

ARSADIAZOLE

Gottfried Märkl und Claus Martin
 Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

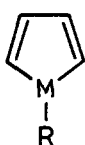
(Received in Germany 20 September 1973; received in UK for publication 1 October 1973)

Für die den Pyrrolen analogen *Phosphole* 1¹⁾ und *Arsole* 2²⁾, die formal als konjugierte 6 π -Systeme die Hückelregel erfüllen, beweisen Röntgenstrukturanalysen ³⁾, daß - im Gegensatz zum planaren Bau des 3-bindigen Stickstoffs in den Pyrrolen - pyramidale tertiäre Phosphine und Arsine vorliegen.

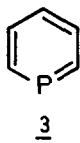
Während die Ergebnisse der dynamischen ¹H-NMR-Spektroskopie ⁴⁾ - drastische Erniedrigung der Inversionsbarriere am Heteroatom - auf eine aromatische Stabilisierung des planaren Zustands schließen lassen, registriert die Photoelektronenspektroskopie ⁵⁾ die nicht aromatische Phosphin-Arsinnatur der *Phosphole* und *Arsole*.

CNDO/2 Rechnungen von Schweig ⁶⁾ weisen die *Phosphole* und *Arsole* im Grundzustand als nicht aromatische Systeme aus.

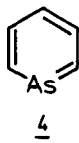
Im Gegensatz hierzu sind die 6-gliedrigen *Phosphabenzole* 3 und *Arsabenzole* 4 mit 3-bindigem Phosphor, Arsen der Koordinationszahl 2 echte Heteroaromaten ⁷⁾:



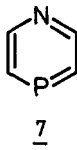
1, M=P
2, M=As



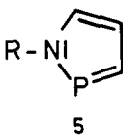
3



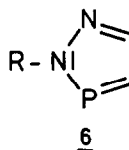
4



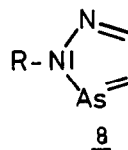
7



5



6

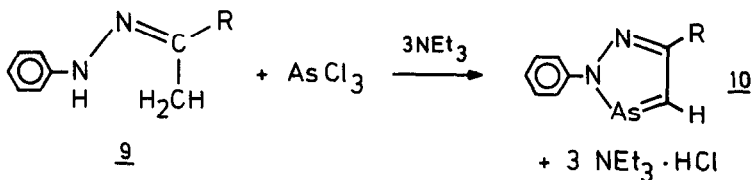


8

5-gliedrige P- und As-heteroaromatische Systeme mit 3-bindigem Phosphor bzw. Arsen der Koordinationszahl 2 lassen sich formulieren, wenn ein C-C-Glied der Phospha-Arsabenzole 3,4 durch ein 3-bindiges N-Atom z.B. zu 5 ersetzt wird. Während diese *Phosphazole* 5 (ebenso wie die entsprechenden *Arsazole*) bislang nicht bekannt sind, beschrieben N.N. Mel'nikov und Mitarbeiter ⁸⁾ vor einigen Jahren die 5-gliedrigen *Phosphadiazole* 6 mit 3-bindigem Phosphor, Koordinationszahl 2. Diese Verbindungen sind die Azaderivate der von uns kürzlich dargestellten 6-gliedrigen *Aza-phospha-benzole* 7 ⁹⁾.

Wir berichten jetzt über die zu 6 analogen Vertreter des Arsens, die *Arsadiazole* 8 mit 3-bindigem Arsen der Koordinationszahl 2 und stellen diese *Arsadiazole* den entsprechenden *Phosphadiazolen* und 1.2.3-Triazolen gegenüber.

Die Synthese der Arsadiazole 10 gelingt glatt durch Umsetzung der Methylketonphenylhydrazone 9 in Äther bei 0°C mit Arsen-trichlorid in Gegenwart von überschüssigem Triäthylamin:



Nach Abtrennung der ausgefallenen Ammoniums Salze im geschlossenen System werden die Arsadiazole 10 durch Chromatographie an wasserfreiem Silikagel/Petroläther unter Stickstoff rein erhalten. Nachfolgend werden einige Arsadiazole 10 beschrieben:

10, R= CH₃, hellgelbe ölige Flüssigkeit,

UV-Spektrum (n-Heptan): λ_{max} 337 nm (ε 5450); 275 nm (3900) 230 nm (10600);

IR-Spektrum (kap. Schicht: charakt. intensive Bande bei 1270 cm⁻¹, Ringschwingung der Arsadiazole;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): CH₃: 7.65τ (S), 3 H; Phenyl-H: 2.30-3.23τ (M), 5 H; Arsadiazolring-H: 1.73τ (S), 1 H;

Massenspektrum (70eV): M⁺ (C₉H₉AsN₂) 220; rel. Int. 100% [M-CH₃CN]⁺ 179; 2%; [C₆H₅NAs]⁺, 166; 5%; C₆H₅As, 152; 15%; [M-As]⁺ 145; 41%; [M-HCAs]⁺ 133; 5%; [M-C₆H₅N₂]⁺ 155; 17%; C₆H₅N₂⁺, 105; 20%; C₆H₅NH⁺, 92; 28%; AsN⁺, 89; 11%; HCAs⁺, 88; 2%;

10, R= C₂H₅, hellgelbe ölige Flüssigkeit,

UV-Spektrum (n-Heptan): λ_{max} 337 nm (ε 7000); 279 nm (4200); 229 nm (14000);

IR-Spektrum (kap. Schicht) charakt. intensive Bande bei 1275 cm⁻¹;

Massenspektrum (70eV): M⁺ (C₁₀H₁₁AsN₂) 234, rel. Int. 21%; [M-CH₃]⁺ 219; 16%; [M-EtC≡N]⁺, 179; 6%; C₆H₅NAs⁺ 166; 14%; [M-As]⁺ 159; 18%; [M-C₆H₅]⁺ 157; 6%; AsCN⁺, 101; 33%; C₆H₅N⁺ 91; 12%; AsN⁺ 89; 12%; HCAs⁺ 88; 10%; C₆H₅⁺ 77; basepeak;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): CH₃: 8.76τ (T), 3H, ³J_{H-H} 7Hz; CH₂: 7.11τ (Q), 2H, ³J_{H-H} 7Hz; Feinaufspaltung ⁴J_{H-H} 1Hz; Phenyl-H: 2.14-3.12τ (M) 5 H; Arsadiazolring-H: 1.50τ (S), 1H;

10, R= C₆H₅, schwach orangegelbe Kristalle, Schmp. 61-62°C (aus Methylcyclohexan),

UV-Spektrum (n-Heptan) (siehe Abb.1): λ_{max} 352 nm (ε 6250 nm); 263 nm (23 100); 239 nm (14 550);

IR-Spektrum (KBr): charakt. starke Bande bei 1270 cm⁻¹;

Massenspektrum (70eV): M⁺ (C₁₄H₁₁AsN₂) 282; rel. Int. 8%; [M-As]⁺ 207; 2%; [M-C₆H₅C≡N]⁺ 179; 9%; [C₆H₅NAs-2H]⁺ 164; 16%; [C₆H₅NN+2H]⁺ 107; 74%;

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) (Abb.2): Phenyl-H: 2.07-3.14τ (M), 10 H; Arsadiazolring-H: 1.05τ (S), 1 H;

Zum spektralen Vergleich wurde das 2.5-Diphenyl-3-phospha-1.2-diazol 11 dargestellt:

11, farblose Kristalle, Schmp. 63°C (aus Cyclohexan);

UV-Spektrum (n-Heptan) (Abb.1) λ_{max} 321 nm (9750); 280 nm (sh) (9050); 251 nm (27 600); 229 nm (24 400);

IR-Spektrum (KBr): charakt. starke Bande bei 1260 cm^{-1} ;

Massenspektrum (70eV): $\text{M}^+(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P})$ 238; rel.Int.100%; $[\text{M-P}]^+$ 207;1%; $[\text{M-HCP}]^+$ 193; 4%; $[\text{M-PN}]^+$ 192;4%; $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}]^+$ 136;20%; $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{CN}]^+$ 135;9%; $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ 133;15%; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NF}^+$,122;47%; $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$,108;9%; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2+2\text{H}]^+$ 107;25%; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$, 105;1%; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^+$,103;4%; $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$,91;9%; C_6H_5^+ ,77;61%;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3) (Abb.2): Phenyl-H: 1.97-3.14 τ (M), 10 H; Phosphadiazolring-H: 2.04 τ (D), $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ 44.8Hz;

Im folgenden sind die UV-Spektren (Abb.1) und $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Abb.2) von 2.5-Diphenyl-3-arsa-1.2-diazol 10, R = C_6H_5 , 2.5-Diphenyl-3-phospha-1.2-diazol 11 sowie von 2.4-Diphenyl-2H-1.2.3-triazol 12 (λ_{max} 295 nm (ϵ 18 600), 206 nm (18 600)) abgebildet.

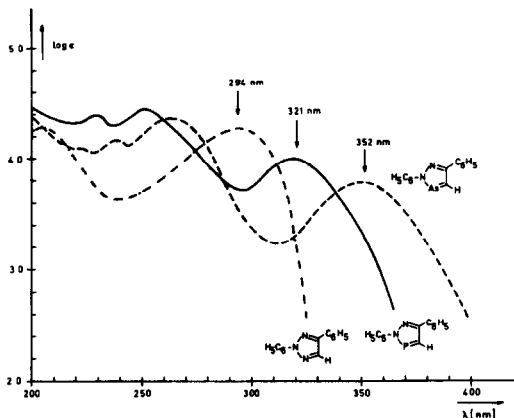


Abb. 1 UV-Spektren von Arsadiazol 10, Phosphadiazol 11 und Triazol 12.

Ähnlich den bathochromen Verschiebungen der $^1\text{L}_a$ (p)-Banden der Arsa- und Phosphabenzole gegenüber den entsprechenden Pyridinen und Benzolen ⁷⁾ werden die langwelligsten Absorptionsmaxima beim Übergang von 1.2.3-Triazol 12 zum Phosphadiazol 11 um 26 nm, zum Arsadiazol 10 nochmals 31 nm langwellig verschoben.

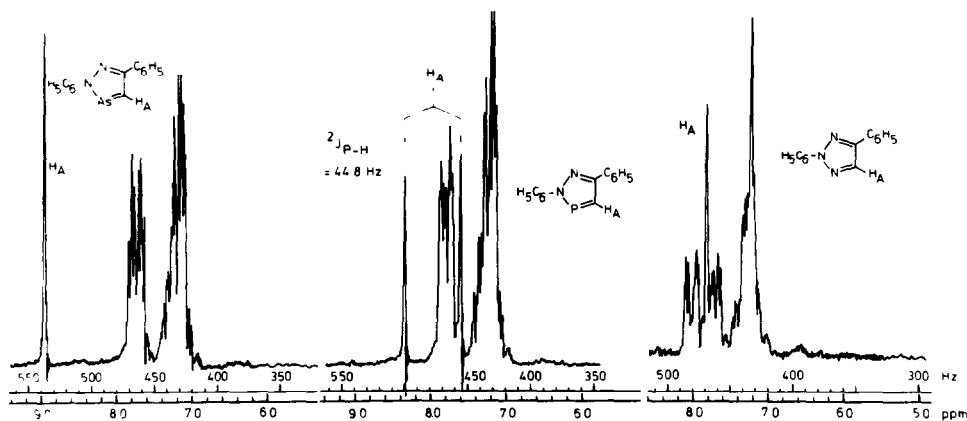


Abb. 2 ^1H -NMR-Spektren von 10, 11 und 12.

In den ^1H -NMR-Spektren liegt das heterocyclische Ringproton in der Reihenfolge Triazol, H_A 2.18 τ (-N=) 12, Phosphadiazol (-P=) 11, Arsadiazol (-As=) 10 bei jeweils tieferem Feld (7 Hz bzw. 62 Hz), neben den Ringstromeffekten dieser heteroaromatischen Systeme sind sicher zunehmende Anisotropieeffekte der Heteroatome N,P,As für diese paramagnetischen Verschiebungen verantwortlich, entsprechende Beobachtungen werden z.B. für die Reihen Pyrrol, Phosphol, Arsol ²⁾, für Pyridin, Phospha- und Arsabenzol ⁷⁾ sowie für Thio- Seleno- und Tellurophen ¹¹⁾ gemacht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] siehe Zusammenfassung A.N. Hughes u. C. Srivanavit, *J.Heterocyclic Chem.* 7,1(1970);
- [2] G. Märkl u. H. Hauptmann, *Tetrahedron Letters* 1968, 3257; *Angew.Chem.* 84, 438 (1972);
- [3] z.B. Coggon, J.F. Engel, A.T. McPhail u. L.D. Quinn, *J.Amer.Chem.Soc.* 92,5779(1970);
- [4] W. Egan, R. Tang, G. Zon u. K. Mislow, *ibid.* 93,6205(1971);
- [5] W. Schäfer, A. Schweig, G. Märkl, H. Hauptmann u. F. Mathey, *Angew. Chem.* 85,140(1973).
- [6] H.L. Hase, A. Schweig, H. Hahn u. J. Radloff, *Tetrahedron* 29,469(1973);
- [7] siehe Zusammenfassungen: G. Märkl, *Lectures in Heterocyclic Chemistry*, Suppl. J. *Heterocycl.Chem.* 7, S-69; K. Dimroth, *Fortschritte der Chemischen Forschung* 38, Springer Verlag 1973; A.J. Ashe III, *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 3293(1971); G. Märkl, H. Hauptmann u. J. Advena, *Angew.Chem.* 84,440(1972);
- [8] A.F. Vasil'ev, L.V. Vilkov, N.P. Ignatova, N.N. Mel'nikov, V.V. Negrebeckij, N.I. Srecov-Silovskij u. L.S. Chajkin, *Journal f. prakt.Chem.* 314,806(1972), daselbst weitere Literatur;
- [9] G. Märkl u. D. Matthes, *Angew.Chem.* 84,1069(1972);
- [10] H. El Khadem, M.M. El Sadik u. M.H. Meshreki, *J.chem.Soc.[London] Sect.C*,1968,2097;
- [11] M.L. Heffernan u. J.G. Csizmadia, *Tetrahedron* 19,2111(1963); W. Mack, *Angew.Chem.* 78,940(1966).