

1-R-1,3 $\lambda^3$ -AZAPHOSPHOLE

\*

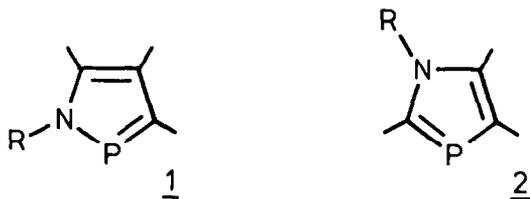
Gottfried Märkl und Gabriele Dorfmeister

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

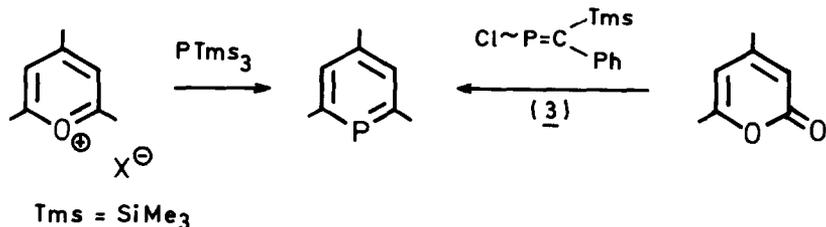
Summary: The title compounds are prepared by reaction of oxazoliumsalts and their equivalents with  $\text{PTms}_3$  as well as by reaction of "Münchnones" with phosphalkenes.

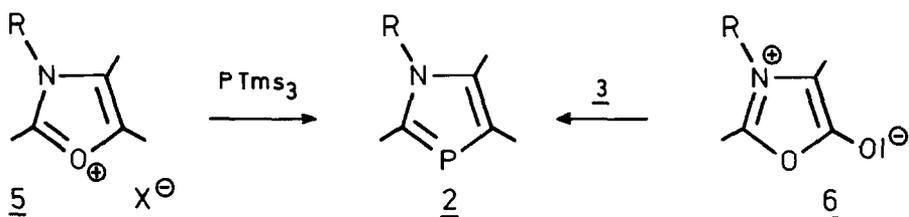
Von den Diaza- und Triazaphospholen mit 3-bindigem Phosphor, K.Z.2, sind inzwischen nahezu alle möglichen Isomeren beschrieben worden <sup>1)</sup>. Im Vergleich hierzu sind die Monoazaphosphole, die 1-H-1,2 $\lambda^3$ -Azaphosphole 1 und die 1-H-1,3 $\lambda^3$ -Azaphosphole 2 synthetisch praktisch noch nicht erschlossen:



Der einzige Vertreter von 1, das 1-R-3,4-Dicarbomethoxy-5-cyano-1,2 $\lambda^3$ -azaphosphol, wurde durch thermische Spaltung des Cycloaddukts von 1-R-4,5-Dicyano-1,3,2 $\lambda^3$ -diazaphosphol mit Acetylendicarbonester erhalten <sup>2)</sup>; von 2 sind bislang nur benzannellierte Systeme dargestellt worden <sup>3)</sup>.

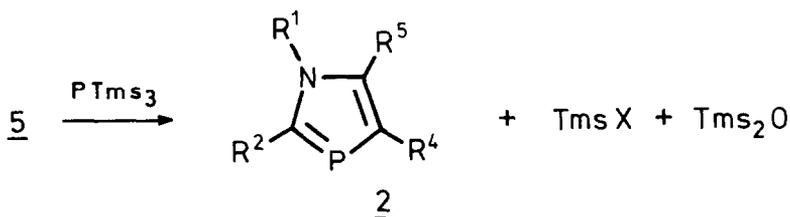
$\lambda^3$ -Phosphinine sind u.a. durch den O/P-Austausch von Perylumsalzen mit Tris-(trimethylsilyl)-phosphan <sup>4)</sup> einerseits und durch (4+2)-Cycloadditionen von  $\alpha$ -Pyronen mit 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphathen <sup>5)</sup> 3 andererseits erhältlich:





In enger Analogie hierzu erweist sich das Ringsystem der 1,3 $\lambda^3$ -Azaphosphole 2 einmal durch O/P-Austausch von Oxazoliumsalzen 5 mit  $\text{PTms}_3$  und zum anderen durch (3+2)-Cycloaddition von Münchnonen 6 mit Phosphaalkenen mit geeigneten, guten Abgangsgruppen, z.B. 3, erstmals als allgemein zugänglich.

Kürzlich beschrieben wir die Darstellung der 1-R-1,2,4 $\lambda^3$ -Diazaphosphole aus den 3-R-1,3,4-Oxadiazoliumsalzen durch O/P-Austausch mit Tris-(trimethylsilyl)-phosphan <sup>6)</sup>. Das allgemeine Prinzip der Synthese von Azaphospholen aus cyclisch konjugierten Aza-oxoniumsalzen wird durch die Umwandlung 5  $\rightarrow$  2 erneut unterstrichen:



Die aus Desylaminen zugänglichen tetrasubstituierten 4,5-Diaryl-2-methyl-3-R-1,3-oxazoliumsalze <sup>7)</sup> 5 reagieren glatt mit  $\text{PTms}_3$  in abs. Toluol in Gegenwart von wasserfreiem KF (Rkt.zeit 12-24 h); nach direkter Chromatographie an Kieselgel 60/Benzol werden die Azaphosphole 2 in 30-80-proz. Ausb. erhalten. Eine Abhängigkeit der erzielten Ausbeuten von den Gegenionen ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{J}^-$ ) der Salze 5 ist nicht deutlich zu erkennen (Tab. 1).

Auch die aus den 4,5-disubstituierten und 5-monosubstituierten Oxazolonen <sup>8)</sup> durch Alkylierung mit Trialkyloxoniumsalzen dargestellten tri- und disubstituierten 2H- bzw. 2,4-Di-H-Oxazoliumsalze lassen sich mit  $\text{PTms}_3$  in abs. Toluol ebenfalls zu den entsprechenden 2-H bzw. 2,4-Di-H-1,3 $\lambda^3$ -Azaphospholen 2 umsetzen (Tab. 2).

Tab. 1: Tetrasubstituierte Azaphosphole 2 (R-2 = Me, R-4, R-5 = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) aus 5:

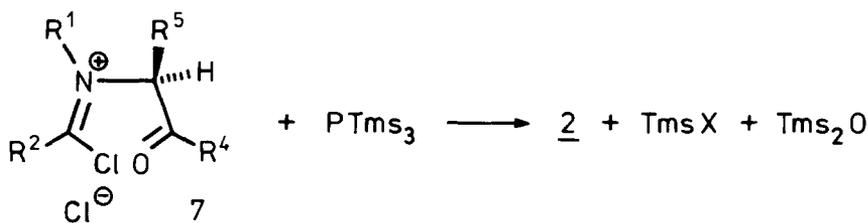
<u>2</u>	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	<sup>1</sup> H-NMR (250 MHz) (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm))	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm)), C-2, C-4	<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm))
<u>2a</u> Me ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	58	115 - 117	Me-1: 3.44 (s); Me-2: 2.60 (d, J <sub>P/H</sub> = 12 Hz; Aryl-H: 7.02 - 7.58 (m)	165.14 (d, J <sub>P/C</sub> = 46.0 Hz); 132.78 (d, 40.6 Hz)	94.46
<u>2b</u> Et ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	31	109 - 110	Et: 1.12 (t); 3.90 (q); J <sub>H/H</sub> = 7 Hz; Me: 2.65 (d, 12 Hz); Aryl-H: 7.01 - 7.37 (m)	-	92.28
<u>2c</u> n-Bu ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> J <sup>-</sup>	83	83 - 85	n-Bu; Me: 0.70 (t, 7 Hz); (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 1.02-1.62 (m); N-CH <sub>2</sub> : 3.81 (t, 8 Hz); Me-2: 2.65 (d, 12 Hz); Aryl-H: 6.97-7.55 (m)	164.43 (d, 44.95 Hz); 141.39 (d, 40.93 Hz)	96.05

Tab. 2: 2-H- und 2,4-Di-H-1,3λ<sup>3</sup>-Azaphosphole 2 (R-2 = H)

<u>2</u> , R-1 <sup>a)</sup>	Ausb. [%]	<sup>1</sup> H-NMR (250 MHz) (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm))	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm)); C-2, C-4	<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm))
<u>2d</u> , Me Me, Ph	42	Me-1: 3.52 (s); Me-4: 2.16 (d, 11 Hz); H-2: 7.83 (d, J <sub>P/H</sub> = 38 Hz); Aryl-H: 7.20-7.42 (m)	152.24 (d, 50.11 Hz); 128.38 (d, 36.50)	98.86
<u>2e</u> , Me Et, Ph	30	Me-1: 3.50 (s); Et: 1.15 (t), 2.50 (q); J = 7.0 Hz; H-2: 7.85 (d, 38.0 Hz)	152.14 (d, 46.92 Hz); 129.50 (d, 39.12 Hz)	94.31
<u>2f</u> , Et H, Ph	28	Et: 1.30 (t); 4.03 (q), J = 7 Hz; H-2: 8.08 (dd, J <sub>P/H</sub> = 38 Hz; J <sub>H/H</sub> = 2.55); H-4: 6.92 (dd, J <sub>P/C</sub> = 38 Hz; Aryl-H: 7.23-7.45 (m)	154.54 (d, 51.14 Hz); 126.79 (d, 46.49 Hz)	96.54

a) Durch Chromatographie an Kieselgel/Benzol gereinigte farblose Öle

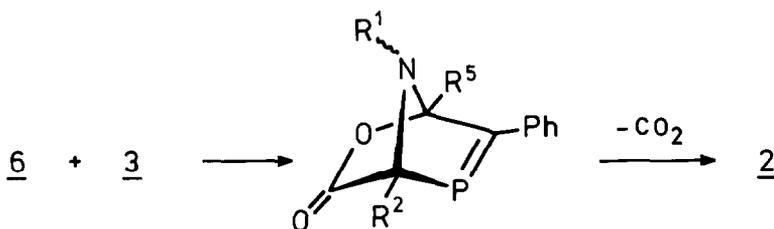
Die mit den Oxazoliumsalzen 5 auf der gleichen Oxidationsstufe stehenden Derivate des ms-[N-(α-Chlor-arylid)-anilino]-desoxy-benzoinchlorids 7<sup>9)</sup> reagieren mit PTms<sub>3</sub> in siedendem Acetonitril (Rkt.zeit 6-12 h) ebenfalls zu den tetrasubstituierten Azaphospholen 2 (Tab. 3).



Tab. 3: Azaphosphole 2 aus 7 und 6 (2k, 2l) (R-4, R-5 = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

<u>2</u> R-1, R-2	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	<sup>1</sup> H-NMR (60 MHz) (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm))	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) C-2, C-4	<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm))
<u>2g</u> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	196 - 197	7.45-7.93 (m)	-	104.8
<u>2h</u> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	195 - 197	6.89-7.36 (m)	-	106.4
<u>2i</u> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43	166 - 167	3.74 (s, 3H) 6.68-7.36 (m)	-	101.9
<u>2k</u> Me, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	33	133 - 135	3.48 (s, 3H) 7.15-7.72 (m)	169.66 (d, 45.77 Hz); 143.15 (d, 101.5, 42.84 Hz)	101.5
<u>2l</u> Me, 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	124 - 126	3.47 (s, 3H) 3.81 (s, 3H) 6.88-7.54 (m)	169.60 (d, 44.97 Hz); 143.18 (d, 43.16 Hz)	100.8

Die (3+2)-Cycloadditionen der Münchnone 6<sup>10)</sup> mit dem Phosphaalken 3<sup>11)</sup> als Dipolarophil führt über die nicht isolierbaren bicyclischen Zwischenstufen 8 in siedendem Tetrahydrofuran ebenfalls in guten Ausbeuten zu 2<sup>12)</sup> (Tab. 3).



## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Siehe z.B. Übersichtsartikel A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Nachr. Chem.Tech.Lab. 33, 793 (1985).  
 [2] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, unveröffentlicht (siehe [1])  
 [3] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, Tetrahedron Lett. 1978, 441; K. Issleib, R. Vollmer, Z.Anorg.Allg.Chem. 481, 22 (1981); J. Heinicke, A. Petrasch, A. Tzschach, J. Organomet. Chem. 258 (3), 257 (1982); J. Heinicke, A. Tzschach, Tetrahedron Lett. 23, 3643 (1982).  
 [4] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, Angew.Chem. 79, 475 (1967); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 6, 458 (1967).  
 [5] G. Märkl, Gui Yu Jin, E. Silbereisen, Angew.Chem. 94, 383 (1982), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21, 370 (1982).  
 [6] G. Märkl, S. Pflaum, Tetrahedron Lett., im Druck.  
 [7] R.A. Jeffreys, J.Chem.Soc. 1957, 3396.  
 [8] G. Theilig, Chem. Ber. 86, 86 (1953); H. Bredereck, R. Gompper, Chem. Ber. 87, 700 (1954).  
 [9] J. Heinze, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Chem.Ber. 101, 3504 (1968).  
 [10] H.O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr, F.C. Schaefer, Chem.Ber. 103, 2581 (1970).  
 [11] R. Appel, W. Westerhaus, Angew.Chem. 92, 578 (1980); Angew.Chem.Int. Ed.Engl. 19, 556 (1980).  
 [12] Die Umsetzung von Münchnon mit 2-tert-Butyl-1-phosphaethin wurde bereits von Regitz u. Mitarb. beschrieben (Xth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, Kaiserslautern 1984).

(Received in Germany 26 June 1986)