

1H-1,2,4 λ³-DIAZAPHOSPHOLE AUS 1,3,4-OXADIAZOLIUMSALZEN BZW. SYDNONEN

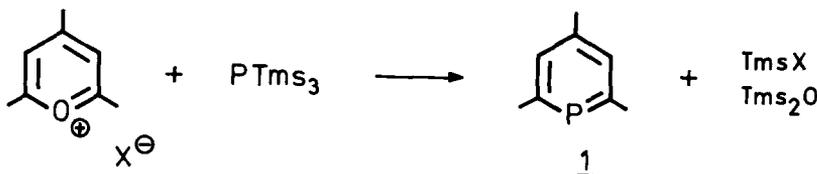
Gottfried Märkl* und Siegfried Pflaum

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

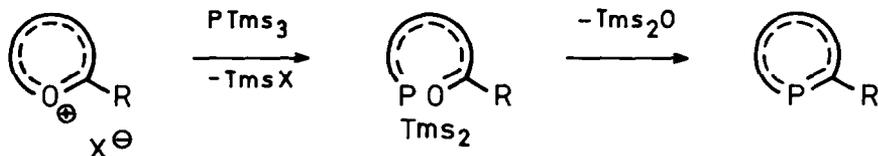
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Summary: 1-Aryl(alkyl)-1,2,4λ³-diazaphospholes are obtained by reaction of the title educts with tris-(trimethylsilyl)-phosphane resp. 1-chloro-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethene

Tris-(trimethylsilyl)-phosphan hat sich in den letzten Jahren als synthetisch außerordentlich vielseitig einsetzbares Phosphan erwiesen ¹⁾. Sein Charakter als "Krypto-Phosphorwasserstoff" wurde erstmals deutlich bei der Umsetzung von 2,4,6-trisubstituierten Pyryliumsalzen mit PTms₃ (Tms = SiMe₃) unter Bildung 2,4,6-trisubstituierter λ³-Phosphinine 1 ²⁾:

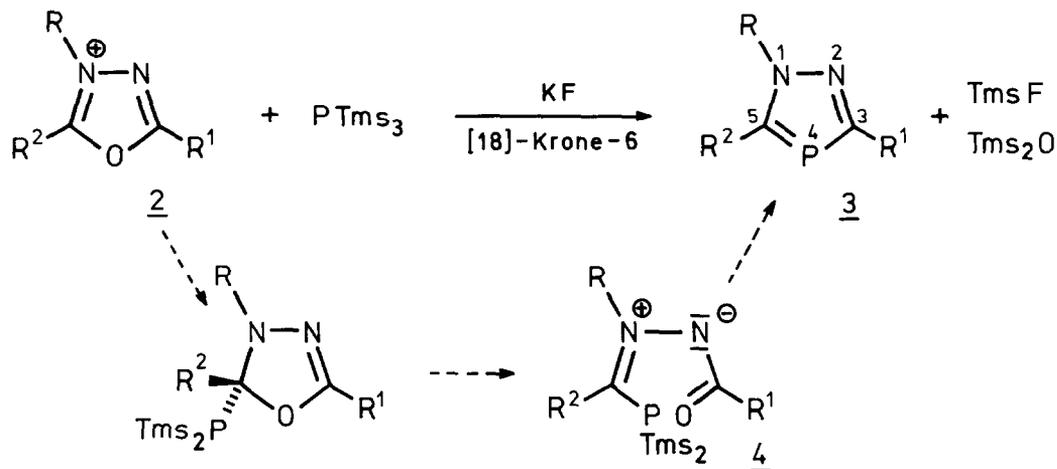


Der nucleophilen Addition des Phosphors folgt nach Eliminierung von TmsX die Ringschlußreaktion zum λ³-Phosphinin unter Eliminierung von Hexamethyldisiloxan. Es zeigt sich nunmehr, daß diese O/P-Austauschreaktion generell bei cyclisch konjugierten Oxoniumsalzen möglich ist, wenn die sich ausbildende Carbonylgruppe in der offenkettigen Ketophosphan-Zwischenstufe dem nucleophilen Angriff des Silylphosphans unter Ringschluß zugänglich ist:



Wir berichten hier zunächst über die Umsetzung der leicht zugänglichen 3-Phenyl-1,3,4-oxadiazoliumsalze ³⁾ 2 (R = C₆H₅) mit Tris-(trimethylsilyl)-phosphan. Nach 24-stdg. Erhitzen in siedendem abs. Toluol in Gegenwart

stöchiometrischer Mengen von wasserfreiem KF/kat. Mengen [18]-Krone-6 und anschließender Chromatographie des Reaktionsproduktes an abs. Kieselgel mit Benzol erhält man die 1-Phenyl-1,2,4λ³-diazaphosphole 3 (R-1, R-2= Aryl, Alkyl, H) in 20-31-proz. Ausb. (Tab. 1):



Tab. 1: Phys. und spektroskop. Daten der 1-Phenyl-1,2,4λ³-diazaphosphole 3

<u>3</u> R ¹ R ²	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	MS (70 eV) m/z (rel. Int.)	³¹ P-NMR δ (ppm) (CDCl ₃)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) C-3, C-5 δ (ppm), (J _{P/C} , Hz)
<u>3a</u> C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	29	137- ^{a)} 138	M ⁺ , m/z = 314 (100) [M - PhCN] ⁺ , 211 (31) [PhC=NPh] ⁺ , 180 (51)	95.40	175.50 (d, 49.45) 177.58 (d, 57.08)
<u>3b</u> C ₆ H ₅ CMe ₃	25	103- 105	M ⁺ , m/z = 294 (100) [M - CH ₃] ⁺ , 279 (65) [M - C ₃ H ₆] ⁺ , 252 (16)	86.99	175.14 (d, 49.45) 190.21 (d, 57.49)
<u>3c</u> C ₆ H ₅ CHMe	31	107- 109	M ⁺ , 280 (31) [M - CH ₃] 265 (8), m* = 250.8 [MeCH=N-Ph], 131 (100)	79.62	176.76 (d, 56.63) 187.36 (d, 55.08)
<u>3d</u> C ₆ H ₅ Me	20	83- 84	M ⁺ , 252 (99); [M - PhCN] ⁺ 149 (16); [M - PhC=NH] ⁺ 148 (44); [C ₂ H ₃ NP] ⁺ , 72 (100)	90.05	176.86 (d, 56.77) 172.03 (d, 50.37)
<u>3e</u> C ₆ H ₅	20	69- 70	M ⁺ , 238 (100); [M - PhCN] ⁺ 137 (60); [135-HCN] ⁺ 108 (26)	92.77	178.92 (d, 59.71) 155.16 (d, 51.75)
<u>3f</u> Me CMe ₃	24	92- 94	M ⁺ , 232 (100); M - CH ₃ ⁺ 217 (87); [t-Bu-C=NPh] ⁺ 160 (7)	95.20	172.95 (d, 55.53) 190.35 (d, 58.43)
<u>3g</u> Me Me	22	Sdp. 104-103/ 0.01 Torr	M ⁺ , 190 (100), [M - CH ₂ =NH] ⁺ 148 (29); [H ₃ C-C=NPh] ⁺ 118 (32)	95.57	174.64 (d, 57.92) 172.22 (d, 50.91)
<u>3h</u> H, H	29	36-37 Sdp. 95-97/ 0.01 Torr	siehe [4]	99.13	164.53 (d, 63.59) 154.17 (d, 54.26)

a) der für 3a in [4] angegebene Schmp. 201-203 °C kann nicht bestätigt werden.

Die Bildung von 3 aus den Salzen 2 ist insofern überraschend, als der Ringschluß über eine zwitterionische offenkettige Zwischenstufe 4, die als Immonium-N-acylid-Struktur aufgefaßt werden kann, ablaufen muß.

Diese Synthese stellt den allgemeinsten Zugang zu dem erst seit kurzem bekannten Ringsystem 3 dar. Symmetrisch substituierte (R-1, R-2=H, C₆H₅) Diazaphosphole 3 (R=H, Me, Ph) wurden von A. Schmidpeter ⁴⁾ durch Umsetzung der Phosphatrimethincyanine Me₂N-C(R-1)=P-C(R-2)=NMe₂ mit R-NHNH₂ erhalten; symmetrische wie unsymmetrische 1H-Diazaphosphole 3, R=H, sind gleichzeitig auch von M. Regitz und von uns durch (3+2)-Cycloaddition von Diazoalkanen an 2-tert-Butyl-1-phosphaethin (Me₃C-C≡P) ⁵⁾ bzw. 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen (Cl-P=C(Ph)SiMe₃) ⁶⁾ dargestellt worden.

Die durch Alkylierung der 1,3,4-Oxadiazole ^{7,8)} mit Trialkyloxoniumfluoroboraten erhältlichen 3-Alkyl-1,3,4-oxadiazoliumsals 2, R= Alkyl (es wird das Stickstoffatom alkyl. iert, das auf der Seite des kleineren Substituenten R-2 steht) sind dem O/P-Austausch ebenfalls zugänglich (Tab.2).

Tab. 2: Phys. und spektroskop. Daten der 1-Alkyl-1,2,4λ³-diazaphosphole 3 ^{a)}

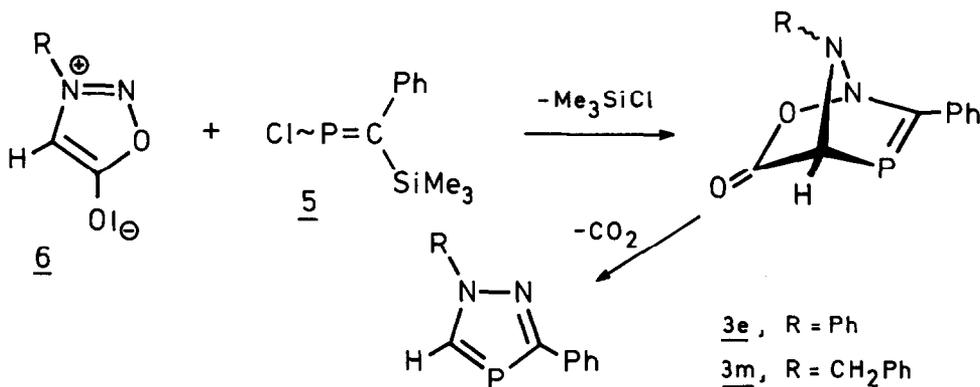
<u>3</u> , R R ¹ , R ²	Ausb.	MS (70 eV) m/z (rel.Int.)	³¹ P-NMR δ (ppm) (CDCl ₃)	¹³ C-NMR, C-3, C-5 δ (ppm) (J _{P/C} , Hz) (CDCl ₃)
<u>3i</u> ^{b)} Me C ₆ H ₅ , H	24	M ⁺ , 176 (100); [M - MeNC] ⁺ 135 (15); [M - PhCN] ⁺ , 73 (31)	86.78	176.41 (d, 56.00) 170.89 (d, 49.44)
<u>3j</u> ^{b)} Et C ₆ H ₅ , H	21	M ⁺ , 190 (100); [M - CH ₃] ⁺ 175 (7); [M - C ₂ H ₄] ⁺ , 162 (81)	85.35	178.9 (d, 58.30) 156.3 (d, 52.20)
<u>3k</u> Me C ₆ H ₅ , Me	19	M ⁺ , 190 (100); [M - C ₂ H ₄] ⁺ 176 (5); [M - N=CMe] ⁺ , 56 (52)	87.43	179.22 (d, 58.16) 158.32 (d, 52.31)
<u>3l</u> Et C ₆ H ₅ , Me	18	M ⁺ , 204 (100); M - C ₂ H ₄ ⁺ 176 (82); PhP ⁺ , 108 (16)	87.67	176.29 (d, 55.73) 169.80 (d, 48.43)

a) farblose bis schwach gelbe, in der Kälte kristallisierende Öle;

b) ¹H-NMR (=CH-); 3i, 8.50 (d), J_{P/H} = 39 Hz; 3j, 8.60 (d), J_{P/H} = 39 Hz.

In praktisch völliger Analogie zur (4+2)-Cycloaddition von α-Pyronen mit 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen (5) unter Bildung von λ³-Phosphininen ⁹⁾ gelingt durch (3+2)-Cycloaddition von Sydnonen 6 mit 5 (Umsetzung in siedendem Tetrahydrofuran, Rkt.zeit 24 h) unter Eliminierung von CO₂ und (CH₃)₃SiCl auch der glatte und in guten Ausbeuten

verlaufende Zugang zu den 1-Alkyl- und 1-Aryl-5H-3-phenyl-1,2,4λ³-diazaphospholen 3 (Tab. 3):



Aus dem N-Phenylsydnon wird das bereits oben beschriebene Diazaphosphol 3e in 50-proz. Ausb. erhalten. N-Benzylsydnon 6m, R=PhCH₂, liefert in 31-proz. Ausb. das Diazaphosphol 3m, MS (70 eV), m/e = 252 (78); [M-CH₃]⁺, 237 (9); [M-PhCN]⁺, 149 (17); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃), PhCH₂: 5.47 (s); Phenyl-H: 7.17-7.40; 7.89-7.95 (m); =CH-: 8.34 (d), J_{P/H} = 39.3 Hz; ³¹P-NMR (CDCl₃): +88.12.

LITERATUR

- [1] Siehe z.B. Übersichtsartikel: R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* 93, 771 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 731 (1981).
- [2] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew. Chem.* 79, 475 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 458 (1967).
- [3] G.V. Boyd, S.R. Dando, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 1397; daselbst weitere Literatur.
- [4] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96, 901 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 903 (1984).
- [5] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96, 898 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 900 (1984).
- [6] G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 96, 899 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 901 (1984).
- [7] C. Ainsworth, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1148 (1955); C. Ainsworth, R.E. Hackler, *J. Org. Chem.* 31, 3442 (1966); siehe auch [3].
- [8] H. Weidinger, J. Kranz, *Chem. Ber.* 96, 1049 (1963).
- [9] G. Märkl, Gui Yu Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* 94, 383 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21, 370 (1982).

(Received in Germany 26 June 1986)