Überführung von Triazaphospholen in Diazaphosphole durch Acetylenaddition/Nitrileliminierung [1]

Conversion of Triazaphospholes into Diazaphospholes by Acetylene Addition/Nitrile Elimination [1]

Alfred Schmidpeter und Hubert Klehr

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

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **38b**, 1484–1487 (1983); eingegangen am 7. Juli 1983

Dicoordinate Phosphorus, Azaphospholes, Cycloaddition, Cycloreversion, NMR Spectra

Acetylene di- and (less easily) monocarboxylic esters replace nitriles from the 4,5-position of 1,2,4,3-triazaphosphole rings to give carboxyl derivatives of 1,2,3-diazaphospholes, presumably by a cycloaddition/cycloreversion mechanism. In cases with a mobile N-substituent alternatively the loss of N₂ seemed feasible, but was normally not observed.

Unter den ansonsten viel bearbeiteten Fünfringaromaten haben die Phosphaderivate der Azole, die Azaphosphole, bislang erstaunlich wenig Aufmerksamkeit auf sich ziehen können. Sie werden erst seit etwa 10 Jahren erschlossen und gewinnen nur zögernd ihren Platz in der Heterocyclenfamilie. Dabei erweisen sich die bisher dargestellten Systeme als durchaus typische, wenn auch besonders reaktionsfreudige Vertreter. Sie wurden bislang alle durch Kondensationsreaktionen gewonnen. Wir bemühen uns nun darum, die Darstellungsmöglichkeiten zu erweitern.

Ein in der Heterocyclensynthese geläufiger Weg besteht im Austausch eines Ringgliederpaares durch ein anderes. So können 2,5-disubstituierte Tetrazole [2] über die Eliminierung von Stickstoff zu Nitrilimin oder von Nitrilen zu Aziden und über deren Cycloaddition mit Acetylenen in Pyrazole bzw. Triazole übergeführt werden. Wir finden, daß auch die elementhomologen 2,5-disubstituierten 1.2.4.3-Triazaphosphole mit Acetylenen einen Austausch eingehen, jedoch nicht von gleicher Art.

Umsetzungen

Das aus N²-Methylbenzamidrazon leicht zugängliche 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3-triazaphosphol (**1**) [3, 4] setzt sich mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**2a**) bei Raumtemperatur innerhalb eini-

ger Stunden nicht erkennbar um, vollständig dagegen in siedendem Toluol. Unter Abspaltung von Benzonitril entsteht als einheitliches Produkt der 2-Methyl-1.2.3-diazaphosphol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (**4**).

Wir vermuten, daß die Reaktion anders als bei den Tetrazolen durch eine [4 + 2]-Addition eingeleitet wird. Die angenommene bicyclische Zwischenstufe **3** ließ sich allerdings weder hier, noch in anderen Fällen (s. u.) nachweisen. Ihre Bildung würde

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmidpeter.

der [4+2]-Addition von (meist elektronenarmen) Acetylenen an den Phosphorin- [5, 6], 1.4-Diphosphorin- [7] und 1.2.5-Thiadiphospholring [8] zu Phosphabarrelenen bzw. -norbornadienen entsprechen. Von den entsprechenden Dihydroverbindungen kennt man umgekehrt den Zerfall unter Abspaltung von Olefin. Er wird der Aromatizität des dabei gebildeten Phosphaheterocyclus angelastet [8] und kann als Modell für den gedachten zweiten Schritt der hier vorgestellten Reaktion dienen.

Während das von Tetrazolen abgespaltene Nitril aus C-5,N-1 hervorgeht, entsteht es beim Triazaphosphol (1) aus C-5,N-4. Bei tetrazolanaloger Reaktion würde statt 4 das 1-Methyl-1.3.2-diazaphosphol (5) entstehen, das davon klar zu unterscheiden ist (s. u.). Das 1.5-Dimethyl-1.2.4.3-triazaphosphol (6), das kein zu 3 analoges Addukt ausbilden kann, reagiert nicht mit 2a.

Propiolsäureethylester 2b reagiert mit 1 wesentlich langsamer als 2a, aber offenbar im gleichen Sinn. Nach 6 d in siedendem Toluol war Benzonitril entstanden und im ^{31}P -NMR-Spektrum neben das Signal des unveränderten 1 zu etwa 20% ein weiteres bei $\delta = 237,8$ getreten, das wir dem 2-Methyl-1.2.3-diazaphosphol-4- oder -5-carbonsäureethylester zuschreiben. Die starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partner spricht ebenfalls für die angenommene Folge von Addition und Reversion. Tolan reagiert weder unter den gleichen Bedingungen noch bei UV-Anregung mit 1, 6 oder 7 (s. u.).

Anders als bei den entsprechenden Tetrazolen ist bei den 2.5-disubstituierten Triazaphospholen eine Stickstoffabspaltung nicht möglich oder nur dann, wenn der N-ständige Substituent beweglich ist und im Rahmen einer Tautomerie auf N-4 oder P-1 übergehen kann. Als Vertreter dieser Art stehen das 5-Dimethylamino-1.2.4.3-triazaphosphol und sein Trimethylsilylderivat (7) zur Verfügung [9]. Letzteres setzt sich mit 2a schon bei Raumtemperatur, jedoch wieder im gleichen Sinn wie 1, d. h. unter Eliminierung von Dimethylecyanamid zum Diazaphosphol (8a) um. Auch mit dem Propiolsäureester (2b) reagiert 7 rasch ab und liefert

das bei Wahrnehmung beider Additionsrichtungen zu erwartende Gemisch der beiden isomeren Diazaphosphol-5- und -4-carbonsäureester (8b) und (8c), in dem der erstere nur wenig überwiegt.

Das N-unsubstituierte 5-Dimethylamino-1.2.4.3-triazaphosphol (7, H statt SiMe_3) reagiert mit 2a uneinheitlich. Im Produktgemisch läßt sich der 5-Dimethylamino-1.2.4.3-diazaphosphol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (8a, H statt SiMe_3) durch sein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 255,0$ (in Benzol) nachweisen.

Die Silylverbindungen 8 können mit Diphenylchlorphosphan in die Phosphinoverbindungen 9 übergeführt werden, die durch zusätzliche Kopplungen in den NMR-Spektren die Struktur bestätigen helfen. Direkt, d. h. aus 7, PPh_2 statt SiMe_3 , und 2 lassen sie sich erwartungsgemäß nicht gewinnen. Statt dessen entsteht unter N_2 -Entwicklung ein Produktgemisch, in dem Tetraphenylbiphosphan und sein Monoxid nachgewiesen werden können.

NMR-Spektren (vgl. Tabelle)

Die chemische Verschiebung des Phosphors spiegelt den Einfluß der Substituenten am Diazaphospholring wider:

Im Vergleich zu den bekannten 5-Methyl-1.2.3-diazaphospholen ($\delta = 225\text{--}230$) [10] liegt sie für die neu hinzugekommenen, in 4- und/oder 5-Stellung carboxylsubstituierten Diazaphosphole um etwa 15 bis 35 Einheiten (abgestuft nach den 2-Substituenten $\text{Me} < \text{SiMe}_3 < \text{PPh}_2$) bei tieferem Feld. Das Gegenstück dazu bietet ein 4-Anilino-1.2.3-diazaphosphol mit $\delta^{31}\text{P} = 171,6$ [11].

Aus den Kopplungen zwischen dem Phosphor und den Kohlenstoffgliedern des Rings geht die 1.2.3-Stellung der Heteroatome eindeutig hervor. Die Verbindungen **9** zeigen im ^{31}P -Spektrum je-

weils ein AB-System mit einer Kopplung, die nur mit der 2-Stellung der Diphenylphosphinogruppe vereinbar ist, jedoch mit der Art des 4-Substituenten (H, CO_2R) bemerkenswert variiert. Auch die für die SiMe_3 -Gruppe in **8** beobachteten PC- und PH-Kopplungen belegen deren 2-Stellung.

Wie Vorversuche zeigen, läßt sich der gefundene, im Titel angesprochene CN/CC-Austausch auch auf 1.3.2-Diazaphosphole [12] mit Erfolg ausdehnen und eröffnet damit einen ersten Zugang zu den 1.2-Azaphospholen.

Tabelle. NMR-Daten der 1.2.3-Diazaphosphol-carbonsäureester (in CDCl_3); Kopplungskonstanten J in Hz.

	4	8a	9a	8b	9b	8c	9c
2-Substituent	Me	SiMe_3	PPh_2	SiMe_3	PPh_2	SiMe_3	PPh_2
4-Substituent (X)	CO_2Me	CO_2Me	CO_2Me	H	H	CO_2Et	CO_2Et
5-Substituent (X')	CO_2Me	CO_2Me	CO_2Me	CO_2Et	CO_2Et	H	H
$\delta^{31}\text{P}$							
P-3	241,4	261,8	267,3	253,4	260,3	257,5	264,7
PPh_2			65,8		65,2		63,6
J_{PNP}			67,7		28,5		71,5
$\delta^1\text{H}$							
2- CH_3 , Si- CH_3	3,77	0,52		0,56 ^a		0,53 ^a	
$J_{\text{PN}(\text{Si})\text{CH}}$	8,1	0,7		0,7		0,7	
4.5-CH				8,40	8,35	8,81	8,70
$J_{\text{PC}(\text{C})\text{H}}$				43,5	44,4	4,4	4,1
O- $\text{CH}_{2,3}$	3,60	3,94	3,93	4,31 ^a	4,30 ^a	4,39 ^a	4,34 ^a
C- CH_3	3,50	3,83	3,81				
J_{HCCH}				1,34 ^a	1,26 ^a	1,38 ^a	1,33 ^a
				7,1	7,1	7,1	7,1
$\delta^{13}\text{C}$							
C-4	143,4	145,5	146,8	139,6	141,0	146,3	138,5
J_{PC}	40,3	42,5	46,2	41,6	44,8	39,0	32,5
$J_{\text{C}(\text{C})\text{H}}$				173,9	174,4	9,0	^b
C-5	149,3	155,2	154,3	154,7	154,7	150,7	151,8
J_{PCC}	3,7	2,2	6,6	6,1	8,0	2,7	5,3
$J_{\text{C}(\text{C})\text{H}}$				2,0	^b	188,5	159,0
4- CO_2	162,4	163,7	163,0			163,4	163,9
J_{PCC}	22,0	9,3	1,9			22,6	21,6
5- CO_2	165,5	164,3	165,0	160,4	161,3		
J_{PCCC}	14,7	10,3	^b	3,5	2,9		
O- $\text{CH}_{2,3}$	51,7	52,8	52,8	59,7 ^a	61,2 ^a	59,2 ^a	60,6 ^a
	51,1	52,1	52,2				
J_{CH}				147,5	148,0	147,5	148,0
J_{CCH}				4,3	4,4	4,3	4,4
C- CH_3				13,3	14,1	13,3	14,1
J_{CH}				126,3	127,5	126,3	127,5
J_{CCH}				2,1	^b	2,1	^b
N- CH_3 , Si- CH_3	41,2	0,0		-1,0 ^a		-1,2 ^a	
J_{CH}	^c	^c		162,4		162,4	
$J_{\text{PN}(\text{Si})\text{C}}$	17,6	4,5		2,8		2,8	

^a Signal versuchsweise dem jeweiligen Isomer zugeordnet; ^b Kopplung nicht beobachtet; ^c Kopplung nicht gemessen.

Experimenteller Teil

2-Methyl-1.2.3-diazaphosphol-4.5-dicarbonsäure-dimethylester (4)

3,54 g (20 mmol) 2-Methyl-5-phenyl-1.2.4.3-triazaphosphol (**1**) in 50 ml Toluol wurden mit 3,17 g (22 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**2a**) 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei 110 bis 115 °C/10⁻³ mbar 2,80 g (65%) **4** als orangegelbes Öl.

C₇H₉N₂O₄P (216,1)

Ber. C 38,90 H 4,20 N 12,96,
Gef. C 40,26 H 4,31 N 12,18.

Das abgezogene Toluol enthielt Benzonitril, IR: 2225 cm⁻¹ (νCN).

2-Trimethylsilyl-1.2.3-diazaphosphol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (8a)

Zu 4,05 g (20 mmol) 5-Dimethylamino-2-trimethylsilyl-1.2.4.3-triazaphosphol (**7**) in 100 ml Toluol wurden 2,84 g (20 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**2a**) in 25 ml Toluol unter Rühren zugetropft. Nach 3 h bei Raumtemperatur war die Lösung rotbraun. Das daraus abgezogene Lösungsmittel enthielt Dimethylecyanamid, IR: 2225 cm⁻¹ (νCN). Die Destillation des Rückstands lieferte bei 108–110 °C/10⁻³ mbar 3,50 g (64%) **8a** als gelbes, zähflüssiges Öl.

C₉H₁₅N₂O₄PSi (274,3)

Ber. C 39,41 H 5,51 N 10,21,
Gef. C 39,48 H 5,66 N 10,61.

2-Trimethylsilyl-1.2.3-diazaphosphol-5- und -4-carbonsäureethylester (8b, c)

2,02 g (10 mmol) **7** und 1,17 g (12 mmol) Propionsäureethylester (**2b**) in 50 ml Benzol lieferten nach 3 d Rückflußkochen bei 55–60 °C/10⁻³ mbar 1,30 g (57%) des Isomerengemischs **8b, c** als gelbes Öl.

C₈H₁₅N₂O₃PSi (230,3)

Ber. C 41,72 H 6,57 N 12,16,
Gef. C 42,30 H 6,78 N 12,54.

2-Diphenylphosphino-1.2.3-diazaphosphol-4.5-dicarbonsäuredimethylester (9a)

Zu 1,10 g (5 mmol) Diphenylchlorphosphan in 30 ml Toluol bei –60 °C wurden 1,37 g (5 mmol) **8a** in 20 ml Toluol zugetropft. Nach 20 h und Abziehen des Lösungsmittels und des Trimethylchlor-silans wurde der Rückstand aus etwa 5 ml Benzol umkristallisiert. 1,16 g (60%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 65–70 °C.

C₁₈H₁₆N₂O₄P₂ (386,3)

Ber. C 55,95 H 4,17 N 7,25,
Gef. C 55,89 H 4,23 N 7,17.

Auch die entsprechende Umsetzung von **8b, c** ist vom Farbumschlag von gelb nach orange begleitet; **9b, c** wurden nicht isoliert.

Herrn K. Karaghiosoff danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren, dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

- [1] 61. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. – 60. Mitteilung: R. O. Day, A. Schmidpeter und R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [2] R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 359 (1960), sowie Literatur bei: G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfi, Angew. Chem. **91**, 781 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 721 (1979).
- [3] Y. Charbonnel und J. Barrans, Tetrahedron **32**, 2039 (1976).
- [4] A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz, Angew. Chem. **89**, 554 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 546 (1977).
- [5] G. Märkl und F. Lieb, Angew. Chem. **80**, 702 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **7**, 733 (1968).
- [6] A. J. Ashe und M. D. Gordon, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7596 (1972).
- [7] Y. Kobayashi, H. Hamana, S. Fujino, A. Ohsawa und I. Kumadaki, J. Am. Chem. Soc. **102**, 252 (1980).
- [8] Y. Kobayashi, S. Fujino und I. Kumadaki, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2465 (1981).
- [9] A. Schmidpeter und H. Tautz, Z. Naturforsch. **35b**, 1222 (1980).
- [10] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter, Chem. Ber. **113**, 2278 (1980).
- [11] J. Högel, A. Schmidpeter und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. **116**, 549 (1983).
- [12] A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff, Z. Naturforsch. **36b**, 1273 (1981); K. Karaghiosoff, J. P. Majoral, A. Meriem, J. Navech und A. Schmidpeter, Tetrahedron Lett. **24**, 2137 (1983).