

### 1.3 - BENZAZAPHOSPHOLE

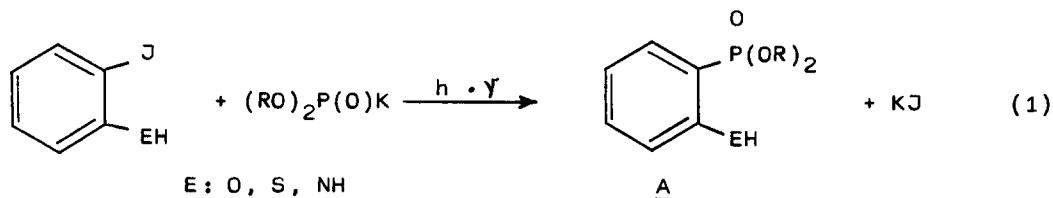
K.Issleib, R.Vollmer, H.Oehme und H.Meyer

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

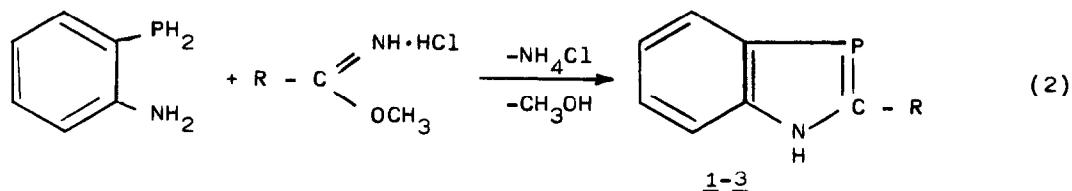
DDR-402 Halle/Saale, Weinbergweg 16

(Received in Germany 25 October 1977; received in UK for publication 8 December 1977)

Im Zusammenhang mit der Synthese benzokondensierter P-E-Heterocyclen <sup>1)</sup> sind die hierfür erforderlichen Ausgangsverbindungen wie o-Amino-, o-Hydroxy- sowie o-Mercaptophenylphosphine aus den entsprechenden o-substituierten Benzol-phosphonsäureestern (A) <sup>2)</sup> nach Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> zugänglich. A bildet sich nach einer für Dihalogenbenzole angewandten Methode <sup>3)</sup> aus o-Amino-, o-Hydroxy bzw. o-Mercapto-Jodbenzol und Kaliumdialkylphosphit gemäß Gl. 1.

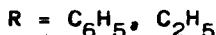
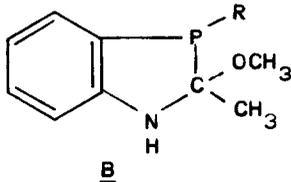


Werden Phosphonite statt Phosphite eingesetzt, so sind auf gleiche Weise die entsprechenden Phosphinsäurederivate von A zugänglich <sup>2)</sup>. Während das hier zunächst näher zu behandelnde o-Aminophenylphosphin sich mit Aldehyden bzw. Ketonen zu 1.3-Benzazaphospholinen cyclisieren läßt <sup>4)</sup>, werden unter Einsatz von Imidoesterhydrochloriden als Cyclisierungskomponente die 1.3-Benzazaphosphole (1-3) nach Gl. 2 gebildet.



|          | R                             | Farbe | Schmp. °C |
|----------|-------------------------------|-------|-----------|
| <u>1</u> | H                             | weiß  | 102-103   |
| <u>2</u> | CH <sub>3</sub>               | weiß  | 116-117   |
| <u>3</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | gelb  | 127-129   |

Überraschend sind außerdem die Befunde, daß aus *o*-Amino-diphenylphosphin sowie *o*-Amino-phenyläthylphosphin und Acetimidomethylesterhydrochlorid entsprechend



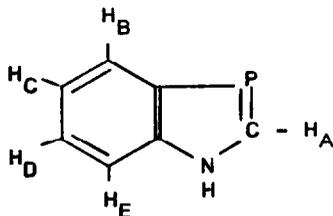
Gl. 2 unter Abspalten von Anisol bzw. Methyläthyläther, die gaschromatographisch eindeutig identifiziert wurden, stets 2 entsteht.

Die Ausbildung des aromatischen Systems von 2 erfolgt vermutlich über das Intermediärprodukt B durch Äthereliminierung. Bemerkenswert für beide Reaktionen zu 1-3 ist somit die gegenüber einer C=N- begünstigtere P=C-Doppelbindungsbildung. 1-3 enthalten zweibindigen Phosphor und sind als Benzimidazol-phosphoranaloga zu betrachten. Sie fallen nach Aufarbeitung der Reaktionsansätze als gut kristallisierbare Verbindungen an und zeichnen sich durch außergewöhnliche Stabilität aus. So reagieren sie nicht mit Wasser und sind einige Zeit ohne weiteres luftbeständig, was offenbar auf den aromatischen Charakter, wie NMR-, UV- und massenspektroskopische Daten belegen, zurückzuführen ist. Die Auswertung der spektroskopischen Befunde steht in guter Korrelation zu Daten ähnlicher Verbindungen.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten <sup>5)</sup> von 1-3 zeigen chemische Verschiebungen nach niederen Werten wie sie für Phosphine mit zweibindigem Phosphor charakteristisch sind <sup>6)</sup>.

|          |                               |  |
|----------|-------------------------------|--|
| <u>1</u> | $\delta = -77,22 \text{ ppm}$ | $^2J_{\text{PCH}} = 39,5 \text{ Hz}$             |
| <u>2</u> | $\delta = -69,79 \text{ ppm}$ | $^3J_{\text{PC}(\text{CH}_3)} = 12,0 \text{ Hz}$ |
| <u>3</u> | $\delta = -72,13 \text{ ppm}$ |  |

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum <sup>7)</sup> von 1 erscheint das Proton in 2-Position bei  $\delta = 8,53 \text{ ppm}$ . Auch diese extreme Tieffeldverschiebung steht in Übereinstimmung mit Phosphabenzol <sup>8)</sup>, 2,4-Dialkyl-1,2,3-diazaphosphole <sup>9)</sup> und 2-Phenyl-4-methyl-1,3-phosphadiazol <sup>10)</sup>. Auch die Kopplungskonstante von 1 mit  $^2J_{\text{PCH}} = 39,5 \text{ Hz}$  gleicht der einer Phosphor- $\alpha$ -Proton-Kopplung im Phosphabenzol ( $^2J_{\text{PCH}} = 38 \text{ Hz}$ ) <sup>8)</sup>.

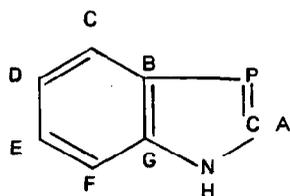


|  |  |
|--|--|
| $\delta_{\text{H}_A} = 8,53 \text{ ppm (d)}$ | $\delta_{\text{H}_{C,D}} = 7,07 \text{ ppm (m)}$ |
| $\delta_{\text{H}_B} = 7,86 \text{ ppm (m)}$ | $\delta_{\text{H}_E} = 7,45 \text{ ppm (m)}$     |

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2 sind die Methylprotonen als Dublett aufgespalten und die  $^3\text{J}_{\text{PCCH}_3}$ -Kopplung beträgt 12 Hz.

Die Kopplungskonstante des Phosphors mit den  $\alpha$ -Protonen des am C-2-Atom substituierten Phenylrings in 3 liegt bei etwa 1,8 Hz und ist ähnlich groß der über 4-Bindungen auftretenden Kopplung in 1.2.3-Phosphadiazolen <sup>10)</sup> sowie in der Enolform des Pivaloyl-bis(trimethylsilyl)-phosphins <sup>11)</sup>.

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum <sup>7)</sup> von 1 wird eine Tieffeldverschiebung des C-2-Atoms von 159,5 ppm beobachtet, was einer analogen Verschiebung des Protons am C-2 im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht. Dieser Effekt ist ebenfalls für Phosphorine <sup>8,12)</sup> zu beobachten. Die  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten gleichen ebenfalls jenen der Phosphorine.



|                      |                  |                            |           |
|----------------------|------------------|----------------------------|-----------|
| $\delta_{\text{CA}}$ | = 159,50 ppm (d) | $^1\text{J}_{\text{CA-P}}$ | = 52,6 Hz |
| $\delta_{\text{CB}}$ | = 142,08 ppm (d) | $^1\text{J}_{\text{CB-P}}$ | = 42,4 Hz |
| $\delta_{\text{CC}}$ | = 129,38 ppm (d) | $^2\text{J}_{\text{CC-P}}$ | = 20,4 Hz |
| $\delta_{\text{CD}}$ | = 120,76 ppm (d) | $^3\text{J}_{\text{CD-P}}$ | = 10,2 Hz |
| $\delta_{\text{CE}}$ | = 125,29 ppm (s) |                            |           |
| $\delta_{\text{CF}}$ | = 115,32 ppm (s) |                            |           |
| $\delta_{\text{CG}}$ | = 144,02 ppm (d) |                            |           |

Als Beweis für die Struktur von 1-3 sind schließlich die linienarmen Massenspektren, welche die außergewöhnliche Stabilität unterstreichen, maßgebend. Die für Diphenyl-1-aza-4-phosphabenzol beobachtete Nitrilabspaltung <sup>13)</sup> ist auch für 1-3 sichtbar.

|          | $\text{M}^+$ |             | m/e (rel.Int. %)                              |                                   |                        |        | Mol.-Gew. |
|----------|--------------|-------------|---|-----------------------------------|------------------------|--------|-----------|
|          |              |             | M=H/-RCN                                      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ | $\text{C}_6\text{H}_4$ |        |           |
| <u>1</u> | 135<br>(100) | -           | R=H; 107<br>(94)                              | 93<br>(92)                        | 76<br>(57)             | 135,11 |           |
| <u>2</u> | 149<br>(100) | 117<br>(34) | R=CH <sub>3</sub> ; 107<br>(29)               | -                                 | 76<br>(21)             | 149,13 |           |
| <u>3</u> | 211<br>(100) | 134<br>(47) | R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 107<br>(96) | 93<br>(37)                        | 76<br>(85)             | 211,20 |           |

Anhand der UV-Spektren in  $\text{CH}_3\text{OH}$  ist gegenüber entsprechenden Benzimidazolen eine bathochrome Verschiebung von 1-3 erkennbar.

|          | $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | $\epsilon \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{mol}}$ | Entspr. Benzimidazole |
|----------|-----------------------------|---|-----------------------|
| <u>1</u> | 226                         | 2,79  | 201                   |
| <u>2</u> | 231                         | 2,67  | 200                   |
| <u>3</u> | 256                         | 2,18  | 205                   |

Diese Verschiebung ist auch wegen der geringeren Elektronegativität des Phosphors, verglichen mit der des Stickstoffs und dem größeren Kovalenzradius des Phosphoratoms, ohne weiteres zu erwarten.

Weitere Umsetzungen von 1-3 sowie Cyclisierungsreaktionen des o-Hydroxy- bzw. o-Mercaptophenylphosphins sind Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen.

Wir danken dem VEB Chemiekombinat Bitterfeld für die Bereitstellung finanzieller Mittel zur Durchführung der Untersuchungen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- 1) K.Issleib, Phosphorus and Sulfur, 2, 219 (1976), dort weitere Lit.
- 2) R.Vollmer, Diplomarbeit Univ. Halle/S. 1976; Publikation in Vorbereitung.
- 3) I.F.Bunnett und X.Creary, J. Org. Chem. 39, 3612 (1974); Sh.Hoz und I.F.Bunnett, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4690 (1977).
- 4) K.Issleib, H.-U.Brünner und H.Oehme, Organometal. Chem. Syn. 1, 161 (1970/71).
- 5) In  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als ext. Standard, positiv Hochfeldeshift.
- 6) G.Märkl, Phosphorus and Sulfur, 3, 77 (1977).
- 7) In  $\text{CD}_3\text{OD}$ , TMS als int. Standard.
- 8) A.J.Ashe III., J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
- 9) L.Dulog, F.Nierlich und A.Verhelst, Phosphorus 4, 197 (1974); J.Luber und A.Schmidpeter, Angew. Chem. 88, 91 (1976).
- 10) A.F.Vasilev, L.V.Vilkov, N.P.Ignatova, N.N.Melnikov, V.V.Negrebeckij, N.I.Secov-Silovskij und L.S.Chajkin, J. prakt. Chem. 314, 802 (1972).
- 11) G.Becker, Z. anorg. allg. Chem. 423, 242 (1976), 430, 66 (1977).
- 12) T.Bundgaard, H.H.Jakobsen, K.Dimroth und H.H.Pohl, Tetrahedron Letters 1974, 3179.
- 13) G.Märkl und D.Matthes, Angew. Chem. 84, 1069 (1972).