

Ungewöhnlich koordinierte Phosphorverbindungen

XXIV *. Methyldinphosphan ($\text{HC}\equiv\text{P}$), ein neuer Cycloadditionspartner für 1,3-Dipole

E.P.O. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

und P. Binger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-433 Mülheim a.d. Ruhr (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Juni 1987)

Abstract

Methyldynephosphane (**2**) is generated under flash pyrolytic conditions by cleavage of isobutene from the phosphalkyne (**1**) or by elimination of hydrogen chloride from dichloromethylphosphine (**3**). It undergoes [3 + 2]-cycloaddition reactions with stable dipoles eq. diazo compounds (**2** + **4a,b** → **5a,b**), methyl azide (**2** + **7** → **8**), benzonitriloxide (**2** + **10** → **12**, 1 : 2-adduct) and 3-methyl-2,4-diphenyl-1,3-oxazolium-5-olate (**2** + **13** → **15**) to give the corresponding phospholes. Silylated phosphalkene (**19**) can be used as a synthetic substitute for **2**: the 5-trimethylsilyl-1H-1,2,4-diazaphospholes (**22**), which result from the reaction of **19** and the diazo compounds **4** with chlorotrimethylsilane elimination, are desilylated to **5** by potassium fluoride in dimethyl formamide.

Zusammenfassung

Methyldinphosphan (**2**) wird unter blitzpyrolytischen Bedingungen durch Abspaltung von Isobuten aus dem Phosphaalkin **1** oder durch Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Dichlor-methylphosphin (**3**) erzeugt. Es geht [3 + 2]-Cycloaddition mit stabilen Dipolen wie Diazoverbindungen (**2** + **4a,b** → **5a,b**), Methylazid (**2** + **7** → **8**), Benzonitriloxid (**2** + **10** → **12**, 1 : 2-Addukt) und 3-Methyl-2,4-diphenyl-1,3-oxazolium-5-olat (**2** + **13** → **15**) zu entsprechenden Phospholen ein. Das silylierte Phosphaalken **19** kann als Syntheseäquivalent für **2** genutzt werden: Die 5-Trimethylsilyl-1H-1,2,4-diazaphosphole **22**, die aus der Reaktion von **19** mit

* Teil XXIII: siehe Lit. 1.

den Diazoverbindungen unter Chlor-trimethylsilan-Eliminierung hervorgehen, werden mit Kaliumfluorid in Dimethylformamid zu **5** desilyliert.

Einleitung

Das Phosphaalkin $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ (**1**) ist trotz seines raumerfüllenden Substituenten ausserordentlich cycloadditionsfreudig: Dies gilt vor allem für Diels–Alder-Reaktionen [2] und auch für 1,3-dipolare Cycloadditionen [3], die ausführlich untersucht wurden. Mit stabilen Dipolen wie Diazoverbindungen [4], Aziden [5], Nitriloxiden, -sulfiden und -iminen [6] sowie Mesoionen [7] bildet **1** fast immer regiospezifisch entsprechende Phosphole. Wir gingen deshalb der Frage nach, ob auch der Grundkörper der Phosphaalkine, das nur kurzlebige Methylidinphosphan (Phosphaacetylen) (**2**) als Cycloadditionspartner für ausgewählte Vertreter der obigen Dipoltypen in Frage kommt. Ferner interessierte, ob ggf. stabile Syntheseäquivalente wie **19** anstelle von **2** als Dipolarophile für Phospholsynthesen eingesetzt werden können.

Im Gegensatz zu **1** [8,4] und anderen kinetisch stabilisierten Phosphaalkinen mit 1-Adamantyl- [9], Neopentyl-, Isopropyl- und 1-Methyl-1-cycloalkyl-resten [10], die erst in diesem Jahrzehnt synthetisiert wurden, ist Methylidinphosphan (**2**) bereits 1961 von Gier [11] aus Phosphorwasserstoff durch elektrische Entladung zwischen Graphitelektroden erzeugt und IR-spektroskopisch identifiziert worden. Später wurde die thermische Chlorwasserstoff-Eliminierung an Dichlor-methylphosphan (**3**) zur Erzeugung von **2** herangezogen [12]. Ihr stufenweiser Verlauf ist kürzlich eindeutig nachgewiesen worden [13].

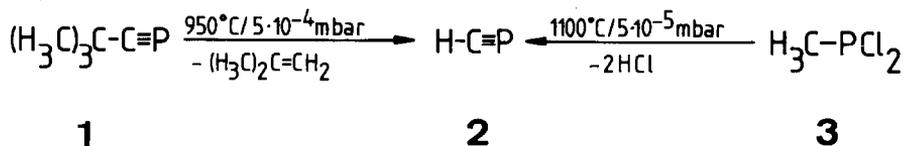
Zahlreiche spektroskopische Eigenschaften von Methylidinphosphan (**2**) (z.B. UV- [14], PE- [15], IR- [14,16], Raman- [17], Mikrowellen- [14,18] und NMR-Spektroskopie [13]) wurden bestimmt. Auch die elektronische Struktur ist recht gut mit Hilfe semiempirischer und ab-initio Methoden untersucht, wie eine Literatursammlung erkennen lässt [19]. Im Gegensatz dazu sind bisher keine chemischen Reaktionen mit **2** durchgeführt worden, wenn man einmal von der Umkehr der Bildungsreaktion ($3 \rightarrow 2$) absieht [11]. Neben **1** diene uns ebenfalls **3** als Edukt zur Erzeugung von **2**.

Methylidinphosphan (**2**)

Unterwirft man das Phosphaalkin **1** der Blitzpyrolyse, so bleibt es bis zu Temperaturen von 850°C unverändert (IR-Kontrolle). Die erhoffte Isobuten-Abspaltung zu **2** tritt erst gegen 950°C ein. Dass dabei tatsächlich $\text{HC}=\text{P}$ entsteht, ergibt sich aus der Abfangreaktion mit Diazomethan, die 1*H*-1,2,3-Diazaphosphol (**5a**) liefert. Die später diskutierten spektroskopischen Daten dieser Verbindungen stimmen mit denen einer unabhängig nach der Phosphaallylchlorid-Methode synthetisierten Probe überein [20]. Angesichts des Syntheseaufwandes für **1** [8,4] ist die über das Cycloaddukt **5a** ermittelte Ausbeute an **2** von 9% recht bescheiden; gegenüber der Reaktion $3 \rightarrow 2$ besitzt diese Reaktion aber den Vorteil, dass das Methylidinphosphan (**2**) frei von Chlorwasserstoff ist.

Versuche, die Isobuten-Abspaltung aus **1** sauer zu katalysieren, bleiben ohne Erfolg. Mit P_2O_5 -Granulat ($100\text{--}210^\circ\text{C}$), Ionenaustauscher Levatit S (getrocknet,

100 °C) und Al₂O₃ mit B₂O₃ beschichtet oder auch im Gemisch im Verhältnis 52/48 (400–625 °C) kann maximal die Bildung von 2% **2** neben 98% unverändertem **1** teils durch ³¹P-NMR-Spektroskopie teils durch Abfangreaktion mit Diazomethan (**4a**) nachgewiesen werden.



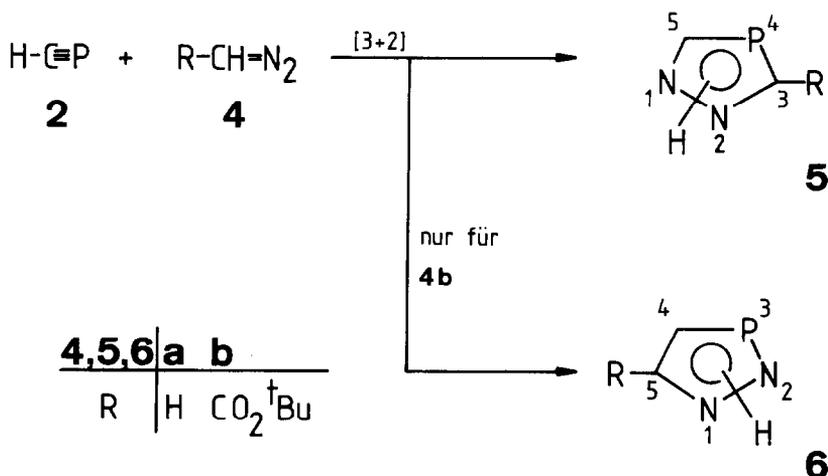
Die blitzpyrolytische Reaktion **3** → **2** erfolgt bei 1100 °C im Hochvakuum, wobei der Chlorwasserstoff bei –78 °C an ein KOH/K₂CO₃-Gemisch “adsorbiert” wird. Für Messzwecke wird so gereinigtes HC≡P gemeinsam mit dem Solvens bei –196 °C auf einen Kühlfinger aufkondensiert; für Abfangversuche wird **2** bei gleicher Temperatur in eine tiefgekühlte Vorlage mit den 1,3-Dipolen übergeführt. Die Ausbeuten an HC≡P beträgt maximal 25%, wie sich aus der Reaktion mit **13** ergibt.

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt **2** ein Dublett bei δ 2.80 ppm (Toluol-*d*₈) mit einer ²J(P,H)-Kopplung von 42.7 Hz. Der Wasserstoff von Acetylen liegt bei höherem Feld (δ 1.80 ppm, CCl₄) [21], der von Blausäure erscheint tieffeldverschoben erst bei δ 3.60 ppm (keine Angabe des Solvens) [22]. Der Phosphor von **2** tritt bei δ –31.7 ppm (Toluol-*d*₈) in Resonanz und ist naturgemäss ebenfalls mit 42.7 Hz aufgespalten. Das ³¹P-Signal erscheint damit bei tieferem Feld als die entsprechenden Resonanzen alkylsubstituierter, stabiler Phosphaalkine wie z.B. **1** (δ –69.2 ppm, Benzol-*d*₆) [8] oder Adamant-1-ylmethylidiphosphan (δ –66.9 ppm, Benzol-*d*₆) [9]. Als Nebenprodukt der Reaktion **3** → **2** gibt sich im ³¹P-NMR-Spektrum noch PH₃ zu erkennen (δ –238.3 ppm, q, ¹J(P,H) 190 Hz), das anhand von Vergleichsdaten identifiziert wird [23]. Belässt man die Messprobe bei –70 °C, so ist sie auch nach 14 Tagen noch unverändert. Beim Auftauen auf Raumtemperatur dagegen wird weisser Phosphor gebildet, der durch sein Hochfeldsignal bei δ –485.9 ppm gekennzeichnet ist [24].

Abfangversuche mit 1,3-Dipolen

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel erwähnt, lässt sich aus der Abfangreaktion von Methylidiphosphan (**2**) mit Diazomethan (**4a**) in einer regiospezifischen [3 + 2]-Cycloaddition das Diazaphosphol **5a** isolieren (Zusammenfassung über Azaphosphole: [25]). Führt man die Umsetzung von **2** mit dem Diazoester **4b** aus, so isoliert man ein Gemisch der beiden regioisomeren Addukte **5b** und **6b** (12%) im Verhältnis 6/1 (³¹P-NMR-spektroskopisch), das säulenchromatographisch nicht aufgetrennt werden konnte. Durch fraktionierte Kristallisation lässt sich das Isomer **5b** aber rein erhalten. Bisher verliefen alle 1,3-dipolaren Cycloadditionen zwischen Phosphaalkinen und Diazoverbindungen regiospezifisch zu **5** entsprechenden Diazaphospholen [3,4,9,10].

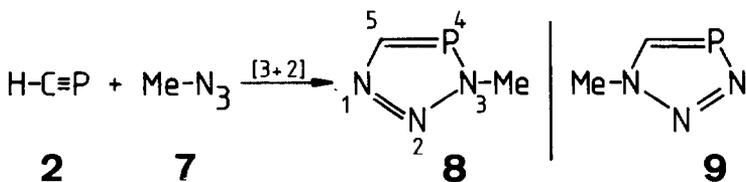
Dass das ursprünglich aus **2** und **4b** erhaltene Produkt ein Isomerengemisch darstellt, ist durch Elementaranalyse und ³¹P-NMR-Spektroskopie belegt. Neben dem Signal von **5b** bei δ 99.0 ppm mit einer ²J(P,H)-Kopplung von 42.0 Hz (**5a**: δ 84.6 ppm, ²J(P,H) 43.5 Hz) erscheint die P-Resonanz von **6b** erwartungsgemäss bei weit tieferem Feld (δ 230.0 ppm) als Singulett. Diese chemischen Verschiebungen



harmonieren gut mit den Werten anderer 1,2,4- [3,4,9,10] und 1,2,3,-Diazaphosphole [26]. NH-Absorptionen beider Produkte in den IR- und ¹H-NMR-Spektren (s. Experimenteller Teil) ziegen an, dass dem eigentlichen Cycloadditionsschritt noch ein H-Shift gefolgt ist.

Im Falle von **5a** tritt im ¹³C-NMR-Spektrum nur ein Signal für die beiden Ringkohlenstoffe bei δ 160.0 ppm mit einer Dublettaufspaltung durch den Phosphor von 60.9 Hz auf. Dieses ist so zu deuten, dass der NH-Wasserstoff zumindest in Lösung eine mittlere Position zwischen N(1) und N(2) einnimmt, was durch schnellen Positionswechsel zwischen den beiden N-Atomen zustande kommt. Im Cycloaddukt **5b** dagegen findet man gut separierte Signale für C(3) und C(5) mit vergleichbar grossen ¹J(P,C)-Kopplungen, wobei die Zuordnung durch die zusätzliche ¹J(C,H)-Kopplung von C(5) sichergestellt ist (s. Experimenteller Teil).

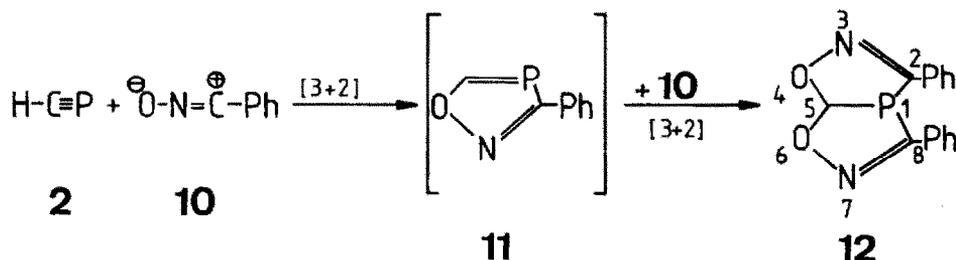
Bringt man **2** mit Methylazid (**7**) zur Umsetzung, so erhält man das 1,2,3,4-Triazaphosphol **8**; die Bildung des Regioisomers **9** wird nicht beobachtet. Die Dipolorientierung ist also die gleiche wie bei der Diazomethaneaddition an Methylidindiphosphan (**2**) sowie der Cycloaddition von Aziden an andere Phosphaalkine [3,5,9,10].



Im ³¹P-NMR-Spektrum von **8** erfährt der Phosphor relativ zu **5** einen paramagnetischen Shift (δ 187.8 ppm), der erfahrungsgemäss durch den an diesen gebundenen Stickstoff hervorgerufen wird. Die Stellung der CH₃-Gruppe an N(3) von **8** ergibt sich eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum: Der Methyl-Wasserstoff ist durch ³J(P,H)-Kopplung von 6.6 Hz zum Dublett aufgespalten. Zur gleichen Aussage berechtigt die Aufspaltung des Methylkohlenstoffs im ¹³C-NMR-Spektrum

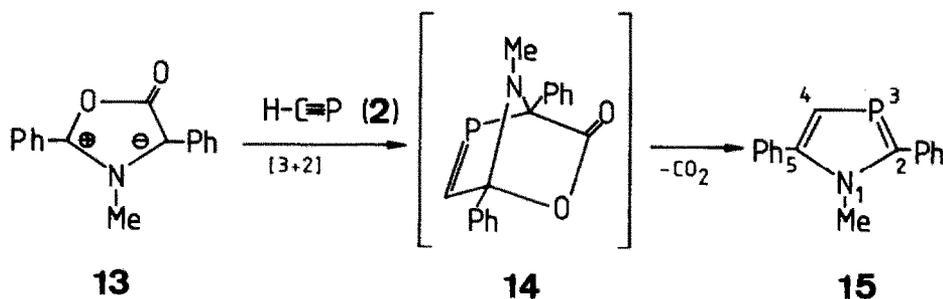
(δ 38.6 ppm) mit einer $^2J(\text{P,C})$ -Kopplung von 15.8 Hz. Die Grösse beider Kopplungen wäre mit dem Regioisomer **9** unvereinbar.

Die Abfangreaktion von **2** mit Benzonitriloxid (**10**) verläuft zunächst insofern überraschend, als nicht das 1:1-Addukt **11** sondern der Heterobicyclus **12** (9%) gebildet wird. In beiden Cycloadditionsschritten kommt die sprichwörtliche Sauerstoffaffinität des Phosphors nicht zum Zuge. Eine analoge Reaktionsfolge wurde kürzlich für die Reaktion von **1** mit *t*-Butylnitriloxid gefunden, doch konnte dort das Primärprodukt gemäss **11** isoliert werden [5]. Bei anderen, sterisch aufwendig substituierten Phosphaalkinen wurden mit Nitriloxiden bisher nur 1,2,4-Oxazaphosphole erhalten [9,10].



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** absorbiert H(5) bei δ 1.78 ppm und ist durch den Phosphor mit 49.0 Hz aufgespalten. Die Phosphorresonanz liegt bei δ 3.3 ppm. Im 2,5,8-Tri-*t*-butyl-3,7-diaza-4,6-dioxa-1-phosphabicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien (**12**, jeweils *t*-Bu anstelle von H und Ph), dessen Konstitution auch durch $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie abgesichert ist, absorbiert der Phosphor im gleichen Bereich (δ -3.8 ppm) [6]. Würde sich auch nur ein Nitriloxid-Dipol **10** mit umgekehrter Orientierung an die ursprüngliche P/C-Dreifachbindung von **2** oder an die P/C-Doppelbindung von **11** addieren, so sollte dies mit einer markanten Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz einhergehen. So absorbiert Trimethylphosphan bei δ -61.5 ppm [27], das Methoxy-dimethylphosphan aber bereits bei δ 201.0 ppm [28].

Schliesslich haben wir auch das Cycloadditionsverhalten von Methyldiylphosphan (**2**) gegenüber dem Münchnon **13** untersucht. Das bicyclische Primärprodukt **14** war erwartungsgemäss nicht nachzuweisen, da es offenbar schnell unter CO_2 -Abspaltung in das 1,3-Azaphosphol **15** übergeht.

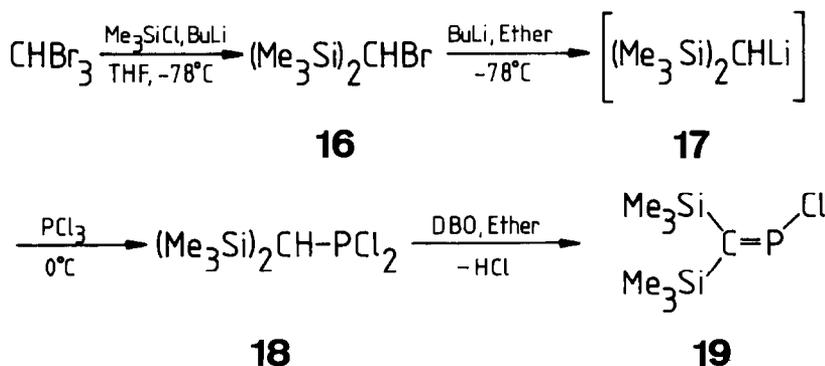


Passende analytische Daten und massenspektrometrische Fragmentbildung bestätigen die Konstitution von **15** ebenso wie dessen NMR-Spektren (z.B. $^1\text{H-NMR}$: δ 6.85 ppm, $^2J(\text{P,H})$ 39.0 Hz, H(4) und $^{31}\text{P-NMR}$: δ 102.1 ppm). Für das Phos-

phalkin **1** ist vor kurzem eine analoge Reaktion mit dem Mesoion **13** bekannt geworden ($^{31}\text{P-NMR}$: δ 96.6 ppm) [7].

Phosphaalken **19** als Syntheseäquivalent für $\text{HC}\equiv\text{P}$

Das literaturbekannte Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan (**19**) [29] stellt ein Syntheseäquivalent für Methyldinphosphan (**2**) dar. Die folgende Kombination von Einzelschritten hat sich zur Herstellung grösserer Mengen des Phosphaalkens bestens bewährt:

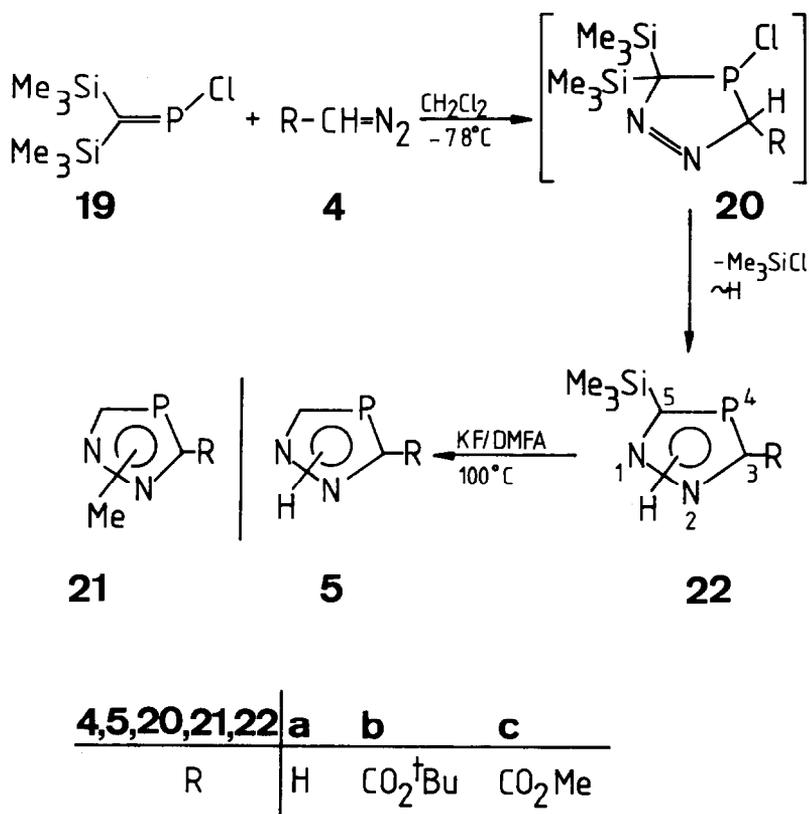


Bromoform wird mit Butyllithium/Chlor-trimethylsilan in Brom-bis(trimethylsilyl)methan (**16**) umgewandelt [30]. Erneute Lithiierung (\rightarrow **17**) [30] und Reaktion mit Trichlorphosphan [31] liefert Dichlor-bis(trimethylsilyl)methylphosphan (**18**). Chlorwasserstoff-Eliminierung in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2.2.0]octan (DBO) schliesslich führt zum Phosphaalken **19** [29]; die Ausbeute über alle Schritte beträgt 37%. Um die Gangbarkeit des Konzeptes zu prüfen, haben wir uns auf Reaktionen von **19** mit Diazoverbindungen beschränkt.

Bringt man Diazomethan (**4a**) und die Diazoester **4b** und **c** mit **19** in Dichlormethan bei -78°C zur Reaktion und lässt Auftauen, so findet [3 + 2]-Cycloaddition zu **20a-c** und nachfolgend Aromatisierung unter Eliminierung von Chlor-trimethylsilan zu den 1,2,4-Diazaphospholen **22a-c** statt. Bei der Umsetzung **19** + **4c** war es möglich, das Intermediat **22c** durch $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie (δ 73.0 ppm) zu charakterisieren [32].

Schon die Lage der ^{31}P -Resonanzen von **22a-c** (δ 119.7–136.8 ppm) legt eindeutig die Orientierung der Diazoverbindungen **4a-c** bei der Cycloaddition an **19** fest. Die Methylgruppen der Trimethylsilylsubstituenten sind ^1H - (δ 0.43–0.51 ppm) und ^{13}C -NMR-spektroskopisch (δ -0.4 bis -0.7 ppm) nachgewiesen. Die Ringkohlenstoffe C(3) und C(5) weisen vergleichbar grosse chemische Verschiebungen und $^1\text{J}(\text{P,C})$ -Kopplungen auf (s. Experimenteller Teil sowie die Diskussion der Konstitution von **5a** und **5b**).

Um den Einsatz von **19** als Syntheseäquivalent für $\text{HC}\equiv\text{P}$ bei der Diazaphospholherstellung erfolgreich abzuschliessen, bedarf es noch der Desilylierung **22** \rightarrow **5**. Sie erfolgt durch längeres Erhitzen von **22a-c** mit Kaliumfluorid in Dimethylformamid auf 100°C [33] und liefert glatt **5a** und **b** (62 bzw. 82%). Im Falle von **22c** entsteht ein Silylgruppen-freies Produktgemisch, dessen Auftrennung durch Mitteldruckchromatographie 25% **5c** und 35% **21** liefert. Ob die *N*-Methylierung zu



21 schon am Edukt **22** erfolgt oder erst am desilylierten **5** sei dahingestellt. Es bleibt auch unklar, ob die CH_3 -Gruppe von **21** aus der Methoxycarbonylgruppe einer Vorstufe stammt oder gar aus dem Solvens.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizrate $3^\circ\text{C}/\text{min}$). Elementaranalyse: Perkin-Elmer Analyser 240. IR-Spektren: Beckman Acculab 3, Perkin-Elmer 397. ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). ^{31}P -NMR: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). Massenspektren: Varian MAT 311. Alle Umsetzungen wurden unter Argon ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

Vakuumblytzyrolyse von **1** – 1H-1,2,4-Diazaphosphol (**5a**)

0.50 g (5.0 mmol) **1** [8,4] werden innerhalb 1 h bei $950^\circ\text{C}/5 \times 10^{-4}$ mbar in einem Quarzrohr (300×3 mm) pyrolysiert und an einem Kühlfinger bei -196°C

ausgefroren, auf den zuvor die aus 1.04 g (10.0 mmol) *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff bereitete Diazomethan-Lösung in Pentan [34] aufkondensiert wurde. Nach beendeter Pyrolyse lässt man auftauen, dampft bei 20 °C/14 mbar ein. Ausb. 42 mg (9%) **5a** als farblose Kristalle von Schmp. 76 °C (Lit. [20]: 77–78 °C). IR (KBr): ν 3100 cm^{-1} (NH), 2920 (CH), 1325, 1260, 1180, 1045, 880, 845, 800. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 8.32 (d, $^2J(\text{P,H})$ 43.5 Hz, 2H, CH), 12.72 (s, breit, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 160.0 (d, $^1J(\text{P,C})$ 60.9 Hz, C(3/5)). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 84.6 (t, $^2J(\text{P,H})$ 43.5 Hz (Lit. [20]: 82.9 (t, $^2J(\text{P,H})$ 44.1 Hz, CDCl_3)). MS (70 eV) m/z (%) = 86 (63, M^+), 73 (34, $M - \text{CH}$), 59 (21, $M - \text{HCN}$), 44 (36, $M - \text{CH}_2\text{N}_2$), 42 (20, $M - \text{HCP}$). Gef.: C, 27.9; H, 3.48; N, 32.1. $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{P}$ (86.03) ber.: C, 27.92; H, 3.51; N, 32.56%.

Vakuumblytopyrolyse von 3 in Anlehnung an [12,35]

Als Verdampfungsgefäß für **3** wird ein Schlenkrohr mit Strichmarkierung verwendet, das in ein auf -40°C gekühltes Bad taucht. Die Pyrolyse erfolgt bei 1100°C in einem Quarzrohr (320×2.4 mm), das sich in einem Rohrofen (Heraeus Rok 3/30, beheizbare Länge 230 mm, Durchmesser 30 mm) befindet. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement in der Mitte der Heizzone. An das Pyrolyserohr ist eine Kombination aus zwei auf -78°C gekühlten U-Rohren (180×20 mm, Schenkelabstand 80 mm) angeschlossen, die zu 2/3 mit Kaliumhydroxid/Kaliumcarbonat (1/1) gefüllt sind. Es folgt eine auf -196°C gekühlte Falle, in deren Eintrittsrohr (unmittelbar hinter der Schliffhülse) eine G1-Fritte angebracht ist, um mitgerissene Absorptionspartikel zurückzuhalten. Für NMR-Messzwecke wird die Kühlfalle durch einen Kühlfinger mit Aufdampfmöglichkeit für Lösungsmittel und "Bodenabfluss" ersetzt. Es wird ein Turbopumpstand mit Vorpumpe (Pfeiffer DUO 012A) und Turbopumpe (Pfeiffer TPU 270S) verwendet. Bei einem Betriebsdruck von 5×10^{-5} mbar lassen sich 2.5 g **3** in 3–5 h pyrolysieren.

NMR-Messungen

Während der Pyrolyse wird die benötigte Menge an Toluol- d_8 portionsweise auf den Kühlfinger bei -196°C aufkondensiert. Man lässt auf -78°C auftauen, füllt die Lösung durch den "Bodenabfluss" in ein NMR-Rohr ein, friert sie bei -196°C ein und schmelzt sie bei angelegtem Vakuum (10^{-5} mbar) mit einer Gebläseflamme ab. Die Messungen erfolgen bei -70°C .

Cycloadditionsreaktionen

In einem Reaktionskolben mit aufgesetztem Gaswaschturm, der mit Natronasbest [36] gefüllt ist, befindet sich der Cycloadditionspartner von **2** in dem im Einzelfall beschriebenen Solvens. Die Lösung wird bei -196°C eingefroren, das System evakuiert (10^{-5} mbar) und mit der Kühlfalle verbunden. Nach Entfernen des Kältebades schmilzt das Pyrolyseprodukt schnell und verdampft in den Reaktionskolben, wo es erneut ausgefroren wird. Man lässt im Aceton/ CO_2 -Bad auftauen, wobei im Falle von **4b** und **7** Reaktion eintritt. Bei **10** und **13** vollzieht sie sich erst beim Auftauen im Eisbad. Nach 30 min wird mit Argon belüftet und aufgearbeitet.

1H-1,2,4-Diazaphosphol-3-carbonsäure-t-butylester (5b)

Aus 2.5 g (21.4 mmol) **3** [37] und 0.43 g (3.0 mmol) **4b** [38] in 5 ml Ether erhält man nach eindampfen 0.46 g (12%) Isomergemisch **5b/6b** im Verhältnis 6/1

[³¹P-NMR-spektroskopisch in CDCl₃, δ 99.0 (**5b**) bzw. 230.0 (**6b**)] das säulen-chromatographisch nicht getrennt werden konnte. Durch fraktionierte Kristallisation aus 6 ml Ether/Dichlormethan (10/1) lässt sich **5b** rein erhalten. Farblose Kristalle vom Schmp. 165 °C. IR (KBr): ν 3200 cm⁻¹ (NH), 1700 (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.65 (s, 9H, t-Bu), 9.18 (d, ²J(P,H) 42.0 Hz, H(5)), 11.52 (s, breit, 1H, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 28.1 (q, ¹J(C,H) 126.1 Hz, (H₃C)₃C), 82.3 (d, ⁴J(P,C) 6.5 Hz, (CH₃)₃CO), 161.1 (dd, ¹J(C,H) 183.2, ¹J(P,C) 55.4 Hz, C(5)), 163.4 (d, ²J(P,C) 21.7 Hz, CO), 169.3 (dd, ²J(C,H) 6.9, ¹J(P,C) 62.8 Hz, C(3)). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 99.0 (d, ²J(P,H) 42.0 Hz). Gef.: C, 45.4; H, 5.93; N, 14.8. C₇H₁₁N₂O₂P (186.15) ber.: C, 45.16; H, 5.96; N, 15.04%.

3H-3-Methyl-1,2,3,4-triazaphosphol (**8**)

Aus 2.5 g (21.4 mmol) **3** [37] und 0.36 g (6.3 mmol) **7** [39] in 5 ml Ether erhält man nach Eindampfen 0.23 g (19%) analysenreines **8** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 63 °C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.34 (d, ³J(P,H) 6.6 Hz, Me), 9.21 (d, ²J(P,H) 54.0 Hz, H(5)). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 38.6 (d, ²J(P,C) 15.8 Hz, CH₃), 165.9 (d, ¹J(P,C) 53.2 Hz, C(5)). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 187.8. Gef.: C, 23.3; H, 3.70; N, 40.9. C₂H₄N₃P (101.02) ber.: C, 23.78; H, 3.99; N, 41.6%.

2,8-Diphenyl-3,7-diaza-4,6-dioxa-1-phosphabicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien (**12**)

Aus 2.5 g (21.4 mmol) **3** [37] und 0.86 g (7.2 mmol) **10** [40] in 10 ml Ether erhält man nach Eindampfen 0.54 g (9%) **12** als farblose Kristalle vom Schmp. 61 °C (aus Benzol). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.78 (d, ²J(P,H) 49.0 Hz, 1H, H(5)). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ 3.3 (d, ²J(P,H) 49.0 Hz). MS (70 eV): *m/z* (%) = 282 (5, *M*⁺), 163 (11, *M* - PhCNO), 119 (37, PhCNO), 103 (71, PhCN), 86 (100, *M* - PhCNO - Ph), 77 (73, Ph). Gef.: C, 63.6; H, 4.12; N, 9.9. C₁₅H₁₁N₂O₂P (282.25) ber.: C, 63.83; H, 3.93; N, 9.93%.

1-Methyl-2,5-diphenyl-1H-1,3-azaphosphol (**15**)

Aus 1.4 g (12.0 mmol) **3** [37] und 0.9 g (3.6 mmol) **13** [41] in 20 ml Dichlormethan erhält man nach Eindampfen 0.70 g (23%) **15** als analysenreine Kristalle vom Schmp. 148 °C. IR (KBr): ν 3050 cm⁻¹, 2980, 2930 (CH), 1468, 1442, 1350, 1180, 1172, 790, 755, 700. ¹H-NMR (C₆D₆): δ 3.40 (s, 3H, Me), 6.85 (d, ²J(P,H) 39.0 Hz, H(4)), 7.25 (s, 10H, Aromaten-H). ³¹P-NMR (C₆D₆): δ 102.1. MS (70 eV): *m/z* (%) = 251 (100, *M*⁺), 77 (19, Ph), 133 (22, PhCPCH), 118 (28, PhCNMe). Gef.: C, 76.4; H, 5.77; N, 5.4. C₁₆H₁₄NP (251.27) ber.: C, 76.47; H, 5.62; N, 5.57%.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1,2,4-Diazaphosphole **22**

Zu der Lösung von 1.50 g (6.7 mmol) **19** [29,30,31] in 5 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei -78 °C 6.7 mmol **4a** [34], **4b** [38], bzw. **4c** [42] in 5 ml Dichlormethan, wobei innerhalb 5 min Entfärbung eintritt. Auftauen und Eindampfen bei 25 °C/15 mbar liefert Rohprodukte, die - wie im Einzelfall beschrieben - gereinigt werden.

5-Trimethylsilyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (22a). Mitteldruckchromatographie an 150 g Kieselgel Merck Li Chroprep[®]Si60 (15-25 μm, Säule: 46 × 2.6 cm, Arbeitsdruck ca. 30 bar) mit ca. 500 ml Ether liefert 0.58 g (51%) **22a** als farblose Kristalle vom Schmp. 63 °C. IR (KBr): ν 3150 cm⁻¹ (NH), 2970 (CH). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.43 (s, 9H, SiMe₃), 8.85 (d, ²J(P,C) 46 Hz, 1H, Phosphol-H), 11.15 (s, breit, 1H,

NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 164.0 (d, $^1J(\text{P,C})$ 67.9 Hz, C(3)), 174.9 (d, $^1J(\text{P,C})$ 74.1 Hz, C(5)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 119.7 . MS (70 eV): m/z (%) = 158 (45, M^+), 143 (100, $M - \text{NH}$), 131 (9, $M - \text{HCN}$), 116 (35, $M - \text{CH}_2\text{N}_2$), 84 (12, $M - \text{SiMe}_3$), 73 (47, $M - \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{P}$). Gef.: C, 38.6; H, 7.05; N, 17.3. $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{PSi}$ (158.21) ber.: C, 37.96; H, 7.01; N, 17.71%.

5-Trimethylsilyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-3-carbonsäure-t-butylester (22b). Umkristallisieren aus wenig Ether liefert 1.40 g (81%) **22b** als farblose Kristalle von Schmp. 189°C . IR (KBr): ν 3140 cm^{-1} (NH), 2990 , 2970 – 2910 (CH), 1710 (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.45 (s, 9H, SiMe_3), 1.65 (s, 9H, t-Bu), 12.0 (s, breit, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.4 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 28.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 163.1 (d, $^2J(\text{P,C})$ 21.6 Hz, CO), 170.7 (d, $^1J(\text{P,C})$ 65.9 Hz, C(3)), 178.6 (d, $^1J(\text{P,C})$ 72.5 Hz, C(5)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 134.9 . Gef.: C, 46.7; H, 7.42; N, 10.9. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}$ (268.33) ber.: C, 46.49; H, 7.41; N, 10.84%.

5-Trimethylsilyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-3-carbonsäure-methylester (22c). Umkristallisieren aus wenig Ether liefert 1.05 g (73%) **22c** als farblose Kristalle vom Schmp. 138°C . IR (KBr): ν 3140 cm^{-1} (NH), 2960 (CH), 1727 (CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.51 (s, 9H, SiMe_3), 4.00 (s, 3H, OMe), 12.5 (s, breit, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ -0.7 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 52.0 (OCH_3), 164.6 (d, $^2J(\text{P,C})$ 23.7 Hz, CO), 168.8 (d, $^1J(\text{P,C})$ 66.3 Hz, C(3)), 178.7 (d, $^1J(\text{P,C})$ 73.4 Hz, C(5)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ 136.8 . Gef.: C, 38.9; H, 6.01; N, 13.0. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{PSi}$ (216.25) ber.: C, 38.88; H, 6.06; N, 12.95%.

Desilylierung von 22a

Zu der Lösung von 200 mg (1.3 mmol) **22a** in 5 ml Dimethylformamid gibt man 90 mg (1.5 mmol) Kaliumfluorid und erhitzt das Reaktionsgemisch 48 h auf 100°C ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Eindampfen bei $20^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}$ mbar, dreimaliges Extrahieren des Rückstandes mit je 5 ml Dichlormethan und destillative Aufarbeitung liefert 70 mg (62%) **5a** als farbloses Öl vom Sdp. 120°C (Ofentemperatur bei der Kugelrohrdestillation)/ 2×10^{-3} mbar, das umgehend kristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 76°C . Identitätsnachweis mit dem aus **2** und **4a** erhaltenen Produkt durch Vergleich der spektroskopischen Daten.

Desilylierung von 22b

Zu der Lösung von 330 mg (1.3 mmol) **22b** in 5 ml Dimethylformamid gibt man 90 mg (1.5 mmol) Kaliumfluorid und erhitzt das Reaktionsgemisch 24 h auf 100°C ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Eindampfen bei $20^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}$ mbar, dreimaliges Extrahieren des Rückstandes mit je 5 ml Dichlormethan und Mitteldruckchromatographie des Extraktes an 150 g Kieselgel Merck, Li Chroprep[®]Si60 (15 – 25 μm , Säule: 46×2.6 cm, Arbeitsdruck ca. 30 bar) mit 600 ml Ether liefert 190 mg (82%) **5b** als farblose Kristalle vom Schmp. 165°C . Identitätsnachweis mit dem aus **2** und **4b** erhaltenen Produkt durch Vergleich der spektroskopischen Daten.

Desilylierung von 22c

Zu der Lösung von 600 mg (2.8 mmol) **22c** in 5 ml Dimethylformamid gibt man 180 mg (2.8 mmol) Kaliumfluorid und erhitzt das Reaktionsgemisch 24 h auf 100°C ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Eindampfen bei $20^\circ\text{C}/5 \times 10^{-3}$ mbar, dreimaliges Extrahieren des Rückstandes mit je 10 ml Dichlormethan und Mitteldruckchromatographie des Extraktes an 150 g Kieselgel Merck Li Chroprep[®]Si60 (15 – 25

m μ , Säule: 46 \times 2.6 cm, Arbeitsdruck ca. 30 bar) mit 650 ml Ether liefert nacheinander:

(a) 100 mg (25%) *1H-1,2,4-Diazaphosphol-3-carbonsäure-methylester (5c)* als blassgelbe Kristalle vom Schmp. 177 °C. IR (KBr): ν 3200 cm⁻¹ (NH), 3100 (CH-aromat.), 2950 (CH-aliphat.), 1700 (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 4.05 (s, 3H, OMe), 9.20 (d, ²J(P,H) 40.0 Hz, 1H, Phosphol-H), 12.75 (s, breit, 1H, NH). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 101.4. Gef.: C, 33.9; H, 3.44; N, 19.70. C₄H₅N₂O₂P (144.07) ber.: C, 33.35; H, 3.50; N, 19.44%.

(b) 150 mg (35%) *1-Methyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-3-carbonsäure-methylester (2I)* als farblose Kristalle vom Schmp. 49 °C. IR (KBr): ν 3078 (CH-aromat.), 2998, 2945 (CH-aliphat.), 1715 (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.85 (s, 3H, NMe), 4.15 (s, 3H, OMe), 8.40 (d, ²J(P,H) 38.0 Hz, 1H, Phosphol-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 43.5 (N-CH₃), 52.3 (O-CH₃), 160.0 (d, ¹J(P,C) 53.7 Hz, C(5)), 164.1 (d, ²J(P,C) 25.9 Hz, CO), 168.6 (d, ¹J(P,C) 59.0 Hz, C(3)). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 111.0. Gef.: C, 37.3; H, 4.38; N, 17.4. C₅H₇N₂O₂P (158.1) ber.: C, 37.99; H, 4.46; N, 17.72%.

Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Förderung dieser Arbeit, den Farbwerken Hoechst für die Überlassung von Chemikalien. Herzlicher Dank gilt Professor C. Wentrup (jetzt University of Queensland/Australia) für Ratschläge und Hilfe bei der Blitzpyrolyse.

Literatur

- 1 E.P.O. Fuchs, W. Rösch und M. Regitz, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 2 W. Rösch und M. Regitz, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 931.
- 3 W. Rösch und M. Regitz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 898; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 900.
- 4 W. Rösch, U. Hees und M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 W. Rösch, T. Facklam und M. Regitz, *Tetrahedron*, im Druck.
- 6 W. Rösch und M. Regitz, *Synthesis*, (1987) 689.
- 7 W. Rösch und M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 8 G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 16.
- 9 T. Allspach, M. Regitz, G. Becker und W. Becker, *Synthesis*, (1986) 31.
- 10 W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach und M. Regitz, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 39.
- 11 T.E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1769.
- 12 M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon und N.P.C. Simmons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 513; N.P.C. Westwood, H.W. Kroto, J.F. Nixon und N.P.C. Simmons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1405.
- 13 B. Pellerin, J.-M. Denis, J. Perrocheau und R. Carrié, *Tetrahedron Lett.*, (1986) 5723.
- 14 J.W.C. Johns, H.F. Shurvell und J.K. Tyler, *Canad. J. Phys.*, 47 (1969) 893.
- 15 D.C. Frost, S.T. Lee und C.A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.*, 23 (1973) 472.
- 16 J.-M. Garneau und A. Cabana, *J. Mol. Spectrosc.*, 69 (1978) 319.
- 17 V.F. Kalsinsky und S. Pechsiri, *J. Raman Spectrosc.*, 16 (1985) 190.
- 18 J.K. Tyler, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 1170.
- 19 J.-B. Robert, H. Marsmann, I. Absar und J.R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3320; C. Thomson, *Theoret. Chim. Acta*, 35 (1974) 237; C. Thomson und P. Ellam, *Theoret. Chim. Acta*, 62 (1982) 81; M.T. Nguyen, *Z. Naturforsch. A*, 39 (1984) 169; K.K. Lehmann, S.C. Ross und L.L. Lohr, *J. Chem. Phys.*, 82 (1985) 4460.
- 20 A. Schmidpeter und A. Wilhalm, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 901; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 903.

- 21 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1984, S. 252.
- 22 G. Binsch und J.D. Roberts, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4310.
- 23 D.G. Gorenstein, *Phosphorus-31 NMR, Principles and Applications*, 1 Aufl., Academic Press, Orlando, 1984, S. 16.
- 24 Vgl. Lit. [21], S. 268.
- 25 A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 33 (1985) 793.
- 26 J.H. Westheimer, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, 112 (1980) 2278.
- 27 V. Mack, C.H. Dungan, M.M. Crutchfield und J.R. Van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.*, 5 (1967) 255.
- 28 J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, 1. Aufl., Harper and Row, London, 1976, S. 80.
- 29 R. Appel und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 2159.
- 30 N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 381.
- 31 M.J.S. Gymane, A. Hudson, M.F. Lappert, P.P. Power und H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2428.
- 32 Y.Y.C. Yeung Lam Ko und R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1640.
- 33 T.H. Chan und W. Mychajlowskij, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3479; R. Appel, J. Menzel, F. Knoch und P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 534 (1986) 100.
- 34 F. Arndt, *Org. Synth., Coll. Vol.*, 2 (1943) 165.
- 35 C. Wentrup und W.D. Crow, *Tetrahedron*, 26 (1970) 3965.
- 36 Natriumhydroxid auf Träger der Firma Merck, D-6100 Darmstadt 1.
- 37 Produkt der Firma Hoechst AG, D-6230 Frankfurt am Main 80.
- 38 M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, *Org. Synth.*, 48 (1968) 36.
- 39 H. Bretschneider und H. Rager, *Monatsh. Chem.*, 81 (1950) 970.
- 40 R. Huisgen und W. Mach, *Tetrahedron Lett.*, (1961) 583.
- 41 R. Huisgen, H. Gotthardt, H.O. Bayer und F.C. Schäfer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2611.
- 42 N.E. Searle, *Org. Synth., Coll. Vol.*, 4 (1963) 424.