

1H-1,3-AZAPHOSPHOLE - NEUE PHOSPHAAROMATEN

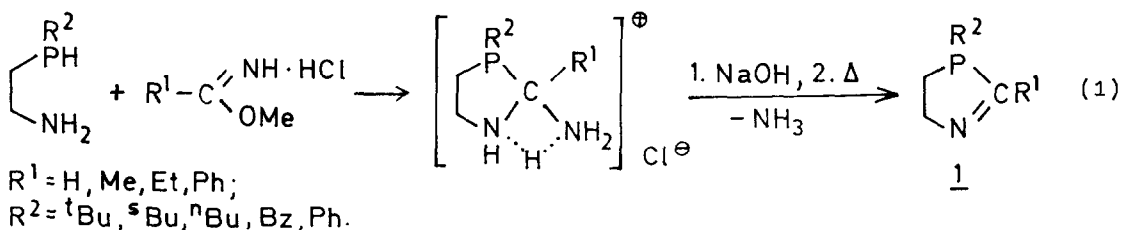
J. Heinicke

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle
 Halle 4050, Deutsche Demokratische Republik

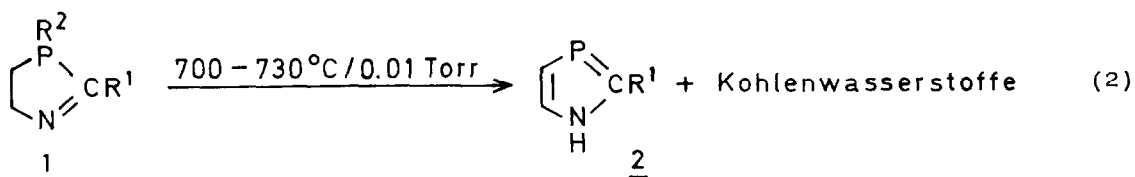
SUMMARY: The synthesis of 1H-1,3-azaphospholes by flash pyrolysis of 3-benzyl- and 3-butyl-1,3-azaphospholines-1 and properties of these compounds are described; n.m.r. data are given.

Di- und Triazaphosphole mit zweifach koordiniertem dreibindigen Phosphor sind in den letzten Jahren in mehreren Arbeitsgruppen synthetisiert und untersucht worden (Rev.¹⁻³). Monoaza-6²-phosphole waren bis auf eine kürzlich erschienene erste Mitteilung über 1H-1,2-Azaphosphole von Karaghiosoff, Klehr und Schmidpeter⁴ nur in Form der 1H-1,3-Benzazaphosphole^{5,6} bekannt. Die hohe Stabilität dieser Heterocyclen ließ erwarten, daß auch nichtannelierte 1H-1,3-Azaphosphole unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig sein sollten.

Eine zur Benzazaphospholsynthese analoge Darstellungsweise der 1H-1,3-Azaphosphole durch direkte Cyclokondensation von Carbonsäureiminoester-hydrochloriden mit PH₂-funktionellen Enaminen bzw. Iminen ist nicht möglich, da letztere nicht beständig sind. Zur Synthese der Heterocyclen erfolgte daher zunächst eine Cyclokondensation mit 2-Aminoethylphosphinen gemäß Gl.(1)⁷,



analog wie von uns früher für 1,3-Azarsoline-1 beschrieben⁸. Anschließend wird von den resultierenden 1,3-Azaphospholinen-1 1 der P-Substituent abgespalten. Als geeignete Eliminierungsreaktion erwies sich die Blitzthermolyse der P-Benzyl- und der P-Butyl-derivate (Gl.2), die sich auch bei der Synthese von Phosphabenzenderivaten aus Dihydrovorstufen^{9,10} bewährte.

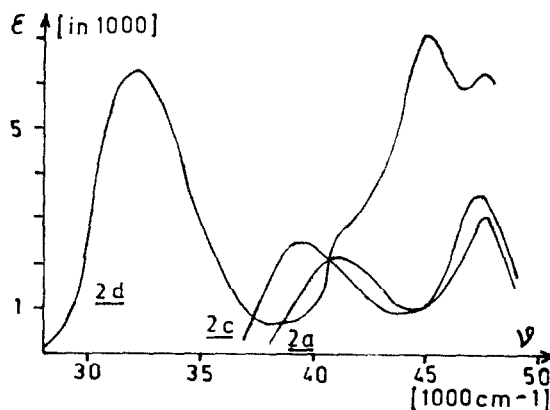


Tab. 1 Anteile von Azaphospholin 1 und Azaphosphol 2 im rohen Pyrolysat

R ²	R ¹	T °C	1: 2 Mol% nach Meth.			
n-Bu	Ph	630	30	70	³¹ P-NMR	
t-Bu	Ph	550	76	15	³¹ P-NMR	
		750	7	87		
Bz	Ph	700	80	20	¹ H-NMR Isol.	
		750	-	26 ^{a)}		
t-Bu	Me	700	13	71	³¹ P-NMR	
Bz	Me	600	86	Spur	³¹ P-NMR	
		700	10	90		
Ph	Me	700	86	Spur	³¹ P-NMR	
		750	80	5		¹ H-NMR
		800	60	40		

a) 90% d.Th. Dibenzyl isoliert.

Abb. 1 UV-Spektren der 1H-1,3-Azaphosphole 2 in MeOH



Wie aus Tab. 1 ersichtlich, beginnt die Abspaltung der P-Substituenten meist ab ca. 600°C, im Falle von t-Butylgruppen schon ab ca. 550°C. Bei Temperaturen über 730-750°C erfolgt zunehmend Zersetzung, wobei u.a. die gaschromatographisch nachgewiesenen Nitrile R¹CN entstehen. Die Ausbeuten an 1H-1,3-Azaphospholen (Tab.2) liegen zwischen ca. 60 und knapp 20 %d.Th., bedingt durch die in einigen Fällen relativ geringe Differenz zwischen erforderlicher Pyrolyse- und der Produktzersetzungstemperatur. Die Reinigung der Pyrolysate erfolgte durch fraktionierte Destillation und Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl₃/Pentan 30:70 bis 80:20 Vol%). Für präparative Zwecke ist die Thermolyse der P-Benzyllderivate vorzuziehen, da die dabei entstehenden Benzylradikale vorzugsweise zu leicht entfernbarem Dibenzyl rekombinieren, während im Falle von P-Butylresten Kohlenwasserstoffgemische und andere Nebenprodukte resultieren, die sich z.T. schwer von den Azaphospholen abtrennen lassen.

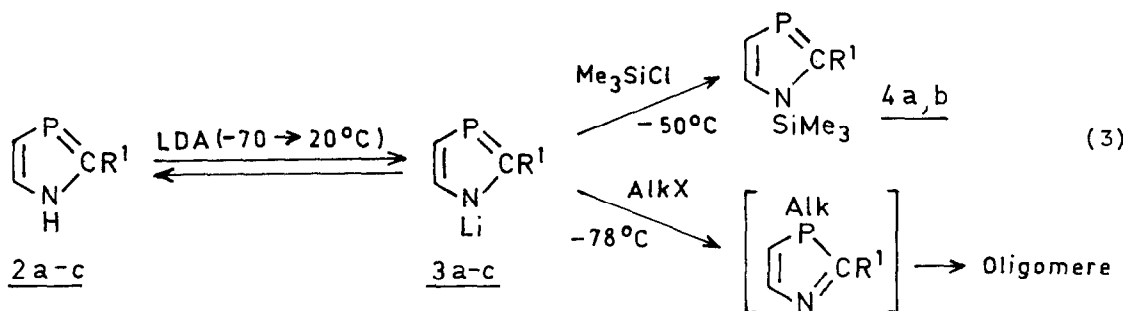
Die 1H-1,3-Azaphosphole 2a-c sind bis über 120°C thermostabile, (mäßig) luftempfindliche farblose Flüssigkeiten, 2d bildet gelbe Kristalle. Die Verbindungen sind durch ¹H-, ³¹P- (Tab.2) und ¹³C-NMR-Daten (Tab.3) eindeutig charakterisiert. Im Massenspektrum von 2b liefert das Molekülion (m/e=99) den zweitintensivsten Peak, [M-CH₃]⁺ (m/e=86) den Basispeak. Die UV-Spektren (Abb.1) enthalten im Vergleich zu Pyrrol, Imidazol und Oxazol (λ_{max} 205-208 nm) eine zusätzliche langwellige π → π*-Bande und ähneln damit denen der Thiazole (λ_{max} 232, 209 nm)¹¹.

Die 1H-1,3-Azaphosphole werden bei Raumtemperatur durch "harte" Nucleophile wie Wasser, Alkohole, Amine, verd. Säuren oder Basen sowie auch durch das "weiche" Thiophenol nicht oder nur langsam angegriffen. Durch wäßrige Säuren oder Basen erfolgt keine Extraktion aus der organischen Phase. Basizität und Acidität sind somit gering. Eine N-Deprotonierung gelingt nach Gl.(3) jedoch

Tab.2 Daten der 1H-1,3-Azaphosphole 2-4 a)

Verb.	R ¹	Startverb.	Temp.	Ausb.	Kp. [°C/Torr]	³¹ P- δ [ppm]	¹ H-NMR ^{b)} [ppm] (J _{PH} [Hz])			λ _{max} [nm] (ε)	
		-R ² [mMoll]	[°C]	(%)	(Fp. [°C])		H4	H5	R2		
<u>2a</u>	H	<u>1-s-Bu</u>	19	720	19	98.0	7.02 (38.7)	7.48 (5.3)	8.08 (38.3)	242 (2200)	
			32	700	30					80/10	210 (3000)
		<u>1-Bz</u>	10	700	46						
<u>2b</u>	Me	<u>1-Bz</u>	18	700	58	91.9	6.82 (37.6)	7.24 (5)	2.52 (11)	247 (3400)	
			105	720	46					47-50/1-2	209 (4200)
<u>2c</u>	Et	<u>1-Bz</u>	9	700	40	86.0	6.83 (38.3)	7.25 (5)	2.84(9); 1.28(-)	253 (2400) 211 (3600)	
<u>2d</u>	Ph	<u>1-Bz</u>	22	750	26	122-124/1 (47)	95.5			312 (6300)	
										243 (2500) Sh	
										222 (7100)	
										210 (6300) Sh	
<u>3c</u>	Et	<u>2c</u>				78.1					
<u>4a</u>	H	<u>2a</u>	12	-78	30	80-81/10	113.6 (39)	7.08 (5)	7.53 (41)		
<u>4b</u>	Me	<u>2b</u>	8	-78	58	60-65/1-2	121.6 (37.5)	6.80 (5.4)	7.37 (12)	2.66	

a) P- und N-Analysenwerte stimmen mit ber. Werten überein. b) ³J_{H4H5} 4.7-5, ³J_{H5H1} 2.7-3, ⁴J_{H4H1} 1.7-2, ⁴J_{H5H2} 1-2; δ_{1H}(SiMe₃): 4a 0.44, 4b 0.48 ppm.



mit Lithiumdiisopropylamid. Wie die ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten von 3b bzw. 3c zeigen, bleibt das aromatische 6π-System dabei erhalten. Durch die negative Ladung am Stickstoff wird die π-Ladungsdichte in Richtung Phosphor verschoben (Entschirmung von C5 und C2 um ca. 10 bzw. 6 ppm; Zunahme der Abschirmung an P um ca. 8 ppm), so daß 3 durch Elektrophile sowohl am Stickstoff- als auch am Phosphoratom angegriffen werden können. Mit "harten" Säuren wie Wasser, Alkoholen oder Trimethylchlorsilan erfolgt entsprechend Gl.(3) Substitution am N-Atom. Die 1-Trimethylsilyl-1,3-azaphosphole 4a und 4b sind thermisch stabil, jedoch wie N-Silylimidazole extrem hydrolyseempfindlich. Mit Alkylhalogeniden erfolgt Angriff am Phosphoratom. Die primär resultierenden 3-Alkyl-3H-1,3-azaphosphole sind jedoch nicht beständig und reagieren zu nicht näher untersuchten oligomeren Phosphorderivaten (δ³¹P 27-32 ppm).

Tab. 3 ^{13}C -NMR-Daten der 1H-1,3-Azaphosphole ^{a)}, δ in [ppm] (J_{PC} in [Hz])

Verb.	C2	C4	C5	R2: α -C	o-C	m-C	p-C
<u>2a</u>	148.80 (52.8)	124.06 (49.8)	127.94 (8.5)				
<u>2b</u>	164.15 (50.2)	125.10 (48.3)	126.78 (7.6)	15.86 (22.1)			
<u>2d</u>	166.83 (51.0)	126.48 (48.3)	127.59 (2.2)	134.88 (15.8)	124.41 (10.9)	128.98 (-)	128.71 (-)
<u>3b</u>	170.40 (47.9)	122.32 (38.0)	135.26 (-)	19.77 (31.9)			

a) Gemessen an Bruker WP 200 in CDCl_3 , 3b in THF/d^8 -Toluen.

Orientierende Versuche zu [4+2]-Cycloadditionen mit 2a zeigen, daß 1H-1,3-Azaphosphole mit elektronenarmen Dienen oder Dienophilen wie Tetrachlor-*o*-benzochinon bzw. Maleinsäureanhydrid rasch (zu Mehrkomponentengemischen) reagieren, während 2,3-Dimethylbutadien-1,3 nur langsam und Tolan (jeweils 100 Stdn. 120°C) praktisch nicht angegriffen werden.

Für die großzügige Förderung der Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Tzschach von der hiesigen Sektion Chemie meinen besonderen Dank aussprechen.

Literatur

- 1 N.I. Shvetsov-Shilovskii, R.G. Bobkova, N.P. Ignatova und N.N. Mel'nikov, Usp. Khim. (1977) 967.
- 2 J.-P. Majoral, Synth. (1978) 557.
- 3 A. Schmidpeter und K. Karaghiosoff, Nachr. Chem. Techn. Lab. 33 (1985) 793.
- 4 K. Karaghiosoff, H. Klehr und A. Schmidpeter, Chem. Ber. 119 (1986) 410.
- 5 K. Issleib und R. Vollmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 481 (1981) 22.
- 6 J. Heinicke und A. Tzschach, Tetrahedron Lett. 23 (1982) 3643.
- 7 J. Heinicke und A. Tzschach, Z. Chem., im Druck.
- 8 A. Tzschach und J. Heinicke, J. Prakt. Chem. 318 (1976) 409.
- 9 z.B. G. Märkl, K. Hock und L. Merz, Chem. Ber. 117 (1984) 763.
- 10 z.B. F. Mathey, Tetrahedron Lett. (1979) 1753.
- 11 UV-Atlas organischer Verbindungen, Butterworth-Verlag Chemie, Bd. III (1967), G2/1.

(Received in Germany 2 July 1986)