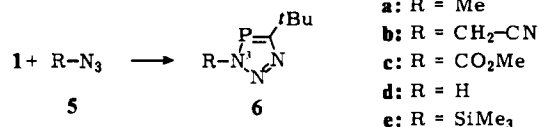
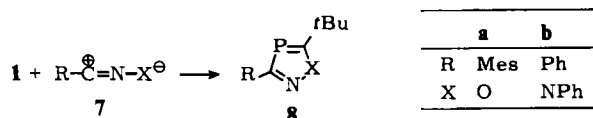


gekehrte Dipolorientierung ebenso aus wie die P-Kopplungen mit den 5-ständigen Substituenten [z. B. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **4a**: δ =8.22 (d, 1H, $^2J_{\text{P,H}}$ =43.6 Hz, H-5); **4b**: δ =2.55 (d, 3H, $^3J_{\text{P,H}}$ =9.3 Hz, 5-Me)].

Aziddipole **5a-c,e**, ja selbst Stickstoffwasserstoffsäure **5d** addieren sich glatt in Ether bei 20°C an 1 zu 3*H*-1,2,3,4-Triazaphospholen **6**; naturgemäß sind die ³¹P-NMR-Signale stark tieffeldverschoben (Tabelle 1).



Aus Phosphorkopplungen mit den ursprünglichen Azidresten läßt sich für **6a-c** die gleiche Regiochemie wie für Diazoalkandipole ableiten und auch eine nachträgliche Substituentenverschiebung ausschließen [z. B. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **6a**: $\delta = 3.85$ (d, 3 H, $^3J_{\text{P,H}} = 7.2$ Hz, 3-Me); **6b**: $\delta = 4.73$ (d, 2 H, $^3J_{\text{P,H}} = 5.8$ Hz, 3- CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): **6c**: $\delta = 151.3$ (d, $^2J_{\text{P,C}} = 22.0$ Hz, CO)]. An welches N-Atom von **6d** und **6e** Wasserstoff bzw. die SiMe_3 -Gruppe gebunden ist, bleibt offen.



Schließlich gehen auch der Nitriloxid- sowie der Nitrilimin-dipol **7a** bzw. **7b** in Ether bei 20°C mit 1 regiospezifische [3 + 2]-Cycloaddition zu den Phospholen **8a** bzw. **8b** ein, allerdings mit umgekehrter Dipolorientierung; zumindest im Falle von **7a** dürfte dies auf sterischen Einflüssen beruhen (Mes = Mesityl). Schon die ³¹P-NMR-Signale von **8a** und **b** (Tabelle 1), die im gleichen Bereich wie die der Diazoalkanaddukte **4** liegen, lassen dies eindeutig erkennen.

Tabelle 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und charakteristische NMR-Daten der Phosphole 4, 6 und 8.

Pro- dukt	Ausb. [%] [a]	Fp [°C] Kp [°C/mbar] [b]	³¹ P-NMR [c]	¹³ C-NMR [d] C-3 C-5
4a	93	74	77.36	189.95 (61.26) 160.81 (59.09)
4b	92	122	75.32	191.37 (61.48) 173.39 (54.95)
4c	93	184	67.62	189.93 (60.50) 189.93 (60.50) [e]
4d	92	107	105.94	— [f] — [f]
4e	86	135	97.58	192.13 (61.0) 164.91 (60.14)
4f	76	215	110.81	— [f] — [f]
4g	82	78	90.51	185.07 (51.84) 190.85 (66.46)
4h	83	167	98.20	174.22 (47.3) 192.12 (64.1)
6a	91	48/3 · 10 ⁻³	173.48	— 198.25 (54.85)
6b	86	72/3 · 10 ⁻³	175.75	— 199.37 (55.15)
6c	92	41	177.06	— 200.60 (56.6)
6d	83	76	160.74	— — [f]
6e	74	50/10 ⁻³	183.18	— — [f]
8a	67	42	76.94	179.87 (61.42) 226.53 (67.07)
8b	72	105	86.64	174.37 (54.43) 190.39 (57.21)

[a] Nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan (**4a–g**), Tetrahydrofuran (**4b**), Cyclopentan (**8b**) oder Kugelrohrdestillation (**6a–e**, **8a**); alle Verbindungen bis auf **4h** (orange) sind farblos und an der Luft stabil. [b] Ofentemperatur. [c] CDCl_3 , 85proz. H_3PO_4 (extern). [d] CDCl_3 , TMS (intern), mit Angabe von $^1\text{J}(\text{P/C})$ [Hz] in Klammern. [e] Die Identität beider Absorptionen zeigt die Elektronendelokalisierung im Ring an und weist auf einen schnellen Positionswechsel des Wasserstoffs zwischen den beiden Stickstoffatomen hin. [f] Nicht gemessen.

Benzylidolphosphan ($\text{P}\equiv\text{C}-\text{Ph}$) addiert Chlorwasserstoff, anders als Nitrile, unter Bildung von Benzyliden(chlor)phosphan^[6]; im gleichen Sinne findet auch die Cycloaddition von 2 und 5 an 1 statt. Die außerordentliche Cycloadditionsbereitschaft des Phosphaalkins 1 ist mit der elektronenarmer Acetylene vergleichbar und hebt sich drastisch von der Trägheit der Nitrilgruppe ab^[7].

Arbeitsvorschrift

4e: Zur Lösung von 550 mg (5.5 mmol) **1** in 10 mL Ether (wasserfrei) tropft man unter Argon bei Raumtemperatur 500 mg (5.0 mmol) **2e** in 5 mL Ether (wasserfrei). Nach der Reaktion (2 h, IR-Kontrolle) wird eingedampft und der Rückstand aus *n*-Pentan bei -30°C umkristallisiert. Ausbeute 860 mg (86%) farblose Kristalle vom Fp = 135°C.

Eingegangen am 23. Juli 1984 [Z 934]

- [1] Uns ist nur die Umsetzung von α -Pyrone bzw. Cyclopentadienonen mit Chlor(α -trimethylsilylbenzyliden)phosphan bzw. dem hieraus „in situ“ erzeugten Benzylidindiphosphan ($P=C-Ph$) bekannt, die ohne Isolierung primärer Cycloaddukte zu Phosphininen führt: G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 370; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 881.
- [2] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16.
- [3] G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11.
- [4] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11; 4c wurde auch auf diesem Wege erhalten.
- [5] Entsprechende Reaktionen mit Acetylenen siehe M. Martin, M. Regitz, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1702.
- [6] Vgl. die Zusammenfassung: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [7] Siehe zum Beispiel M. Regitz, H. Heydt in A. Padwa: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*. Vol. 1. Wiley, New York 1984, S. 533ff.

1*H*-1,2,4-Diazaphosphole durch [3+2]-Cycloaddition von Diazoalkanen an Phosphaalkene

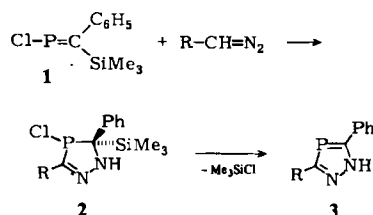
Von *Gottfried Märkl** und *Irene Trötsch*

Cycloadditionen an offenkettige, nicht mesomeriestabilisierte Phosphaalkene finden zunehmendes Interesse. Wir konnten zeigen, daß Chlor(α -trimethylsilylbenzyliden)phosphan (1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen) **1**^[1] als Dienophil mit α -Pyronen und Cyclopentadienonen über [4 + 2]-Cycloadditionen zu Phosphinen reagiert (die intermediäre Bildung von 2-Phenyl-1-phosphaethin ($P\equiv C-Ph$) ist hierbei nicht auszuschließen)^[2]. *Appel* et al.^[3] berichteten über die Diels-Alder-Reaktion von 1-Alkoxy-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen mit 2,3-Dimethylbutadien, während 1-Mesityl-2,2-diphenyl-1-phosphaethen – wohl aus sterischen Gründen – nicht mehr als Dienophil reagiert^[4].

Durch die erste [8+2]-Cycloaddition von **1** an 8-Methoxyheptafulven wurde erstmals ein 2-Phosphaazulen zugänglich^[5]. [3+2]-Cycloadditionen von PC-Doppelbindungen in 1,2,3-Diazaphospholen mit 1,3-Dipolen (Diazoalkanen^[6], Nitriloxiden^[7], Nitrilimininen^[8], Aziden^[9]) wurden in den letzten Jahren mehrfach untersucht.

Die Dipolarophil-Reaktivität der Phosphaalkene ist – wohl aufgrund der Polarität der $P=C$ -Bindung – sehr viel stärker ausgeprägt als ihre Dien-Reaktivität. Nach *Bickelhaupt et al.*^[4] reagiert 1-Mesityl-2,2-diphenyl-1-phosphaethen mit Phenylazid bzw. Diphenyldiazomethan zu 4,5-

[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. I. Trötsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg



brücken hin; für **3c-g** kann das Vorliegen der Tautomere **3'** mit intramolekularer H-Brücke, z. B. **3g'**, nicht ausgeschlossen werden. Für diese Annahme sprechen auch Lage und Aufspaltung der P=O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren^[12].

Bei der Umsetzung von **3** mit *n*BuLi in Tetrahydrofuran bei -78°C entstehen die Phosphol-Anionen **4**; das sym-

Tabelle 1. Eigenschaften und spektroskopische Daten der hergestellten 1,2,4-Diazaphosphole **3**. ^1H - und ^{31}P -NMR in CDCl_3 , δ -Werte, J [Hz].

Verb. R	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\nu(\text{NH})$	IR (KBr [cm ⁻¹]) $\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{P}=\text{O})$		¹ H-NMR C ₆ H ₅		³¹ P-NMR	MS (70 eV), m/z
3a H	46	≈ 40	3205	—	—	8.53 (d), J(PH)=40.0	7.23 (t), 3 H; 7.73 (m), 2 H	+ 81.4, J(PH)=41.6	<i>M</i> [⊕] 162 (100%); [<i>M</i> – HCN] [⊕] 135 (16%); [Ph–C≡P] [⊕] 120 (3%); [PhC=NH] [⊕] 104 (23%)
3b [11] Ph	62	200 [a]	3190	—	—	7.17–8.23 (m)		+ 75.9	<i>M</i> [⊕] 238 (100%); [<i>M</i> – PhCN] [⊕] 135 (14%); [PhP] [⊕] 108 (24%)
3c COOEt	90	156–159 [b]	3195	1705	—	1.37 (t), 4.37 (q), J(HH)=7.0	7.50 (t), 3 H; 7.97 (m), 2 H	+ 98.6	<i>M</i> [⊕] 252 (93%); [<i>M</i> – ^o CH ₃] [⊕] 237 (85%); [<i>M</i> – ^o C ₂ H ₅] [⊕] 223 (72%); [<i>M</i> – ^o PhCN ₂] [⊕] 135 (100%)
3d COPh	35	142	3180	1645	—	7.23–7.53 (m), 6 H; 7.73– 7.93 (m), 2 H; 8.00–8.20 (m), 2 H		+ 105.0	<i>M</i> [⊕] 266 (100%); [<i>M</i> – PhCN] [⊕] 163 (21%); [PhC=O] [⊕] 105 (87%)
3e [c] (MeO) ₂ P(O)	82	128–132	3105, 3140	—	1175, 1210, 1225, $\nu(\text{P}=\text{Ome})$ 1030	4.05 (d), J(PH)=12	7.43–7.67 (m), 3 H; 7.97– 8.23 (m), 2 H	+ 111.1 (d), + 27.4 (d), J(PP)=65.0	<i>M</i> [⊕] 270 (100%); [<i>M</i> – ^o PhCN ₂] [⊕] 153 (40%); [(MeO) ₂ P=O] [⊕] 109 (23%) [d]
3f [c] MeO(Ph)P(O)	84	115 [b]	3020, 3070	—	1175, 1210, 1225, 1235, $\nu(\text{P}=\text{Ome})$ 1030	3.92 (d), J(PH)=12	7.17–7.53 (m), 6 H; 7.67– 8.13 (m), 4 H	+ 111.1 (d), + 27.4 (d), J(PP)=55.8	<i>M</i> [⊕] 316 (64%); [<i>M</i> – ^o PhCN ₂] [⊕] 199 (19%); [Ph(MeO)P=O] [⊕] 155 (100%) [d]
3g [c] Ph ₂ P(O)	80	215	3010, 3025, 3040	—	1165, 1185	7.33–8.20 (m)		+ 113.4 (d), + 23.4 (d), J(PP)=53.9	<i>M</i> [⊕] 362 (8%); [<i>M</i> – ^o PhCN ₂] [⊕] 245 (2%); [<i>M</i> – PC(Ph)N ₂] [⊕] 214 (8%); [Ph ₂ PO] [⊕] 201 (100%)

[a] Zusammenbacken bei 160°C ; bei 200°C bildet sich ein viskoser, brauner Film. [b] Viskoser, brauner Film. [c] Wir danken Prof. Dr. M. Regitz und Doz. Dr. G. Maas für die entsprechenden Diazoalkane. [d] Die neben M^{\oplus} auftretenden [$M + \text{CH}_2$] $^{\oplus}$ -Signale sprechen für eine thermisch induzierte intermolekulare *N*-Methylierung im Einlaßsystem des Massenspektrometers.

Dihydro-1,2,3,4-triazaphospholen bzw. 4,5-Dihydro-1,2,3-diazaphospholen.

Wir fanden nun, daß Diazoalkane mit dem Phosphaalken **1** bereits bei Raumtemperatur praktisch augenblicklich unter [3 + 2]-Cycloaddition reagieren. Die zu erwartenden primären Cycloaddukte **2** aromatisieren unter den Reaktionsbedingungen durch spontane Eliminierung von Trimethylchlorsilan zu den 1*H*-1,2,4-Diazaphospholen **3** mit dreibindigem Phosphor der Koordinationszahl zwei (siehe Tabelle 1).

Die Regioselektivität der Cycloaddition entspricht der Polarität der P=C-Bindung. Während alle formal möglichen 1,3,2-, 1,3,4- und 1,2,3-Diazaphosphole bekannt sind, waren 1,2,4-Diazaphosphole bisher nicht zugänglich. Die Synthese dieses neuen Ringsystems gelang gleichzeitig Regitz et al.^[10] durch [3 + 2]-Cycloaddition von Diazoalkanen an das Phosphaethin $\text{P}=\text{C}-t\text{Bu}$ und Schmidpeter et al.^[11] durch Cyclisierung von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-phosphaallylchloriden mit Hydrazinen.

Die spektroskopischen Daten von **3** stützen die angegebene Struktur (^{31}P -NMR: $\delta = +75.9$ bis $+113.4$, Tabelle 1). Die breiten Absorptionsbanden für die NH-Valenzschwingung deuten auf die Bildung von Wasserstoff-

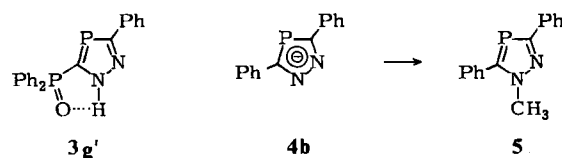
metrische **4b** wird mit Methyljodid zu 1-Methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-diazaphosphol **5** alkyliert ($\text{Fp} = 104\text{--}106^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR: $\delta = 88.7$)^[11].

Die Cycloaddition der Phosphaalkene als Dipolarophile an 1,3-Dipole ist nicht auf **1** beschränkt. In ersten Versuchen konnten wir zeigen, daß sich auch 1-Chlor-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-phosphaethen^[13] mit Diazoalkanen unter [3 + 2]-Cycloaddition umgesetzt. **1** reagiert auch mit Aziden sowie Nitrilimin und Nitriloxiden.

Arbeitsvorschrift

3d: Zu 1.60 g (7.00 mmol) **1** in einem 25 mL-Kolben mit seitlichem Kapillarlhahn werden unter Reinststickstoff bei 0°C 1.00 g (6.80 mmol) Benzoyldiazomethan in 10 mL wasserfreiem Ether gegeben. Die Lösung färbt sich langsam dunkelbraun. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen. Aus der Lösung des viskosen dunklen Rückstandes in Chloroform scheidet sich **3d** beim Versetzen mit *n*-Pentan als braunes Pulver ab, das durch Destillation in einer Kurzweg-Mikrodestillationsapparatur bei 10^{-5} Torr gereinigt wird. **3d** destilliert als hellgelbes Öl, das schnell kristallisiert; schwachgelbe Kristalle, $\text{Fp} = 142^\circ\text{C}$ (aus Essigester/Pentan), Ausbeute 0.65 g (35%).

Eingegangen am 24. Juli 1984 [Z 937]



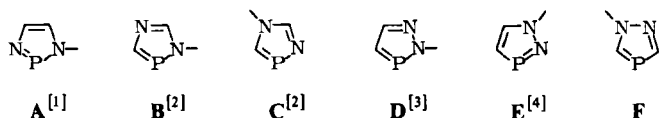
- [1] R. Appel, W. Westerhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556.
- [2] G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 370; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 881.
- [3] R. Appel, R. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3591.
- [4] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 40 (1984) 991.
- [5] G. Märkl, E. Seidl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 95 (1983) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 879.
- [6] B. A. Arbizov, E. N. Dianova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1977,

- 1453; *Chem. Abstr.* 87 (1977) 84909k; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, Y. Y. Samitov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 244 (1979) 117; *Chem. Abstr.* 90 (1979) 187058y; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, *ibid.* 255 (1980) 1117; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 97901s; B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1981, 1113; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 97919d; B. A. Arbuzov, A. F. Lisin, E. N. Dianova, *ibid.* 1983, 2395; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 103470r.
- [7] R. Carrié, Y. Y. C. Yeung Lam Ko, F. De Sarlo, A. Brandi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1131.
- [8] J. Högel, A. Schmidpeter, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* 116 (1983) 549.
- [9] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, S. M. Sharipova, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.* 1981, 1600; *Chem. Abstr.* 95 (1981) 204065w.
- [10] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11.
- [11] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 11.
- [12] D. E. C. Corbridge, *Top. Phosphorus Chem.* 6 (1969) 235.
- [13] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2159; siehe auch Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

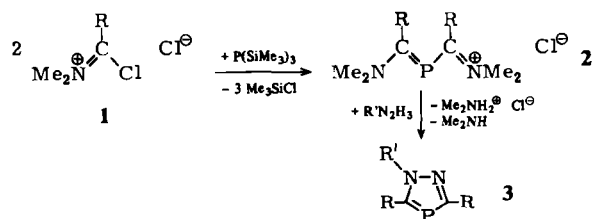
1H-1,2,4-Diazaphosphole über 2-Phosphaallylchloride**

Von Alfred Schmidpeter* und Angela Willhalm

Von den Diazaphospholen A–F enthalten fünf (A–E) wenigstens eine PN-Bindung und können synthetisiert werden, indem man Phosphor als PCl_3 oder $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ in eine Kette mit terminaler Aminogruppe einkondensiert.



Diazaphosphole des noch ausstehenden Typs F sind nicht auf ähnliche Weise zugänglich. Sie sollten bezüglich der Bindungssituation des Phosphors den Phosphininen (Phosphabenzolen) entsprechen und lassen somit ein anderes Verhalten als die übrigen Isomere erwarten. Durch Kondensation von 1,3-Bis(dimethylamino)-2-phosphaallylchloriden 2 mit Hydrazinen werden 1H-1,2,4-Diazaphosphole 3 (F) nun allgemein zugänglich. Ein weiterer Syntheseweg zu substituierten Derivaten von F ist die Cycloaddition von Diazoalkanen an ein Phosphaethin^[5] oder an ein 1-Chlor-2-trimethylsilyl-1-phosphaethin unter spontaner Eliminierung von Trimethylchlorsilan^[6].



Auf dem schon für Tetrakis(dimethylamino)-2-phosphaallylchlorid 2f beschriebenen Weg^[7], nämlich durch

Raumtemperatur-Umsetzung der von Imidsäurechloriden abgeleiteten Salze 1 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan, lassen sich beliebige weitere Phosphaallylchloride 2 in fast quantitativer Ausbeute herstellen^[8]. Sie sind beständige, oxidations- und hydrolyseunempfindliche, je nach den Substituenten R gelbe bis rotbraune, kristalline Verbindungen (Tabelle 1). Ihre ^{31}P -NMR-Verschiebungen erstrecken sich über den bemerkenswert großen Bereich von $\Delta\delta(^{31}\text{P}) = 210$ ^[7].

Tabelle 1. Eigenschaften und ^{31}P -NMR-Daten der 2-Phosphaallylchloride 2 und 1,2,4-Diazaphosphole 3. Die Diazaphosphole 3d, e sind farblose Flüssigkeiten; 3h ist ein farbloses, nicht destillierbares Öl.

R'	R	Farbe der Kristalle	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	$\delta(^{31}\text{P})$ (J(PCH) [Hz])
2a	H	strohgelb	135–136	41.7 [g] (t, 9.5)
2b	tBu	orangerot	137–139	34.0 [g]
2c	cHex	hellorange	124–126	16.4 [g]
2d	Ph	orange	193–195	113.0 [g]
2e	pNO ₂ C ₆ H ₄	rotbraun	122–124	117.0 [g]
2f [7]	NMe ₂	gelb	193–195	–21.9 [g]
2g	SMe	orange	142–144	44.6 [g]
3a	H	farblos	77–78	82.8 [h] (t, 44.1)
3b [5]	H	farblos	180–181	65.4 [h]
3c [6]	H	farblos	214–217	74.3 [h]
3d	Me	farblos	60/15	92.3 [i] (dd, 47.5, 39.7)
3e	Me	farblos	40/0.02	82.5 [h]
3f [6]	Me	bläugelb	105–108	89.3 [h]
3g	Ph	farblos	33–34	99.4 [h] (dd, 47.5, 39.3)
3h	Ph	farblos	–	82.7 [h]
3i	Ph	gelb	201–203	95.1 [k]

Herstellungsbedingungen [8]: [a], [b] in Chloroform, RT, 5 min bzw. 12 h; [c], [d] in Chloroform, Rückfluß, 5 h bzw. 10 d; [e], [f] in Chlorbenzol, 95°C, 4 h bzw. 1 d. – Lösungsmittel: [g] Acetonitril, [h] Chloroform, [i] Dichlormethan, [k] Chlorbenzol.

Die Cyclisierung der Phosphaallylchloride wurde an den Beispielen 2a,b,d untersucht. Sie setzen sich mit Hydrazin und Methylhydrazin schon bei Raumtemperatur, mit Phenylhydrazin bei 60–100°C vollständig zu den 1H-1,2,4-Diazaphospholen 3 um^[8,9]. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge R = H, Ph, tBu ab; 2f, R = NMe₂, reagiert nicht.

Die 1,2,4-Diazaphosphole 3 werden (wie Azaphosphole allgemein) von Luftsauerstoff nicht oxidiert; anders als ihre Isomere vom Typ A–E werden sie auch von konz. Salzsäure nicht hydrolysiert. 3a–c lassen sich mit Natronlauge deprotonieren und am Stickstoff acylieren.

Wenn auch in den 1,2,4-Diazaphospholen formal noch immer ein 1,3-Diamino-2-phosphaallyl-System vorliegt, so bringt doch der Ringschluß einen wesentlichen Wandel mit sich: Die Farbe verblaßt, der Einfluß von R auf $\delta(^{31}\text{P})$ geht zurück, und J_{PCH} steigt beträchtlich (auf den für Phosphaarene üblichen Wert um 40 Hz^[4]), entsprechend einem Übergang von der (angenommenen) cis-cis-Stellung des Wasserstoffs in 2a zur ringbedingten trans-trans-Stellung in 3a,d,g^[10]. Wie die Pyrazole^[11] tauschen 3a–c das stickstoffgebundene Wasserstoffatom so rasch zwischen den beiden N-Atomen, daß die Verbindungen symmetrisch erscheinen und z. B. 3a zwei gleiche (gemittelte) PCH-Kopplungen zeigt (Tabelle 1).

Eingegangen am 24. Juli 1984 [Z 936]

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. A. Willhalm
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 64. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 63. Mitteilung: J. Högel, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 117, im Druck.

[1] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Z. Naturforsch. B36* (1982) 1273; b) K. Karaghiosoff, J. P. Majoral, A. Meriem, J. Navech, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2137.

[2] K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, Xth European Colloquium on Heterocyclic Chemistry, Kaiserslautern 1984.