

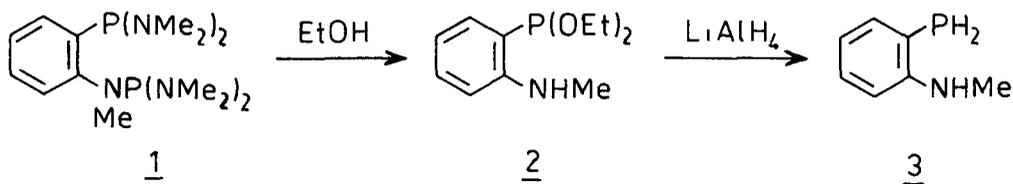
C-METALLIERUNG AN PHOSPHAROMATEN -
 2-LITHIO-1-METHYL-1,3-BENZAZAPHOSPHOL

J. Heinicke und A. Tzschach*

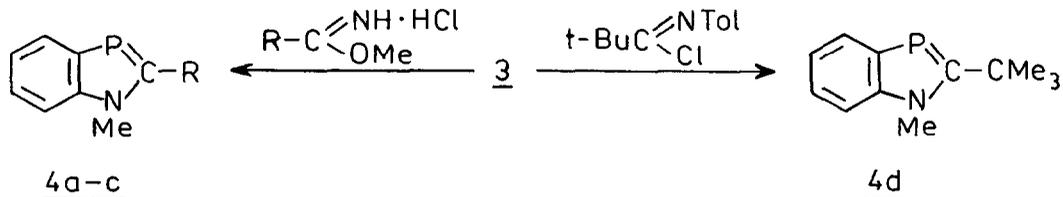
Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle, DDR

SUMMARY: 1-Methyl-1,3-benzazaphospholes are described, the 2H-derivate and t-BuLi give the title compound, characterized by reaction with Cu_2 and Me_3SiCl , NMR data confirm the results.

Metallierungsreaktionen an der NH-Bindung der 1H-1,3-Benzazaphosphole [1] und 1H-1,3-Benzazarsole [2] sind bekannt. Ziel unserer Untersuchungen war die Frage nach CH-Metallierungsreaktionen entsprechender N-substituierter Phospha- und Arsaaromaten. Da sich die dazu am besten geeigneten N-Alkyl-Schutzgruppen nicht durch Substitutionsreaktionen in die Heterocyklen einführen lassen - es erfolgt stets P- bzw. As-Alkylierung [1,2] - wurde eine Synthese ausgehend von o-Brom-N-Methylanilin entwickelt. Letzteres wird mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium dimetalliert und mit Phosphorsäurebis(dimethylamino)chlorid zu 1 umgesetzt [3]. Alkohololyse liefert in hoher Ausbeute (bis 80 %) den o-Methylamino-phenylphosphonigsäurediethylester 2 (Kp. 90-92° C/0,01 Torr, $\delta_{31\text{P}}$ 166,11 ppm), der durch Lithiumalanat zu o-Phosphino-N-Methylanilin 3 (60-65 % Ausb., Kp. 70-72° C/0,15 Torr, $\delta_{31\text{P}}$ 149,99 ppm ($^{13}\text{C}_{\text{PH}}$ 200 Hz) reduziert wird.



Durch Cyclocondensation von 3 mit überschüssigen Iminoesterhydrochloriden (vgl. [1,2,4]) bzw. Imidchloriden (vgl. [5]) lassen sich 4a-d leicht darstellen. 4a-d sind widerwärtig riechende viskose Öle bzw. Feststoffe, die 1. Vak.



unzersetzt destillieren. Nichtumgesetztes 3 bzw. basische und saure Verunreinigungen werden durch Extraktion mit verdünnter Schwefelsäure bzw. Natronlauge entfernt. 4a-d bleiben in der organischen Phase (Ether o.ä.), da sie weder basische noch saure Eigenschaften besitzen. Dies zeigt sich auch in den UV-Spektren, die durch Zusatz von Säuren oder Basen keine Veränderungen erfahren.

Die Umsetzung von 4a (R=H) mit $t\text{-BuLi}$ in Ether bei -73°C (beendet nach 3-5 h) verläuft in Analogie zu 1-Methylbenzimidazol [6] und Benzotriazol [7,8] vorwiegend unter Metall-Wasserstoff-Austausch zu einer orangefelben Lösung bzw. Suspension von 2-Lithio-1-methyl-1,3-benzazaphosphin 5. Die Struktur ist durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bei -40°C gesichert. Eine derartige Reaktion wurde an Phosphaaromaten noch nicht nachgewiesen. Sie ist für Phosphabenzene [9] oder

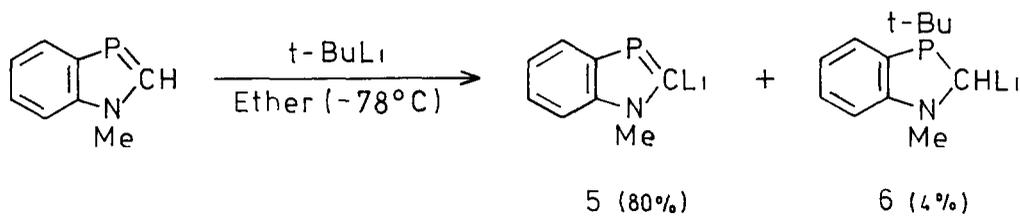


Tabelle 1

Verb. R=	Kp. [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$] (Smp. [$^\circ\text{C}$])	Ausb. [%]	UV (MeOH) IR [cm^{-1}]	λ_{max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^3$)	$\delta_{^{31}\text{P}}$ [ppm]	$\delta_{^1\text{H}}$ [ppm] (ν_{PH} [Hz])
<u>4a</u> H	77-80/0,06	83	307 (3,5), 229 (2 δ); M ν : H^\dagger B.P.	Sh 250 (2,3)	72,6	2-H : 8,03 (37) 1-Me : 3,47 (br.)
<u>4b</u> Me	103-110/0,02 (73-80)	65	309 (3,7), 233 (28,8)	Sh 255 (4,0)	69,3	2-Me : 2,64 (13) 1-Me : 3,69
<u>4c</u> Ph	150-155/0,01 (100-105)	50	322 (1,2), 227 (9,6)	Sh 252 (7,0)	76,0	
<u>4d</u> t-Bu	110-115/0,01 (38-40)	71	310 (4,9), 234 (19,5)	Sh 258 (4,4)		2-Bu † : 1,44 (br.) 1-Me : 3,72
<u>4e</u> COOSiMe_3	100-106/0,01 (55-60)	70	$\nu_{\text{C=O}}$ 1700 (st)		125,5	
<u>4f</u> SiMe_3	98-100/0,01	80	ν_{SiMe_3} 835(st), 1245(st)		120,5	2-SiMe $_3$: 0,65 1-Me : 3,79
<u>4g</u> COOH	- (200; ab 35 Veränd.)	95	341 (8,8), 245 (25,5), $\nu_{\text{C=O}}$ 1670 (st)	311 (12,5), 224,5 (25,3)	127,4	

1,1'-Diphosphaferrocene [10] typische P-Alkylierung (bzw. P-Arylierung) tritt hier nur stark untergeordnet auf. Die geringe Additionsneigung der Benzazaphosphole zeigt sich auch darin, daß unter den obengenannten Bedingungen zwischen 4a und Phenyllithium bzw. 4d und t-Butyllithium keine Reaktion beobachtet wird. Eine verstärkte Adduktbildung zu 6 wird nach THF-Zusatz gefunden. So führt im Falle einer nur einstündigen Metallierungszeit die Einwirkung einer Me_3SiCl -THF-Lösung (2h -70°C , dann Erwärmung) neben 4i zu ca. 9% Additionsprodukten ($\delta_{31\text{P}}$ 10,05/-6,38 ppm; 2,5:1 für die Diastereomerenpaare).

Das Lithiumderivat 5 erlaubt die Synthese zahlreicher 2-funktionell substituierter 1,3-Benzazaphosphole durch Additions- oder Substitutionsreaktionen, wie die Umsetzungen mit CO_2 und Me_3SiCl zu 4e bzw. 4f zeigen.

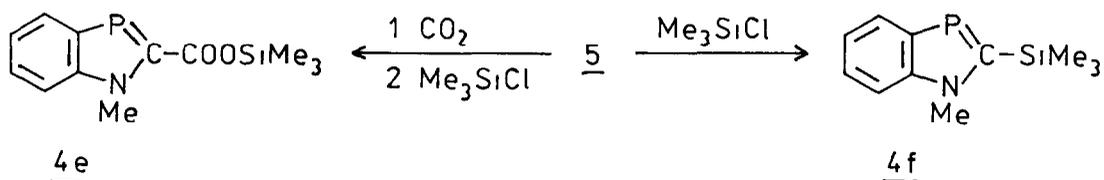


Tabelle 2 ^{13}C -NMR-Daten der 1-Methyl-1,3-benzazaphosphole, δ [ppm] (J_{PC} [Hz]) (1H-1,3-Benzazaphosphosphol vgl. [11])

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	1-Me	2-
<u>4a</u> (C_6D_6)	162,45 (53,4)	129,45 (21,1)	120,20 (11,2)	124,66 (3,3)	112,74 -	142,90 (6,0)	142,66 (41,2)	36,53 (3,5)	
<u>4b</u> (CDCl_3)	173,43 (50,6)	127,05 (20,8)	119,03 (10,4)	122,70 (br.)	111,34 -	142,74 (4,5)	139,56 (38,7)	30,74 (br.)	Me:16,02 (25,3)
<u>4c</u> (CDCl_3)	173,25 (48,8)	128,65 (20,4)	120,46 (12,2)	124,73 (br.)	112,95 -	144,32 (5,4)	141,51 (38,3)	34,07 (2,7)	Ph:137,3/125,6 (17,6/3,1) δ/δ 120,4
<u>4d</u> (C_6D_6)	190,37 (53,1)	123,82 (21,3)	120,49 (11,5)	124,43 -	112,73 -	146,05 (5,9)	140,41 (36,4)	35,29 (4,3)	Bu ^t :36,24/31,63 (15,0/ 13,1)
<u>4e</u> (C_6D_6)	160,67 (50,8)	130,08 (20,5)	120,97 (13,2)	127,46 (4,4)	113,32 -	140,20 (3,7)	142,35 (37,3)	34,11 (4,6)	CO:163,32; O,26 (23,2) -
<u>4f</u> (C_6D_6)	179,39 (74,2)	129,14 (19,0)	120,03 (11,6)	125,26 -	113,01 -	147,81 (5,9)	143,36 (44,0)	36,93 -	SiMe ₃ : 0,39 (8,0)
<u>5</u> (THF/ C_7D_8)	247,64 (108,9)	124,79 (11,5)	114,90 (6,4)	117,36 -	109,34 -	146,73 (8,4)	143,75 (62,1)	41,01 (8,1)	

(NMR-Daten gemessen an Bruker WP 200)

Der Silylester 4e wird durch H_2O oder Methanol augenblicklich zur freien Säure 4g solvolysiert. Wegen der niedrigen Basizität der Benzazaphosphole liegt 4g nicht zwitterionisch vor. Mit Natronlauge erfolgt Salzbildung (hypsochrome Verschiebung des langwelligen λ_{max} auf 325 nm). Das 2-Trimethylsilylderivat 4f ist wie Arsabenzol [12] recht reaktionsträge. Im Gegensatz zu dem strukturverwandten 2-Trimethylsilylbenzothiazol [8] erfolgt mit Methanol oder 10%iger Schwefelsäure (1h $20^\circ C$) keine merkliche Desilylierung, ebenfalls nicht mit Acetylchlorid. Destillation liefert 4f zurück. Mit Brom ($20^\circ C$) wird die Me_3Si -Gruppe abgespalten, aber auch das aromatische System zerstört.

Die Struktur der 1-Methyl-1,3-benzazaphosphole ist durch die charakteristischen ^{13}C -NMR-Daten gesichert. Ohne näher auf Substituenteneinflüsse einzugehen, sei auf die deutlich erhöhten bzw. erniedrigten P-C-Kopplungskonstanten für C-2 und C-8 bzw. C-5 in 4f und besonders in 5 hingewiesen. Hervorzuheben ist die starke Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Signals durch -M-Substituenten (4g, 4e) und die Me_3Si -Gruppe [(p-d) π - bzw. hyperkonjugative Wechselwirkungen], während für die 2-NMe₂-Gruppierung mit +M-Effekt ein entgegengesetzter Einfluß nachgewiesen wurde [1].

Für zahlreiche NMR-Messungen und Unterstützung bei der Spektrenauswertung danken wir den Herren Dr.H.Meyer und Dr.C.Mugge.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 K. Issleib, K.Vollmer, Z.anorg.allg.Chem. 401, 22 (1981).
- 2 J. Heinicke, A.Petrusch, A. Tzschach, Publ. in Vorber.
- 3 J. Heinicke, A. Tzschach, J.Prakt.Chem. im Druck.
- 4 A. Tzschach, J. Heinicke, J.Prakt.Chem. 319, 409 (1976).
- 5 J. Heinicke, A. Tzschach, Z.Chem. 20, 342 (1980).
- 6 F.H. Pinkerton, J.F. Thames, J.Heterocycl.Chem. 3, 257 (1971).
- 7 H. Gilman, J.A. Beel, J.Amer.Chem.Soc. 71, 2028 (1949).
- 8 P. Jutzl, H.J. Hoffmann, Chem.Ber. 106, 594 (1973).
- 9 G. Markl, C. Martin, W. Weber, Tetrahedron Lett. 1981, 1207 (dort weitere Lit.) .
- 10 B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, Inorg.Chem. 20, 3252 (1981) (dort weitere Lit.) .
- 11 K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, Tetrahedron Lett. 1978, 441.
- 12 A.J. Ashe III, W.-T. Chan, T.W. Smith, K.M. Taba, J.Org.Chem. 46, 881 (1981).

(Received in Germany 10 February 1982)