

## VIER- UND FÜNFGLIEDRIGE PHOSPHORHETEROCYCLEN

### LXXII \*. SELEKTIVE 5-METALLIERUNG VON 1-METHYL-1,2,4-DIAZAPHOSPHOL

SUSANNA KERSCHL, BERND WRACKMEYER\*,

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,  
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

ANGELA WILLHALM und ALFRED SCHMIDPETER\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 4. Juli 1986)

#### Summary

As is shown for 1-methyl-1,2,4-diazaphosphole, 1-substituted 1,2,4-diazaphospholes react with butyllithium to yield their 5-lithio derivatives. They can be converted into 5-alkyl and -stannyl derivatives. The base-catalysed H/D-exchange also occurs preferentially at the 5-position. The acidity distribution in 1,2,4-diazaphospholes thus corresponds to that in 1,2,4-triazoles. The two systems, however, differ in the donor capability of their 4-position.

In contrast to their 1,2,4-isomers, 1,2,3-diazaphospholes add butyllithium and lithium diisopropylamide across the PC bond. Electrophiles react with the adducts at C(4) selectively in *trans*-position to the substituent at phosphorus. The reaction with a 2-chlorostannyl-ethenylborane produces an anellated six-membered ring with an intramolecular P→B coordination.

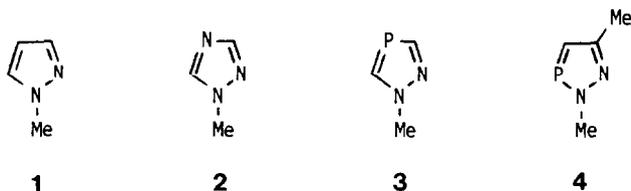
#### Zusammenfassung

Am Beispiel der Verbindung 1-Methyl-1,2,4-diazaphosphol wird gezeigt, dass 1-substituierte 1,2,4-Diazaphosphole mit Butyllithium in die Lithio-Derivate und über diese in 5-Alkyl- und -Stannyl-Derivate übergeführt werden können. Auch der basenkatalysierte H/D-Austausch tritt bevorzugt in 5-Stellung ein. Die gefundene Aciditätsverteilung im 1,2,4-Diazaphosphol stimmt mit der in 1,2,4-Triazolen überein, nicht dagegen das Koordinationsvermögen der 4-Position.

\* LXXI. Mitteilung siehe Lit. 17.

1,2,3-Diazaphosphole addieren im Gegensatz zu den 1,2,4-Isomeren Butyllithium und Lithiumdiisopropylamid an die PC-Bindung. Elektrophile reagieren mit den Addukten an C(4) selektiv in *trans*-Stellung zum P-gebundenen Rest. Mit einem Chlorstannyl-ethenylboran lässt sich auf diesem Weg durch intramolekulare P→B Koordination ein Sechsring ankondensieren.

Azaphosphole [1] mit einer (–P=CH–) Einheit im Ring reagieren mit Alkyl-lithium-Verbindungen entweder unter C-Metallierung oder unter Addition an die P=C-Bindung. Eine (überwiegende) Lithiierung wurde bislang nur beim 1-Methyl-1,3-benzazaphosphol [2], eine Addition beim 2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphol (**4**) und der entsprechenden 2-Phenylverbindung gefunden [3]. Im Vergleich zu den 1,2,3-Diazaphospholen zeigen die 1,2,4-Diazaphosphole (wie **3**) allgemein eine deutliche geringere Additionsneigung [1,4] und lassen dementsprechend eher eine C-Lithiierung erwarten. Diese würde zu reaktiven Verbindungen führen, die im Ring nebeneinander mehrere verschiedene nucleophile Zentren enthalten. Neben ihren Umsetzungen mit monofunktionellen Elektrophilen war besonders die mit dem Chlorstannyl-boran **11**, das zwei elektrophile Zentren anbietet [5], von Interesse. Wir haben früher schon seine Reaktion mit C-lithiiertem 1-Methylimidazol **1** und -1,2,4-triazol **2** untersucht [6], so dass sich ein diesbezüglicher Vergleich der Azol- und Azaphosphol-Reaktionen anbietet. **4** beziehen wir in diesen Vergleich ein.

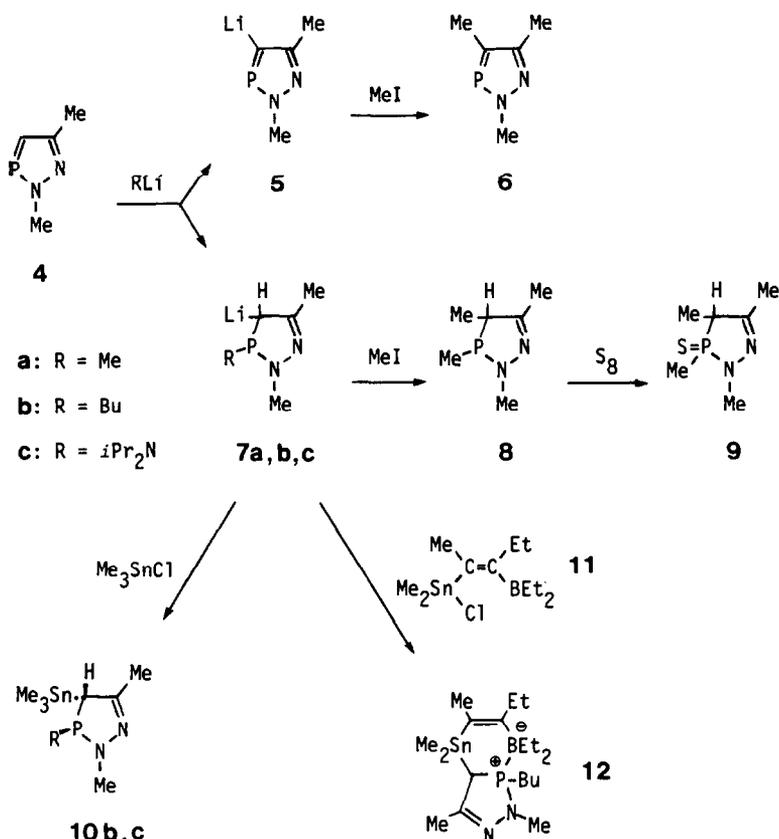


#### Umsetzungen von 2,5-Dimethyl-1,2,3-diazaphosphol (**4**)

Bei der Umsetzung von **4** mit Alkyl-lithium überwiegt entschieden die Addition [3]. Nur mit Methyl-lithium findet man neben der Addition zu **7a** untergeordnet auch die Metallierung an C(4) zu **5**. Mit Methyljodid entsteht daraus das auch durch direkte Synthese [7] zugängliche **6** [8] (Schema 1).

Mit Butyllithium und Lithiumdiisopropylamid reagiert **4** ausschliesslich unter Addition zu **7b,c**. Die Konstitution der Verbindungen wird durch ihre Reaktion mit Organozinnchloriden und Charakterisieren der Produkte belegt. Mit Trimethylzinnchlorid entstehen stereoselektiv die 4-Stannyl-dihydro-1,2,3-diazaphosphole **10b,c**. Auch das (*E*)-2-Dimethylchlorstannyl-3-diethylboryl-2-penten (**11**) reagiert glatt zur entsprechenden 4-Stannylverbindung **12**. Durch intramolekulare Koordination der Borylgruppe an den pyramidalen Phosphor bildet sich hier ein anellierter Sechsring aus.

Unter den Additionen **4** → **7** ist die des Amids besonders herauszustellen; sekundäre Amine reagieren im Gegensatz dazu auch unter verschärften Bedingun-



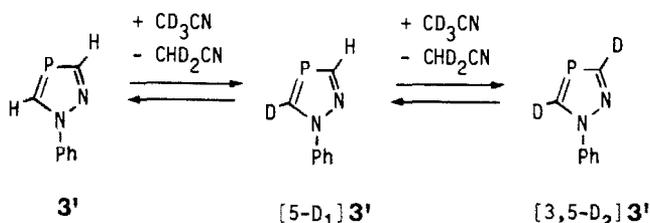
SCHEMA 1

gen (7 d bei 60°C) nicht mit **4**. Man darf erwarten, dass sich in gleicher Weise weitere Nucleophile addieren lassen. Für die präparative Nutzung der Addukte ist der selektive *trans*-Eintritt eines Elektrophils wesentlich. Er wurde auch an anderen Beispielen beobachtet [3].

### Umsetzung von 1-Phenyl- und 1-Methyl-1,2,4-diazaphosphol (3' und 3)

Wie einleitend gesagt, vermuten wir, dass **3** im Gegensatz zu **4** von Butyllithium bevorzugt metalliert wird, dafür kommt die 3- oder die 5-Position in Betracht. Nach den bei Azolen gemachten Erfahrungen ist die Metallierung an C(5), d.h. in Nachbarschaft zum Pyrrol-Stickstoff zu erwarten [9,10]. Der Phosphor in **3** sollte die Metallierung weiter begünstigen, könnte jedoch auch die Regioselektivität beeinflussen.

Einen ersten Hinweis auf die unterschiedliche Protonbeweglichkeit in 3- und 5-Stellung gibt der durch Kalium-*t*-butylat katalysierte H/D-Austausch zwischen 1-Phenyl-1,2,4-diazaphosphol (3') und als Lösungsmittel dienendem, also überschüssigem Acetonitril-*d*<sub>3</sub>.



Bei niedrigen KO-*t*-Bu-Zugaben (0.5 mol/mol **3'**) beobachtet man nur die Deuterierung in 5-Stellung (Fig. 1a), bei höheren Zugaben (1 mol/mol **3'**) darüber hinaus auch die in 3-Stellung. Sie ist jedoch auch dann wenigstens eine Grössenordnung langsamer (Fig. 1b).  $[3\text{-D}_1]\mathbf{3'}$  tritt nicht auf.

**3** wird von Butyllithium selektiv in 5-Stellung zu **13** lithiiert. Mit Methyljodid und Trimethylzinnchlorid entstehen daraus nur die in 5-Stellung substituierten Derivate **14** und **15** (Schema 2).

Auch **11** reagiert ausschliesslich in 5-Stellung zu **16**. Das ist insofern bemerkenswert, als dabei keine intramolekulare Koordination des Bors zustandekommt. **16** macht den Unterschied in der elektronischen Struktur von Heterocyclen des zweifach koordinierten Stickstoffs und Phosphors besonders deutlich: Auch das zu **3** homologe 1-Methyl-1,2,4-triazol lässt sich selektiv in 5-Stellung lithiieren [9] und reagiert mit **11** glatt zu **17** ab [6]. Während nun aber in **17** ein bicyclisches System mit fester koordinativer BN-Bindung vorliegt, steht in **16** das freie Elektronenpaar des Phosphors nicht für eine entsprechende BP-Bindung zur Verfügung. Das steht im Einklang mit anderen Befunden für Azaphosphole [1]. (Das pyramidale Phosphoratom eines Dihydroazaphosphols zeigt dagegen die übliche Phosphanbasizität

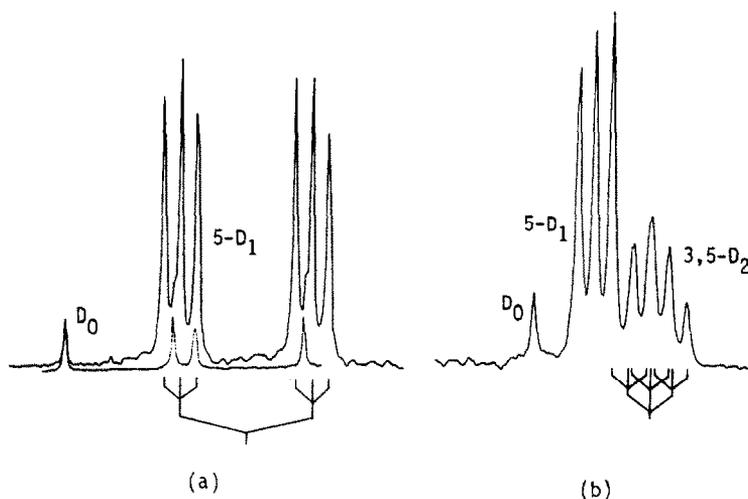


Fig. 1. Deuterierung von **3'** in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (a) mit 0.5 mol KO-*t*-Bu,  $^{31}\text{P}$ -NMR nach 4 h; (b) mit 1 mol KO-*t*-Bu,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach 7 d.





TABELLE 2  
 NMR-DATEN DER 1,2,4-DIAZAPHOSPHOL-DERIVATE 3 UND 14 (in CDCl<sub>3</sub>, <sup>15</sup>N in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) SOWIE 15 UND 16 (10–30% in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27–28°C).

	$\delta(^{31}\text{P})$	$\delta(^{119}\text{Sn})$	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C})$				$\delta(^{15}\text{N})$			$\delta(^1\text{H})$		
				C(3)	C(5)	5-Me	2-Me	N(2)	N(1)	3-H	5-H	5-Me	1-Me
<b>3</b>	94.2			163.7 (62.5)	156.8 (54.4)		42.4	-35.4 (6.8)	-154.1 (1.7)	8.63 (47.5)	8.38 (39.7)		4.12 (-)
<b>14</b>	94.4			162.8 (60.3)	168.9 (51.3)	14.5 (22.7)	37.3 (-)			8.44 (46.9)		2.53 (10.0)	3.94 (-)
<b>15</b>	130.5 [197.8]	-36.9 (197.8)		164.4 [42.2] (68.1)	172.9 [305.2] (83.3)	-7.8 [370.9] (4.7)	43.9 - (-)	-17.4 [n.b.] (6.0)	-143.8 [n.b.] (2.5)	8.88 [4.30] (46.3)		0.21 [57.5]	3.71 (-)
<b>16</b>	132.0 [180.2]	-87.5 (180.2)	83.5 <sup>b</sup>	164.7 [40.7] (68.7)	174.1 [443.0] (85.2)	-6.8 [352.5] (3.8)	44.0 - (-)			8.75 [4.20] (45.8)		0.29 [54.3]	3.84 (-)
				Sn-C=	B-C=	=C-Et	=C-Me	B-Et					
					$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$					
				131.1	166.5	23.4 13.4	20.1	22.0 9.0					
				[574.8]	br	[94.2][10.2]	[71.2]	br					
				(3.8)	(-)	(-)	(-)	(-)					

<sup>a</sup> Geringfügig (< 5%) verunreinigt mit Bis(1-methyl-1,2,4-diazaphosphophyl-5)-dimethylstannan,  $\delta(^{31}\text{P})$  133.3 [230.4]. <sup>b</sup>  $\Delta\nu_{1/2}$  ca. 1300 Hz.

Zusammenhang zwischen  ${}^2J(^{31}\text{PX})$  und dem angesprochenen Diederwinkel [14], wie aus den Werten für  $\text{X} = {}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  und  ${}^{119}\text{Sn}$  (Tab. 2) hervorgeht.

Die Kopplungskonstanten  ${}^nJ(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  ermöglichen oft eine verlässliche Zuordnung der  ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzen, und sie reflektieren Änderungen der Struktur empfindlicher als  $\delta$ -Werte. Für **10b** und **12** ist bemerkenswert, dass sich die Kopplungen  ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(4))$  stark unterscheiden. Bei ähnlichen kondensierten heterocyclischen Systemen (mit NB-Koordination) hat die Röntgenstrukturanalyse eine stark verzerrte tetraedrische Umgebung des Zinnatoms gezeigt, und die entsprechenden Werte  ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$  weisen die gleiche Tendenz wie für **12** auf [15]. Im Gegensatz dazu steht der Trend für  ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))$  in **15** und **16** (vgl. auch mit  ${}^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}(5))$  in 5-Trimethylstannyl-1-methyl-1,2,4-triazol, 450.8 Hz und in **17**, 192.0 Hz [6]). Zusammen mit den übrigen Daten (z.B.  $\delta(^{11}\text{B})$  83.5 für **16**, typisch für ein Triorganoboran [13], schliesst dies für **16** eine intramolekulare Koordination aus. Beim Abkühlen von +28 auf +5°C verändert sich  $\delta(^{11}\text{B})$  nicht merklich, so dass auch keine lockere Assoziation vorliegt.

Die  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte liegen in dem für die vorgeschlagenen Strukturen erwarteten Bereich [16]. Der 5-(1-Methyl-1,2,4-diazaphospholyl)-Rest bewirkt im Vergleich zum Methylrest für den  ${}^{119}\text{Sn}$ -Kern einen ähnlichen Abschirmungsgewinn wie andere Heteroaromaten (z.B.  $\delta(^{119}\text{Sn})$  von 5-Trimethylstannyl-1-methyl-1,2,4-triazol –48.1, von 2-Trimethylstannyl-1-methyl-imidazol –58.8) [15].

### Experimenteller Teil

#### *Umsetzung von 4 mit MeLi, MeI und $S_8$*

Zu 1.42 g (12.4 mmol) **4** in 20 ml Diethylether werden bei –30°C langsam unter Rühren 8 ml einer 5 proz. etherischen Lösung (12.4 mmol) Methyllithium zugegeben. Nach 1 h und Kühlen auf –60°C werden 1.76 g (12.4 mmol) Methyljodid in 2 ml Ether zugetropft und auf RT erwärmt. Nach Abtrennen des ausgefallenen Lithiumjodids wird die Lösung eingengt. Sie enthält nach den NMR-Spektren neben **8** (Tabelle 1) kleinere Mengen von **4** und **6**,  $\delta(^{31}\text{P})$  230.3 bzw. 224.5 [8]. Die Lösung wird mit Ether verdünnt, mit überschüssigem Schwefel erwärmt und wieder eingengt. Nach den NMR-Spektren geht **8** dabei in **9** (Tabelle 1) über, während **4** und **6** unverändert bleiben.

#### *Umsetzung von 4 mit BuLi zu 7b und Reaktion mit Organozinnchloriden*

Zu 0.8 g (7.0 mmol) **4** in 20 ml THF werden bei –78°C 2.7 ml einer 2.6 M Lösung von BuLi in Hexan gegeben. Dabei entsteht ein hellbeiger Feststoff. Bei –78°C werden 1.35 g  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  (6.8 mmol) bzw. 2.25 g (7 mmol) **11** jeweils in 5 ml THF zugesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird für 5 min auf 65°C erhitzt. THF und Hexan werden im Vakuum abgezogen, der Rückstand wird in 50 ml Pentan aufgenommen, filtriert und zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Nach Einengen des Filtrats bleibt **7b** als farblose, **12** als gelbliche ölige Flüssigkeit zurück (Ausbeute: 60 bzw. 75%, Reinheit NMR: > 90%).

#### *Umsetzung von 4 mit $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$ zu 7c und Reaktion mit $\text{Me}_3\text{SnCl}$*

In einer Mischung aus 15 ml THF und 5 ml Hexan werden 0.72 g (6.3 mmol) **4** vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 0.5 h 0.66 g (6.3 mol)  $\text{LiN}(i\text{-Pr})_2$  in 10 ml THF zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich

von gelb über orange zu braun. Nach Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  werden 1.25 g (6.3 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 10 ml THF zugegeben, dann wird der Ansatz 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Erst nach Einengen und Zugabe von 40 ml Hexan fällt  $\text{LiCl}$  aus, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat wird wieder im Vakuum eingengt; **7c** bleibt als gelbe ölige Flüssigkeit zurück (Ausbeute 85%; Reinheit (NMR) > 90%).

#### Deuterierung von **3'**

87.7 mg (0.54 mmol) **3'** und 61.1 mg (0.54 mmol) KO-t-Bu in 0.4 ml  $\text{CD}_3\text{CN}$  werden spektroskopiert.  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta$  97.0 (dd,  $^2J(\text{PH}(3))$  47.7,  $^2J(\text{PH}(5))$  39.4 Hz; **3'**); 96.4 (dt,  $^2J(\text{PH}(3))$  47.7,  $^2J(\text{PD}(5))$  5.9 Hz,  $[\text{5-D}_1]\text{3}'$ ); 95.9 (tt,  $^2J(\text{PD}(3))$  7.2,  $^2J(\text{PD}(5))$  5.9 Hz;  $[\text{3.5-D}_2]\text{3}'$ ); Intensitätsverteilung nach 1 bzw. 7 d: 5/81/14 bzw. 4/58/38.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Acetonitrils nach 6 d:  $\delta$  1.31 (Septett,  $^1J(\text{CD})$  20.8 Hz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ );  $\delta$  1.46 (Quintett,  $^1J(\text{CD})$  20.8 Hz,  $\text{CHD}_2\text{CN}$ );  $\delta$  1.61 (t,  $^1J(\text{CD})$  20.8 Hz,  $\text{CH}_2\text{DCN}$ ); Intensitätsverteilung etwa 100/10/1.

#### Darstellung von **14**

Zu 0.58 g (5.80 mmol) **3** in 12 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  innerhalb 1.5 h 3.7 ml 1.65 M n-Butyllithium in Hexan getropft. Die dabei entstandene gelbe Suspension wird nach 12 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 0.38 ml (6.09 mmol) Methyljodid innerhalb 1 h versetzt; nach weiteren 12 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird aufgetaut und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand destilliert **14** bei  $62^{\circ}\text{C}/15$  Torr; Ausbeute: 0.26 g (39%) farblose Flüssigkeit von durchdringendem irritierendem Geruch. (Gef.: C, 43.09; H, 6.60; N, 24.66.  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{P}$  ber.: C, 42.11; H, 6.18; N, 24.55%).

#### Lithiierung von **3** und Umsetzung mit den Organozinnchloriden

Eine Lösung von 0.57 g (5.7 mmol) **3** in 20 ml THF wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit 2.2 ml einer 2.6 M Lösung von BuLi in Hexan versetzt und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur wie beschrieben umgesetzt mit  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  bzw. **11**. Nach Aufarbeitung wie beschrieben wird **15** als farbloses Öl (75%, Reinheit > 90%) und **16** als gelber Feststoff (70%, Reinheit > 90%) erhalten. Beide sind extrem hydrolyseempfindlich, **16** ausserdem sauerstoffempfindlich.

#### Dank

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

#### Literatur

- 1 A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff, Nachr. Chem. Tech. Lab., 33 (1985) 793 und dort zitierte Literatur.
- 2 J. Heinicke und A. Tzschach, Tetrahedron Lett., (1982) 3643.
- 3 W. Rösch und M. Regitz, Phosphorus Sulfur, 21 (1984) 97.
- 4 A. Schmidpeter und A. Willhalm, Angew. Chem., 96 (1984) 901; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 903.
- 5 (a) S. Kerschl und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1199; (b) *ibid.*, (1986) 403; (c) *ibid.*, im Druck.
- 6 S. Kerschl und B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 890.
- 7 J. Luber und A. Schmidpeter, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 887.

- 8 J. Högel und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1621.
- 9 Für eine Übersicht vgl. J.M. Mallan und R.L. Bebb, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 693.
- 10 R.R. Fraser, T.S. Mansour and S. Savard, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 3505.
- 11 W. Rösch und M. Regitz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 900.
- 12 (a) A.H. Cowley, M.J.S. Dewar, W.R. Jackson und W.B. Jennings, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1085;  
(b) M.P. Simonnin, R.M. Lequan und F.W. Wehrli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1204; (c)  
K. Barlos, H. Nöth, B. Wrackmeyer und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 801.
- 13 B. Wrackmeyer und R. Köster, in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 13/3c, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 377–611.
- 14 V. Galasso, *J. Magn. Reson.*, 34 (1979) 199.
- 15 H. Nöth, F. Rattay, S. Kerschl und B. Wrackmeyer, in Vorbereitung.
- 16 B. Wrackmeyer, *Annual Reports NMR Spectroscopy*, 16 (1985) 73.
- 17 K. Karaghiosoff, W.S. Sheldrick und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 119 (1986) Heft 11.