

(3+2)-CYCLOADDITIONEN VON 1,3-DIPOLEN MIT 1H-1,2,4λ³-DIAZAARSOLEN

Gottfried Märkl* und Hubert Seitz

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

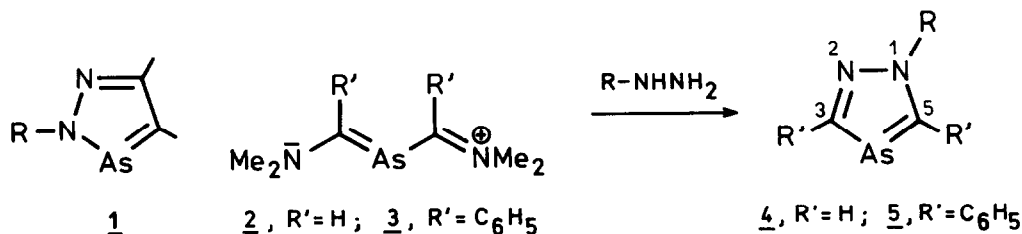
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Summary: The first synthesis of 1H-1,2,4λ³-diazarsoles and their reactions with 1,3-dipoles (diazalkanes, nitriloxides, nitrilimines, nitrones) are described.

Wie bei den offenkettigen Phosphaalkenen [1] ist auch die P=C-Doppelbindung in den 6π-aromatischen Azaphospholen [2] (3+2)-Cycloadditionen mit 1,3-Dipolen zugänglich. Die fast ausschließlich mit den 5-Methyl-2H-1,2,3λ³-diazaphospholen durchgeführten Umsetzungen mit Diazoalkanen [3], Aziden [4], Nitrilimininen [5] und Nitriloxiden [6] führen zu einer reichhaltigen Produktpalette.

In der Reihe der Azaarsole sind bislang überhaupt nur die 2H-1,2,3λ³-Diazarsole 1 [7] bekannt, (3+2)-Cycloadditionen an die As=C-Bindung von 1 sind nur an einem Beispiel (4-Chlorbenzonitriloxid [6], Diphenylnitron [8]) untersucht worden.

Wir beschreiben hier die erstmalige Synthese der 1H-1,2,4λ³-Diazarsole (4, 5) und deren Reaktionen mit 1,3-Dipolen. Die in Analogie zu den von A. Schmidpeter [9] beschriebenen 1,3-Bis(dimethylamino)-2-phosphaallylchloriden durch Umsetzung von Tris-(trimethylsilyl)-arsan [10] mit den entsprechenden Amidchloriden zugänglichen 1,3-Bis(dimethylamino)-2-arsaallylchloride 2 (R=H), 3 (R=C₆H₅) reagieren mit monosubstituierten Hydrazinen zu den 1H-1,2,4λ³-Diazarsolen 4, 5 (Tab. 1):

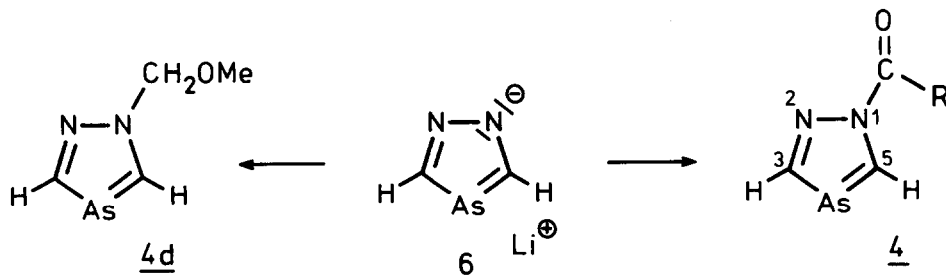


Tab. 1: Phys. und spektroskop. Daten der Arsaallylchloride 2 und der Diazaarsole 4, 5

Verb.; R	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) H-3; H-5; (C_6H_5)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) C-3; C-5
<u>2</u>	86	129.5–130 ^{a)}	f) 11.67 (s); 3.34 (s) 3.71 (s)	g) 207.50 (s); 43.90, 50.43 (s)
<u>3</u>	75	181–183 ^{a)}	f) – ; 3.23 (s) 3.82 (s)	g) 215.50 (s); 46.24, 47.97 (s)
<u>4a</u> ; H	40–48	84.5–85.5 ^{b)}	9.77 (s)	171.11 (s)
<u>4b</u> ; C_6H_5	45–69	29.5–30.5 ^{b)}	9.69 (s); 9.87 (s)	173.71 (s); 167.66 (s)
<u>4c</u> ; Me	75	farbl. Öl	9.36 (s); 9.59 (s)	173.50 (s); 169.70 (s)
<u>4d</u> ; CH_2OMe	84	farbl. Öl	9.64 (s); 9.70 (s)	173.07 (s); 169.96 (s)
<u>4e</u> ; CH_3CO	89	farbl. Öl	9.54 (s); 10.54 (s)	172.71 (s); 170.86 (s)
<u>4f</u> ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	55	50.5–51.0 ^{b)}	9.61 (s); 10.68 (d)	173.24 (s); 172.59 (s)
<u>4g</u>	48	151.5–153 ^{c)}	9.53 (s); 10.64 (d)	173.93 (s); 171.01 (s)
<u>5a</u> ; H	46	232–233 ^{d)}	(7.38–7.61; 7.75–8.05 (m)) ^{e)}	–
<u>5b</u> ; C_6H_5	49	121.5–122 ^{d)}	(7.12–7.52; 7.81–8.13 (m))	187.25 (s); 189.50 (s)
<u>5c</u> ; Me	51	139–140 ^{d)}	(7.30–7.54; 7.73–8.02 (m))	187.58 (s); 189.29 (s)

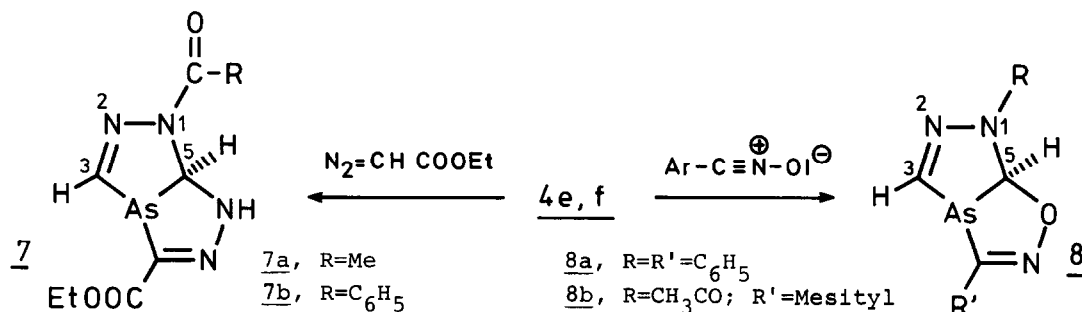
Umkristallisation aus: a) Acetonitril/Ether; b) Petrolether, Sdp. 40–60 °C; c) Hexan; d) Ethanol; e) Messung in DMSO-d_6 ; f) R^1 ; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; g) As-C ; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das 1H-1,2,4λ³-Diazaarsol 4a, wird durch n-BuLi in THF bei –78 °C zum Anion 6 deprotoniert, das durch reaktive Alkylhalogenide bzw. durch Acylchloride zu den N-Alkyl- bzw. N-Acyl-1H-1,2,4λ³-diazaarsolen 4d–4g alkyliert und acyliert werden kann:

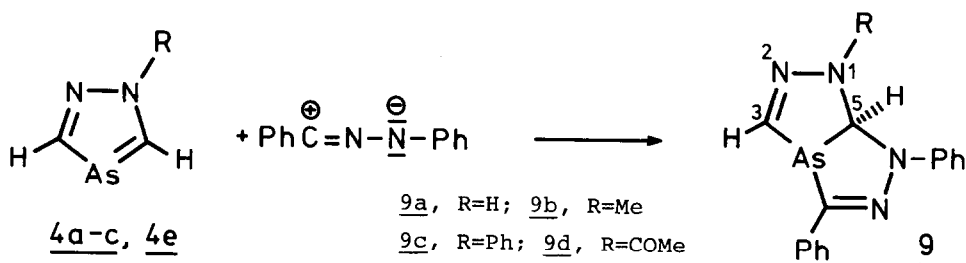


Während die N-Alkyl(Aryl)-1H-1,2,4λ³-diazaarsole 4, 5 nicht generell mit 1,3-Dipolen reagieren, gelangen mit den N-Acyl-diazaarsolen 4e–f – wegen der durch die Carbonamidmesomerie verringerten Mesomeriestabilisierung des aromatischen Systems – in allen untersuchten Fällen bereits bei Raumtemperatur entsprechende (3+2)-Cycloadditionen. Mit Diazoessig-ester entstehen die bicyclischen Cycloaddukte 7, mit Nitriloxiden

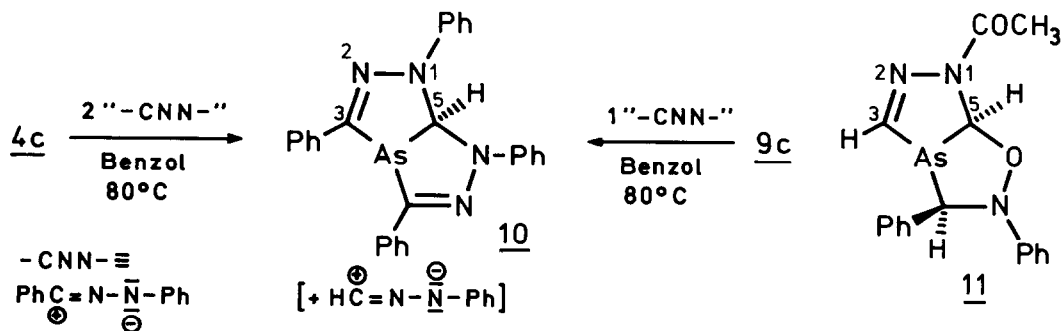
die Bicyclen 8 (Tab. 2). Die von R. Carrie [6] beobachtete Umkehrung der Regioselektivität der Cycloaddition von 4-Chlorbenzonitriloxid an 2-Acetyl-5-methyl-1,2,3 λ^3 -diazaphosphol bei kinetischer bzw. thermodynamischer Produktkontrolle wird bei 8 nicht beobachtet. Die Struktur von 8 wird insbesondere durch die ^{13}C -NMR-Spektren untermauert.



Mit Diphenylnitrilimin gelangen bei allen untersuchten 1H-1,2,4 λ^3 -Diazaarsolen 4 bereits bei Raumtemperatur (3+2)-Cycloadditionen zu den Bicyclen 9, die bei höherer Temp. - in Abhängigkeit von den Substituenten R - Cycloreversionen und erneuten 1,3-dipolaren Cycloadditionen unterliegen:



Bei der Umsetzung von 9c mit Diphenylnitrilimin in siedendem Benzol entsteht der Bicyclus 10 als Ergebnis einer Eliminierung von Phenylnitrilimin und einer nachfolgenden (3+2)-Cycloaddition an das intermediär gebildete 1,3-Diphenyl-1,2,4 λ^3 -diazarsol:



Im Hinblick auf 10 stammt nur das As-CH-Fragment aus dem Edukt 4c, das somit als Arsaethin (As $\equiv$ CH)-Synthon betrachtet werden kann.

Als Vertreter der oktettstabilisierten 1,3-Dipole ohne Doppelbindung reagiert das Diphenylnitron glatt mit 4e zu 11.

Tab. 2: Phys. und spektroskop. Daten der Cycloadditionsprodukte 7 - 11

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	¹ H-NMR (CDCl ₃)		
			H-3	H-5	R
<u>7a</u>	44	122-123 ^{a)}	7.84 (s); 6.47 (s); 2.42 (s); NH: 8.33 (breites s)		
<u>7b</u>	47	159.5-160.5 ^{a)}	7.93 (s); 6.68 (t); 7.39-7.82 (m); *) 1.37 (t), 4.35 (q) (7.15 Hz)		
<u>8a</u>	33	99-99.5 ^{b)}	7.02-7.86 (m, mit C ₆ H ₅); 6.88 (s)		
<u>8b</u>	54	211-213 ^{c)}	8.06 (s); 6.76 (s); 1.91 (s)		
<u>9a</u>	25	156-156.5 ^{d)}	7.75 (d, 0.6 Hz); 6.34 (t); C ₆ H ₅ :NH: 6.95-7.02 (m, 1H); 7.30-7.45 (m, 8H); 7.73-7.77 (m, 2H).		
<u>9b</u>	38	107-107.5 ^{a)}	7.44 (d, 0.67 Hz); 6.23 (d); 3.23 (s)		
<u>9c</u>	60	97-97.5 ^{a)}	7.80 (d, 0.51 Hz); 6.74 (d); 6.94-7.06 (m, 2H); 7.16-7.46 (m, 11H); 7.73-7.79 (m, 2H)		
<u>9d</u>	70	179-179.5 ^{d)}	8.06 (s); 7.28 (s); 2.38 (s)		
<u>10</u>	53-56	194 ^{d)}	- ; 6.88 (s); 6.98-7.05 (m, 2H); 7.18-7.36 (m, 14H); 7.72-7.77 (m, 4H).		
<u>11</u>	71	132.5-133.5 ^{a)}	7.83 (s); 6.18 (s); 2.13 (s); PhCH: 5.69 (s)		

Unkrist. aus a) Ethanol; b) Ether; c) Benzol/Petrolether; d) CH₃CN; *) CO₂CH₂CH₃.

LITERATUR

- [1] G. Märkl, I. Troetsch, Angew. Chem. 96 (1984) 899; G. Märkl, E. Seidl, I. Troetsch, *ibid.* 95 (1983) 891.
- [2] siehe Übersichtsartikel: A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Nachr. Chem. Tech. Lab. 33 (1985) 793.
- [3] B.A. Arbuzov, E.N. Dianova, Yu.Yu. Samitov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 244, 117 (1979); B.A. Arbuzov, E.N. Dianova, S.M. Sharipova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim 1981 (5) 1113; B.A. Arbuzov, E.N. Dianova, I.Z. Galeeva, *ibid.* 1982 (5) 1196.
- [4] B.A. Arbuzov, E.N. Dianova, S.M. Sharipova, *ibid.* 1981 (5) 1600.
- [5] J. Högel, A. Schmidpeter, W.S. Sheldrick, Chem. Ber. 116, 549 (1983).
- [6] R. Carrie, Y.Y.C. Yeung Lam Ko, F. De Sarlo, A. Brandi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 1131.
- [7] G. Märkl, C. Martin, Tetrahedron Lett. (1973) 4503; G. Märkl, H. Baier, C. Martin, *ibid.* (1974) 1977.
- [8] A.J. Yanovskii, Yu.T. Struchkov, E.N. Dianova, N.A. Chadaeva, B.A. Arbuzov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 249, 120 (1979).
- [9] A. Schmidpeter, A. Willhalm, Angew. Chem. 96, 901 (1984).
- [10] G. Märkl, F. Lieb, Tetrahedron Lett. (1967) 3489; G. Becker, G. Gutekunst, H.J. Wessely, Z. Anorg. Allgem. Chem. 462 (1980) 113.

(Received in Germany 14 April 1986)