

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN UNGEWÖHNLICHER KOORDINATION, 2.¹ ADDITION VON TERT-BUTYLLITHIUM AN 2H-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLE

Wolfgang Rösch^a; Manfred Regitz^a

^a Fachbereich Chemie der Universität, Kaiserslautern, Deutschland

To cite this Article Rösch, Wolfgang and Regitz, Manfred(1984) 'PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN UNGEWÖHNLICHER KOORDINATION, 2.¹ ADDITION VON TERT-BUTYLLITHIUM AN 2H-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 1, 97 – 104

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408073131

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408073131>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

PHOSPHOR(III)-VERBINDUNGEN UNGEWÖHNLICHER KOORDINATION, 2.¹ ADDITION VON TERT-BUTYLLITHIUM AN 2H-1,2,3-DIAZAPHOSPHOLE

WOLFGANG RÖSCH und MANFRED REGITZ

*Fachbereich Chemie der Universität, Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750
Kaiserslautern, Deutschland*

(Received April 4, 1984)

The 2H-1,2,3-diazaphospholes **1a** and **b** undergo 1,2-addition with tert-butyllithium onto the P/C-double bond under the formation of the lithium derivatives **6a** and **b**, which are transformed into 3-tert-butyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphospholes with formic acid (**6** → **7**) or tert-butylchloride (**6** → **8** → **7**). The lithium compound **6b** may be methylated, silylated or carboxylated in the 4-position under the formation of trans-substitution products [**10a(A)**, **10b(A)** and **11a(A)**]. Some 3,4-dihydro-1,2,3-diazaphospholes are oxidized at the phosphorus atom with hydrogen peroxide or oxygen, sulfur and selenium (**12a-g**).

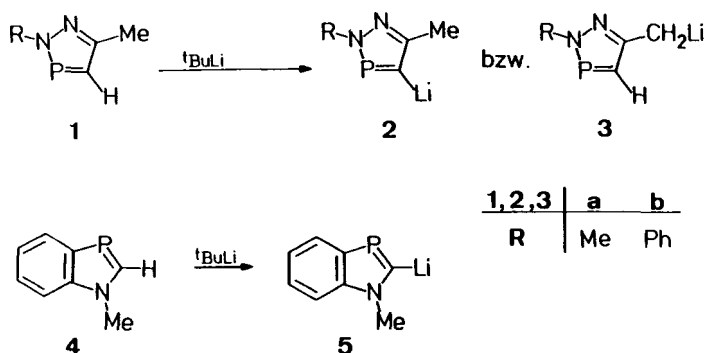
Die 2H-1,2,3-Diazaphosphole **1a** und **b** gehen mit tert-Butyllithium 1,2-Addition an die P/C-Doppelbindung unter Bildung der Lithiumderivate **6a** und **b** ein, die mit Ameisensäure (**6** → **7**) oder tert-Butylchlorid (**6** → **8** → **7**) in 3-tert-Butyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphole umgewandelt werden können. Die Lithiumverbindung **6b** läßt sich in 4-Position methylieren, silylieren und carboxylieren, wobei trans-Substitutionsprodukte [**10a(A)**, **10b(A)** und **11a(A)**] entstehen. Einige 3,4-Dihydro-1,2,3-diazaphosphole werden am Phosphor mit Wasserstoffperoxid bzw. Sauerstoff, Schwefel und Selen aufoxidiert (**12a-g**).

EINLEITUNG

Verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor sind häufig Gegenstand von Untersuchungen in der aktuellen Phosphorchemie.² Ringverbindungen dieses Typs sind durch Cyclo-kondensation zugänglich, so z.B. **1**³ oder **4**.⁴ Kürzlich haben wir nun gezeigt, daß sich das 2H-1,2,3-Diazaphosphol **1**, das gleichfalls dreibindigen, zweifach koordinierten Phosphor besitzt, glatt am Ringkohlenstoff halogenieren und sulfenylieren läßt.^{1,5}

Formel 1

Nachdem die C-Lithiierung am 1-Methyl-1,3-benzazaphosphol gelang (**4** → **5**, sie wird höchstens von bis zu 9% Addition des Lithiierungsreagenzes an die P/C-Doppelbindung von **4** begleitet⁴), war es unser Ziel, über die Lithiierungsreaktion **1** → **2** weitere Substituenten in die 4-Position von **1** einzuführen, wobei die Seitenketten-Metallierung **1** → **3** von vornherein nicht auszuschließen war.



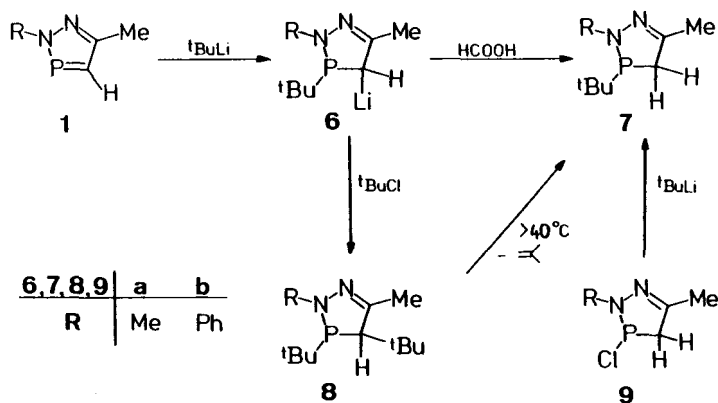
ADDITION VON TERT-BUTYLLITHIUM AN 1a,b

Die Umsetzung von **1a** und **b** mit tert-Butyllithium in Pentan bei -78°C zeigt aber, daß die erwartete, mit Isobutan-Bildung verbundene Lithiierung völlig unterdrückt wird. An deren Stelle tritt 1,2-Addition des Reagenzes an die P/C-Doppelbindung der Ringsysteme; am Phosphabenzol-⁶ sowie am Phosphafferrocen-System⁷ sind solche Reaktionen beschrieben. Auch 2H-1,2,4,3-Triazaphosphole zeigen vergleichbare Reaktivität, allerdings mit Grignardverbindungen.⁸

Beim Auftauen der Reaktionsgemische scheiden sich die 3-tert-Butyl-4-lithio-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphole **6a** und **b** als farblose Kristallpulver ab. An der Luft sind beide Verbindungen oxidationsempfindlich; thermisch sind sie im Hochvakuum bis etwa 200°C belastbar. Chemische Reaktionen sichern eindeutig die Konstitution beider Lithiumderivate.

Formel 2

Der Austausch des Lithiums in **6a** und **b** gegen Wasserstoff zu **7a** und **b** erfolgt glatt mit Ameisensäure. Auch die Umsetzung mit tert-Butylchlorid führt in letzter Konsequenz zum gleichen Ergebnis; zunächst werden die 3,4-Di-tert-butyl-3,4-dihy-



dro-1,2,3-diazaphosphole **8a** und **b** gebildet, die unter Isobutylen-Abspaltung **7a** und **b** liefern. Die Isolierung der Zwischenstufe gelingt nur im Falle von **8a** [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (4- ^tBu), 4.05 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 5.5$ Hz, 4-H)], das den erwähnten Zerfall bei der Vakuumdestillation $\geq 40^\circ\text{C}$ eingeht; **8b** ist offenbar so instabil, daß der Zerfall zu Isobutylen und **7b** bereits unter den Bedingungen der tert-Butylchlorid-Umsetzung von **6b** (0°C) erfolgt. Die Dihydro-1,2,3-diazaphosphole **7a** und **b** wurden zur weiteren Konstitutionsabsicherung auch unabhängig aus **9a** und **b**⁹ sowie tert-Butyllithium synthetisiert und auch ^{13}C - sowie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch abgesichert. Die 3-tert-Butylgruppe ist durch Phosphorkopplung aufgespalten, die magnetisch nicht äquivalenten 4-Wasserstoffe koppeln ebenfalls mit dem Heterokern und erscheinen als Multipletts (s. experimenteller Teil).

METHYLIERUNG, SILYLIERUNG UND CARBOXYLIERUNG VON **6b**

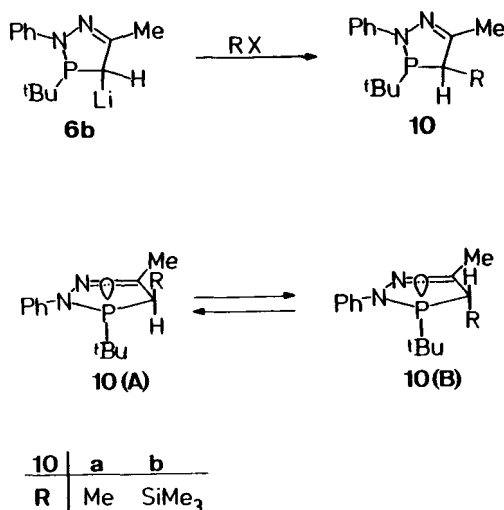
Mit Iodmethan wird **6b** in hoher Ausbeute zu **10a** methyliert, wobei zunächst die Frage offen bleibt, ob der neu eingetretene Substituent in trans- oder cis-Stellung steht [**10a(A)** oder **(B)**]. Für 2,3,4,5-Tetraphenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol (**10**, R = Ph sowie Ph statt ^tBu und Me) ist sie eindeutig $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch entschieden:¹⁰ Im trans-Isomer gemäß **10(A)** erscheint der 4-Wasserstoff bei $\delta = 4.70$, $^2J_{\text{P,H}} = 1.9$ Hz; im cis-Isomer gemäß **10(B)** ist das entsprechende Proton tieffeldverschoben und zeigt wesentlich größere Phosphorkopplung ($\delta = 5.49$, $^2J_{\text{P,H}} = 21.3$ Hz). In **10a** tritt 4-H aus verständlichen Gründen bei wesentlich höherem Feld auf und ist durch die 4-Methylgruppe zum Quartett aufgespalten ($\delta = 2.83$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz); eine sehr kleine Phosphorkopplung gibt sich bestenfalls noch in einer Linienverbreiterung zu erkennen, was als untrügliches Indiz für die trans-Konfiguration an der P/C-Ringbindung gemäß **10(A)** zu deuten ist (s. auch die weiteren Beispiele).

Bei der destillativen Reinigung oder beim Erwärmen auf $150\text{--}155^\circ\text{C}$ bildet sich ein Gleichgewicht der beiden geometrischen Isomeren mit deutlichem cis-Anteil aus [**10a(A)** : **10a(B)** = 86 : 14, $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch, s. experimenteller Teil].

Formel 3

Die Silylierung von **6b** mit Chlor-trimethylsilan liefert das kristalline **10b**. Auch in diesem haben tert-Butylgruppen und neu eingetretener Silylrest trans-Anordnung gemäß (A), wie die kleine P-Kopplung des 4-Wasserstoffs ausweist ($\delta = 2.72$, $^2J_{\text{P,H}} = 3.2$ Hz).¹⁰ In saurem Hexadeuteroaceton stellt sich erneut ein Isomeregleichgewicht ein, in dem das cis-Isomere leicht dominiert [**10b(A)** : **10b(B)** = 43 : 57, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, s. experimenteller Teil]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt sich das cis-Isomere **10b(B)** sowohl an der Tieffeldverschiebung als auch an der recht großen Phosphorkopplung zu erkennen ($\delta = 4.25$, $^2J_{\text{P,H}} = 42.0$ Hz). Wie im vorhergehenden Fall liegt die Phosphoresonanz im cis-Isomer mit 55.3 bei merklich höherem Feld als die der trans-Verbindung mit 73.8.

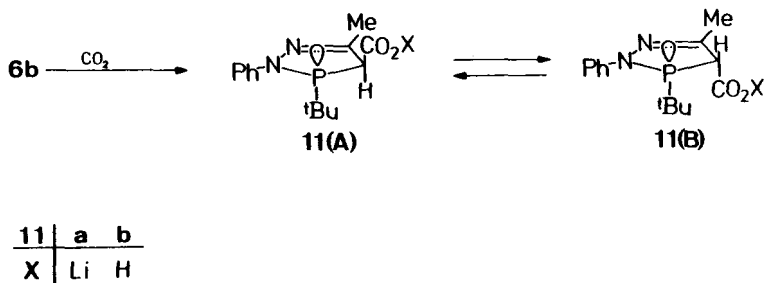
Kohlendioxid schiebt sich glatt in die C/Li-Bindung von **6b** ein, wobei das Lithiumcarboxylat **11a** mit trans-Konfiguration (A) gebildet wird (4-H: $\delta = 3.90$, $^4J_{\text{P,H}} = 3.0$ Hz). In alkalischer Aceton- d_6 -Lösung dagegen ist das cis-Isomer der weitaus dominierende Gleichgewichtspartner [**11a(A)** : **11a(B)** = 9 : 91, ^1H - bzw. ^{31}P -



NMR-spektroskopisch]. Auch hier begegnet man bei gleichem Gang einer deutlichen Differenz der P-Resonanzen (64.9 gegen 53.3 ppm).

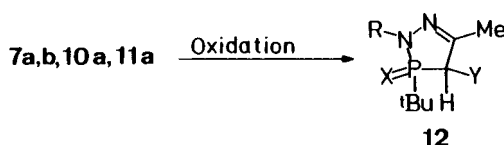
Formel 4

Säuert man das Lithiumsalz **11a(A)** mit Ameisensäure an, so isoliert man ein Öl, das die IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Carbonsäure **11b(A)** aufweist (s. experimenteller Teil). Beim Versuch einer destillativen Reinigung der Säure tritt dann allerdings $\geq 50^\circ\text{C}$ Decarboxylierung zu **7b** ein.



OXIDATIONSREAKTIONEN AN 7, 10 UND 11

Mit einigen 3,4-Dihydro-1,2,3-diazaphospholen wurden Oxidationsreaktionen am Phosphor ausgeführt. Mit Wasserstoffperoxid in Aceton bzw. durch Luftoxidation (im Falle des Lithiumsalzes) lieferten **7a**, **b**, **10a** und **11a** die Phosphinoxide **12a-d**. Die Phosphinsulfide **12e** und **f** entstehen bei der Umsetzung von **7a** und **b** mit Schwefel in Benzol bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$; unter vergleichbaren Bedingungen schließlich wurde **7b** mit Selen in das Phosphinselenid **12g** umgewandelt.



12	a	b	c	d	e	f	g
R	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Ph
X	O	O	O	O	S	S	Se
Y	H	H	Me	CO ₂ Li	H	H	H

Formel 5

In den ¹H-NMR-Spektren von **12a–g** äußert sich die Autoxidation des Phosphors u.a. in einer Tieffeldverschiebung der 3-ständigen tert-Butylgruppe sowie in einer Vergrößerung der Phosphorkopplung ($\delta = 1.03\text{--}1.30$, $^3J_{\text{P,H}} = 16.0\text{--}19.3$ Hz gegenüber $\delta = 0.80\text{--}0.90$ und $^3J_{\text{P,H}} = 11.5\text{--}12.0$ Hz für die entsprechenden Phosphine). Der 4-Wasserstoff tritt in allen Fällen als Multipllett im Bereich von $\delta = 2.63\text{--}3.73$ auf. Bis auf **12c** (von **12d** liegt keine Messung vor) erscheinen die Phosphorresonanzen der anderen Oxidationsprodukte bei zum Teil erheblich tieferem Feld als die der Edukte (s. experimenteller Teil).

Vermutlich tritt an der relativen Anordnung der Substituenten zueinander bei den Oxidationsreaktionen **10a** → **12c** und **11a** → **12d** keine Änderung ein (der Sauerstoff übernimmt die Position des nicht bindenden Elektronenpaares). In beiden Fällen tritt der 4-Wasserstoff als Multipllett im ¹H-NMR-Spektrum auf, in dem sich mit Sicherheit keine 20 Hz 4-H/P-Kopplung verbirgt, die man bei einer Konfigurationsänderung erwarten würde.¹¹

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 3°C/min). Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240. IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 397. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 sowie Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). Alle verwendeten Lösungsmittel waren destilliert und wasserfrei. Soweit erforderlich (Versuche zur Herstellung und Umsetzung von **6a** und **b**) wurden die Versuche unter getrocknetem, sauerstofffreiem Argon ausgeführt.

3-tert-Butyl-4-lithio-2,5-dimethyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol (6a). Zu der Lösung von 1.14 g (10.0 mmol) **1a**³ in 40 ml Pentan tropft man unter Rühren bei -78°C 6.7 ml einer 1.5 molaren tert-Butyllithium-Lösung in Pentan/Hexan.¹² Nach 1 h (Gelbfärbung) läßt man auf Raumtemp. kommen, wobei sich eine farblose Suspension von **6a** bildet, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt wird; sie läßt sich für weitere Reaktionen verwenden.

3-tert-Butyl-4-lithio-5-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol (6b). Aus 1.74 g (10.0 mmol) **1b**³ in 40 ml Pentan und 6.7 ml 1.5 m tert-Butyllithium-Lösung in Pentan/Hexan¹² erhält man analog **2a** (vorstehend) eine Suspension von **6b**, die sich für weitere Reaktionen verwenden läßt.

Nach Absaugen über eine G3-Fritte stellen beide Lithiumverbindungen farblose Kristallpulver dar, die bei 10^{-4} Torr bis etwa 200°C stabil sind.

3-tert-Butyl-2,5-dimethyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol (7a). (a) Aus **6a** und Ameisensäure. Zu der Suspension von 10.0 mmol **6a** in Pentan tropft man unter Rühren bei 0°C 0.46 g (10.0 mmol) Ameisensäure. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemp. wird das abgeschiedene Lithiumformiat zentrifugiert und die überstehende Lösung bei 25°C/15 Torr eingedampft. Destillation des Rückstandes liefert 1.43 g (83%) **7a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 52°C/5 · 10⁻² Torr. IR (Film): 2990, 2930, 2880, 2800 (CH₂/CH₃), 1455 cm⁻¹ (C=N). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (d, ³J_{P,H} = 11.7 Hz, 9 H, 3-'Bu), 1.88 (s, 3 H, 4-Me), 2.45–2.93 (m, 2 H, 4-H), 3.10 (d, ²J_{P,H} = 9.3 Hz, 3 H, 2-Me). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 17.30 (s, 5-CH₃), 25.11 [d, ²J_{P,C} = 15.41 Hz, 3-C(CH₃)₃], 33.12 [d, ¹J_{P,C} = 27.11 Hz, 3-C(CH₃)₃], 38.21 (d, ¹J_{P,C} = 16.05 Hz, C-4), 40.54 (d, 4 ²J_{P,C} = 21.85 Hz, N-CH₃), 146.67 (s, C-5). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 64.3. C₈H₁₇N₂P (172.22): Ber.: C, 55.79; H, 9.95; N, 16.27. Gef.: C, 55.7; H, 9.75; N, 16.2.

(b) Aus **6a** und tert-Butylchlorid. Zu der Suspension von 10.0 mmol **6a** in Pentan tropft man unter Rühren bei 0°C 0.97 g (10.0 mmol) tert-Butylchlorid. Nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemp. wird das abgeschiedene Lithiumchlorid zentrifugiert und die überstehende Lösung bei 25°C/15 Torr eingedampft, wobei 3,4-Di-tert-butyl-2,5-dimethyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol (**8a**) verbleibt. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81 (d, ³J_{P,H} = 12.1 Hz, 9 H, 3-'Bu), 1.30 (s, 9 H, 4-'Bu), 2.10 (s, 5-CH₃), 4.05 (d, ²J_{P,H} = 5.5 Hz, 1 H, 4-H), 3.15 (d, ³J_{P,H} = 9.3 Hz, 3 H, 2-Me). Vakuumdestillation ≥ 40°C liefert unter Abspaltung von Isobutylen 1.23 g (71%) **7a** vom Sdp. 52°C/5 · 10⁻² Torr. IR-Vergleich mit dem aus **6a** und Ameisensäure erhaltenen Produkt.

(c) Aus **9a** und tert-Butyllithium. Zu der Lösung von 0.75 g (5.0 mmol) **9a**³ in 20 ml Ether tropft man unter Rühren bei -78°C 3.4 ml einer 1.5 molaren tert-Butyllithium-Lösung in Pentan/Hexan.¹² Aufarbeiten wie unter (a) liefert 0.53 g (62%) **7a** vom Sdp. 52°C/5 · 10⁻² Torr. IR-Vergleich mit dem aus **6a** und Ameisensäure erhaltenen Produkt.

3-tert-Butyl-5-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol (7b). (a) Aus **6b** und Ameisensäure. Zu der Suspension von 10.0 mmol **6b** in Pentan tropft man unter Rühren bei 0°C 0.46 g (10.0 mmol) Ameisensäure und arbeitet wie für **7a** unter (a) beschrieben auf. Ausb. 2.15 g (91%) **7b** als gelbes Öl vom Sdp. 131°C/10⁻⁵ Torr, das im Kühlschrank bei 6°C kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 42°C. IR (KBr): 3050, 2960, 2920, 2900 (CH/CH₂/CH₃), 1580, 1480 (C=N), 1250 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (d, ³J_{P,H} = 12.0 Hz, 9 H, 3-'Bu), 2.08 (s, 3 H, 5-Me), 2.53–3.16 (m, 1 H, 4-H), 6.6–7.5 (m, 5 H, Aromaten-H). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 17.31 (s, 5-CH₃), 25.45 [d, ²J_{P,C} = 14.32 Hz, 3-C(CH₃)₃], 34.20 [d, ¹J_{P,C} = 25.45 Hz, 3-C(CH₃)₃], 35.95 (d, ¹J_{P,C} = 15.77 Hz, C-4), 115.03, 118.73, 128.54, 147.51 (Aromaten-C), 150.02 (s, C-5). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 54.9. C₁₃H₁₉N₂P (234.28): Ber.: C, 66.65; H, 8.17; N, 11.96. Gef.: C, 66.7; H, 8.13; N, 11.9.

(b) Aus **6b** und tert-Butylchlorid. Zu der Suspension von 10.0 mmol **6b** in Pentan tropft man unter Rühren bei 0°C 0.97 g (10.0 mmol) tert-Butylchlorid und arbeitet wie für **7a** unter (b) beschrieben destillativ auf. Ausb. 1.53 g (64%) **7b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 42°C. IR-Vergleich mit dem aus **6b** und Ameisensäure erhaltenen Produkt.

(c) Aus **9b** und tert-Butyllithium. Zu der Lösung von 1.06 g (5.0 mmol) **9b**³ in 20 ml Ether tropft man unter Rühren bei -78°C 3.4 ml einer 1.5 molaren tert-Butyllithium-Lösung in Pentan/Hexan¹² und arbeitet wie für **7a** unter (c) beschrieben destillativ auf. Ausb. 0.62 g (54%) **7b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 42°C. IR-Vergleich mit dem aus **6b** und Ameisensäure erhaltenen Produkt.

3-tert-Butyl-4,5-dimethyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol [10a(A)]. Zu der Suspension von 10.0 mmol **6b** in Pentan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 3 ml Iodmethan und arbeitet nach 12 h wie für **7a** unter (a) beschrieben auf. Ausb. 2.03 g (82%) **10a(A)** als gelbes Öl vom Sdp. 125°C/1.5 · 10⁻⁵ Torr.¹³ IR (Film): 3030, 3050, 2960, 2940, 2860 (CH/CH₃), 1590, 1485 (C=N), 1320 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (d, ³J_{P,H} = 12.0 Hz, 9 H, 3-'Bu), 1.17 (dd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{P,H} = 18.0 Hz, 3 H, 4-Me), 2.83 (q, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1 H, 4-H), 6.5–7.4 (m, 5 H, Aromaten-H). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.88 (s, 5-CH₃), 25.72 [d, ²J_{P,C} = 14.30 Hz, C(CH₃)₃], 16.38 (d, ³J_{P,C} = 31.94 Hz, 4-CH₃), 34.23 [d, ¹J_{P,C} = 24.60 Hz, C(CH₃)₃], 43.71 (d, ¹J_{P,C} = 12.74 Hz), 115.28, 118.90, 128.32, 147.82 (Aromaten-C), 155.15 (s, C-5). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 69.1. C₁₄H₂₁N₂P (248.31): Ber.: C, 67.71; H, 8.50; N, 11.29. Gef.: C, 67.1; H, 8.21; N, 11.4

cis/trans-Gleichgewicht 10a(A) ⇌ 10a(B). Nach der im vorhergehenden Versuch zur Reinigung von **10a** beschriebenen Destillation bzw. nach 2 h Erhitzen einer Probe des Rohproduktes auf 150–155°C stellt sich das Gleichgewicht **10a(A)** : **10a(B)** = 86 : 14 (³¹P-NMR-spektroskopisch in CDCl₃) ein. **10a(B)**: ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 55.2. Auf die Wiedergabe von ¹H-NMR-Daten wird verzichtet, da wegen Signalüberlagerungen und zu geringer Konzentration an cis-Isomer eine sichere Zuordnung nicht möglich ist.

3-tert-Butyl-5-methyl-2-phenyl-4-trimethylsilyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol [10b(A)]. Zu der Suspension von 10 mmol **6b** in Pentan tropft man unter Rühren bei 0°C 3.06 g (10.0 mmol) Chlortrimethylsilan

und arbeitet nach weiteren 12 h Rühren bei Raumtemp. wie für **7a** unter (a) beschrieben auf. Ausb. 2.48 g (81%) **10b(A)** als gelbes Öl vom Sdp. $150^{\circ}\text{C}/1.5 \cdot 10^{-5}$ Torr, das im Kühlschrank bei 6°C kristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 62°C . IR (KBr): 2950, 2860, (CH/CH_3), 1595, 1490 ($\text{C}=\text{N}$), 1330, 1245 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0.02$ (d, $^4J_{\text{P,H}} = 1.5$ Hz, 9 H, 4-SiMe $_3$), 0.79 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.0$ Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.17 (s, 5-Me), 2.72 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 3.2$ Hz, 1 H, 4-H), 6.6–7.3 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 73.8$. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{PSi}$ (306.42): Ber.: C, 62.71; H, 8.88; N, 9.14. Gef.: C, 62.8; H, 8.77; N, 9.0.

cis/trans-Gleichgewicht **10b(A)** \rightleftharpoons **10b(B)**. 100 mg **10b(A)** werden in 2 ml saurem Aceton- d_6 vom pH-Wert 3–4 (dieses erhält man indem man im geschlossenen Gefäß Aceton- d_6 neben konzentrierter Salzsäure einige min. aufbewahrt) bei Raumtemp. gelöst, wobei sich nach 5 Tagen das Gleichgewicht **10b(A)** : **10b(B)** = 43 : 57 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch) einstellt. **10b(B)**: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0.10$ (s, 9 H, 4-SiMe $_3$), 0.87 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 12.3$ Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.17 (s, 5-Me), 4.25 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 42.0$ Hz, 1 H, 4-H), 6.6–7.3 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 55.1$.

Lithium-3-tert-butyl-5-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-4-carboxylat [**11a(A)**]. Zu der Suspension von 10.0 mmol **6b** in Pentan gibt man unter Rühren bei -78°C nach und nach 3 g festes Kohlendioxid und läßt Raumtemp. annehmen. Nach 1 h wird über eine G3-Fritte abgesaugt und mit 20 ml Pentan nachgewaschen. Ausb. 2.34 g (82%) **11a(A)** als beiges Kristallpulver vom Schmp. 132°C . IR (KBr): 3100, 3080 (CH/CH_3), 1640 (CO), 1530, 1400, 1280 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0.86$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.5$ Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.05 (s, 3 H, 5-Me), 3.90 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 3.0$ Hz, 1 H, 4-H), 6.6–7.5 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 64.9$. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{LiN}_2\text{O}_2\text{P}$ (284.21): Ber.: C, 59.15; H, 6.38; N, 9.85. Gef.: C, 58.6; H, 6.41; N, 9.7.

cis/trans-Gleichgewicht **11a(A)** \rightleftharpoons **11a(B)**. 100 mg **11a(A)** werden in 2 ml Aceton- d_6 , das 5 mg Lithiumhydroxid enthält, 10 Tage bei Raumtemp. belassen, wobei sich das Gleichgewicht **11a(A)** : **11a(B)** = 9 : 91 (^1H - bzw. $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch) einstellt. **11a(B)**: $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0.86$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 11.5$ Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.05 (s, 3 H, 5-Me), 2.80–3.05 (m, 1 H, 4-H), 6.6–7.5 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 53.3$.

3-tert-Butyl-5-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-4-carbonsäure [**11b(A)**]. Zu der Lösung von 1.42 g (5.0 mmol) **11a(A)** in 10 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0°C 0.24 g (5.0 mmol) Ameisensäure, wobei sich ein viskoses Öl abscheidet. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemp. wird es abgetrennt und bei $25^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr von Lösungsmittelresten befreit. Ausb. 1.18 g (85%) **11b(A)** als gelbes Öl. IR (Film): 3400–2400 (Schwerpunkt: 2980, $\text{CH}/\text{CH}_3/\text{OH}$), 1720 (CO), 1610, 1510 ($\text{C}=\text{N}$), 1330, 1260 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 1.10$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 16.5$ Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.08 (s, 3 H, 5-Me), 2.80–3.03 (m, 1 H, 4-H), 6.5–7.4 (m, 5 H, Aromaten-H), 7.60 (s, breit, 1 H, OH).

Vakuumdestillation lieferte 0.69 g (68%) **7b** als gelbes Öl vom Sdp. $130^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr, das im Kühlschrank kristallisiert (Schmp. 42°C). IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit dem aus **6b** und Ameisensäure erhaltenen Produkt.

Die Decarboxylierung der Carbonsäure setzt deutlich sichtbar $\geq 50^{\circ}\text{C}$ beim Aufheizen des Destillationsgutes ein.

3-tert-Butyl-5,5-dimethyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-3-on (**12a**). Zu der Lösung von 0.20 g (1.2 mmol) **7a** in 2 ml Aceton tropft man unter Rühren bei 0°C 1 ml 30proz. wässriges Wasserstoffperoxid, wobei sich die Lösung erwärmt. Nach 30 min wird bei $25^{\circ}\text{C}/15$ Torr eingedampft und der Rückstand bei $50^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr getrocknet. Ausb. 0.19 g (89%) **12a** als farblose Kristalle vom Schmp. 102°C (aus Ether). IR (KBr): 2990, 2935, 2900, 2870 (CH_2/CH_3), 1610, 1475 ($\text{C}=\text{N}$), 1375, 1305, 1225, 1185 (PO), 1150, 1120 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 16.0$ Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.02 (s, 3 H, 5-Me), 2.63–2.80 (m, 2 H, 4-H), 3.18 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 8.1$ Hz, 3 H, 2-Me). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 67.6$. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OP}$ (188.20): Ber.: C, 51.05; H, 9.11; N, 14.89. Gef.: C, 50.7; H, 9.0; N, 15.0.

3-tert-Butyl-5-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-3-on (**12b**). Aus 0.20 g (0.9 mmol) **7b** in 2 ml Aceton erhält man durch Oxidation mit 1 ml Wasserstoffperoxid analog **12a** (vorstehend) 0.17 g (79%) **12b** als beige Kristalle vom Schmp. 132°C (aus Ether). IR (KBr): 3060, 3080, 2960, 2900, 2860 ($\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$), 1600, 1485 ($\text{C}=\text{N}$), 1325, 1265, 1200 cm^{-1} (PO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 16.5$ Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.06 (s, 3 H, 5-Me), 2.80–3.00 (m, 2 H, 4-H), 6.9–7.6 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 64.8$. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OP}$ (250.27): Ber.: C, 62.35; H, 7.63; N, 11.10. Gef.: C, 61.6; H, 7.58; N, 11.0.

3-tert-Butyl-4,5-dimethyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-3-on (**12c**). Aus 0.20 g (0.8 mmol) **10a** in 2 ml Aceton erhält man durch Oxidation mit 1 ml Wasserstoffperoxid analog **12a** 0.17 g (82%) **12c** als rote Kristalle vom Schmp. 121°C (aus Ether). IR (KBr): 3060, 2970, 2910, 2870 ($\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$),

1600, 1590 (C=N), 1325, 1260, 1190 cm^{-1} (PO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10 (d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 16.2 Hz, 9 H, 3'-Bu), 1.42 (dd, $^3J_{\text{P,H}}$ = 14.4 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.8 Hz, 3 H, 4-Me), 2.05 (s, 3 H, 5-Me), 2.65–2.93 (m, 1 H, 4-H), 6.9–7.6 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 63.8. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OP}$ (264.31): Ber.: C, 63.61; H, 7.98; N, 10.60. Gef.: C, 63.1; H, 7.81; N, 10.6.

Lithium-3-tert-butyl-5-methyl-3-oxo-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-4-carboxylat (**12d**). Man beläßt 0.10 g **11a** 3 Tage über Diphosphorpentoxid in einem nicht evakuierten Exsikkator, wobei vollständige Oxidation stattfindet. Ausb. 0.11 g (100%) **12d** als oranges Kristallpulver vom Schmp. 132°C. IR (KBr): 3090, 3070, 2980, 2900 (CH/CH_3), 1610 (CO), 1505, 1335, 1180 cm^{-1} (PO). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ = 1.03 (d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 16.2 Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.13 (s, 3 H, 5-Me), 2.79–3.43 (m, 1 H, 4-H), 6.8–7.6 (m, 5 H, Aromaten-H). $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{LiN}_2\text{O}_3\text{P}$ (300.21): Ber.: C, 56.01; H, 6.05; N, 9.33. Gef.: C, 56.1; H, 6.40; N, 9.3.

3-tert-Butyl-2,5-dimethyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-3-thion (**12e**). Die Lösung von 0.20 g (1.2 mmol) **7a** in 20 ml Benzol wird mit 0.10 g (3.1 mmol) Schwefel bei 40–50°C gerührt, bei 25°C/15 Torr eingengt und mit 5 ml Ether versetzt. Nach Filtration von überschüssigem Schwefel wird 24 h bei –20°C belassen, wobei **12e** auskristallisiert. Ausb. 0.29 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 48°C. IR (KBr): 2960, 2940, 2900, 2860 (CH_2/CH_3), 1455 (C=N), 1295 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.30 (d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 18.0 Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.13 (s, 3 H, 5-Me), 2.79–3.43 (m, 2 H, 4-H), 3.13 (d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 10.3 Hz, 3 H, 2-Me). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 100.6. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{PS}$ (204.28): Ber.: C, 47.04; H, 8.39; N, 13.72. Gef.: C, 46.8; H, 8.40; N, 13.7.

3-tert-Butyl-5-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-3-thion (**12f**). Aus 0.2 g (0.9 mmol) **7b** und 0.1 g (3.1 mmol) Schwefel in 20 ml Benzol erhält man analog **12e** (vorstehend) 0.18 g (76%) **12f** als gelbe Kristalle vom Schmp. 78°C. IR (KBr): 3050, 2980, 2950 ($\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$), 1590, 1485 (C=N), 1375, 1275, 1250 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17 (d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 18.0 Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.06 (s, 3 H, 5-Me), 2.83–3.50 (m, 2 H, 4-H), 6.8–7.7 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 92.9. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PS}$ (266.34): Ber.: C, 58.62; H, 7.19; N, 10.52. Gef.: C, 58.3; H, 7.16; N, 10.3.

3-tert-Butyl-5-methyl-2-phenyl-3,4-dihydro-1,2,3-diazaphosphol-3-selenon (**12g**). Die Lösung von 0.2 g (0.9 mmol) **7b** in 20 ml Benzol wird mit 0.1 g (1.3 mmol) Selen versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Nach Filtrieren wird bei 25°C/15 Torr eingedampft, wobei man 0.21 g (74%) **12g** als farblose Kristalle vom Schmp. 102–103°C (aus Ether) erhält. IR (KBr): 3050, 2960, 2900 ($\text{CH}/\text{CH}_2/\text{CH}_3$), 1590, 1490 (C=N), 1375, 1275, 1250 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.17 (d, $^3J_{\text{P,H}}$ = 19.3 Hz, 9 H, 3'-Bu), 2.03 (s, 3 H, 5-Me), 3.27–3.73 (m, 2 H, 4-H), 7.0–7.8 (m, 5 H, Aromaten-H). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 86.9. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PSe}$ (313.26): Ber.: C, 49.84; H, 6.11; N, 8.94. Gef.: C, 49.7; H, 6.08; N, 9.0.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

LITERATUR

1. Mitteilung: W. Rösch und M. Regitz, *Synthesis*, **1984**, im Druck.
2. B. Weber und M. Regitz, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, Bd. E1 (Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage), s.27ff., Thieme, Stuttgart 1982.
3. A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier und G. Brunnhuber, *Chem. Ber.*, **113**, 2279 (1980).
4. J. Heinicke und A. Tzschach, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 3643.
5. Unabhängig von uns wurden solche Reaktionen auch von anderer Seite beschrieben: J. Högel und H. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **117** (1984), im Druck.
6. G. Märkl, C. Martin und W. Weber, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 1207.
7. B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey und H. Mitschler, *Inorg. Chem.*, **20**, 3252 (1981).
8. M. Haddad, Th. N'Gando, M. Pondo, C. Malavaud, L. Lopez und J. Barrans, *Phosphorus and Sulfur*, **12** (1984), im Druck.
9. **9a** und **b** stellen formal Hydrochloride von **1a** und **b** dar; zu ihrer Konstitution s. Lit.³
10. G. Baccolini und P. E. Todesco, *J. Org. Chem.*, **40**, 2318 (1975).
11. G. Baccolini und P. E. Todesco, *J. Org. Chem.*, **39**, 2650 (1974).
12. Käufliches Reagenz der Firma EGA, D-7924 Steinheim.
13. Die spektroskopischen Messungen wurden vor der Destillation durchgeführt.