

Vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen, 63¹⁾

Zur Chemie der 1,2,3 σ^2 -Diazaphosphole – 4-Brom- und 4-Thioderivate²⁾

Johann Högel und Alfred Schmidpeter *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. April 1984

Diazaphosphole **1** werden von Brom nicht am Phosphor oxidiert. Die 4-unsubstituierten Vertreter **1a, b** werden vielmehr (vorzüglich unter Mitwirkung einer Base) in die 4-Bromderivate **2a, b** übergeführt. Alle beteiligten und sonst beobachteten Einzelschritte sind 1,2-Additionen und 1,2-Eliminierungen (von Br₂ oder HBr) an der PC-Bindung. Im gleichen Sinn reagiert **1a** mit Disulfid, Brom und Triethylamin zum 4-(Methylthio)- und 4-(Phenylthio)diazaphosphol **8c** und **8a**.

Four- and Five-membered Phosphorus Heterocycles, 63¹⁾

1,2,3 σ^2 -Diazaphosphole Chemistry – 4-Bromo and 4-Thio Derivatives²⁾

Diazaphospholes are not oxidized by bromine at the phosphorus atom. The 4-unsubstituted representatives **1a, b** are instead (preferentially with the help of a base) converted to the 4-bromo derivatives **2a, b**. All involved and observed single reaction steps are 1,2-additions and 1,2-eliminations (of Br₂ or HBr) at the PC bond. In the same sense **1a** reacts with a disulfide, bromine, and triethylamine to give the 4-(methylthio)- and 4-(phenylthio)diazaphospholes **8c** and **8a**.

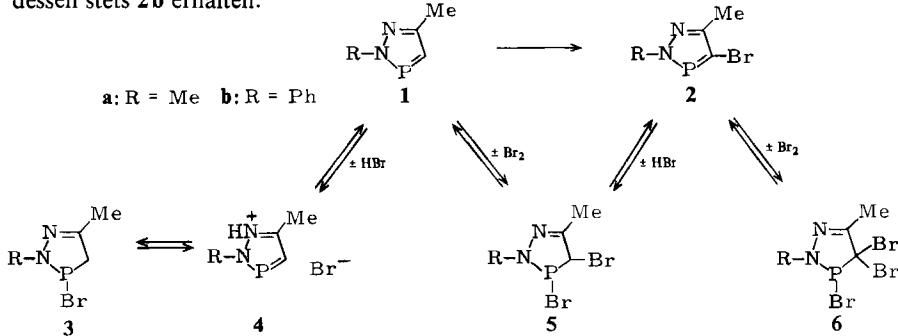
Heterocyclen als Verbindungsklasse für sich abzuhandeln und sie von den übrigen Verbindungen des betreffenden Heteroelements abzugrenzen, erscheint dann gerechtfertigt, wenn ihre Reaktionen tatsächlich eher den Ring als Ganzes kennzeichnen, als daß sie auch von acyclischen Verbindungen des Elements geläufig wären. Auf diesem Hintergrund stellten wir uns die Frage, ob die noch relativ jungen 6 π -Fünfringe mit zweifachkoordiniertem, dreiwertigem Phosphor eine eigene typische Heterocyclenchemie aufweisen.

In vorausgehenden Mitteilungen^{3,4)} berichteten wir über Substitutionsreaktionen an 1,2,3-Diazaphospholen, die bereits als positive Antwort auf die gestellte Frage gewertet werden können. Ein noch kritisches Beispiel sollte die Umsetzung mit Halogenen abgeben. Sie führt bei P(III)-Verbindungen regelmäßig zur Oxidation des Phosphors. Das gilt nicht nur für die σ^3 -Phosphane, sondern auch für den σ^2 -Phosphor in Iminophosphanen⁵⁾ und 1,2,4,3-Triazaphospholen^{6,7)}. Auch bei Phosphininen (Phosphabenzolen), bei denen grundsätzlich auch eine 1,2-Addition offenstehen würde, findet man nur die oxidative 1,1-Addition des Halogens an den Phosphor⁸⁾. Dagegen liefert die Umsetzung des 5-Methyl-2-phenyl-1,2,3-diazaphosphols **1b** mit Brom „ein Dibromid, in dem der Phosphor dreiwertig bleibt“⁹⁾, und nach Triethylaminzugabe das 4-Bromderivat **2b**¹⁰⁾. An die Stelle der Oxidation des Phosphors tritt hier also die Substitution des Rings ohne Veränderung des Phosphors. Das Produkt entsteht dabei aber offenbar nicht in einer elektro-

trophilen aromatischen Substitution, d. h. ohne Beteiligung des Phosphors, sondern über Zwischenstufen, in denen er gegenüber Ausgangs- und Endstufe verändert wird. Wir haben deshalb die Umsetzung der Diazaphosphole **1a, b, c** mit Brom und im Anschluß daran auch mit Sulfenyl-halogeniden genauer untersucht^{14).}

Bromierung

Für die NMR-spektroskopische Untersuchung wurden Lösungen der Diazaphosphole **1a,b** bei -80°C mit der äquimolaren Menge Brom versetzt. Die beobachteten Verhältnisse sind bei R = Me, Ph prinzipiell gleich, graduell jedoch verschieden. Alle auftretenden Produkte **2–6** sind als Ergebnis von 1,2-Additionen und 1,2-Eliminierungen anzusehen, die stets die PC-Bindung betreffen (vgl. Lit.⁴⁾): Am Anfang steht die Bromaddition an **1** zum 3,4-Dibrom-dihydrodiazaphosphol **5** (dem oben für R = Ph erwähnten Dibromid). Im Fall R = Ph (**5b**) bleibt es auch nach Erwärmen auf Raumtemperatur als Hauptprodukt erhalten. Zum Teil verliert es aber Bromwasserstoff, der von **1b** zum 3-Brom-dihydrodiazaphosphol **3b** aufgenommen wird. Damit entsteht einerseits das 4-Bromdiazaphosphol **2b** und bleibt andererseits eine äquivalente Menge Brom übrig. **2b** addiert dieses Brom wiederum an die PC-Bindung zum 3,4,4-Tribrom-dihydrodiazaphosphol **6b**, so daß **2b** zunächst nicht mehr als Produkt auftritt. Insgesamt beobachtet man also ein Dismutationsgleichgewicht innerhalb der Reihe der 3-Brom-dihydrodiazaphosphole (untere Zeile des Formelschemas) $2 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$, bei dem die linke Seite überwiegt. Dennoch gelang es nicht, **5b** daraus destillativ oder chromatographisch zu isolieren; infolge Bromwasserstoffabspaltung wird statt dessen stets **2b** erhalten.



Im Fall R = Me ist das Primärprodukt **5a** nicht nur bezüglich der Dismutation etwas weniger begünstigt, sondern geht beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur auch weitgehend in **2a** über. Der dabei abgespaltene Bromwasserstoff führt für einen anderen Teil von **1a** und **2a** zu einer vollständigen Ringspaltung in mehr oder weniger weit bromiertes Aceton-methylhydrazon und Phosphortribromid, erkennbar am Auftauchen und Anwachsen des ³¹P-NMR-Signals des letzteren.

Alle auftretenden Produkte und ihre Konstitution gehen eindeutig aus den NMR-Spektren (Tab. 1) hervor. Die Diazaphosphol-hydrobromide wurden auch unabhängig aus **1** und Bromwasserstoff dargestellt. Mit R = Me handelt es sich um eine kristalline, in Bromwasserstoffatmosphäre sublimierbare Verbindung (**4a**). Wie das entsprechende Hydrochlorid^{3,11)} (**4a**, Cl statt Br) ist es ionisch gebaut und zeigt dementsprechend eine

gegenüber **1a** kaum veränderte ^{31}P -NMR-Verschiebung. Mit R = Ph ist dagegen in **3b** der Bromwasserstoff kovalent an die PC-Bindung addiert (wiederum wie bei der entsprechenden Chlorverbindung **3b**, Cl statt Br¹¹); er lässt sich thermisch, etwa in siedendem Chloroform, unter Rückbildung von **1b** wieder vollständig abspalten.

Über die Folge von Bromaddition und Bromwasserstoffeliminierung können die Diazaphosphole **1** leicht präparativ in die 4-Bromderivate **2** übergeführt werden, wenn bei der Bromierung eine Base zugegeben wird¹⁰. Die 4-Bromdiazaphosphole **2** sind vakuumdestillierbare Flüssigkeiten, die sich bei -20°C unzersetzt aufbewahren lassen.

Die „Dibromide“ **5** können auch als Hydrobromide der Bromdiazaphosphole **2** betrachtet und in diesem Sinne tatsächlich durch Bromwasserstoffaddition an **2** erhalten werden. Sie lassen sich aber auch auf diesem Weg nicht präparativ gewinnen, weil sich natürlich wieder die oben beschriebenen Gleichgewichte und Folgereaktionen einstellen und der Bromwasserstoff thermisch wieder leicht abgespalten wird.

Durch nochmalige Bromzugabe werden die Bromdiazaphosphole **2** in die Tribrom-dihydrodiazaphosphole **6** übergeführt. Es handelt sich um Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen und Brom abspalten. **6a** ist thermisch genügend stabil, um durch Vakuumdestillation gereinigt zu werden, **6b** zersetzt sich dabei. Durch Triphenylphosphan oder auch schon durch Triethylamin werden sie in **2** zurückgeführt.

Tab. 1. NMR-Daten (in CDCl_3)^{a)} der Diazaphosphole **1** und **2**, ihrer Hydrobromide **4** und der 3-Brom-dihydrodiazaphosphole **3**, **5** und **6** (Kopplungskonstanten in Hz)

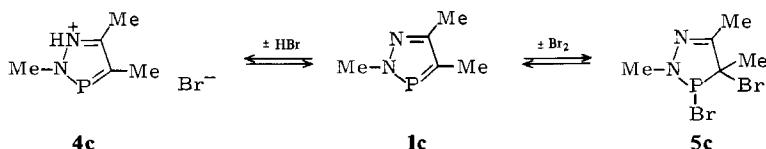
	2-	3-	4-	$\delta^{31}\text{P}$	2-CH ₃ (J_{PNCH})	$\delta^1\text{H}$ 4-H (J_{PCH}) bzw. 4-CH ₃ (J_{PCCH})	5-CH ₃ (J_{PCCCH})
1a ^{b)}	Me		H	231.0	3.95 (7.6)	7.25 (43.7)	2.42 (1.5)
1b ³⁾	Ph		H	225.0		7.25 (45.0)	2.52 (1.5)
1c	Me		Me	225.5	3.94 (7.5)	2.23 (10.6)	2.34 (1.3)
2a	Me		Br	216.5	3.95 (7.7)		2.41 (1.5)
2b	Ph		Br	209.6			2.40 (1.8)
4a	Me		H	232.0	4.35 (8.1)	7.77 (42.0)	2.69 (1.8)
3b	Ph	Br	H, H	122.9		3.75 (25.0)	2.33 (1.3)
4c	Me		Me	228.5	4.40 (7.5)	2.43 (13.0)	2.65 ^{c)}
5a	Me	Br	H, Br	120.2	3.27 (15.4)	5.32 (14.2)	2.40 (2.6)
5b ¹⁰⁾	Ph	Br	H, Br	101.2		5.18 (11.0)	2.38 (2.0)
5c	Me	Br	Me, Br	129.0	3.25 (11.5)	2.18	2.18
6a	Me	Br	Br, Br	129.3	2.98 (14.5)		2.20 (2.5)
6b	Ph	Br	Br, Br	111.6			2.50 (1.7)

Tab. 1 (Fortsetzung)

	C-4 (<i>J</i> _{PC})	C-5 (<i>J</i> _{PCC})	C-i (<i>J</i> _{PNC})	δ ¹³ C ^d) 2-Substituent			4-C (<i>J</i> _{PCC})	5-C (<i>J</i> _{PCCC})
1a	135.3 (35.4)	155.7 (8.8)	41.2 (19.5)					15.7 (2.0)
1b	137.4 (35.5)	156.4 (9.3)	144.0 (11.8)	122.3 (9.8)	129.1	128.8 (< 0.5)		15.8 (2.0)
1c	148.6 (33.2)	155.1 (7.0)	41.0 (18.7)				10.3 (25.1)	12.9 (< 0.5)
2a	127.8 (51.9)	155.3 (7.1)	41.7 (18.2)					14.0 (< 0.5)
2b	131.3 (52.2)	156.1 (8.7)	143.6 (11.3)	119.4 (10.1)	129.2	126.7 (1.3)		14.2 (1.0)
4a	136.1 (46.9)	153.5 (10.9)	40.3 (14.4)					13.8 (2.2)
3b	50.0 (28.4)	155.4 (< 0.5)	143.3 (6.1)	118.2 (13.5)	129.2	123.4 (2.5)		17.4 (< 0.5)
4c	149.1 (48.3)	151.6 (10.2)	40.1 (11.1)				10.6 (22.0)	11.1 (< 0.5)
5a	54.7 (35.2)	156.6 (1.2)	33.5 (≈ 8)					12.8 (< 0.5)
5b	52.8 (33.8)	156.1 (< 0.5)	142.4 (7.2)	118.3 (12.2)	129.4	124.1 (2.2)		14.5 (< 0.5)
5c	72.6 (37.5)	157.6 (< 0.5)	37.6 (10.1)				23.1 (7.8)	11.3 (< 0.5)
6a	64.2 (61.4)	154.0 (1.7)	37.7 (8.5)					11.8 (< 0.5)
6b	63.2 (59.9)	156.0 (< 0.5)	143.9 (6.0)	119.2 (11.4)	130.2	125.1 (2.5)		13.3 (0.8)

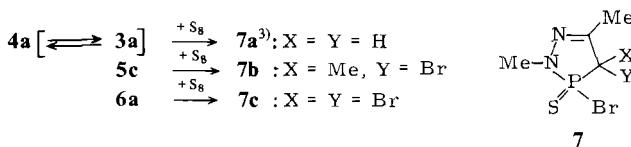
a) Ausgenommen **5a** in CH₂Cl₂ bei -67°C, **6a** in C₆H₆. – b) ³¹P- und ¹H-NMR-Daten in Lit.^{3,13)} von Reinsubstanz. – c) Verbreitert. – d) Auflösung der ¹³C-FT-NMR-Spektren 0.5 Hz pro Datenpunkt.

Die Bromaddukte **5a, b** erweisen sich insofern als instabil, als sie leicht Bromwasserstoff verlieren und dabei das 6π-System zurückbilden. Um diese Folgereaktion wenigstens in einem Fall auszuschließen, unterwarfen wir auch das 2,4,5-Trimethyldiazaphosphol **1c**¹²⁾, das über keinen substituierbaren Wasserstoff an C-4 mehr verfügt, der Bromierung. Das dabei erwartungsgemäß entstehende **5c** ist jedoch ebenfalls thermisch nicht stabil. Bei 60°C zersetzt es sich innerhalb 15 h vollständig. Als Produkte findet man Phosphortribromid und das **1c**-Hydrobromid **4c**. Sie gehen auf Reaktionen mit Bromwasserstoff zurück, der offenbar durch eine Methylgruppenbromierung entsteht. **4c** kann auch unabhängig dargestellt werden; es ist wieder (wie das **1c**-Hydrochlorid¹¹⁾) ionisch gebaut.



Die Bromdiazaphosphole **2** reagieren – wie es für die Azaphosphole allgemein charakteristisch ist – nicht mit Schwefel. Die Dihydroverbindungen **3**, **5** und **6** sollten

sich dagegen wie normale Phosphane verhalten und sich mit Schwefel in die Sulfide überführen lassen. Das gelingt, wie wir schon früher zeigen konnten³⁾, bei **4a** (wohl über sein Tautomeres **3a**) und ebenso bei **5c** und **6a**, nicht aber bei **5a**.



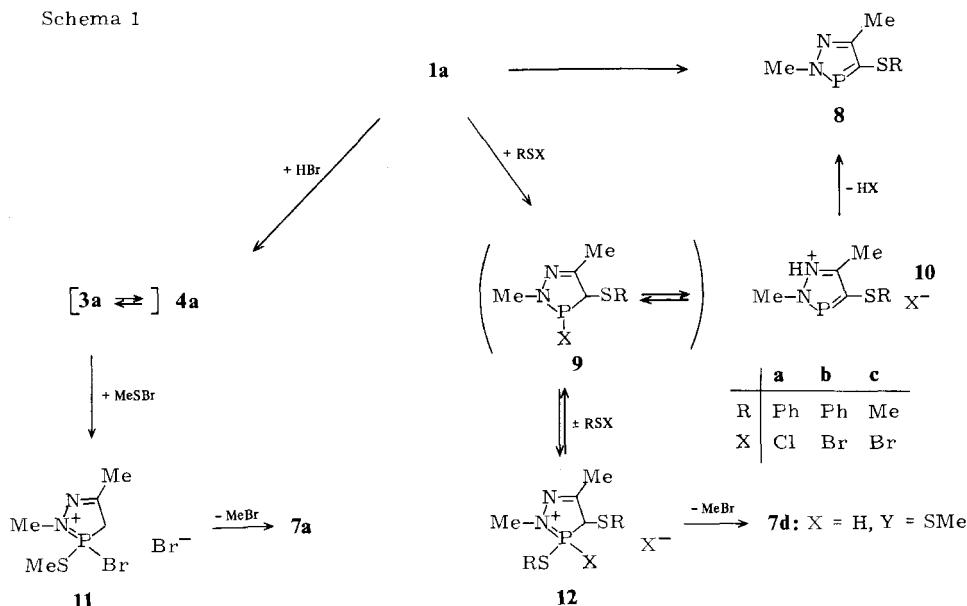
7

Auch mit Chlor anstelle von Brom und Triethylamin setzt sich **1a** zu den entsprechenden Produkten **2d**–**6d** (**d**: R = Me, Cl statt Br) um: δ³¹P = 210.6 (**2d**), 230.7 (**4d**)³⁾, 110.5 (**5d**), 116.9 (**6d**). Die Umsetzung verläuft jedoch weniger einheitlich und führt überwiegend zur Spaltung des Rings und zur Bildung von Phosphortrichlorid.

Sulfenierung

Nach den Ergebnissen des voranstehenden Abschnitts lag der Versuch nahe, die zwischen den 4-Halogen- und den früher erhaltenen 4-Phosphinodiazaphospholen³⁾ noch ausstehenden (Alkylthio)- und (Arylthio)diazaphosphole **8** in entsprechender Weise, d. h. durch Umsetzen von **1** mit Sulfenylhalogeniden RSX und einer Base darzustellen. Eine Komplikation war dabei insofern zu erwarten, als die Sulfenylhalogenide z. T. mit dem entsprechenden Disulfid und Halogen im Gleichgewicht stehen, und damit die Halogenierung von **1** zur Konkurrenz werden kann. Tatsächlich gelingt die Darstellung von **8** aber problemlos und in guter Ausbeute, wobei die Sulfenylbromide sogar in situ aus dem Disulfid und Brom erzeugt werden können. Die 4-(Phenylthio)- und

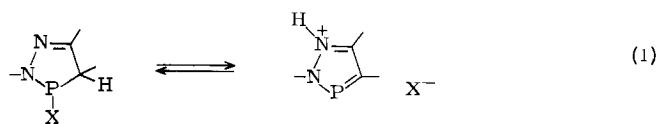
Schema 1



4-(Methylthio)diazaphosphole **8a** und **c** sind vakuumdestillierbare, farblose und übelriechende Flüssigkeiten.

Die im System **1a**/RSX beobachteten Reaktionen entsprechen prinzipiell, wenn auch nicht im Detail, den vorstehend bei der Bromierung besprochenen (vgl. Schema 1).

Den Anfang macht wieder die Bildung eines 1:1-Addukts. Dabei handelt es sich jedoch nicht um das dem Bromaddukt **5a** entsprechende Ergebnis **9** einer 1,2-Addition an die PC-Bindung, sondern um das ionische Isomere **10**, erkennbar an der gegenüber **1a** kaum veränderten ^{31}P -NMR-Verschiebung (Tab. 2). Das Tautomeriegleichgewicht (1) zwischen 3-Halogen-dihydrodiazaphosphol und Diazaphospholium-halogenid^{3,11)} reagiert also empfindlich auf die 4-Substitution des Rings. Bei den 2,5-Dimethylverbindungen liegt es mit H, Me und SR als 4-Substituent auf der ionischen Seite (**4a,d**, **4c** bzw. **10**), mit Cl und Br dagegen auf der kovalenten Seite (**5d** bzw. **5a**).



Triethylamin setzt aus den Verbindungen **10** das 4-(Phenylthio)- bzw. 4-(Methylthio)diazaphosphol **8a,c** frei. Andererseits nimmt **10** weiteres Sulfenylhalogenid zu einem 2:1-Addukt auf. Es handelt sich dabei um die 3-Halogen-3,4-dithio-1,2,3,4-diazaphospholium-halogenide **12**. Sie kommen wahrscheinlich durch einen nucleophili-

Tab. 2. NMR-Daten (in CDCl_3) der 3-Brom-dihydrodiazaphosphol-3-sulfide **7**, der 4-Thiodiazaphosphole **8**, ihrer Hydrohalogenide **10** und der 3,4-Dithiodiazaphospholium-halogenide **12** (Kopplungskonstanten *J* in Hz)

	3-Substituenten	4-X	$\delta^{31}\text{P}$	2-CH ₃ (<i>J</i> _{PNCH})	3-SCH ₃ (<i>J</i> _{PSCH})	$\delta^1\text{H}$ 4-R (<i>J</i> _{PCCH} , <i>J</i> _{PCSCH})	4-H (<i>J</i> _{PCH} bzw. NH)	5-CH ₃ (<i>J</i> _{PCCCH})
7a	S, Br	H, H	80.0	3.05 (17.0)			3.47 ^{a)}	2.14 (2.9)
7b	S, Br	Me, Br	86.5	3.15 (16.0)		2.06 (23.0)		2.22 (0.7)
7c	S, Br	Br, Br	82.4					
7d	S, Br	H, SMe	76.0	3.08 (15.5)		2.23 (4.4)	3.86 (8.6) ^{c)}	2.05 (1.9)
8a		SPh	236.0	4.00 (7.6)				2.32 (1.5)
8c		SMe	221.9	3.98 (7.6)		2.38 (1.9)		2.45 (1.4)
10a		SPh	231.1	4.22 (8.8)			6.73	2.43 (1.8)
10b		SPh	229.9	4.33 (8.5)			7.25	2.48 (1.8)
10c		SMe	220.0	4.20 (9.0)		2.51 (2.6)		2.52 ^{b)}
12a	SPh, Cl	SPh	61.5	3.78 (10.8)				2.23 ^{b)}
12b	SPh, Br	SPh	44.4	3.75 (12.0)			3.6 (10.5) ^{c)}	2.23 ^{b)}
12c	SMe, Br	SMe	47.0	3.76 (12.5)	3.08 (15.5)	2.36 (2.3)	4.08 (8.0) ^{c)}	2.50 (1.2)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	C-4 (J_{PC})	C-5 (J_{PCC})	2-CH ₃ (J_{PNC})	$\delta^{13}\text{C}^d$	3-Subst. (J_{PSC} , J_{PSCC})	4-Subst. (J_{PCC} , J_{PCSC} , J_{PCSCC})	5-CH ₃ (J_{PCCC})
7a	49.3 (85.3)	154.2 (9.1)	32.5 (2.6)				13.0 (<0.5)
7b	58.8 (102.0)	157.5 (20.1)	33.0 (1.6)			22.3 (3.1)	14.7 (<0.5)
7d	57.0 (83.5)	154.5 (20.0)	32.4 (1.8)			17.5 (2.9)	10.8 (<0.5)
8a	139.9 (42.5)	159.0 (4.0)	41.5 (16.5)			138.2 <i>i</i> (4.0) 126.7 <i>o</i> (1.4)	13.2 (0.7)
						128.8 <i>m</i>	
						125.5 <i>p</i>	
8c	150.6 (48.3)	154.3 (5.5)	41.3 (18.4)			21.2 (14.1)	13.4 (0.8)
10a	142.5 (60.0)	156.8 (8.5)	40.9 (13.1)				12.4 (1.1)
10b	141.4 (56.8)	153.8 (7.9)	40.4 (9.9)			134.4 <i>i</i> (3.9)	11.4 (<0.5)
						128.6 <i>o</i> (1.2)	
						129.5 <i>m</i>	
						127.3 <i>p</i>	
10c	151.2 (56.7)	152.1 (7.1)	40.9 (14.1)			21.0 (14.2)	12.3 (0.8)
12a	67.6 (129.3)	160.2 (31.2)	32.5 (<0.5)	122.5 (9.2) <i>i</i>		132.3 <i>i</i> (5.4)	13.1 (7.5)
				135.4 (6.8) <i>o</i>		130.7 <i>o</i> (4.4)	
				129.3 <i>m</i>		126.4 <i>m</i>	
				135.0 <i>p</i>		126.7 <i>p</i>	
12b	70.3 (117.8)	160.2 (28.7)	33.2 (<0.5)	123.9 (10.2) <i>i</i>		132.3 <i>i</i> (5.2)	13.0 (7.1)
				135.2 (6.4)		130.8 <i>o</i> (3.9)	
				129.4 <i>m</i>		127.0 <i>m</i>	
				134.1 <i>p</i>		127.1 <i>p</i>	
12c	74.3 (111.7)	160.2 (29.3)	33.0 (<0.5)	18.3 (6.8)		20.1 (<0.5)	13.3 (7.5)

a) Schwerpunkt des AB-Teils des ABX-Spektrums; $J_{\text{HCCCH}} = 0.6$ und 0.8 Hz (wir berichtigen damit die Angaben in Lit.³⁾); in benzolischer Lösung lassen sich bestimmen oder berechnen: $\delta^1\text{H} = 2.84$ (2-CH₃, d, $J_{\text{PNCH}} = 17.3$ Hz), 2.52 (4-H, m, $J_{\text{PCH}} = 10.95$ Hz, $J_{\text{HCCCH}} = 0.7$ Hz, $J_{\text{HCH}} = 8.6$ Hz), 2.50 (4-H, m, $J_{\text{PCH}} = -8.55$ Hz, $J_{\text{HCCCH}} = 1.0$ Hz), 1.47 (5-CH₃, m, $J_{\text{PCCCH}} = 3.3$ Hz). – b) Verbreitert. – c) $J_{\text{HCCCH}} = 0.5$ (**7d**), 2.0 (**12b**), 1.5 (**12c**) Hz. – d) Auflösung der ¹³C-FT-NMR-Spektren 0.5 Hz pro Datenpunkt.

len Angriff des Tautomeren **9** auf das Sulfenylhalogenid zustande. Die Addition kann unter schonenden Bedingungen in jedem Fall, bei R = Ph einfach durch Erwärmen auf 60°C , umgekehrt und damit **12** in **10** zurückgeführt werden. Bei **12c** führt das Erwärmen dagegen unter Abspaltung von Methylbromid zum 4-(Methylthio)-3-sulfid **7d**. In gleicher Weise ist das Auftreten des 4-unsubstituierten 3-Sulfids **7a** zu verstehen: das im Gleichgewicht auftretende **3a** lagert ein Methansulfenylbromid zu **11** an, das dann Methylbromid verliert.

NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der neuen 4-Chlor-, 4-Brom- und 4-Thiodiazaphosphole liegen mit 210–236 (Tab. 1 und 2) recht dicht an dem für 4-unsubstituierte Diazaphosphole charakteristischen Wert³⁾ um 230. Während Phosphinogruppen eine deutliche Tieffeldverschiebung, die Anilinogruppe eine starke Hochfeldverschiebung bewirken, bleibt der Einfluß jener Gruppen bemerkenswert gering⁴⁾. Ins Auge fällt daher die Abhängigkeit der Kopplungskonstante $^1J_{\text{PC}}$ von der Natur des 4-Substituenten (Tab. 3).

Tab. 3. Abhängigkeit der Kopplungskonstante $^1J_{\text{PC}}$ von der Natur des 4-Substituenten

4-Substituent	Me	H	NHPh	SPh	SMe	P(S)MeCl	Br
$^1J_{\text{PC}}$	33	35	38	43	48	47	52 Hz
	1a, b		4)	8a	8c	3)	2a, b

Eine 1,2-Addition an die PC-Bindung kann stets gleichermaßen deutlich an der ^{31}P - und an der $^{13}\text{C}(\text{C}-4)$ -Verschiebung zu höherem Feld abgelesen werden. Erstere rückt auf 100–130, letztere von 128–150 auf 50–73 (in 3, 5, 6; Tab. 1). Auch in den Dihydrodiazaphospholen variiert J_{PC} stark: mit zunehmender Bromsubstitution an C-4 (3 → 5 → 6) erfolgt eine Steigerung von 28 auf 61 Hz ($\delta^{13}\text{C}$ gleichzeitig von 50 auf 64).

Für experimentelle Beiträge zu dieser Arbeit danken wir Fräulein *Angela Willhalm* und den Herren *Franz Bronberger* und *Werner Miska*. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für ihre Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden, falls nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt (ausgeheizte Glasapparaturen, absolutierte Lösungsmittel, trockenes und sauerstofffreies Argon als Schutzgas).

Bromaddition an 1a, b

Zu 1.14 g (10 mmol) **1a** bzw. 1.76 g (10 mmol) **1b** in 5 ml Dichlormethan wurden unter Rühren bei –80°C jeweils 1.60 g (10 mmol) Brom in 10 ml Dichlormethan getropft. Die Bromlösung entfärbte sich beim Eintropfen, die Reaktionslösungen blieben klar. Diese wurden NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Text und Tab. 1). Die aus **1b** erhaltene Lösung wurde bei Raumtemp. eingedampft und ließ **5b** als schwarzbraunes Öl zurück. Beim Versuch, es bei 10^{–4} mbar zu destillieren, spaltete es HBr ab und lieferte **2b**.

Bromaddition an 1a, b mit Triethylamin

Zu 228 mg (2.0 mmol) **1a** bzw. 352 mg (2.0 mmol) **1b** und jeweils 202 mg (2.0 mmol) Triethylamin in 1 ml CDCl_3 wurden in einem NMR-Röhrchen jeweils 0.25 ml einer 2 M Lösung von Brom in CDCl_3 gegeben, bis zu insgesamt je 6 mmol Brom. Nach jeder Zugabe wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum angefertigt. Im Fall R = Me entstand bei Zugabe von bis zu 2 mmol Brom unter sukzessivem Verschwinden von **1a** nur **2a**. Bei Zugabe von weiteren 2 mmol Brom setzte sich dieses sukzessive in **6a** um, das schließlich bei Zugabe von weiteren 2 mmol Brom in Phosphortribromid überging. Im Fall R = Ph wurde der gleiche Reaktionsablauf unter Auftreten von **2b** und **6b** beobachtet, doch waren die einzelnen Bromierungsschritte weniger exakt voneinander getrennt.

4-Brom-2,5-dimethyl-2H-1,2,3-diazaphosphol (2a): Zu 24.0 g (0.21 mol) **1a** und 21.3 g (0.21 mol) Triethylamin in 250 ml Benzol wurden langsam (1 h) unter Rühren bei Raumtemp. 33.6 g (0.21 mol) Brom in 100 ml Benzol getropft. Es entstand ein braungefärbter Niederschlag von Triethylammoniumbromid, der abgefiltert und mehrfach mit je 50 ml Benzol ausgewaschen wurde. Nach Einengen der vereinigten Filtrate bei Raumtemp. wurden aus dem verbleibenden braunroten Öl unter Kühlung der Vorlage auf -20°C 28.2 g (69%) farbloses **2a** abdestilliert, Siedebereich 45 – 50 °C/0.1 mbar. Beim Stehenlassen, auch in der Kälte, färbt es sich rasch johannisbeerrot ohne erkennbare Reinheitsminderung; es ist bei -20°C einige Monate haltbar.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{BrN}_2\text{P}$ (193.0) Ber. C 24.50 H 3.13 N 14.51 Gef. C 24.45 H 3.28 N 14.49

3,4,4-Tribrom-3,4-dihydro-2,5-dimethyl-2H-1,2,3-diazaphosphol (6a): Zu 3.88 g (20 mmol) **2a** in 10 ml Benzol wurden langsam (1.5 h) unter Rühren bei Raumtemp. 3.20 g (20 mmol) Brom getropft. Die rote Reaktionslösung wurde filtriert und bei Raumtemp. eingeengt. Aus dem verbleibenden schwarzroten Öl wurden unter Kühlung der Vorlage auf -20°C 6.10 g (86%) blaßgelbes **6a** abdestilliert, Siedebereich 55 – 65 °C/10⁻³ mbar. Es färbt sich rasch wieder schwarzrot, raucht stark an der Luft unter Abgabe von Bromdampf, führt, auf Zellstoff gebracht, zur Entzündung und ist auch bei -20°C nicht lange haltbar.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_3\text{N}_2\text{P}$ (352.8) Ber. C 13.63 H 1.71 N 7.94 Gef. C 14.12 H 1.82 N 8.23

945 mg (2.68 mmol) **6a** in 2 ml CDCl_3 wurden bei -50°C mit 704 mg (2.68 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Bei Raumtemp. verblaßte die ursprünglich dunkelrote Farbe, und es schieden sich 1130 mg (100%) Kristalle von Ph_3PBr_2 ab. Das Filtrat zeigte ausschließlich das ³¹P-NMR-Signal für **2a**.

665 mg (1.88 mmol) **6a** in 3 ml CDCl_3 wurden mit 64 mg (1.88 mmol) Schwefel bis zu dessen Auflösung (2 h) unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene *3,4,4-Tribrom-3,4-dihydro-2,5-dimethyl-2H-1,2,3-diazaphosphol-3-sulfid* (**7c**) (NMR-Spektren vgl. Tab. 2) blieb nach Abziehen des Lösungsmittels als brauner Sirup zurück, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

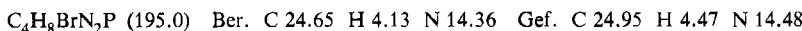
4-Brom-5-methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-diazaphosphol (2b)¹⁰: Zu 8.81 g (50 mmol) **1b** und 5.06 g (50 mmol) Triethylamin in 50 ml Dichlormethan wurden langsam (2 h) unter Rühren bei -70°C (höhere Temperaturen begünstigen eine Bromierung des Phenylrestes) 7.99 g (50 mmol) Brom in 10 ml Dichlormethan getropft. Aus dem schwarzen Reaktionsgemisch wurde das Lösungsmittel bei Raumtemp. abgezogen. Der Rückstand wurde mit 30 ml Benzol und das zurückbleibende Triethylammoniumbromid mehrfach mit je 5 ml Benzol extrahiert. Nach dem Einengen der Filtrate verblieb ein schwarzes Öl, aus dem 8.57 g (67%) **2b** abdestilliert wurden, Siedebereich 84 – 90 °C/10⁻⁴ mbar. Das gelbgrüne Öl verfärbt sich beim Stehenlassen rasch schwärzlich, es erstarrt bei $\approx 15^{\circ}\text{C}$ und ist bei -20°C einige Monate haltbar.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{BrN}_2\text{P}$ (255.1) Ber. C 42.38 H 3.16 N 10.98 Gef. C 41.43 H 3.32 N 11.09

3,4,4-Tribrom-3,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-2H-1,2,3-diazaphosphol (6b): Zu 5.1 g (20 mmol) **2b** in 20 ml Chloroform wurden langsam (1.5 h) unter Rühren bei -50°C 3.20 g (20 mmol) Brom getropft. Die Reaktionslösung färbte sich dabei tiefdunkelbraun und enthielt nach dem ³¹P-NMR-Spektrum fast nur **6b**. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp. verblieb **6b** als schwarzgrünes Öl. Beim Versuch, es bei 10⁻⁴ mbar zu destillieren, trat ab 95 °C Zersetzung ein. Die nachgeschaltete Kühlzelle enthielt Phosphortribromid.

2,5-Dimethyl-2H-1,2,3-diazaphospholium-bromid (4a): Zu 1.14 g (10 mmol) **1a** in 10 ml Chloroform wurden bei -75°C 0.29 ml (10 mmol) flüssiger Bromwasserstoff überkondensiert. Durch Einengen und Überschichten mit *n*-Hexan wurden 1.05 g (54%) kristallines **4a** erhalten.

Eine Probe wurde im geschlossenen, evakuierten und mit Bromwasserstoff beschickten Rohr bei 60–70°C sublimiert; Schmp. 166–167°C.



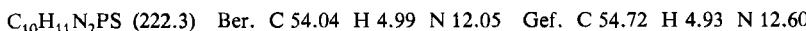
3-Brom-3,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol (3b) wurde in gleicher Weise aus **1b** dargestellt, aber nur NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1). Bei Kochen entweicht aus der Lösung Bromwasserstoff, und es bildet sich **1b** zurück. Mit mehr Bromwasserstoff entsteht (letztlich quantitativ) Phosphortribromid und Aceton-phenylhydrazon.

Bromaddition an 1c

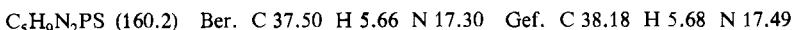
Die Lösung von 546 mg (4.26 mmol) **1c** in 1 ml CDCl_3 wurde bei –60°C portionsweise mit 681 mg (4.26 mmol) Brom in 2 ml CDCl_3 versetzt, in 20°C-Intervallen auf 60°C erwärmt und jeweils NMR-spektroskopisch untersucht (vgl. Text).

In einer Wiederholung wurden 14 mg (4.5 mmol) Schwefel zugegeben und die Lösung 1 h auf 60°C gehalten. Nach Auskunft der NMR-Spektren trat hierbei die Zersetzung zurück, und es entstand hauptsächlich das **3,4-Dibrom-3,4-dihydro-2,4,5-trimethyl-2*H*-1,2,3-diazaphosphol-3-sulfid (7b)**. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieb es als dunkelbrauner Sirup.

2,5-Dimethyl-4-(phenylthio)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol (8a): Zu 3.78 g (33.2 mmol) **1a** und 3.62 g (16.6 mmol) Diphenyldisulfid in 20 ml Chloroform wurden unter Rühren bei 0°C 2.65 g (16.6 mmol) Brom in 10 ml Chloroform langsam zugetropft. Die hellorange Lösung wurde anschließend 0.5 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen langsam mit 3.36 g (33.2 mmol) Triethylamin in 10 ml Chloroform versetzt. Nach 2 h wurde das Chloroform vollständig abgezogen, der braune Rückstand mit 10 ml Benzol aufgenommen, und das zurückbleibende Triethylammoniumbromid mehrfach mit einigen ml Benzol gewaschen. Aus den Filtraten wurde das Benzol abgezogen und aus dem dunkelbraunen, ölichen Rückstand 6.0 g (82%) **8a** abdestilliert, Siedebereich 90–95°C/7 · 10^{–2} mbar; schwachgelbliche, ölige Flüssigkeit von üblem Geruch.



2,5-Dimethyl-4-(methylthio)-2*H*-1,2,3-diazaphosphol (8c): Wie vorstehend wurden 5.20 g (45.6 mmol) **1a**, 2.14 g (22.8 mmol) Dimethyldisulfid und 3.64 g (22.8 mmol) Brom bei –60°C zusammengegeben. Der dabei aufgetretene Niederschlag löste sich nach Erwärmen auf Raumtemp. Nach erneutem Kühlen der jetzt klaren, tiefroten Lösung auf –40°C wurden langsam 4.61 g (45.6 mmol) Triethylamin in 10 ml Chloroform zugegeben. Aufarbeiten des Reaktionsgemisches wie vorstehend lieferte 4.7 g (64%) **8c**, Sdp. 46°C/10^{–3} mbar, farblose, übelriechende Flüssigkeit.



3-Brom-2,5-dimethyl-3,4-bis(methylthio)- bzw. -3,4-bis(phenylthio)-4*H*-1,2,3*L*⁵-diazaphospholium-bromid (12c bzw. 12b): In äquimolaren Mengen wurden **1a** und Dimethyl- bzw. Diphenyldisulfid in Chloroform vorgelegt und Brom in Chloroform bei 0°C zugetropft. Die klare, orangefarbene Lösung enthielt nach dem ³¹P-NMR-Spektrum nur **12c** bzw. **12b**. Es blieb nach Abziehen des Chloroforms als braunrotes Öl zurück.

¹⁾ 62. Mitteil.: *J. G. Kraijkamp, G. van Koten, K. Vrieze, D. M. Grove, G. Abbel, C. H. Stam und A. Schmidpeter*, Inorg. Chim. Acta **85**, L33 (1984).

²⁾ Vorgetragen auf dem Eighth International Congress of Heterocyclic Chemistry, Graz 1981.

³⁾ *J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber und A. Schmidpeter*, Chem. Ber. **113**, 2278 (1980).

⁴⁾ *J. Högel, A. Schmidpeter und W. S. Sheldrick*, Chem. Ber. **116**, 549 (1983).

⁵⁾ *E. Niecke und W. Bitter*, Chem. Ber. **109**, 415 (1976).

⁶⁾ *A. Schmidpeter, J. Luber und H. Tautz*, Angew. Chem. **89**, 554 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 546 (1977).

⁷⁾ *A. Schmidpeter, H. Tautz und F. Schreiber*, Z. Anorg. Allg. Chem. **475**, 211 (1981).

- 8) *H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth*, Chem. Ber. **110**, 395 (1977); beim unsubstituierten Phosphinin wäre darüber hinaus auch eine C-Bromierung denkbar. Sie konnte aber bislang nicht verifiziert werden: *A. J. Ashe, III*, persönliche Mitteilung.
- 9) *N. P. Ignatova, N. N. Melnikov und N. I. Shvetsov-Shilovskii*, Khim. Geterotsikl. Soedin **3**, 753 (1967); Chem. Heterocycl. Comp. **3**, 601 (1967).
- 10) *R. G. Bobkova, N. P. Ignatova, N. I. Shvetsov-Shilovskii, N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii, L. Ya. Bogelfer, S. F. Dymova und A. F. Vasilev*, Zh. Obschch. Khim. **47**, 576 (1977); J. Gen. Chem. USSR **47**, 527 (1977).
- 11) *P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber und A. Schmidpeter*, Chem. Ber. **111**, 1558 (1978).
- 12) *J. Luber und A. Schmidpeter*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 887.
- 13) *J. Luber und A. Schmidpeter*, Angew. Chem. **88**, 91 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 111 (1976).
- 14) Zusatz bei der Korrektur (7.12.1984): Unabhängig von uns wurden Halogenierung und Sulfenierung von **1a, b** inzwischen auch von anderer Seite untersucht, wobei sich die Ergebnisse bestätigen und ergänzen: *W. Rösch und M. Regitz*, Synthesis **1984**, 591.

[134/84]