

Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 21¹⁾

Cycloaddition mesoionischer Verbindungen an ein stabiles Phosphaalkin – neue Möglichkeiten in der Synthese von Aza- und Thiaphospholen

Wolfgang Rösch, Hans Richter und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

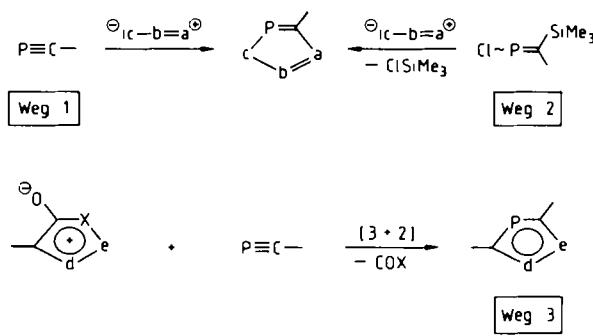
Eingegangen am 27. April 1987

1,2,3-Oxadiazolium-5-olate (Sydnone) (**2a–e**) reagieren mit dem Phosphaalkin **1** unter [3 + 2]-Cycloaddition und nachfolgender Kohlendioxid-Cycloeliminierung zu den 1*H*-1,2,4-Diazaphospholen **5a–e**. Nur bei der Umsetzung **1 + 2a** kann auch das Regiosomere **6a** als Nebenprodukt nachgewiesen werden. Von 1*H*- (bzw. 2*H*)-1,2,4-Diazaphospholen ausgehend, sind einige Vertreter der gleichen Reihe durch Lithiierung und anschließende Methylierung zugänglich (**7a–c** → **8a–c** → **5a,c,e**). Das 1,3-Oxadiazolium-5-olat (Münchnon) **12** sowie das 1,3-Dithiolium-4-olat **14** reagieren analog mit **1** zum 1,3-Aza- bzw. 1,3-Thiaphosphol **13** bzw. **15**. Konstitutionsisomere Thiazaphosphole (**17, 18**) werden bei der Umsetzung von **1** mit dem 1,3,2-Oxathiazolium-5-olat **16** gebildet.

Phosphorus Compounds with Unusual Coordination, 21¹⁾. – Cycloaddition of Mesoionic Compounds onto a Stable Phosphaalkyne – New Facilities in the Synthesis of Aza- and Thiaphospholes

1,2,3-Oxadiazolium-5-olates (sydnone) (**2a–e**) react with the phosphaalkyne **1** under [3 + 2] cycloaddition and following cycloelimination of carbon dioxide to give 1*H*-1,2,4-diazaphospholes **5a–e**. Only in the reaction **1 + 2a** the regiosomer **6a** can also be detected as by-product. Starting with 1*H*(or 2*H*)-1,2,4-diazaphospholes some representatives of the same series are accessible by lithiation and subsequent methylation (**7a–c** → **8a–c** → **5a,c,e**). The 1,3-oxadiazolium-5-olate (münchnone) **12** as well as the 1,3-dithiolium-4-olate **14** react analogously with **1** to yield the 1,3-aza- and 1,3-thiaphosphole **13** and **15**, respectively. Constitutional isomeric thiazaphospholes (**17, 18**) are formed in the reaction of **1** with the 1,3,2-oxathiazolium-5-olat **16**.

Phosphole mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor, die weitere Heteroatome besitzen, werden bisher überwiegend durch Cyclokondensation synthetisiert²⁾. Mit der Herstellung von Phosphaalkinen und Phosphaalkenen³⁾ haben Cycloadditionsreaktionen – die im letzten Fall noch mit einem Eliminierungsprozeß verbunden sind – zunehmende Bedeutung erlangt.



So sind in den letzten Jahren 1,3-dipolare Cycloadditionsreaktionen oktettstabilisierter Dipole wie Diazoverbindungen^{4–7)}, Azide^{4–7)} und Nitriliumbetaine^{4–8)} an Phosphaalkine bekannt geworden, die eine Vielfalt von Phospholen mit weiteren Heteroatomen gut zugänglich machen (Weg 1). Auch die [3 + 2]-Cycloaddition von Dipolen an Phosphaalkene mit eliminierungsfähigen Gruppen führt letztlich zum gleichen Resultat. Neben Chlortrimethylsilan-Eliminierungen^{9,10)} hat auch die Hexamethyldisiloxan-Abspaltung^{6,11)} präparative Bedeutung erlangt (Weg 2).

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir erstmals die [3 + 2]-Cycloaddition von Mesoionen an die P/C-Dreifachbindung, die nach COX-Eliminierung teils bekannte, aber überwiegend neue Phospholsysteme zugänglich macht^{12,13)} (Weg 3).

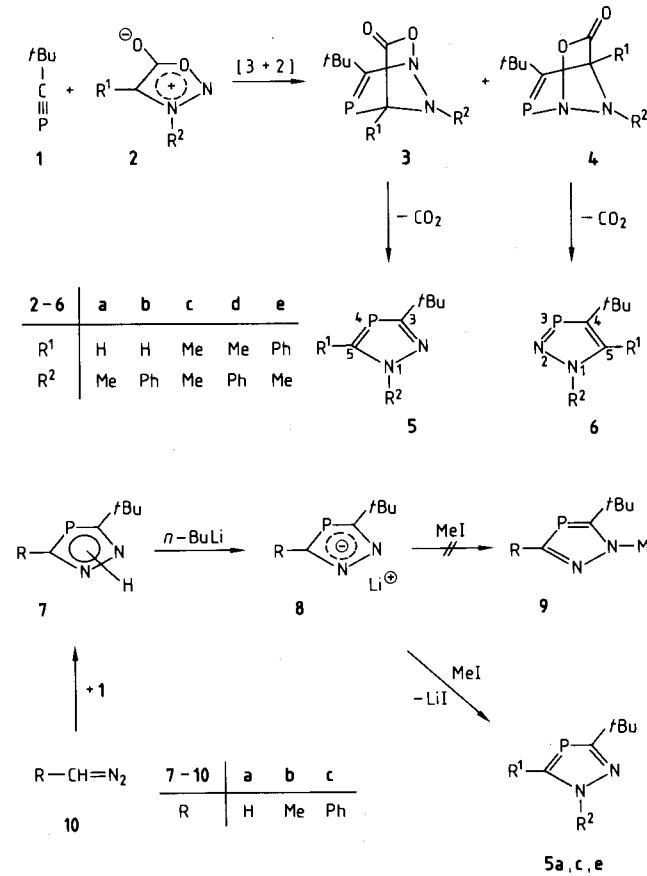
1,2,3-Oxadiazolium-5-olate (Sydnone) **2a–e**

Da Sydnone **2** mit dem Phosphaalkin **1** bei Raumtemperatur nicht reagieren, wird die Umsetzung in Toluol bei 120–140 °C (unter Überdruck) ausgeführt; sie verläuft dann recht selektiv unter Kohlendioxid-Abspaltung zu den 1,2,4-Diazaphospholen **5a–e** (67–96%). Diese stellen farblose bis blaßgelbe Flüssigkeiten dar, die destillativ gereinigt werden. Nur bei der Umsetzung **1 + 2a** entsteht ein Gemisch der beiden regiosomeren Cycloaddukte **5a** und **6a** im Verhältnis 87:13 (³¹P-NMR-spektroskopisch); aus diesem kann nur **5a** durch MPLC abgetrennt werden, während sich **6a** hierbei zersetzt.

Die Diazaphosphole **5c** und **e** sind bereits auf anderem Wege erhalten worden¹⁴⁾: Sie entstehen aus (3-*tert*-Butyl-5-methyl(bzw. 5-phenyl)-1*H*-1,2,4-diazaphosphol-1-yl)phosphonsäure-dimethylester [**5**, R¹ = Me bzw. Ph; R² = PO(OMe)₂] durch Erhitzen auf 90 °C, wobei diese Methylmetaphosphat (MeOPO₂) abspalten.

Eine weitere, unabhängige Möglichkeit, Diazaphosphole des Typs **5** darzustellen, geht von den Diazomethyl-Verbindungen **10a–c** aus. Deren [3 + 2]-Cycloaddukte an das Phosphaalkin **1** werden mit Butyllithium metalliert und an-

schließend mit Methyliodid methyliert (**7a–c** → **8a–c** → **5a,c,e**). Es gibt keine Hinweise dafür, daß bei der Alkylierungsreaktion auch die thermodynamisch sicher ungünstigeren Isomeren **9** gebildet werden.

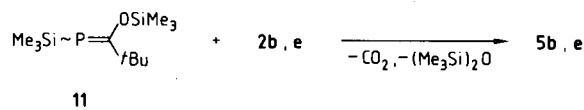


Sieht man einmal von den zuvor besprochenen unabhängigen Zugängen zu einzelnen Diazaphospholen des Typs **5** ab, so beruht deren Konstitutionsabsicherung vorzugsweise auf NMR-spektroskopischen Argumenten. Zunächst lassen die bei vergleichsweise hohem Feld auftretenden ³¹P-Resonanzen ($\delta = 82.8–90.6$)¹⁵ erkennen, daß der Phosphor keinen Stickstoff als unmittelbaren Nachbarn besitzt. 1H- bzw. 2H-1,2,4-Diazaphosphole, für die das ebenfalls zutrifft, zeigen ³¹P-Absorptionen im Bereich von $\delta = 67.0–110.8$ ¹⁴, wobei die 3-ständigen Substituenten erwartungsgemäß für die Streuung verantwortlich sind. 1,2,3,4-Triazaphosphole ($\delta = 161.6–180.7$)¹ und 1,2,3-Diazaphosphole ($\delta = 223.0–228.9$)¹⁶ lassen die vom Stickstoff verursachte Tieffeldverschiebung deutlich erkennen. Sie ist auch im Regiosomeren **6a** stark ausgeprägt ($\delta = 229.4$). Dessen Konstitution wird ferner durch die ³J_{P,H}-Kopplung (8.1 Hz) von 5-H ($\delta = 8.08$) bestätigt; im Isomeren **5a** tritt 5-H bei vergleichbarem Feld in Resonanz ($\delta = 8.32$), ist aber durch ²J_{P,H}-Kopplung (39.0 Hz) viel stärker aufgespalten.

In den ¹³C-NMR-Spektren von **5a–e**¹⁵ zeichnen sich die 3-Kohlenstoffe naturgemäß durch besondere Lagekonstanz aus ($\delta = 190.3–193.0$, ¹J_{P,C} = 61.4–64.5), was für C-5 aufgrund der Substituentenviariabilität (R¹) nicht mehr zutrifft ($\delta = 154.1–173.7$, ¹J_{P,C} = 48.3–54.5).

Die Temperaturen der Umsetzungen von **1** mit **2a–e** liegen mit 120–140°C weit unterhalb der bekannten Zersetzungstemperaturen der Mesoionen (> 180°C)¹⁷. Man darf deshalb annehmen, daß die cyclischen Azomethinimine zunächst [3 + 2]-Cycloaddition mit dem Phosphaalkin zu den Bicyclen **3a–e** (bzw. **4a**) eingehen, die dann schnell durch Kohlendioxid-Abspaltung die Produkte **5a–e** (bzw. **6a**) liefern¹⁸. Elektronenarme Acetylene wie Propiolester zeigen gegenüber Sydnonen die gleiche Regioselektivität wie das Phosphaalkin **1**^{17,18}. Solche Parallelen haben wir auch bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen beider Systeme mit Diazo-Verbindungen¹⁴ und Aziden¹⁹ aufgefunden.

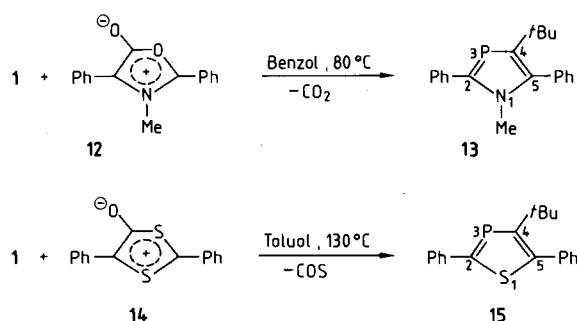
Einer weiteren Möglichkeit, 1,2,4-Diazaphosphole des Typs **5** mit Hilfe von Sydnonen herzustellen, liegt der eingangs behandelte *Weg 2* zugrunde.



Setzt man das Phosphaalken **11**¹⁹, das auch die Vorstufe zur Herstellung des Phosphaalkins **1** ist^{20,21}, mit den Sydnonen **2b** und **e** unter sonst gleichen Bedingungen um, so kommt es zur Bildung von **5b** und **e** (30 bzw. 42%). Vermutlich schließt sich der Cycloaddition von **2b** und **e** an **11** Kohlendioxid-Abspaltung und dann erst die zur Aromatisierung führende Hexamethyldisiloxan-Eliminierung an. Die Reaktionsfolge **11** → **1** → **3** → **5** kommt schon deshalb nicht in Frage, da der erste Schritt der Sequenz der Natriumhydroxid-Katalyse bedarf. Die Phosphaalken-Variante bietet gegenüber der Reaktion **1** + **2** → **5** keine Vorteile, da einerseits die Ausbeuten an Diazaphosphol bescheiden sind und andererseits **11** praktisch ohne Verlust in **1** umgewandelt werden kann²¹.

1,3-Oxazolium-5-olat (Münchnon) **12** und 1,3-Dithiolium-4-olat **14**

Das Münchnon **12** ist im Vergleich zu den Sydnonen **2** wesentlich reaktiver gegenüber dem Phosphaalkin **1**. In Benzol bei 80°C ist die Umsetzung nach 2 Stunden beendet und liefert das 1,3-Azaphosphol **13** (63%). Nach der Herstellung von 1,3-Benzazaphospholen^{22,23} sind erst im vergangenen Jahr auch nicht benzokondensierte 1,3-Azaphosphole durch thermische Eliminierung an 1,3-Azaphospholinen²⁴ und durch O/P-Austausch an 1,3-Oxazoliumsalzen mit Tris(tri-



methylsilyl)phosphan sowie schließlich durch Reaktion von Phosphaalkenen mit Münchnonen²⁵⁾ bekannt geworden.

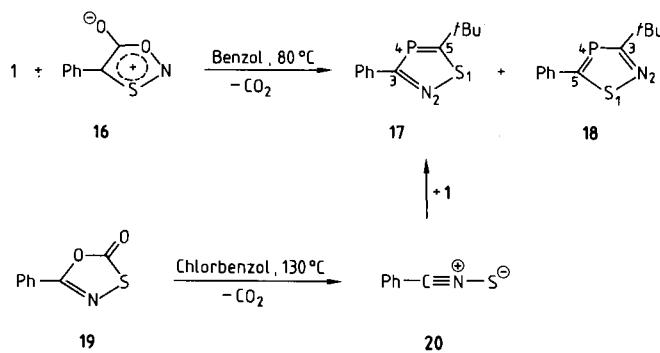
Die Phosphorresonanz von **13** ($\delta = 96.6$) liegt im üblichen Bereich^{24,25)}. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lässt sich C-5 ($\delta = 140.7$) eindeutig anhand der $^2J_{\text{P},\text{C}}$ -Kopplung von 16.2 Hz identifizieren; vergleichbar großen Aufspaltungen begegnet man bei λ^3 -Phosphininen^{26,27)}. Von den beiden, dem Phosphor benachbarten Kohlenstoffen ($\delta = 156.4$ und 166.7), die an den großen $^1J_{\text{P},\text{C}}$ -Kopplungen zu erkennen sind, wird die Resonanz bei tieferem Feld C-2 zugeordnet²⁵⁾.

Das 1,3-Dithiolium-4-olat **14** liefert mit **1** bei 130°C in Toluol unter Abspaltung von Kohlenoxysulfid glatt das 1,3-Thiaphosphol **15** (91%); mit elektronenarmen Acetylenen reagieren solche cyclischen Thiocarbonylylide entsprechend²⁸⁾. Unseres Wissens gibt es bisher nur wenige Vertreter benzokondensierter 1,3-Thiaphosphole²⁹⁾, nicht aber Derivate des Grundkörpers selbst.

Die Phosphorresonanz von **15** liegt bei extrem tiefem Feld ($\delta = 220.6$, vgl. auch die entsprechenden Absorptionen von **17** und **18**). Doch sprechen die Resonanzen der Ringkohlenstoffe sowie die Größe ihrer Aufspaltung durch den Phosphor (s. Exp. Teil) eindeutig für die 1,3-Thiaphosphol-Struktur.

1,3,2-Oxathiazolium-5-olat **16**

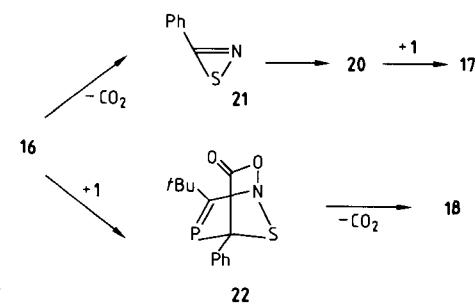
Ein nicht einheitliches Reaktionsprodukt entsteht bei der thermischen Umsetzung des Mesoions **16** mit dem Phosphaalkin **1**. Es lässt sich durch Kugelrohrdestillation in die konstitutionsisomeren Thiazaphosphole **17** und **18** auftrennen (Aubete 30%, Verhältnis 1:9). Die Strukturzuordnung wird wesentlich dadurch erleichtert, daß das hier überraschend auftretende Isomere **17** auch auf anderem Wege synthetisiert werden konnte: Es entsteht bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Benzonitrilsulfid (**20**), das thermisch aus **19** erzeugt wurde³⁰, an **1**⁸⁾.



Beide Konstitutionsisomere differieren nur in der Stellung von Stickstoff und Schwefel im Ring, so daß ihre NMR-Spektren große Ähnlichkeit aufweisen; sehr deutlich kommt das in den ^{31}P -Resonanzen zum Ausdruck ($\delta = 182.6$ bzw. 178.2). Bei der Zuordnung der beiden Kohlenstoffresonanzen der Thiazaphospholringe von **17** und **18** gehen wir von der bekannten Tieffeld-Verschiebung der *tBu*-Gruppe aus³¹⁾. Unabhängig hiervon weisen die großen $^1J_{\text{P},\text{C}}$ -Kopplungen (56.7–73.0 Hz) die Kohlenstoffe als direkte Nachbarn des Phosphors aus. Die Verbindungen **17** und **18** stellen die

ersten Vertreter der bisher nicht beschriebenen 1,2,4-Thiaphosphole dar³²⁾.

Die Bildung von **18** kann ohne Schwierigkeiten über die normale Reaktionsfolge **16** + **1** → **22** → **18** gedeutet werden.



Für das gleichzeitige Entstehen von **17** dagegen gibt es nur dann eine plausible Erklärung, wenn entgegen bisherigen Beobachtungen in geringem Ausmaß auch thermische Decarboxylierung von **16** auftritt (sie ist bisher nur photochemisch beobachtet worden³³⁾). Die Zersetzung des Mesoions **16** könnte über die Thiazirin-Zwischenstufe **21** zum Benzonitrilsulfid **20** führen, dessen Cycloaddition mit **1** dann das Auftreten von **17** bedingt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung. Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyser 240. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 397, Beckman IR 20 A. — ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 200 (85 proz. Phosphorsäure als externer Standard). — Alle Umsetzungen mit **1** wurden unter Argon (Schlenkrohrtechnik) ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von **1** mit Sydnonen **2**: Die Lösung von **1**^{20,21)} und **2** in 10 ml Toluol wird in einem Druckgefäß aus Glas auf 120–140°C (1.0–1.5 bar Überdruck) erhitzt, nach Beendigung der Reaktion (^{31}P -NMR-Kontrolle) bei 40°C/14 mbar eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

3-*tert*-Butyl-1-methyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**5a**): Ansatz: 0.71 g (7.1 mmol) **1**, 0.54 g (5.4 mmol) **2a**³⁴⁾. Reaktionsbedingungen: 4 h bei 120°C. Reinigung vor der Destillation durch MPLC (System Büchi MPLC-681, Glassäule 46 × 2.6 cm, Kieselgel Merck 15–20 µm) mit Hexan/Ether (30:1). Ausb. 0.57 g (67%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 55°C (Ofentemp.)/0.1 mbar. — IR (Film): $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 1470, 1440, 1360, 1165, 720. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.1$ Hz, 9H, *tBu*), 4.00 (s, 3H, NMe), 8.32 (d, $^2J_{\text{P},\text{H}} = 39.0$ Hz, 5H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 32.0$ [d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 6.2$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 38.5 [d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 16.7$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 42.8 (s, NCH₃), 157.4 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 51.0$ Hz, C-5), 193.0 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 64.1$ Hz, C-3). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 82.8$.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{P}$ (156.2) Ber. C 53.83 H 8.38 N 17.94
Gef. C 53.4 H 8.41 N 17.9

Das Rohöl der Umsetzung **1 + 2a** besteht aus einem Gemisch von **5a** und *4-tert-Butyl-1-methyl-1H-1,2,3-diazaphosphol* (**6a**) im Verhältnis 87:13 (^{31}P -NMR-spektroskopisch). Letzteres zersetzt sich bei der MPLC und kann nicht rein isoliert werden; die NMR-Daten werden dem Gemisch entnommen. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.1$ Hz, 9H, *tBu*), 4.03 (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.2$ Hz, 3H, 1-Me), 8.08 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 8.1$ Hz, 1H, 5-H). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 229.4$.

3-tert-Butyl-1-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**5b**): Ansatz: 0.50 g (5.0 mmol) **1**, 0.73 g (4.5 mmol) **2b**³⁵. Reaktionsbedingungen: 4 h bei 130–140°C. Ausb. 0.94 g (96%) farbloses Öl vom Sdp. 115°C (Ofentemp.)/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. — IR (Film): $\nu = 3040 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 1595, 1495, 1455, 1380, 1260, 1100, 760. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.22$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.1$ Hz, 9H, *tBu*), 6.8–7.5 (m, 5H, Aromaten-H), 8.50 (d, $^2J_{\text{P},\text{H}} = 39.0$ Hz, 1H, 5-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 32.2$ [d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 6.0$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 36.4 [d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 16.0$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 120.8, 127.3, 129.6, 141.8 (Aromaten-C), 154.2 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 54.5$ Hz, C-5), 192.6 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 64.5$ Hz, C-3). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 90.6$. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$ (218.2) Ber. C 66.04 H 6.93 N 12.84
Gef. C 66.2 H 6.93 N 12.8

3-tert-Butyl-1,5-dimethyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**5c**): Ansatz: 0.33 g (5.5 mmol) **1**, 0.57 g (5.0 mmol) **2c**³⁶. Reaktionsbedingungen: 24 h bei 120°C. Ausb. 0.73 g (86%) farbloses Öl vom Sdp. 115°C (Ofentemp.)/ $5 \cdot 10^{-2}$ mbar. — IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Vergleich mit dem thermisch aus *(3-tert-Butyl-5-methyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-1-yl)phosphonsäure-dimethylester* [**5**, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{PO}(\text{OMe})_2$] erhaltenen Produkt¹⁴.

3-tert-Butyl-5-methyl-1-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**5d**): Ansatz: 0.44 g (3.3 mmol) **1**, 0.50 g (2.8 mmol) **2d**³⁷. Reaktionsbedingungen: 27 h bei 130°C. Ausb. 0.60 g (92%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 130°C (Ofentemp.)/ 10^{-2} mbar. — IR (Film): $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 2950, 1590, 1480, 1450, 1370, 1270, 1090, 770. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.1$ Hz, 9H, *tBu*), 2.48 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 10.8$ Hz, 3H, 5-Me), 7.3–7.5 (m, 5H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 15.7$ (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 22.8$ Hz, 5-Me), 31.8 [d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 6.1$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 35.8 [d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 15.5$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 125.9, 128.5, 129.4, 142.1 (Aromaten-C), 170.7 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 48.3$ Hz, C-5), 190.4 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 62.6$ Hz, C-3). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 88.1$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{P}$ (232.3) Ber. C 67.22 H 7.37 N 12.06
Gef. C 66.7 H 7.39 N 12.0

3-tert-Butyl-1-methyl-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol (**5e**): Ansatz: 0.22 g (2.2 mmol) **1**, 0.33 g (1.9 mmol) **2e**³⁸. Reaktionsbedingungen: 23 h bei 130–140°C. Ausb. 0.41 g (94%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 125°C/ 10^{-2} mbar. — IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Vergleich mit dem thermisch aus *(3-tert-Butyl-5-phenyl-1H-1,2,4-diazaphosphol-1-yl)phosphonsäure-dimethylester* [**5**, $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{PO}(\text{OMe})_2$] erhaltenen Produkt¹⁴.

Allgemeine Vorschrift zur Methylierung von 1,2,4-Diazaphospholen (**7**): Zu der Lösung von 3.0 mmol **7a–e**¹⁴ in 20 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Röhren bei -78°C 2 ml 1.5 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan³⁹, lässt nach 30 min auf -40°C erwärmen und fügt nach weiteren 30 min 0.47 g (3.3 mmol) Methyliodid zu. Nach 2 h Röhren bei Raumtemp. wird bei 30°C /15 mbar eingedampft und der ölige Rückstand im Kugelrohr destilliert. **5a**: 0.33 g (72%); **5c**: 0.34 g (67%); **5e**: 0.45 g (65%). — Identifizierung durch ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Vergleich mit den aus **1** und **2a, c, e** erhaltenen Produkten.

Synthese von 5b aus dem Phosphaalken **11** und **2b**: Die Lösung von 1.31 g (5.0 mmol) **11**¹⁹ und 0.80 g (5.0 mmol) **2b**³⁵ in 10 ml Toluol wird in einem Druckgefäß aus Glas 27 h auf 130°C (1 bar Überdruck) erhitzt und bei 40°C /14 mbar eingedampft. MPLC (Sy-

stem Büchi MPLC-681, Glassäule 46×2.6 cm, Kieselgel Merck 15–20 μm) mit Hexan/Ether (20:1) liefert 0.33 g (30%) farbloses Öl vom Sdp. 115°C (Ofentemp.)/ $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. — IR- und ^{31}P -NMR-Vergleich mit dem aus der Reaktion **1 + 2b** erhaltenen Produkt.

Synthese von 5e aus dem Phosphaalken **11** und **2e**: Aus 1.31 g (5.0 mmol) **11**¹⁹ und 0.88 g (5.0 mmol) **2e**³⁸ erhält man nach 36 h, wie für die Reaktion **11 + 2b** beschrieben (vorstehend), 0.49 g (42%) blaßgelbes Öl vom Sdp. 125°C (Ofentemp.)/ 10^{-2} mbar. — IR- und ^{31}P -NMR-Vergleich mit dem aus der Reaktion **1 + 2e** erhaltenen Produkt.

4-tert-Butyl-1-methyl-2,5-diphenyl-1H-1,3-azaphosphol (**13**): Die Lösung von 0.50 g (5.0 mmol) **1**^{20,21} und 0.50 g (2.0 mmol) **12**⁴⁰ in 10 ml Benzol wird in einem Druckgefäß aus Glas 2 h auf 80°C (1 bar Überdruck) erhitzt und bei 40°C /14 mbar eingedampft. Ausb. 0.39 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 112°C (aus Pentan). — IR (KBr): $\nu = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2970, 1610, 1455, 1355, 1200, 1090, 770. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.2$ Hz, 9H, *tBu*), 2.51 (s, 3H, NMe), 7.3–7.5 (m, 10H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 33.7$ [d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 9.6$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 34.0 (s, NCH₃), 36.8 [d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 13.9$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 127.8–131.9 (Aromaten-C), 136.2 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 18.3$ Hz, Aromaten-C), 140.7 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 16.2$ Hz, C-5), 156.4 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 52.3$ Hz, C-4), 166.7 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 49.5$ Hz, C-2). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 96.6$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{NP}$ (307.4) Ber. C 78.18 H 7.20 N 4.56
Gef. C 78.2 H 7.28 N 4.5

4-tert-Butyl-2,5-diphenyl-1,3-thiaphosphol (**15**): Die Lösung von 0.45 g (4.5 mmol) **1**^{20,21} und 0.23 g (0.9 mmol) **14**⁴¹ in 8 ml Toluol wird in einem Druckgefäß aus Glas 8 h auf 130°C (1.5 bar Überdruck) erhitzt, wobei sich die violette Lösung langsam entfärbt, und bei 40°C /14 mbar eingedampft. Ausb. 0.24 g (91%) farblose Kristalle vom Schmp. 112°C [aus Petrolether (30–70°C)]. — IR (KBr): $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 1435, 1360, 1190, 745. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.5$ Hz, 9H, *tBu*), 7.2–7.8 (m, 10H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 34.2$ [d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 10.9$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 38.0 [d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 19.6$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 126.0–131.1, 136.1 (Aromaten-C), 136.5 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 16.4$ Hz, Aromaten-C), 149.2 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 13.4$ Hz, C-5), 171.2 [d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 50.0$ Hz, C-2 (bzw. 4)], 174.6 [d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 54.4$ Hz, C-4 (bzw. 2)]. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 220.6$. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{PS}$ (310.4) Ber. C 73.52 H 6.17 Gef. C 73.5 H 6.33

Umsetzung von 1 mit 16: Die Suspension von 1.45 g (14.5 mmol) **1**^{20,21} und 0.83 g (4.6 mmol) **16**⁴² in 10 ml Benzol wird unter Röhren 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine rote Lösung entsteht. Eindampfen bei 40°C /14 mbar, Extrahieren des verbleibenden, zähen Öles mit 50 ml Ether, erneutes Eindampfen und Kugelrohrdestillation des Rückstandes liefert nacheinander:

a) 30 mg (3%) *5-tert-Butyl-3-phenyl-1,2,4-thiazaphosphol* (**17**) als farbloses Öl vom Sdp. 120°C (Ofentemp.)/ 10^{-2} mbar. — IR (Film): $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 2950, 1590, 1485, 1360, 1250, 1070, 760. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 1.0$ Hz, 9H, *tBu*), 7.3–8.0 (m, 5H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.8$ [d, $^3J_{\text{P},\text{C}} = 6.9$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 40.9 [d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 19.9$ Hz, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$], 127.3, 127.5, 129.6 (Aromaten-C), 133.3 (d, $^2J_{\text{P},\text{C}} = 17.6$ Hz, Aromaten-C), 199.9 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 58.1$ Hz, C-3), 210.6 (d, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 73.0$ Hz, C-5). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 182.6$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NPS}$ (235.3) Ber. C 61.25 H 6.00 N 5.96
Gef. C 61.0 H 6.09 N 6.0

b) 0.29 g (27%) *3-tert-Butyl-5-phenyl-1,2,4-thiazaphosphol* (**18**) als blaßgelbes Öl vom Sdp. 135°C/ 10^{-2} mbar. — IR (Film): $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 2950, 1480, 1360, 1055, 755. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.58$ (d, $^4J_{\text{P},\text{H}} = 0.9$ Hz, 9H, *tBu*), 7.2–8.1 (m, 5H, Aromaten-H). —

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.2 [d, ³J_{P,C} = 7.6 Hz, (H₃C)₃C], 37.9 [d, ²J_{P,C} = 14.1 Hz, (H₃C)₃C], 127.0, 127.2, 128.8 (Aromaten-C), 138.0 (d, ²J_{P,C} = 24.6 Hz, Aromaten-C), 194.1 (d, ¹J_{P,C} = 56.7 Hz, C-5), 219.1 (d, ¹J_{P,C} = 65.4 Hz, C-3). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 178.2.

C₁₂H₁₄NPS (235.3) Ber. C 61.25 H 6.00 N 5.96
Gef. C 60.9 H 6.08 N 6.0

CAS-Registry-Nummern

1: 78129-68-7 / 2a: 6939-12-4 / 2b: 120-06-9 / 2c: 4007-18-5 / 2d: 3483-16-7 / 2e: 35431-71-1 / 5a: 109123-08-2 / 5b: 109123-09-3 / 5c: 108592-95-6 / 5d: 109123-10-6 / 5e: 108592-96-7 / 6a: 109123-11-7 / 7a: 93756-72-0 / 7b: 93756-73-1 / 7c: 108592-78-5 / 11: 78114-26-8 / 12: 13712-75-9 / 13: 109123-12-8 / 14: 20850-89-9 / 15: 109123-13-9 / 16: 60027-35-2 / 17: 109123-14-0 / 18: 109123-15-1

- ¹) 20. Mitteilung: W. Rösch, T. Facklam, M. Regitz, *Tetrahedron* **43** (1987), im Druck.
- ²) Zusammenfassung: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **33** (1985) 793.
- ³) Zusammenfassungen: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731; B. Weber, M. Regitz, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. E1, S. 23 und 27ff, Thieme, Stuttgart 1982.
- ⁴) W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 900.
- ⁵) Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Münch, G. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1634.
- ⁶) T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- ⁷) W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 39.
- ⁸) W. Rösch, M. Regitz, *Synthesis* **1987** (im Druck).
- ⁹) G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* **96** (1984) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 901.
- ¹⁰) Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640.
- ¹¹) F. Zurmühlen, W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 1077.
- ¹²) Vorgetragen auf der „X. International Conference on Phosphorus Chemistry“, 31.8. – 6.9.1986 in Bonn/Bundesrepublik Deutschland.
- ¹³) M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U. Vogelbacher, O. Wagner, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 479.
- ¹⁴) W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645.
- ¹⁵) In die Eckwerte werden die entsprechenden Resonanzen von **5c** und **e** miteinbezogen, die in Lit.¹⁴⁾ veröffentlicht sind.
- ¹⁶) J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2278.
- ¹⁷) R. Huisgen, H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **101** (1968) 1059.
- ¹⁸) R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey, *Chem. Ber.* **101** (1968) 536.
- ¹⁹) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 66.
- ²⁰) G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16.
- ²¹) Syntheseeoptimierung durch solvensfreie Hexamethyldisiloxan-Eliminierung an Natriumhydroxid bei 160°C, s. Lit.¹⁴⁾.
- ²²) K. Issleib, R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **481** (1981) 22.
- ²³) H. Heinicke, A. Tzschach, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3643.
- ²⁴) J. Heinicke, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5699.
- ²⁵) G. Märkl, G. Dorfmüller, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4419.
- ²⁶) A. J. Ashe, R. R. Sharp, J. W. Tolan, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5451.
- ²⁷) W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 931.
- ²⁸) H. Gotthardt, M. C. Weissuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 753.
- ²⁹) K. Issleib, R. Vollmer, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3483.
- ³⁰) J. E. Franz, L. L. Black, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1381.
- ³¹) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 78ff., Thieme, Stuttgart 1984.
- ³²) Vgl. die Übersicht über Azaphosphole in Lit.².
- ³³) H. Gotthardt, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1277 und 1281.
- ³⁴) D. L. L. Hammick, D. J. Voaden, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3303.
- ³⁵) C. J. Thoman, D. J. Voaden, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5** (1972) 962.
- ³⁶) P. Brooks, J. Walker, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4409.
- ³⁷) J. C. Earl, A. W. Mackney, *J. Chem. Soc.* **1935**, 899.
- ³⁸) R. A. Eade, J. C. Earl, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2307.
- ³⁹) Käufliches Produkt der Fa. Aldrich, D-7924 Steinheim.
- ⁴⁰) R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer, F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2611.
- ⁴¹) H. Gotthardt, M. C. Weissuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 740.
- ⁴²) H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **105** (1972) 188.

[135/87]