

172. Reaktionen von 5*H*-1,2λ⁵-Azaphospholen mit Arylazocarbonitrilen sowie Acetylendicarbonsäure-estern

von Walter Ried^{a)}*, Maria Fulde^{a)} und Jan W. Bats^{b)}

^{a)} Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

^{b)} Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main

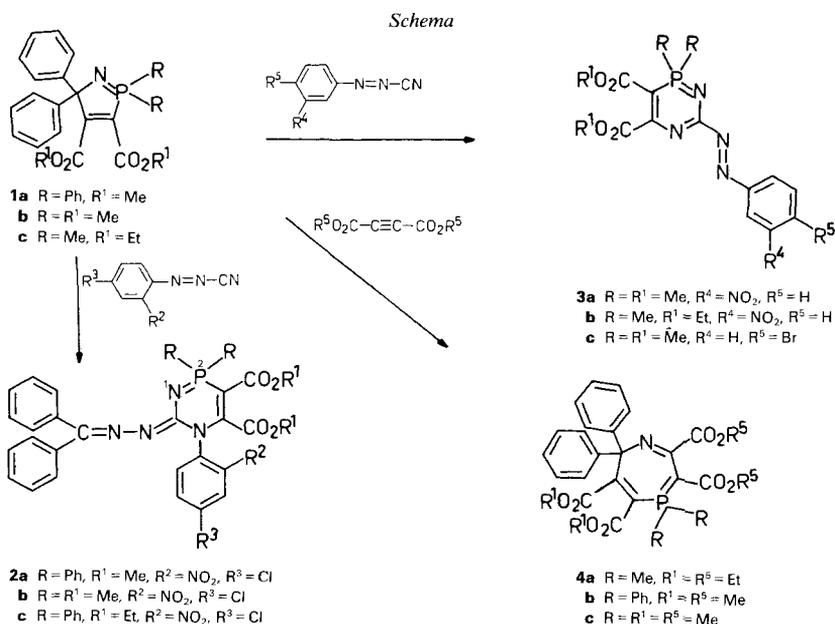
Herrn Prof. Dr. Gerhard Pfeleiderer zum 70. Geburtstag gewidmet

(27. IV. 90)

Reactions of 5*H*-1,2λ⁵-Azaphospholes with Arylazocarbonitriles and Dialkyl Acetylenedicarboxylates

Azaphospholes **1a–c** react with activated arylazocarbonitriles to 1,5,2λ⁵-diazaphosphorines **2a–c** and **3a–c**. The reaction of **1a–c** with diethyl or dimethyl acetylenedicarboxylates yields 7*H*-1,4λ⁵-azaphosphepines **4a–c**. The structures of **2b**, **3a**, and **4a** are established by an X-ray diffraction analysis.

Einleitung. – Azaphosphole reagieren mit elektronenarmen Mehrfachbindungssystemen bevorzugt zu [2 + 2]-Cycloaddukten [1], die P-haltige bicyclische Systeme unterschiedlicher Stabilität darstellen. Die Umsetzungen von Azaphospholen mit Arylazocar-



bonitrilen oder Acetylendicarboxylaten verlaufen anders und liefern unterschiedlich substituierte 1,5,2λ⁵-Diazaphosphorine **2a–c** und **3a–c** sowie 1,4λ⁵-Azaphosphepine **4a–c**.

1,5,2λ⁵-Diazaphosphorine 2a–c und 3a–c sowie 1,4λ⁵-Azaphosphepine 4a–c. – Aus Reaktionsgemischen von Azaphospholen **1a–c** mit Arylazocarbonitrilen werden nach einigen h Reaktionszeit intensiv gefärbte, kristalline Produkte isoliert. Die Konstitutionsaufklärung der erhaltenen Cycloaddukte **2a–c** und **3a–c** erfolgt mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse.

Bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen Azaphosphole mit Dialkyl-acetylendicarboxylaten entstehen gelb- bis orangegefärbte kristalline Produkte, deren P-Signale in ³¹P-NMR-Spektren im Tieffeldbereich liegen. Die Identifizierung der Produkte als 1,4λ⁵-Azaphosphepin-Derivate **4a–c** erfolgt ebenfalls durch Röntgenstruktur-Untersuchungen.

Röntgenstrukturanalysen von 2b, 3a und 4a¹⁾. – Zur Strukturbestimmung der Substanzen **2b**, **3a** und **4a** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (s. *Exper. Teil*). *Fig. 1–3* zeigen perspektivische Darstellungen der beobachteten Strukturen mit verwendeter, willkürlicher Atom-Numerierung. Die Schwingungsellipsoide in *Fig. 1–3* entsprechen den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 50%.

Die Kristallstruktur von **2b** enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich hauptsächlich in der Orientierung der an C(103) und C(203) gebundenen COOMe-Gruppen unterscheiden. Die Diazaphosphorin-Ringe zeigen eine geringe Abweichung der Planarität, wobei die Atome N(11) und N(21) um 0,129(5) bzw. 0,074(5) Å aus den Ebenen der übrigen fünf Ring-Atome herausragen. Die Doppelbindungen im Ring sind delokalisiert, hauptsächlich über die Bereiche P(1)–N(11)–C(113) bzw. P(2)–N(21)–C(213) und C(103)–C(104)–N(12) bzw. C(203)–C(204)–N(22). Jeweils eine der COOMe-Gruppen

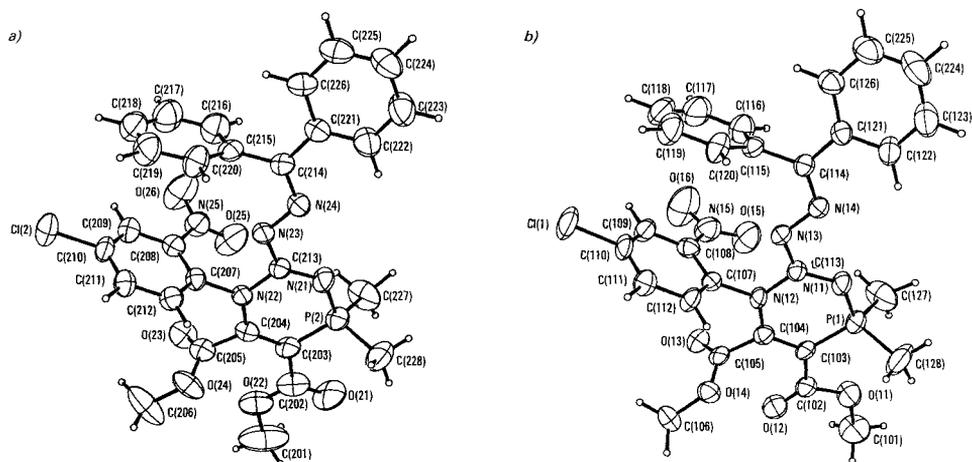


Fig. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur von **2b** im kristallinen Zustand: a) Molekül 2 und b) Molekül 1

¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Bestimmung können beim *Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH*, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54268 des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Alle Daten werden ausserdem im *Cambridge Crystallographic Data Center* hinterlegt.

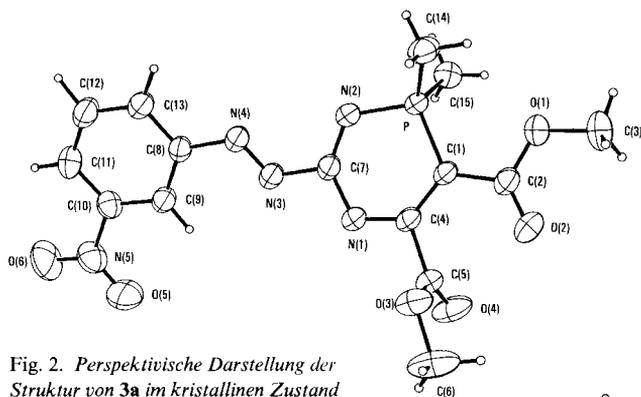


Fig. 2. Perspektivische Darstellung der Struktur von **3a** im kristallinen Zustand

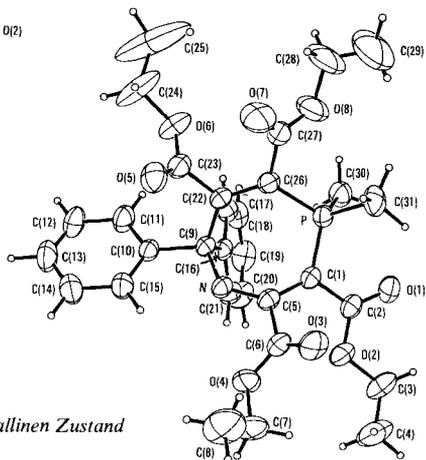


Fig. 3. Perspektivische Darstellung der Struktur von **4a** im kristallinen Zustand

ist mit dem Diazaphosphorin-Ring koplanar, die Ebene der anderen steht senkrecht zum Ring. Auf diese Weise werden kurze (O—O)-Abstände zwischen den COOMe-Gruppen vermieden. Die Bindungen C(102)—C(103) und C(202)—C(203) sind um 0,04 Å kürzer als die entsprechenden C(104)—C(105)- und C(204)—C(205)-Bindungen, was auf Resonanz-Effekte im π -System zurückzuführen ist. Die 2-Nitro-4-chlorophenyl-Ringe liegen senkrecht zu den Diazaphosphorin-Ringen. Die NO₂-Gruppen bilden mit den Ebenen der Aryl-Ringe einen Winkel von -11 bzw. $+11^\circ$. Die (Diphenylmethylidene)hydrazono-Gruppen weisen *s-trans*-Konfigurationen mit Torsionswinkeln C(113)—N(13)—N(14)—C(114) und C(213)—N(23)—N(24)—C(214) von $167,3(4)$ bzw. $169,5(4)^\circ$ auf und sind annähernd koplanar mit entsprechenden Diazaphosphorin-Ringen. Einer der unsubstituierten Ph-Ringe liegt mit dem (C=N—N=C)-System koplanar, der zweite steht senkrecht dazu.

Der Diazaphosphorin-Ring in **3a** weicht nur geringfügig von der Planarität ab. Der grösste Torsionswinkel dieses Ringsystems beträgt $-11,7(2)^\circ$. Die Doppelbindungen im Diazaphosphorin-Ring sind im Bereich von C(1)—C(4)—N(1)—C(7)—N(2)—P delokalisiert. Die Längen aller drei im Ring vorhandenen (C—N)-Bindungen liegen zwischen $1,300(3)$ und $1,348(3)$ Å und sind damit länger als eine (C=N)-Bindung. Die (C(1)—C(4))-Bindung ist mit $1,369(3)$ Å *ca.* $0,04$ Å länger als eine isolierte (C=C)-Bindung.

Die COOMe-Gruppe am C(1) liegt fast koplanar mit dem Diazaphosphorin-Ring, diejenige am C(4) steht wiederum fast senkrecht dazu. Entsprechend ist die (C(1)—C(2))-Bindung um $0,05$ Å kürzer als C(4)—C(5).

Die Ebene der Azo-Gruppe bildet einen Winkel von $35,6(2)^\circ$ mit der Ebene des Diazaphosphorin-Ringes. Diese Nicht-Planarität resultiert aus der Abstossung zwischen

N(2) und N(4), deren gegenseitiger Abstand mit 2,655(3) Å immer noch kürzer ist als der *van der Waals*-Abstand von 3 Å. Die Ebene des Aryl-Ringes bildet einen Winkel von 12,1(6)° mit der Ebene des Azo-Systems sowie einen Winkel von 6,4(6)° mit der Ebene der NO₂-Gruppe.

Der Azaphosphopin-Ring von **4a** weist annähernd eine Boot-Konformation auf, in der C(5), N, C(22) und C(26) fast in einer Ebene liegen. Die Atome C(9), C(1) und P weichen alle in die gleiche Richtung um 0,7 Å von dieser Ebene ab. Die Torsionswinkel im Ring weichen bis zu 12° von der idealen Boot-Konformation ab.

Die Doppelbindungen im Azaphosphopin-Ring sind in den (P–C(1))- , (C(5)–N)- und (C(22)–C(26))-Bindungen lokalisiert. Die anderen Bindungen entsprechen Einfachbindungen. Der an C(1) gebundene COOEt-Rest ist annähernd mit der (C(1)–P)-Doppelbindung koplanar. Die weiteren COOEt-Gruppen bilden mit den benachbarten Doppelbindungssystemen Winkel von 46, 69 und 43°. Entsprechend ist die (C(1)–C(2))-Bindung um 0,08 Å kürzer als C(5)–C(6), C(22)–C(23) und C(26)–C(27). Zwei der Et-Gruppen (C(24)–C(25) und C(28)–C(29)) zeigen starke Vibrationsamplituden. Infolgedessen sind die beobachteten Längen dieser Bindungen zu kurz.

Wir danken der *Degussa AG* und der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Es wurde stets unter Ausschluss von Feuchtigkeit unter Ar gearbeitet. Alle Lsgm. waren absolut. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 *Macherey-Nagel* (0,063–0,2 mm). Schmp.: Kupferblock, unkorrigiert. IR-Spektren (KBr): *Perkin-Elmer-398-IR-Spektrometer*; Angaben in cm⁻¹. ¹H-NMR-Spektren: *Bruker WH 270* (270 MHz), δ-Werte in ppm. rel. zu TMS (= 0 ppm) als innerer Standard. ³¹P-NMR-Spektren: *Bruker AM 300* (300 MHz), externer Standard H₃PO₄, positive δ-Werte (ppm) bedeuten chemische Verschiebungen zu tiefem Feld. Elementaranalysen: *Heracus CHN-Rapid*.

2. *1,5,2λ²-Diazaphosphorine 2a-c und 3a-c*. Zu einer Lsg. von 2,2 mmol Azaphosphol **1a-c** in 20 ml abs. CH₂Cl₂ werden 2,0 mmol Arylazocarbonitril zugegeben und 1 bis 7 Tage bei RT. gerührt (DC-Kontrolle). Nach Abdestillieren des Lsgm. wird das Produkt aus Et₂O/CH₂Cl₂ umkristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt (CHCl₃/AcOEt 1:1).

Dimethyl-5-(4-chloro-2-nitrophenyl)-6-[(diphenylmethyliden)hydrazono]-2,2-diphenyl-1,5,2λ²-diazaphosphorin-3,4-dicarboxylat (2a): 0,44 g (28%) oranges Pulver. Schmp. 168–170°. IR: 2940w (CH), 1740m, 1710w (C=O), 1680m (C=N), 1580s (C=C), 1525m, 1320m (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 3,46 (s, MeO); 3,50 (s, MeO); 6,80–6,83 (m, 2 arom. H); 7,09–7,34 (m, 9 arom. H); 7,52–7,66 (m, 8 arom. H); 7,86–8,03 (m, 4 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +8,7. Anal. ber. für C₃₈H₂₉ClN₅O₆P (718,1): C 63,56, H 4,07, N 9,75; gef.: C 63,34, H 4,29, N 9,68.

Dimethyl-5-(4-chloro-2-nitrophenyl)-6-[(diphenylmethyliden)hydrazono]-2,2-dimethyl-1,5,2λ²-diazaphosphorin-3,4-dicarboxylat (2b): 1,24 g (95%) orange Mikrokristalle. Schmp. 205–206°. IR: 3060w, 3020w (CH), 2940w, 2900w (CH), 1745s, 1705s (C=O), 1675m (C=N), 1580s (C=C), 1525s, 1320s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,00 (dd, ²J (P, H) = 14,5 MeP); 3,45 (s, MeO); 3,76 (s, MeO); 6,77–6,80 (m, 2 arom. H); 6,99–7,02 (m, 1 arom. H); 7,08–7,14 (m, 2 arom. H); 7,20–7,28 (m, 5 arom. H); 7,53–7,56 (m, 2 arom. H); 7,81–7,83 (m, 1 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +18,5. Anal. ber. für C₂₈H₂₅ClN₅O₆P (593,9): C 56,62, H 4,24, N 11,79; gef.: C 56,56, H 4,12, N 11,65.

Diethyl-5-(4-chloro-2-nitrophenyl)-6-[(diphenylmethyliden)hydrazono]-2,2-diphenyl-1,5,2λ²-diazaphosphorin-3,4-dicarboxylat (2c): 0,72 g (53%) gelbe Mikrokristalle. Schmp. 170–171°. IR: 3050w (CH), 2970m, 2920m (CH), 1740s, 1705s (C=O), 1670s (C=N), 1580s (C=C), 1525s, 1335m (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,95 (t, CH₃CH₂); 1,29 (t, CH₃CH₂); 2,01 (dd, ²J (P, H) = 14,5, Me₂P); 3,88 (dq, CH₃CH₂); 4,22 (dq, CH₃CH₂); 6,77–6,81 (m, 2 arom. H); 7,00–7,03 (m, 1 arom. H); 7,08–7,13 (m, 2 arom. H); 7,19–7,27 (m, 5 arom. H); 7,53–7,56 (m, 2 arom. H); 7,82–7,83 (m, 2 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +17,9. Anal. ber. für C₃₀H₂₉ClN₅O₆P (622,0): C 57,93, H 4,70, N 11,26; gef.: C 57,96, H 5,00, N 11,14.

Dimethyl-2,2-dimethyl-6-(3-nitrophenylazo)-1,5,2λ⁵-diazaphosphorin-3,4-dicarboxylat (3a): 0,39 g (45%) hellrote Kristalle. Schmp. 235–236° (Zers.). IR: 3100w (CH), 2980w, 2940m, 2910m, 2840w (CH), 1745s, 1710s (C=O), 1610w (C=N), 1550s (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,10 (d, ²J(P, H) = 14,4, Me₂P); 3,82 (s, MeO); 3,93 (s, MeO); 7,67–7,73 (m, 1 arom. H); 8,27–8,31 (m, 1 arom. H); 8,37–8,41 (m, 1 arom. H); 8,79–8,81 (m, 1 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +36,3. Anal. ber. für C₁₅H₁₆N₅O₆P (393,3): C 45,81, H 4,10, N 17,81; gef.: C 45,57, H 4,31, N 17,63.

Diethyl-2,2-dimethyl-6-(3-nitrophenylazo)-1,5,2λ⁵-diazaphosphorin-3,4-dicarboxylat (3b): 0,44 g (48%) rote Kristalle. Schmp. 158–160°. IR: 3100m (CH), 2970m, 2930w, 2900m, 2860w (CH), 1730s, 1705s (C=O), 1610w (C=N), 1545s (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,31–1,42 (dt, CH₃CH₂); 2,10 (d, ²J(P, H) = 14,3, Me₂P); 4,28 (q, CH₃CH₂); 4,39 (q, CH₃CH₂); 7,66–7,72 (m, 1 arom. H); 8,26–8,30 (m, 1 arom. H); 8,36–8,40 (m, 1 arom. H); 8,79–8,80 (m, 1 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +36,3. Anal. ber. für C₁₇H₂₀N₅O₆P (421,4): C 48,46, H 4,78, N 16,62; gef.: C 48,33, H 4,78, N 16,36.

Dimethyl-6-(4-bromophenylazo)-2,2-dimethyl-1,5,2λ⁵-diazaphosphorin-3,4-dicarboxylat (3c): 0,25 g (26%) rot-orange Kristalle. Schmp. 225–227°. IR: 3080w (CH); 2995w, 2940m, 2900m (CH), 1740s, 1700s (C=O), 1580w, 1570w (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 2,08 (d, ²J(P, H) = 14,4, Me₂P); 3,80 (s, MeO); 3,92 (s, MeO); 7,61–7,64 (m, 2 arom. H); 7,82–7,85 (m, 2 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +35,8. Anal. ber. für C₁₅H₁₆BrN₄O₄P (427,2): C 42,17, H 3,78, N 13,11; gef.: C 41,93, H 4,00, N 12,94.

3. 7H-1,4λ⁵-Azaphosphepine **4a-c**. Zu einer Lsg. von 3,0 mmol Azaphosphol **1a-c** in 50 ml abs. CH₂Cl₂ werden 6 mmol Dialkyl-acetylendicarboxylat gegeben und darauf 24 h gerührt. Nach Abdestillieren des Lsgm. wird das Produkt säulenchromatographisch mit CHCl₃/AcOEt 1:1 gereinigt.

Tetraethyl-4,4-dimethyl-7,7-diphenyl-7H-1,4λ⁵-azaphosphepin-2,3,5,6-tetracarboxylat (4a): 1,12 g (65%) orange grobe Kristalle. Schmp. 165–167°. IR: 3050w (CH), 2980s, 2930m, 2900w, 2870w (CH), 1740s, 1730s, 1715s (C=O), 1625s (C=N), 1580s, 1570s (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (t, CH₃CH₂); 1,14 (t, CH₃CH₂); 1,27 (t, CH₃CH₂); 1,38 (t, CH₃CH₂); 1,80 (d, Me₂P); 3,30–4,30 (m, 4 CH₃CH₂); 7,00–7,70 (m, 10 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +5,0. Anal. ber. für C₃₁H₃₆NO₈P (581,6): C 64,02, H 6,24, N 2,41; gef.: C 63,98, H 6,30, N 2,45.

Tetramethyl-4,4,7,7-tetraäthyl-7H-1,4λ⁵-azaphosphepin-2,3,5,6-tetracarboxylat (4b): 1,07 g (55%) hellgelbes Pulver. Schmp. 206–208°. IR: 3050m, 3010w (CH), 2995w, 2940s, 2840m (CH), 1750s, 1675m (C=O), 1635m (C=N), 1585m, 1555m (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃): 3,15 (s, MeO); 3,19 (s, MeO); 3,28 (s, MeO); 3,99 (s, MeO); 6,80–7,60 (m, 20 arom. H). ³¹P-NMR (CDCl₃): +8,0. Anal. ber. für C₃₇H₃₂NO₈P (649,6): C 68,41, H 4,97, N 2,16; gef.: C 68,24, H 5,14, N 1,93.

Tetramethyl-4,4-dimethyl-7,7-diphenyl-7H-1,4λ⁵-azaphosphepin-2,3,5,6-tetracarboxylat (4c): 1,00 g (63%) hellgelbes Pulver. Schmp. 105–108°. IR: 3050w, 3010w (CH), 2980w (CH), 1725s, 1670m (C=O), 1630m (C=N), 1585s, 1570s (C=C). ³¹P-NMR (CDCl₃): +6,6. Anal. ber. für C₂₇H₂₈NO₈P (525,5): C 61,71, H 5,37, N 2,67; gef.: C 61,58, H 5,29, N 2,85.

4. Röntgenstrukturanalysen von **2b**, **3a** und **4a**. Einkristalle wurden auf einem *Enraf-Nonius-CAD4*-Diffraktometer unter Verwendung von CuKα-Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 1,5418 Å) vermessen. Alle drei Kristall-Strukturen gehören der triklinen Raumgruppe *P*₁ an. Standard-Reflexe waren in allen Messungen stabil. Empirische Absorptionskorrekturen die auf φ-scans²⁾ basierten, wurden durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten über direkte Methoden unter Verwendung des SHELXS-86-Programms. Die Lagen der H-Atome wurden zum Teil Differenz-Fourier-Synthesen entnommen, zum Teil wurden sie berechnet. Für **3a** wurden die Lageparameter der H-Atome verfeinert, für **2b** und **4a** wurden sie festgehalten. Die restlichen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert. Die Strukturverfeinerung basierte auf *F* unter Verwendung einer Einheitswichtung. Die Rechnungen wurden mit dem SDP-Programm durchgeführt.

Kristalldaten von 2b: Kristall 0,10 × 0,20 × 0,35 mm³; *a* = 10,759(2), *b* = 13,222(1), *c* = 20,769(3); α = 83,89(1), β = 79,92(1), γ = 87,12(1)°; *V* = 2891(1) Å³, *Z* = 4 (zwei unabhängige Moleküle), *D_x* = 1,365 g/cm³, μ = 21,3 cm⁻¹; Halbkugel bis 2θ = 90°, 4663 unabhängige Reflexe, 4505 Reflexe mit *I* > 0 verwendet, *R*(*F*) = 0,051, *R_w*(*F*) = 0,050. Eine Restdichte von 0,76 e/Å³ nahe Atom O(21) zeigte, mit einer kleinen Besetzungswahrscheinlichkeit, eine zweite mögliche Orientierung der an C(203) gebundenen COOMe-Gruppe. Ein diffuses Maximum von 0,65 e/Å³ könnte auf ein teilweise besetztes, fehlgeordnetes H₂O-Molekül hindeuten. Die weitere Restdichte war kleiner als 0,25 e/Å³.

Kristalldaten von 3a: Kristall 0,14 × 0,32 × 0,35 mm³; *a* = 7,610(1), *b* = 11,236(1), *c* = 11,322(2) Å; α = 82,11(1), β = 79,66(1), γ = 73,28(1)°; *V* = 908,3(3) Å³, *Z* = 2, *D_x* = 1,438 g/cm³, μ = 17,3 cm⁻¹; Halbkugel bis 2θ = 120°, 2696 unabhängige Reflexe, 2652 Reflexe mit *I* > 0 verwendet, *R*(*F*) = 0,038, *R_w*(*F*) = 0,037. Die Restdichte war kleiner als 0,20 e/Å³.

²⁾ Die Signale erscheinen bei RT. unscharf.

Kristalldaten von 4a: Kristall $0,15 \times 0,25 \times 0,50$ mm³, $a = 10,274(1)$, $b = 10,9672(6)$, $c = 15,418(1)$ Å; $\alpha = 77,299(5)$, $\beta = 73,971(6)$, $\gamma = 66,388(6)^\circ$; $V = 1518,1(2)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 1,272$ g/cm³, $\mu = 12,0$ cm⁻¹; Halbkugel bis $2\theta = 120^\circ$, 4489 unabhängige Reflexe, 4434 Reflexe mit $I > 0$ verwendet, $R(F) = 0,049$, $R_w(F) = 0,047$. Die Restdichten von 0,32 bzw. $0,45$ e/Å³ wurden nahe den fehlgeordneten Et-Gruppen C(24)–C(25) und C(28)–C(29) gefunden. Eine Modellierung dieser Fehlordnung wurde nicht versucht. Die weitere Restdichte war kleiner als $0,22$ e/Å³.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Schmidpeter, T. v. Criegern, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3747; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 469; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 470; *Z. Naturforsch., B* **1978**, *33*, 1330; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 65; W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, T. v. Criegern, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 55.