

Die Reaktion von 1,2,3-Diaza- und 1,3,4-Thiazaphospholen mit Diphenyldiazomethan

Boris A. Arbuzov^{a*}, Evelina N. Dianova^a, Rimma T. Galiaskarova^a und Alfred Schmidpeter^b

Chemisches A. M. Butlerov Institut der Universität Kazan^a,
Leninstr. 8. 420008 Kazan, UdSSR

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

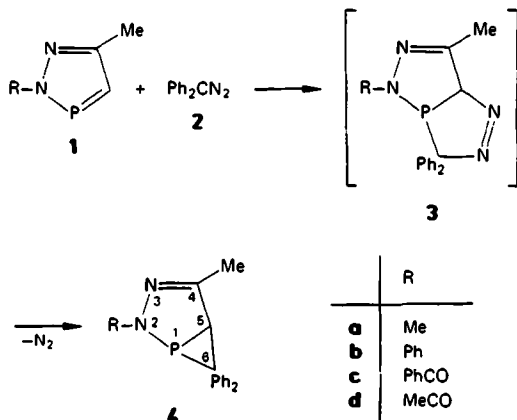
Eingegangen am 8. Oktober 1986

2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphol (**1a**) reagiert beim Erwärmen mit Diphenyldiazomethan (**2**); unter Abspaltung von N₂ entsteht durch Addition der Ph₂C-Gruppe an die PC-Bindung ein anellierter Phosphiranring (**4**). Die Abstufung der 1-Reaktivität legt eine primäre Cycloaddition von **2** an **1** unter PC/CN-Verknüpfung nahe. — 5-(Ethoxycarbonyl)-2-phenyl-1,3,4-thiazaphosphol (**8**) reagiert schon bei Raumtemp. mit **2** u. a. zu dem entsprechenden Bicyclus **9**.

Die $\lambda^3\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung von Azaphospholen¹⁾ hat zwar durch die Einbeziehung in das 6π -System stark an Additionsneigung verloren, bildet aber immer noch die reaktivste Stelle dieser Heterocyclus. Das gilt insbesondere für die Cycloadditionen an Azaphosphole²⁾.

2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphol (**1a**)

Die Cycloaddition von Diazoalkanen an 1,2,3-Diazaphosphole **1** führt zu einer Vielfalt von Produkten^{3,2)}, wobei das Reaktionsergebnis im wesentlichen durch die Natur des Diazoalkans bedingt wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt erwartungsgemäß von den Diazoalkan-Substituenten ab, andererseits aber auch von den Substituenten am Diazaphosphol. Maßgebend scheint dabei die Elektrophilie des Phosphors zu sein, auf die wiederum besonders der 2-Substituent Einfluß nimmt. Damit stellte sich die Frage, ob Diphenyldiazomethan (**2**), das mit den Diazaphospholen **1b, c, d** (R = Ph, PhCO, MeCO) bei Raumtemperatur in unpolaren Solventien die Bicyclus **4** liefert³⁻⁵⁾, eine



The Reaction of 1,2,3-Diaza- and 1,3,4-Thiazaphospholes with Diphenyldiazomethane

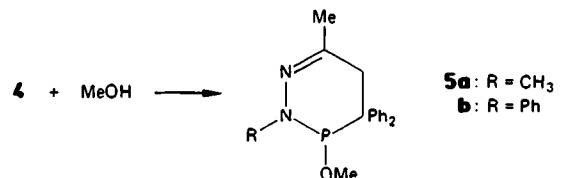
2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphole (**1a**) reacts with diphenyldiazomethane (**2**) on warming; with loss of N₂ and addition of the Ph₂C group to the PC-bond an annellated phosphirane ring (**4**) is formed. The order of reactivity of **1** suggests a primary cycloaddition of **2** to **1** with PC and CN linking. — 5-(Ethoxycarbonyl)-2-phenyl-1,3,4-thiazaphosphole (**8**) reacts with **2** already at room temperature to yield among other products the corresponding bicyclus **9**.

solche Reaktion auch noch mit dem weniger elektrophilen **1a**^{6,7)} (R = Me) eingeht.

Im Gegensatz zu **1b, c, d** setzt sich **1a** in Etherlösung bei Raumtemperatur innerhalb von 6 Wochen nicht erkennbar mit **2** um, und auch ohne Lösungsmittel ist die Reaktion so langsam, daß das entstehende **4a** stark mit Benzophenon und Benzophenazin aus der Zersetzung⁸⁾ von **2** sowie mit nicht umgesetztem **1a** verunreinigt ist. Bei 80°C ist die Reaktion jedoch nach 30 min abgeschlossen und führt einheitlich zum Bicyclus **4a**.

Für die Bicyclus **4** ist ein Hochfeld-NMR-Signal des Phosphors charakteristisch. **4a** schließt sich darin den bekannten Vertretern an (Tab. 1). $\delta^{31}\text{P}$ hängt in **4** empfindlicher vom N-Substituenten R ab als in den Ausgangsverbindungen **1**. Die Addition an die PC-Bindung von **1** zu **4** ist mit einem starken Rückgang der PCH-Kopplung von etwa 40 auf etwa 20 Hz verbunden. Im IR-Spektrum von **4** tritt bei 1600 cm⁻¹ eine $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande auf, die für **1** fehlt.

4b und **d** lassen sich aus Methanol kristallisieren und reagieren damit erst beim Erwärmen unter Öffnen der transannularen Bindung zu den Tetrahydro-1,2,3-diazaphosphininen **5**. **4a** gibt diese Reaktion dagegen schon bei Raumtemperatur. Das entstehende **5a** [R = Me, $\delta^{31}\text{P} = 100$, $\nu(\text{P}-\text{OCH}_3) = 1035$ cm⁻¹] entspricht in seinen charakteristischen spektroskopischen Daten dem durch eine Röntgen-Strukturanalyse⁹⁾ abgesicherten **5b** [R = Ph, $\delta^{31}\text{P} = 92$, $\nu(\text{P}-\text{OCH}_3) = 1035$ cm⁻¹].

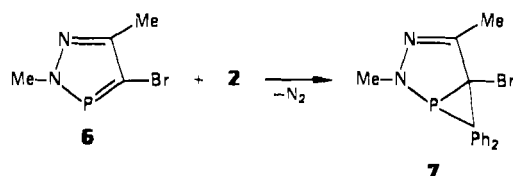


Tab. 1. Daten der Bicyclen **4** und **7** (Kopplungskonstanten J in Hz)

	R	Schmp. [°C]	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$ 5-H	(J_{PCH})	2-CH ₃	(J_{PNCH})	4-CH ₃	IR-Banden ^{a)} [cm ⁻¹]
4a	Me	116–118	–64	3.81	(19.2)	3.03	(9.4)	2.03	500 525
b ⁴⁾	Ph	135–136	–80	3.84	(20.0)			2.18	510 530
c ⁵⁾	PhCO	189–190	–90	3.77	(21.0)			2.21	503 523
d ⁴⁾	MeCO	145–146	–93	3.59	(20.0)	1.86		2.11	508 523
7	Me		–83			3.00	(13.0)	1.57 ^{b)}	

^{a)} Die IR-Spektren in Nujol aller Verbindungen **4** zeigen außerdem eine Bandengruppe im Bereich 700–800 cm⁻¹ und eine $\nu(\text{C}=\text{N})$ zuzuordnende Doppelbande bei 1600 und 1575 cm⁻¹. – ^{b)} $J_{\text{PCCCH}} = 1.6$ Hz.

4-Brom-2,5-dimethyldiazaphosphol (**6**)¹⁰⁾ reagiert mit **2** ähnlich langsam wie die Stammverbindung **1a** und weniger einheitlich. Als Hauptprodukt entsteht jedoch wieder der Bicyclus, hier **7**, gekennzeichnet durch das ³¹P-Hochfeldsignal (Tab. 1). **7** ist thermolabil, so daß sich die Reaktion in diesem Fall nicht durch Erwärmen beschleunigen läßt.

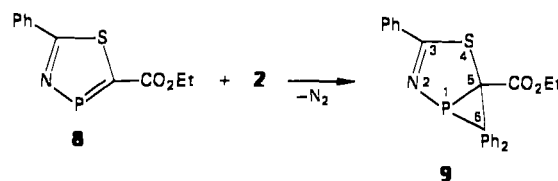


Wie eingangs gesagt, läßt **1a** im Vergleich zu den bisher umgesetzten Diazaphospholen **1b,c,d** eine geringere Elektrophilie des Phosphors¹¹⁾ erwarten. **1a** erweist sich nun auch als wesentlich weniger reaktiv gegenüber **2**, so daß sich bezüglich R in **1** insgesamt eine Reihenfolge MeCO > PhCO > Ph > Me abnehmender Reaktivität ergibt (die übrigens auch der $\delta^{31}\text{P}$ -Abfolge in Tab. 1 entspricht). Das legt eine geschwindigkeitsbestimmende Wechselwirkung des 2-Kohlenstoffs als Nucleophil mit dem 1-Phosphor als Elektrophil nahe und läßt ein primäres Cycloaddukt mit der in **3** formulierten Additionsrichtung erwarten. Die entsprechende Additionsrichtung wird auch bei der Cycloaddition von Diazoalkanen an andere vorherrschend elektrophile Dipolarophile beobachtet¹²⁾. Bei der Umsetzung von **1b,d** mit Diazofluoren läßt sich das primäre Cycloaddukt fassen und die in **3** angegebene Additionsrichtung belegen¹³⁾. Auch an einem acyclischen Beispiel, dem (als hochelektrophil bezeichneten) Aminophosphaethen (Me₃Si)₂N–P=C–SiMe₃, wurde die analoge Addition eines Diazoalkans zum Dihydro-1,2,4-diazaphosphol und die nachfolgende N₂-Spaltung zum Phosphiran aufgezeigt¹⁴⁾. Das Phosphaethen Mes–P=CPh₂, dessen Phosphor nicht stickstoffgebunden ist, reagiert mit **2** in siedendem Cyclohexan dagegen zum Cycloaddukt umgekehrter Additionsrichtung und ohne N₂-Abspaltung¹⁵⁾.

5-(Ethoxycarbonyl)-2-phenyl-1,3,4-thiazaphosphol (**8**)

Die seit kurzem zugänglichen 1,3,4-Thiazaphosphole¹⁶⁾ bieten ein weiteres Beispiel für Azaphosphole mit formaler P=C-Bindung. Mit 1,3-Dienen und 1-Aza-1,3-dienen reagieren sie unter Cycloaddition an diese Bindung¹⁷⁾. Es lag nahe, zum Vergleich einen Vertreter (**8**) auch mit **2** umzusetzen. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur rasch, aber sehr uneinheitlich ab. Mit kleiner Ausbeute läßt sich aber auch hier der entsprechende Bicyclus **9** isolieren. Im ³¹P-

NMR-Spektrum gibt er sich durch die charakteristische Hochfeldverschiebung $\delta = -20.5$ zu erkennen.



Im Massenspektrum von **9** treten als Bruchstücke Ionen des decarboxylierten Thiazaphosphols und des Diphenylcarbens mit großer relativer Intensität auf.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – IR-Spektren: UR-10. – NMR-Spektren: Bruker WN-250. – Massenspektrum: MAT 311.

2,4-Dimethyl-6,6-diphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**4a**)

a) Von einem bei Raumtemp. aufbewahrten äquimolaren Gemisch aus **1a** und **2** wurden fortlaufend IR-Spektren aufgenommen. Nach 8 Wochen war die charakteristische IR-Bande von **2** bei 2060 cm⁻¹ verschwunden. ³¹P-NMR: $\delta = 233$ (**1a**), -64 (**4a**). Nach Aussage des IR-Spektrums enthielt das Reaktionsgemisch außerdem Benzophenon (640, 1280, 1660 cm⁻¹) und Benzophenazin (655, 960, 1322 cm⁻¹) aus der Zersetzung von **2**. Es gelang nicht, das Gemisch ohne Veränderung von **4a** aufzutrennen. Nach mehrfachem Digerieren mit Pentan blieb ein darin unlösliches hellgelbes Pulver vom Schmp. 108–111 °C zurück; $\delta^{31}\text{P} = 40$. Es handelt sich vermutlich um ein Hydrolyseprodukt; Gef. M (kryoskopisch in CHBr₃) = 554.7, C 61.25, H 5.45, N 11.32. Chromatographieren der eingedampften Pentanlösung an Silicagel liefert die erwähnten Zersetzungsprodukte von **2** und mehr des vermutlichen Hydrolyseprodukts.

b) Ein Gemisch von 1.0 g (8.8 mmol) **1a** und 1.7 g (8.8 mmol) **2** wurde 30 min bei 80 °C gerührt. Seine Farbe ging dabei von dunkelviolett in gelb über. Das ¹H-NMR-Spektrum des klebrigen Reaktionsgemisches wies neben den Signalen von **4a** auch noch die von unumgesetztem **1a**⁶⁾, $\delta = 2.3$ (d, $J_{\text{PCCCH}} = 1.3$ Hz, 5-CH₃), 3.9 (d, $J_{\text{PNCH}} = 7.6$ Hz, 2-CH₃), auf. Sie waren nach 45 min bei 100 °C und 2–3 Torr verschwunden. Es schieden sich einige wohlausgebildete Kristalle von **4a** ab, Schmp. 116–118 °C. Eine weitere Fraktion von 2.0 g **4a** (81%) mit unscharfem Schmp. (80–100 °C) wurde durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Petrolether erhalten.

C₁₇H₁₇N₂P (280.3) Ber. C 72.84 H 6.11 N 9.99 P 11.05
Gef. C 72.22 H 6.35 N 10.45 P 10.35

4a ist empfindlich; beim Stehenlassen einer Lösung in CH_2Cl_2 oder beim Chromatographieren bildet sich daraus eine Verbindung mit $\delta^{31}\text{P} = 25$.

2,3,4,5-Tetrahydro-3-methoxy-2,6-dimethyl-4,4-diphenyl-1,2,3-diazaphosphinin (5a): 0.50 g **4a** in 10 ml Methanol wurden 10 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Einengen und Filtrieren wurden 0.45 g (81%) **5a** als hellgelbes Pulver erhalten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OP}$ (312.4) Ber. C 69.22 H 6.78 N 8.97 P 9.92
Gef. C 69.02 H 6.53 N 8.79 P 9.53

5-Brom-2,4-dimethyl-6,6-diphenyl-2,3-diaza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (7): Die Reaktion von 0.80 g (4.1 mmol) **6** mit 0.80 g (4.1 mmol) **2** in 10 ml Diethylether bei Raumtemp. wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 4 Wochen wurden das abgeschiedene Benzophenon und Benzophenazin abfiltriert und IR-spektroskopisch identifiziert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Filtrats zeigte mit knapp der halben Gesamtintensität das Signal von **6**, schwache Signale bei $\delta = 130, 30$ und 23 sowie das Signal von **7** (Tab. 1).

3,6,6-Triphenyl-4-thia-2-aza-1-phosphabicyclo[3.1.0]hex-2-en-5-carbonsäure-ethylester (9): Zu 1.98 g (7.9 mmol) **8** in 15 ml Benzol wurden 1.53 g (7.9 mmol) **2** in 10 ml Benzol gegeben. Nach 1 d bei Raumtemp. hatten sich 0.10 g (3%) **9** in hellgelben rhombischen Kristallen vom Schmp. $147-149^\circ\text{C}$ abgeschieden. — IR (Nujol): 695 cm^{-1} , 730, 735, 1510, 1590, 3020, 3070, 1690. — MS (50 eV): m/z (%) = 417 (30, M^+), 389 (30, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4^+$), 388 (100, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5^+$), 178 (80, PhC_2NPS^-), 165 (60, $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PS}$ (417.5) Ber. C 69.05 H 4.83 N 3.36 P 7.42
Gef. C 68.90 H 4.86 N 3.31 P 7.48

Beim Lösen in CHCl_3 wurden daraus hellgelbe Kristalle vom Schmp. $222-223^\circ\text{C}$ erhalten. Nach ihrer Zusammensetzung bildeten sie sich aus **9** durch Aufnahme von $2\text{ H}_2\text{O}$ und Abspaltung von EtOH.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{PS}$ (407.4)
Ber. C 64.86 H 4.45 N 3.44 P 7.60 S 7.87
Gef. C 64.29 H 4.61 N 3.34 P 7.89 S 7.70
Gef. C 64.70 H 4.69 N 3.45 P 8.01 S 7.60

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der obigen Reaktionslösung zeigte den vollständigen Verbrauch von **8** und Produktsignale bei $\delta = 85.9$ (34%), 74.4 (12%), 66.7 (13%) und -20.5 (15%) für **9** sowie eine

Anzahl weiterer Signale geringerer Intensität. Weder durch Kristallisieren noch durch Destillieren gelang es, eine weitere Komponente zu isolieren.

CAS-Registry-Nummern

1a: 58298-53-6 / **4a**: 106975-65-9 / **5a**: 106975-66-0 / **6**: 94839-49-3 / **7**: 106975-67-1 / **8**: 94570-28-2 / **9**: 106975-68-2 / Ph_2CN_2 : 883-40-9

- ¹¹ Übersichten: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **33** (1985) 793; A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **28** (1986) 71.
- ¹² Übersicht: B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 203.
- ¹³ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1977**, 1453.
- ¹⁴ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, Yu. Yu. Samitov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1979**, 1117.
- ¹⁵ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, Yu. Yu. Samitov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 2730.
- ¹⁶ J. Lubert, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **88** (1976) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 111.
- ¹⁷ J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2278.
- ¹⁸ A. N. Pudovik, R. D. Gareev, A. I. Kuznezova, *Zh. Obshch. Khim.* **39** (1969) 1536; *J. Gen. Chem. USSR* **39** (1969) 1506.
- ¹⁹ I. A. Litvinov, Yu. T. Struchkov, E. N. Dianova, B. A. Arbuzov, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* **1982**, 2723.
- ²⁰ J. Högel, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1621.
- ²¹ Die Elektrophilie des Phosphors in den 1,2,3-Diazaphospholen an sich kommt am besten in der Addition von *tert*-Butyllithium an **1a** zum Ausdruck: W. Rösch, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* **21** (1984) 97.
- ²² I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, S. 151 ff, Wiley, New York 1978.
- ²³ B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1981**, 1113.
- ²⁴ E. Niecke, W. W. Schoeller, D.-A. Wildbredt, *Angew. Chem.* **93** (1981) 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 131.
- ²⁵ Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **40** (1984) 981.
- ²⁶ A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve, D. Schomburg, *Angew. Chem.* **97** (1985) 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 123; K. Karaghiosoff, C. Cleve, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **28** (1986) 289.
- ²⁷ A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, unveröffentlicht.

[244, 86]