch Valenzwinkel-Deformation isomerisieren können²⁻⁵, d. h. sogenannte reguläre⁵ Permutationsisomerisierungen eingehen können. In Fortführung unserer Untersuchungen zur Synthese und dynamischen Stereochemie von Phosphoran-Derivaten mit Vier- und Fünfringen^{6,7} berichten wir nun über einen einfachen Zugang zu Δ^4 -1,4,2 λ^5 -Diazaphospholinen (**3**; 2,3-Dihydro-*P*^V-1,4,2-diazaphospholen).

N-(Hexafluoro-2-propyliden)-*N'*-arylbenzamidine (**1**, 4,4-Bis[trifluoromethyl]-1,3-diaza-1,3-butadiene)⁸ reagieren mit P(III)-Verbindungen (**2**) bei -20° in wasserfreiem Hexan glatt nach dem Schema der [4 + 1]-Cycloaddition⁹. Die auf diesem Weg synthetisierten Addukte der Struktur **3** stellen farblose kristalline Festsubstanzen dar, die sich im Schmelzbereich unter Gelbfärbung zersetzen. Die Verbindungen **3a-d** lösen sich bei Raumtemperatur in Chloroform farblos. Bereits nach wenigen Minuten tritt eine leichte Gelbfärbung auf, die sich langsam vertieft; jedoch kann weder ¹H- noch ¹⁹F-N.M.R.-spektroskopisch nach mehreren Stunden eine nennenswerte Zersetzung nachgewiesen werden.

Tabelle 1. Hergestellte 2,3-Dihydro-*P*^V-1,4,2-diazaphosphole (**3**)

3	R²	R³	R⁴	R⁵	Ausb. [%]	F	Summenformel^a	I.R. (KBr)^b ν_{max} [cm⁻¹]
a	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	90	112° (Zers.)	C ₂₁ H ₂₃ F ₆ N ₂ O ₃ P (496.4)	1613
b	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	87	112–113° (Zers.)	C ₂₂ H ₂₅ F ₆ N ₂ O ₃ P (510.4)	1612
c	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	83	88° (Zers.)	C ₂₄ H ₂₉ F ₆ N ₂ O ₃ P (538.5)	1620
d	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	CH ₃	85	96° (Zers.)	C ₂₅ H ₃₁ F ₆ N ₂ O ₃ P (552.5)	1630–1580
e	OCH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	H	83	83° (Zers.)	C ₂₆ H ₂₅ F ₆ N ₂ O ₂ P (542.5)	1610–1580; 1565–1540
f	OCH ₃	OCH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	88	80° (Zers.)	C ₂₇ H ₂₇ F ₆ N ₂ O ₂ P (556.5)	1610–1580; 1560–1530

^a Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Fehler: C, ±0.40; H, ±0.14; N, ±0.18. M⁺ der Massenspektren (Gerät MS 9 von AEI, 70 eV) stimmte mit den berechneten Mol-Massen (ganzzahlig) überein.

^b Aufgenommen mit einem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

Tabelle 2. N.M.R.-Daten der 2,3-Dihydro-*P*^V-1,4,2-diazaphosphole (**3**)

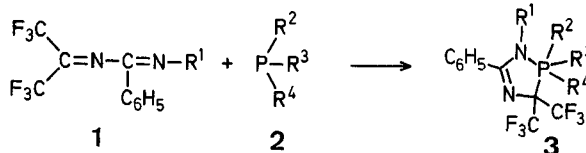
3	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) ^a δ [ppm]	¹⁹ F-N.M.R. (CDCl ₃) ^b δ [ppm]	³¹ P-N.M.R. (Benzol- <i>d</i> ₆) ^c δ [ppm]
a	2.20 (s, 6H); 3.46 (d, 9H, <i>J</i> = 13.7 Hz); 6.97 (s, 3H); 7.15 (s, 5H)	–12.1 (d, 6F, <i>J</i> = 3.4 Hz)	+36.9
b	2.15 (s, breit, 9H); 3.46 (d, 9H, <i>J</i> = 13.5 Hz); 6.73 (s, breit, 2H); 7.13 (s, 5H)	–12.1 (d, 6F, <i>J</i> = 3.5 Hz)	+36.9
c	1.08 (dt, 9H, <i>J</i> = 1.7, 7.0 Hz); 2.20 (s, 6H); 3.75 (dq, 6H, <i>J</i> = 7.0, 7.0 Hz); 6.93 (s, 3H); 7.12 (s, 5H)	–12.8 (d, 6F, <i>J</i> = 3.6 Hz)	+39.2
d	1.10 (dt, 9H, <i>J</i> = 1.7, 7.0 Hz); 2.16 (s, breit, 9H); 3.74 (dq, 6H, <i>J</i> = 7.0, 7.0 Hz); 6.71 (s, 2H); 7.13 (s, 5H)	–13.0 (d, 6F, <i>J</i> = 3.4 Hz)	+39.1
e	(bei –10°): 1.68 (s, 6H); 3.31 (d, 6H, <i>J</i> = 13.1 Hz); 6.50–7.40 (m, 13H)	(bei –20°): –14.3 (d, 6F, <i>J</i> = 2.9 Hz)	(bei +7°): +11.1 ¹²
f	(bei –35°): 1.60 (s, breit, 6H); 2.12 (s, 3H); 3.33 (d, 6H, <i>J</i> = 13.0 Hz); 6.53 (s, 2H); 6.80–7.50 (m, 10H)	(bei –20°): –14.3 (d, 6F, <i>J</i> = 2.9 Hz)	(bei +7°): +11.6 ¹²

^a Aufgenommen mit einem Gerät Varian A 60; TMS als innerer Standard.

^b Aufgenommen mit einem Gerät Jeol C 60 HL; Trifluoroessigsäure als äußerer Standard.

^c Aufgenommen mit einem Gerät Bruker HX 90; 85 %ige Phosphorsäure als äußerer Standard.

Dagegen unterliegen die 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-Derivate **3e, f** beim Lösen in Chloroform bei Raumtemperatur sofort in beträchtlichem Maße der Retro-Reaktion. Die I.R.-Spektren der Verbindungen **3** zeigen die für eine cyclische Amidin-Struktur erwartete Absorption¹⁰ im Bereich von 1620–1580 cm⁻¹.



Die ¹H- und ¹⁹F-N.M.R.-Daten (Tabelle 2) zeigen große Ähnlichkeit mit denen der von uns früher beschriebenen Δ⁴-1,4,2λ⁵-Oxazaphospholine⁶ und Δ⁴-1,4,2λ⁵-Thiazaphospholine⁷ und bestätigen die vorgeschlagene Fünfring-Struktur. Für die ³J_{PCCF}-Kopplungskonstante wurden Werte von 2.9–3.6 Hz gemessen. Die Ergebnisse der ³¹P-Resonanz belegen das Vorhandensein eines pentakoordinierten Phosphors im System^{1, 11}.

3,3-Bis[trifluoromethyl]-Δ⁴-1,4,2λ⁵-Diazaphospholine (**3**); allgemeine Herstellungsvorschrift:

Zu der Lösung eines *N*-(Hexafluoro-2-propylen)-*N'*-arylbenzamidins⁸ (**1**; 10 mmol) in wasserfreiem Hexan läßt man unter Rühren

bei –20° das Trialkyl-phosphit **2** (10 mmol) bzw. das Phenylphosphonigsäuredimethylester (**2**, R⁴ = C₆H₅) tropfen. Die Kristallisation der Cycloadditionsprodukte **3** setzt innerhalb weniger Minuten ein. Nach 24 h bei –20° wird das Produkt abfiltriert und aus Chloroform/Hexan umkristallisiert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn K. Aicher sind wir für die Aufnahme der ³¹P-N.M.R.-Spektren zu Dank verpflichtet.

Eingang: 28. Oktober 1977

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

¹ D. Hellwinkel, in: G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3, Interscience Publishers, New York, 1972, S. 185, und dort zitierte Literatur.

² R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, sowie dort zitierte Literatur.

³ R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960).

⁴ E. L. Muetterties, R. A. Schunn, *Quart. Rev.* **20**, 245 (1966).

⁵ P. Gillespie et al., *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10**, 687 (1971).

- ⁶ K. Burger, J. Fehn, E. Moll, *Chem. Ber.* **104**, 1826 (1971).
J. Albanbauer, K. Burger, E. Burgis, D. Marquarding, L. Schabl, I. Ugi, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 36.
- ⁷ K. Burger, R. Ottlinger, *Synthesis* **1978**, 44.
- ⁸ K. Burger, S. Penninger, *Synthesis* **1978**, 526.
- ⁹ Klassifikation nach R. Huisgen: *Angew. Chem.* **80**, 329 (1968);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **7**, 321 (1968).
- ¹⁰ K. Burger, K. Einhellig, *Chem. Ber.* **106**, 3421 (1973).
K. Burger, K. Einhellig, W. D. Roth, E. Daltrozzo, *Chem. Ber.* **110**, 605 (1977).
- ¹¹ E. Fluck, *Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1963, S. 197.
- ¹² Die niedrigen δ -Werte für die Verbindungen **3e** und **3f** erklären wir mit dem Vorliegen eines Gleichgewichts mit einer offenkettigen polaren Form in Chloroform bei der Aufnahmetemperatur (+7°); vgl. dazu Lit. ¹ und dort zitierte Literatur.

0039-7881/78/0732-0528 \$ 03.00

© 1978 Georg Thieme Publishers