

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 69<sup>1)</sup>

## 1,3,2-Diaza-/1,2-Azaphosphol-Umwandlung mit Acetylenen

Konstantin Karaghiosoff, Hubert Klehr und Alfred Schmidpeter\*

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

Eingegangen am 28. Mai 1985

Die bislang noch fehlenden einfachsten Vertreter der Azaphosphole, die 1*H*-1,2-Azaphosphole (7, 8) werden durch die regioselective Addition unterschiedlicher Acetylene an 1,3,2-Diazaphosphol-4,5-dicarbonitrile (3, 4) zugänglich. Die Ergebnisse werden durch eine detaillierte vergleichende Diskussion der <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren abgesichert. Die neuen 1,2-Azaphosphole sind bemerkenswert unempfindlich gegen Hydrolyse und Oxidation.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 69<sup>1)</sup>

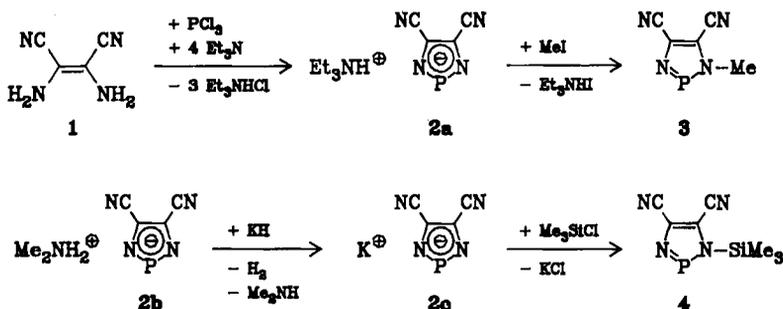
1,3,2-Diaza- to 1,2-Azaphosphole Conversion by Acetylenes

The still missing most simple azaphosphole representatives, the 1*H*-1,2-azaphospholes (7, 8) become available by the regioselective addition of various acetylenes to 1,3,2-diazaphosphole-4,5-dicarbonitriles (3, 4). The results are elucidated by means of a detailed and comparative discussion of the <sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C, and <sup>1</sup>H NMR spectra. The new 1,2-azaphospholes are remarkably insensitive against hydrolysis and oxidation.

Weder Azole noch Phosphinine (Phosphabenzole) zeigen einen ausgeprägten Diencharakter; nur mit besonders reaktiven Dinciphilen gehen sie [4 + 2]-Cycloadditionen ein<sup>2,3)</sup>. Für die Azaphosphole<sup>4)</sup>, in denen die Strukturelemente der Azole und Phosphinine vereint sind, ließ sich ein ähnliches Verhalten erwarten<sup>5)</sup>. Das erste diesbezügliche Beispiel brachte die Reaktion von 2*H*-1,2,4,3-Triazaphospholen mit Acetylendicarbon- und Propiolsäureestern. Sie führt über die [4 + 2]-Cycloaddition hinaus unter Abspaltung eines Nitrils zu dem um ein Stickstoffglied ärmeren Heterocyclen, also zu 2*H*-1,2,3-Diazaphospholen<sup>6)</sup>. Die weitere Verfolgung dieser Reaktion zeigte, daß sie auch auf andere Azaphosphole übertragbar ist und damit die Möglichkeit bietet, ausgehend von 1,3,2-Diazaphospholen zu den noch unbekannteren 1,2-Azaphospholen (2-Phosphapyrrolen) vorzustoßen. Obwohl von fast allen möglichen Di- und Triazaphospholen bereits Vertreter beschrieben sind<sup>4)</sup>, fehlt für dieses einfachste und nächstliegende Azaphospholsystem bislang ein geeigneter Darstellungsweg.

Als Ausgangssubstanzen bieten sich die gut zugänglichen 1,3,2-Diazaphosphol-4,5-dicarbonitrile wie 3 und 4 an. 3 entsteht durch Methylieren des aus Diaminomaleodinitril (1) und Phosphortris(dimethylamid) erhältlichen Dimethylammonium-diazaphospholats<sup>7)</sup> (2b). Vorteilhaft wird es aus 1, Phosphortrichlorid und Triethylamin<sup>8)</sup> durch anschließende Zugabe von Methylidid „in einem Topf“

dargestellt. Chlortrimethylsilan setzt sich dagegen mit den Ammoniumsalzen **2a**, **b** nicht um<sup>9)</sup>; nach Überführen von **2b** in das Kaliumsalz **2c** gelingt jedoch auch die Darstellung des Silylderivats **4**.



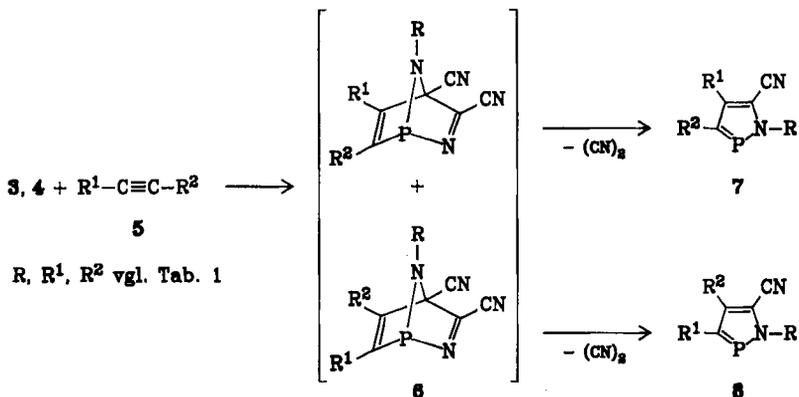
### Umsetzung von 1,3,2-Diazaphosphol-4,5-dicarbonitrilen mit Acetylenen

Bei Raumtemperatur reagiert **3** nicht mit Acetylenen. Dagegen setzt es sich in siedendem Chloroform oder Benzol langsam mit elektronenarmen und nur wenig langsamer auch mit elektronenreichen Acetylenen um. Unter Aufnahme des Acetylens und Abspaltung von Dicyan (das als solches nicht identifiziert wurde) entstehen als einzige phosphorhaltige Produkte die 1*H*-1,2-Azaphosphole **7** und **8a–j** (Tab. 1). In gleicher Weise reagiert **4** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester **5a** zu **7k** (Tab. 1).

Vermutlich wird die Reaktion (wie die der 1,2,4,3-Triazaphosphole<sup>6)</sup> durch eine [4 + 2]-Cycloaddition des Acetylens an das 1-Phospha-1,3-diensystem des Rings eingeleitet. Das dabei als Zwischenprodukt angenommene Addukt **6** konnte allerdings in keinem Fall beobachtet werden. Andererseits entspricht es hinsichtlich Bildung, Struktur und auch Zerfall den Azanorbornadienen aus der [4 + 2]-Cycloaddition von Acetylendicarbonester an Pyrrole<sup>2)</sup>.

Mit unsymmetrischen Acetylenen findet man für die Addition beide Orientierungsrichtungen, wobei gemäß der für Diels-Alder-Reaktionen allgemein beobachteten Regioselektivität<sup>10)</sup> stets ein Isomeres deutlich überwiegt (Tab. 1): Alle einfach substituierten Acetylene (**5**, R<sup>2</sup> = H) werden so eingebaut, daß bevorzugt, mit R<sup>1</sup> = Ph sogar ausschließlich, das 4-substituierte Isomere **7** entsteht. Die unterschiedliche Natur des Substituenten R<sup>1</sup> übt hier keinen entscheidenden Einfluß aus. Das gilt auch für die stark elektronenanziehende CO<sub>2</sub>R-Gruppe; in anderen Fällen (**5b**, **c**) nimmt sie dagegen ausschließlich oder vorwiegend die dem Phosphor benachbarte 3-Stellung ein. Soweit sie sich aus den untersuchten Beispielen entnehmen läßt, ergibt sich für die Präferenz der 3-Stellung die Reihenfolge Me < Ph < *n*-Alkyl < CO<sub>2</sub>R < Aminomethyl < H.

Da sich die Reaktion mit sehr unterschiedlichen Acetylenen durchführen läßt und in keinem Fall zu Nebenprodukten führt, bietet sie einen guten und recht allgemeinen Zugang zu den 1*H*-1,2-Azaphospholen **7**, **8**, wobei die Substituenten in 1-, 3- und 4-Stellung in einem weiten Rahmen variiert werden können.



Tab. 1. Aus der Umsetzung von 3 und 4 mit 5 erhaltene 1,2-Diazaphosphole 7, 8; benötigte Reaktionszeit, <sup>31</sup>P-Verschiebung und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch gefundenes Isomerenverhältnis 7:8

	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Reaktionsdauer	δ( <sup>31</sup> P)		Verhältnis 7:8 (%)
					7	8	
a	Me	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	2 d	225.4		100: 0
b	Me	Ph	CO <sub>2</sub> Et	3 d	231.1	226.2	90:10
c	Me	Me	CO <sub>2</sub> Me	7 d	230.3		100: 0
d	Me	CO <sub>2</sub> Et	H	3 d	220.8	230.2	85:15
e	Me	Ph	H	14 d	217.6		100: 0
f	Me	Ph	OCOPh	10 d	227.0	205.4	87:13
g	Me	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	H	7 d	219.5	217.0	80:20
h	Me	nBu	H	14 d	218.3	226.2	93: 7
i	Me	nPr	H	14 d	218.5	226.7	98: 2
j	Me	Me	Me	20 d	227.1		100: 0
k	SiMe <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> Me	CO <sub>2</sub> Me	10 h	238.3		100: 0

### 1,2-Azaphosphol-5-carbonitrile

Das chemische Verhalten der Azaphosphole wird durch zwei gegensätzliche Komponenten geprägt: durch die im Ring enthaltene Gruppierung  $-P=C<$  oder  $-P=N-$  und ihre von acyclischen Vertretern geläufige hohe Reaktivität (Oxidation, 1,2-Addition) und durch das Einbinden dieser Gruppierung in das  $6\pi$ -System, das diese Reaktivität unterdrückt<sup>4)</sup>. Im allgemeinen tritt die typische Phosphorreaktivität umso stärker zurück, je weniger Stickstoffglieder der Ring, insbesondere als Nachbarn des Phosphors, enthält.

7, 8 sind die ersten monocyclischen Azaphosphole mit nur einem Stickstoff im Ring<sup>11)</sup>. Zum Reaktivitätsvergleich (und auch zum NMR-spektroskopischen Vergleich, s. u.) bieten sich vor allem die verhältnismäßig gut untersuchten 2H-1,2,3-Diazaphosphole 9 an<sup>12-15)</sup>, in denen der Phosphor die gleiche unmittelbare Umgebung aufweist.

Erste Versuche mit **7e** zeigen nun eine gegenüber diesen deutlich abgesenkte Reaktivität und eine unerwartet geringe Empfindlichkeit. So läßt sich **7e** weder mit Schwefel oxidieren, noch addiert es Methanol und reagiert auch nicht (wie **9**) mit einer Kombination von beiden oder mit Wasser. Es ist damit das erste wasserstabile Azaphosphol mit einer direkten PN-Bindung im Ring und wohl überhaupt die erste hydrolysebeständige P<sup>III</sup>-N-Verbindung. Es gleicht darin den 1,2,4-Diazaphospholen<sup>16)</sup> und Benzo-1,3-azaphospholen<sup>11)</sup>, in denen der Phosphor jedoch beidseitig mit Kohlenstoff umgeben ist.

**9****10**

## NMR-Spektren

Die Identität der dargestellten 1,2-Azaphosphole ergibt sich aus den <sup>31</sup>P-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren; anhand der beiden letzteren gelingt insbesondere eine eindeutige Unterscheidung der Isomeren **7** und **8** und damit der Additionsrichtung der unsymmetrischen Acetylene. Der detaillierten Analyse und vergleichenden Diskussion der NMR-Parameter kommt deshalb besondere Bedeutung zu.

Mit  $\delta^{31}\text{P} = 205$  bis  $238$  (Tab. 1) liegt die Phosphorverschiebung von **7** und **8** in einem auch für **9** charakteristischen Bereich<sup>12,13)</sup>. Bei gegebenem 4-Substituenten bewirken elektronenanziehende Reste in der dem Phosphor benachbarten 3-Stellung eine Verschiebung zu tiefem Feld (Abb. 1). Dabei reagieren die Verbindungen mit Ph, Alkyl oder H in 4-Stellung empfindlicher als die mit CO<sub>2</sub>R.

In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ist das C-3-Signal anhand seiner Aufspaltung besonders leicht auszumachen (Abb. 2). Wie in den 1,2,3-Diazaphospholen **9** und

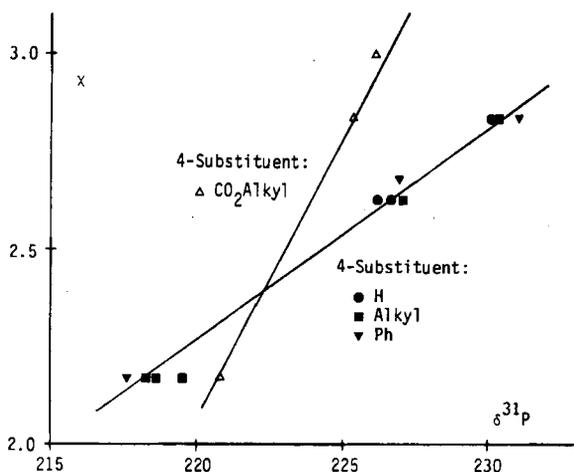


Abb. 1. Korrelation von  $\delta^{31}\text{P}$  der 1,2-Azaphosphole **7**, **8** mit der Gruppenelektro negativität  $\chi$  des 3-Substituenten<sup>17)</sup>: Ph 3.00, CO<sub>2</sub>H 2.84 (für CO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub>Et), OMe 2.68 (für OCOPh), Me 2.63 (auch für *n*-Pr, *n*-Bu), H 2.18

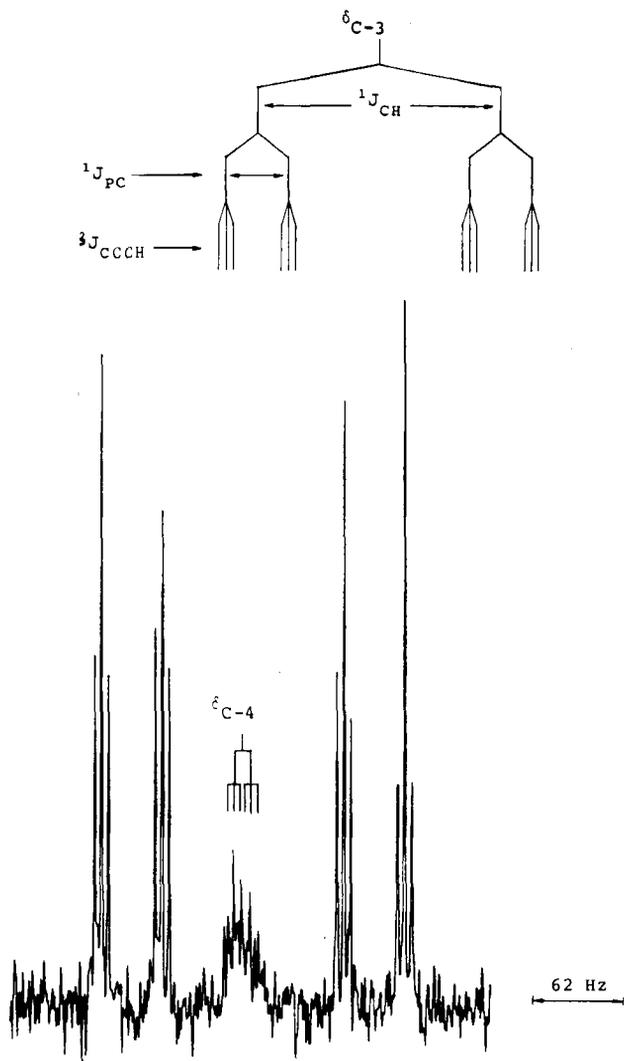


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR von 7h bei 22.49 MHz (Jeol FX-90-Q), Aufspaltungsmuster von C-3 und C-4 (1.5 M in  $\text{CDCl}_3$ , 5-mm-Probe, 12 h,  $T = 28^\circ\text{C}$ ,  $\text{PW} = 3.6 \mu\text{s}$  ( $30^\circ$ -Puls) mit  $\text{PD} = 1.0$  s). Die Nichtentkopplung liefert nicht nur für die Zuordnung wesentliche zusätzliche Informationen, sondern hebt gelegentlich wie hier auch eine Signalüberlagerung auf

Phosphininen **10** ist die  $^{31}\text{P}$ -Kopplung zum benachbarten Kohlenstoff (C-3,  $J_{\text{PC}} = 41 - 50$  Hz) vergleichsweise groß, zum nächsten Ringkohlenstoff (C-4,  $J_{\text{PC}} = 7 - 11$  Hz) vergleichsweise klein; beide sind wie dort sicher negativ<sup>18,19,20</sup>. Noch kleiner ist die Kopplung über den Stickstoff zu C-5 ( $J_{\text{PNC}} = 0 - 5$  Hz). Dagegen ist die Kopplung über gleichfalls zwei Bindungen zu dem zum freien Elektronenpaar des Phosphors *cis*-ständigen exocyclischen Kohlenstoff erheblich größer (4-CO<sub>2</sub>,  $J_{\text{PCC}} \approx 22$  Hz; 1-CH<sub>3</sub>,  $J_{\text{PNC}} \approx 19$  Hz). Bemerkenswert und hilfreich sind

die beobachteten PC-Kopplungen zum 4-Substituenten in **7b**, **e** und **h** über vier Bindungen. Die Kopplung von C-5 zu den Protonen der NMe-Gruppe und die Kopplung zu 3-H über jeweils drei Bindungen (partiell *cis*- bzw. *trans*) entsprechen weitgehend den beim homologen 1-Methylpyrazol beobachteten<sup>21)</sup>.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 1,2-Azaphosphole **7**, **8** (in CDCl<sub>3</sub>); Kopplungskonstanten *J* in Hz (die fehlenden ließen sich den Spektren wegen Überlagerungen nicht entnehmen)

	$\delta$	R ${}^{3,4}J_{PH}$	3-Substituent $\delta$	${}^{2,3}J_{PH}$	4-Substituent $\delta$	${}^3J_{PH}$
<b>7a</b>	3.88	8.8	3.77		3.84	
<b>7b</b>	3.74	8.8	4.04 (CH <sub>2</sub> ) 1.06 (CH <sub>3</sub> )			
<b>8b</b>	3.62	9.4				
<b>7c</b>	3.82	10.7	3.76		2.44	
<b>7d</b>	3.91	8.4	8.34	42.0	4.30 1.33	
<b>8d</b>					7.66	5.2
<b>7e</b>	3.94	8.5	7.94	42.3		
<b>7f</b>	3.92	8.9				
<b>8f</b>	3.35	9.5				
<b>7g</b>	3.81	8.4	7.77	43.2	3.42 (CH <sub>2</sub> ) 2.18 (CH <sub>3</sub> )	
<b>8g</b>	3.91	9.1	3.17 (CH <sub>2</sub> ) 2.23 (CH <sub>3</sub> )	2.3	7.16	6.6
<b>7h</b>	3.82	8.5	7.58	43.2	2.61 (CH <sub>2</sub> ) 1.61–1.23 0.87 (CH <sub>3</sub> )	
<b>8h</b>	3.93	8.8			7.10	7.2
<b>7i</b>	3.82	8.6	7.57	43.1	2.56 (CH <sub>2</sub> ) 1.57 (CH <sub>2</sub> ) 0.87 (CH <sub>3</sub> )	
<b>7k</b>	0.63	1.8	3.82		3.91	

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) der 1,2-Azaphosphole **7** (in CDCl<sub>3</sub>); Kopplungskonstanten *J* in Hz

Zuordnung	<b>7a</b>	<b>7b</b>	<b>7c<sup>a)</sup></b>	<b>7d</b>	<b>7e</b>	<b>7f<sup>a)</sup></b>	<b>7g</b>	<b>7h</b>	<b>7i<sup>a)</sup></b>	<b>7k<sup>a)</sup></b>
N(Si)–CH <sub>3</sub>	37.6	37.3	37.5	37.2	37.3	36.8	36.8	36.8	36.8	0.4
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>	142.1	141.8		141.6	141.0		141.0	140.5		
<sup>2,3</sup> J <sub>PNiSiC</sub>	18.3	18.3	18.7	18.7	18.7	18.9	18.7	18.7	18.3	7.9
<sup>4</sup> J <sub>CNPCH</sub>					0.7					
Fünf- ring	C-3	151.2	148.3	147.6	147.2	143.4	158.4	144.9	143.3	143.4
	<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>			172.9	168.9			169.2	167.3	
	<sup>1</sup> J <sub>PC</sub>	46.1	42.5	41.4	45.1	43.5	46.2	42.9	42.1	42.5
	<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>							4.4	4.9	50.1

Tab. 3 (Fortsetzung)

Zuordnung	7a	7b	7c <sup>a)</sup>	7d	7e	7f <sup>a)</sup>	7g	7h	7i <sup>a)</sup>	7k <sup>a)</sup>
C-4	131.8	143.1	140.7	130.9	142.3	142.2	139.1	143.6	143.8	136.6
<sup>2</sup> J <sub>PCC</sub>	7.7	8.1	8.8	9.9	10.3	7.3	11.0	11.4	11.2	6.7
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>				<1.0	0.7		5.7, 1.1	5.2		
<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>		3.3			4.0			3.9		
C-5	120.3	119.2	119.4	120.3	116.3	118.4	118.4	117.4	118.2	119.6
<sup>2</sup> J <sub>PNC</sub>	<1.0	3.3	1.8	0.7	3.3	1.5	4.0	4.4	4.9	<1.0
<sup>3</sup> J <sub>CNCH</sub>	4.4	4.4		4.9	4.4		4.1	4.1		
<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>				7.7	8.7		8.4	9.5		
5-CN	110.4	112.0	112.0	111.4	113.5	112.3	112.4	112.8	112.7	112.6
<sup>3</sup> J <sub>PNCC</sub>	4.9	5.1	5.5	4.8	4.8	5.1	5.1	4.8	4.4	4.7
<sup>4</sup> J <sub>CCCCH</sub>				<1.0	0.7		1.1	<1.0		
3-R <sup>2</sup>						191.2				163.6
CO <sub>2</sub>	163.4	163.6	164.9			22.0				21.2
<sup>2,3</sup> J <sub>PCO(C)</sub>	21.7	22.4	22.4							
<sup>3</sup> J <sub>COCH</sub>	2.7	3.1								
O-CH <sub>2,3</sub>	52.8	60.4	51.4			b)				53.3
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>	148.0	147.6								
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>		4.4								
<sup>4</sup> J <sub>PCCOC</sub>	<1.0	1.1	0.7							<1.0
C-CH <sub>3</sub>		13.7								
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>		127.1								
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>		2.6								
4-R <sup>1</sup>										
CO <sub>2</sub>	161.7			161.0						162.6
<sup>3</sup> J <sub>PCCC</sub>	2.2			3.7						2.6
<sup>3</sup> J <sub>COCH</sub>	3.6			3.7						
O-CH <sub>2,3</sub>	52.3			67.3						52.8
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>	148.8			147.9						
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>				4.4						
C-CH <sub>3</sub>			13.5	14.0				13.6	13.4	
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>				127.3				122.7		
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>				2.6				4.4		
<sup>3</sup> J <sub>OCCH</sub>								4.4		
N-CH <sub>3</sub>							44.8			
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>							133.7			
<sup>3</sup> J <sub>CNCH</sub>							5.5			
C-CH <sub>2</sub>							56.7	28.5, 32.3, 22.0	30.8, 23.4	
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>							134.1	127.5, 128.2, 127.5		
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>								3.0, 3.7, 4.4		

Tab. 3 (Fortsetzung)

Zuordnung	7a	7b	7c <sup>a)</sup>	7d	7e	7f <sup>a)</sup>	7g	7h	7i <sup>a)</sup>	7k <sup>a)</sup>
<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>								3.0, 3.7, 4.4		
<sup>3</sup> J <sub>PCCC</sub>							2.2	2.2	1.2	
<sup>4</sup> J <sub>PCCCC</sub>								0.7		
<i>i</i> -C		131.8			133.5	132.7				
<sup>3</sup> J <sub>PCCC</sub>		1.1			2.9	1.8				
<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>		b)			5.9	b)				
<i>o</i> -C		129.1			127.3					
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>		159.0			158.9					
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>		1.5			<1.0					
<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>		5.9, 8.4			5.7, 7.5					
<sup>4</sup> J <sub>PCCCC</sub>		<1.0			0.7					
<i>m</i> -C		127.6			128.7					
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>		160.1			160.8					
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>		<1.0			1.8, 0.7					
<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>		5.5			6.2					
<i>p</i> -C		128.2			128.1					
<sup>1</sup> J <sub>CH</sub>		163.0			161.2					
<sup>2</sup> J <sub>CCH</sub>		<1.0			1.3					
<sup>3</sup> J <sub>CCCH</sub>		4.0			7.0					

<sup>a)</sup> Von der Verbindung wurde kein <sup>1</sup>H-gekoppeltes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum aufgenommen. — <sup>b)</sup> Wegen Überlagerung nicht ausgewertet.

Der Wert  $\delta^1\text{H}$  des ringständigen Wasserstoffs in **7**, **8** liegt in dem für andere Azaphosphole und für Azole allgemein üblichen (aromatischen) Bereich. Die Kopplungen des Phosphors zum ringständigen Wasserstoff über zwei und drei Bindungen, 3-H (um 43 Hz) bzw. 4-H (um 6 Hz), sind ebenso abgestuft wie in **9**<sup>6)</sup> und **10**<sup>22,23)</sup>.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

## Experimenteller Teil

*1-Methyl-1H-1,3,2-diazaphosphol-4,5-dicarbonitril (3)*: Zu 15.0 g (139 mmol) **1**, suspendiert in 500 ml Acetonitril, wurden im Laufe von 15 min 19.1 g (139 mmol) Phosphortrichlorid getropft. Es bildete sich ein farbloser, flockiger Niederschlag. Unter starkem Rühren wurden innerhalb 1 h 58.0 g (574 mmol) Triethylamin zugegeben. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der

Reaktionslösung zeigte die alleinige Bildung von **2a**. Nach Zugabe von 19.7 g (139 mmol) Methyljodid wurde die Reaktionslösung 2 d gerührt und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. der feste, dunkelbraune Rückstand fünfmal mit jeweils 400 ml Diethylether digeriert. Der Extrakt lieferte nach Entfernen des Ethers i. Vak. 12.3 g (60%) **3** als farblosen kristallinen Feststoff, identisch mit dem nach Lit.<sup>7)</sup> dargestellten.

*1-Trimethylsilyl-1H-1,3,2-diazaphosphol-4,5-dicarbonitril (4)*: 9.1 g (50 mmol) **2b** in 40 ml Tetrahydrofuran wurden bei 0°C langsam zu einer Suspension von 1.2 g (50 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran getropft (starke H<sub>2</sub>-Entwicklung). Der nach Erwärmen auf Raumtemp. und Eindampfen erhaltene feste Rückstand von **2c** wurde in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 10.9 (100 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Nach 20stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der dunkelbraune Rückstand dreimal mit je 25 ml Ether/Pentan (4:1) digeriert. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte schieden sich 3.6 g (35%) **4** als farblose, bei Raumtemp. zerfließende Kristalle ab. Sie wurden aus Diethylether umkristallisiert. — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 249.7. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.68 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 126.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, C-4, -5), 111.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 5.5 Hz, 4-, 5-CN), -0.3 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>SiP (208.2) Ber. C 40.38 H 4.35 N 26.91

Gef. C 39.62 H 4.32 N 26.74

*5-Cyan-1-methyl-1H-1,2-azaphosphol-3,4-dicarbonensäure-dimethylester (7a)*: 1.2 g (8.0 mmol) **3** in 50 ml Chloroform wurden mit 1.2 g (8.4 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester (**5a**) unter Rückfluß erhitzt. Nach 48 h war die Umsetzung vollständig (<sup>31</sup>P-NMR). Der nach Eindampfen der dunkelgelben, klaren Reaktionslösung zurückgebliebene gelbbraune Festkörper wurde mit 50 ml Diethylether digeriert. Aus dem Filtrat schieden sich bei -30°C 1.1 g (57%) **7a** als blaßgelbe Nadeln ab, Schmp. 97–98°C. — IR (Nujol): 2220 cm<sup>-1</sup> (νCN).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P (240.2) Ber. C 45.01 H 3.78 N 11.66 Gef. C 45.29 H 3.91 N 11.61

*1-Methyl-4-phenyl-1H-1,2-azaphosphol-5-carbonitril (7e)*: 1.2 g (8.0 mmol) **3** und 0.9 g (8.8 mmol) Phenylacetylen (**5e**) in 50 ml Benzol wurden bis zur vollständigen Umsetzung (14 d, Kontrolle durch <sup>31</sup>P-NMR) unter Rückfluß erhitzt, die gelbbraune Reaktionslösung wurde eingedampft und der erhaltene ölige, braune Rückstand mit 50 ml Diethylether digeriert. Das Filtrat wurde eingedampft und das zurückgebliebene gelbe Öl mit 50 ml Pentan digeriert. Nach Entfernen des Pentans i. Vak. blieben 1.3 g (81%) **7e** als farbloses Öl zurück.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>P (200.2) Ber. C 66.00 H 4.53 N 13.99 Gef. C 65.60 H 4.79 N 14.19

*5-Cyan-1-trimethylsilyl-1H-1,2-azaphosphol-3,4-dicarbonensäure-dimethylester (7k)*: 2.1 g (10.0 mmol) **4** und 1.4 g (10.0 mmol) **5a** wurden in 30 ml Chloroform 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion (<sup>31</sup>P-NMR) wurde das Lösungsmittel entfernt und der braune Rückstand mit Diethylether digeriert. Aus dem eingengen Filtrat schieden sich bei -30°C 0.75 g (25%) **7k** als bräunliche Kristalle ab, Schmp. 48–50°C.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SiP (298.3) Ber. C 44.29 H 5.07 N 9.39 Gef. C 43.49 H 4.60 N 9.84

Die übrigen in Tab. 1 aufgeführten 1,2-Azaphosphole **7**, **8** wurden nur NMR-spektroskopisch charakterisiert (s. Tabellen). Dazu wurden äquimolare Mengen von **3** und **5** (0.5–0.8 mmol) in 0.3–0.4 ml Deuteriochloroform bis zur vollständigen Umsetzung auf 60–70°C erwärmt.

- <sup>1)</sup> 68. Mitteil.: *S. Lochschmidt* und *A. Schmidpeter*, *Z. Naturforsch.*, Teil **B** **40**, 765 (1985).
- <sup>2)</sup> Über die Addition von Acetylen-carbonsäureester an Azole: *R. M. Acheson* und *N. F. Elmore*, *Adv. Heterocycl. Chem.* **23**, 263 (1978).
- <sup>3)</sup> Aus einem Phosphinin und einem Acetylen entsteht dabei ein 1-Phosphabarrelen: *G. Märkl* und *F. Lieb*, *Angew. Chem.* **80**, 702 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 733 (1968).
- <sup>4)</sup> *A. Schmidpeter* und *K. Karaghiosoff*, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **33**, 793 (1985).
- <sup>5)</sup> Offenkettige 1-Phosphabutadiene gehen dagegen bereitwillig [4 + 2]-Cycloadditionen ein: *R. Appel*, *F. Knoch* und *H. Kunze*, *Chem. Ber.* **117**, 3151 (1984).
- <sup>6)</sup> *A. Schmidpeter* und *H. Klehr*, *Z. Naturforsch.*, Teil **B** **38**, 1484 (1983).
- <sup>7)</sup> *A. Schmidpeter* und *K. Karaghiosoff*, *Z. Naturforsch.*, Teil **B** **36** 1273 (1981).
- <sup>8)</sup> *K. Karaghiosoff*, *J. P. Majoral*, *A. Meriem*, *J. Navech* und *A. Schmidpeter*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2137 (1983).
- <sup>9)</sup> Dieser Befund steht im Gegensatz zu der an anderer Stelle beschriebenen Darstellung von **4**: *A. Meriem*, Thèse, Toulouse 1983.
- <sup>10)</sup> *I. Fleming*, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, S. 132, Wiley, London 1978.
- <sup>11)</sup> Benzoanellierte 1,3-Azaphosphole sind dagegen bekannt: *K. Issleib* und *R. Vollmer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **481**, 22 (1981).
- <sup>12)</sup> *J. H. Weinmaier*, *G. Brunnhuber* und *A. Schmidpeter*, *Chem. Ber.* **113**, 2278 (1980).
- <sup>13)</sup> *J. Högel* und *A. Schmidpeter*, *Chem. Ber.* **118**, 1621 (1985).
- <sup>14)</sup> *W. Rösch* und *M. Regitz*, *Phosphorus Sulfur* **21**, 97 (1984).
- <sup>15)</sup> *W. Rösch* und *M. Regitz*, *Synthesis* **1984**, 591.
- <sup>16)</sup> *A. Schmidpeter* und *A. Willhalm*, *Angew. Chem.* **96**, 901 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 903 (1984), und dort zitierte Literatur.
- <sup>17)</sup> *P. R. Wells*, *Prog. Phys. Org. Chem.* **6**, 111 (1968).
- <sup>18)</sup> *V. V. Negrebetskii*, *L. Ya. Bogelfer*, *R. G. Bobkova*, *N. P. Ignatova* und *N. I. Shvetsov-Shilovskii*, *Zh. Strukt. Khim.* **19**, 64 (1978) [*Chem. Abstr.* **89**, 5575 p (1978)].
- <sup>19)</sup> *A. J. Ashe*, *R. R. Sharp* und *J. W. Tolan*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5451 (1976).
- <sup>20)</sup> *V. Galasso*, *J. Magn. Reson.* **34**, 199 (1979), und dort zitierte Literatur.
- <sup>21)</sup> *M. Begtrup*, *R. M. Claramunt* und *J. Elguero*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 99.
- <sup>22)</sup> *G. Märkl*, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966).
- <sup>23)</sup> *G. Märkl* und *K. Hock*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2645 (1983).