

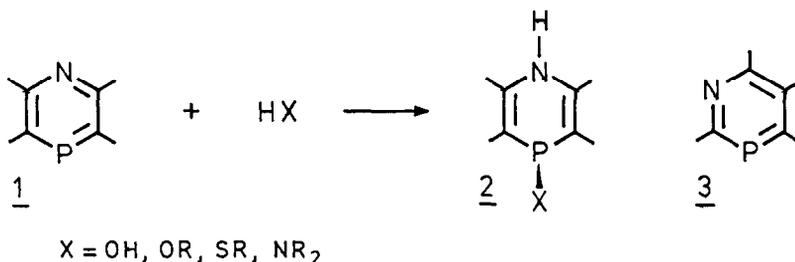
**1,3λ<sup>3</sup>-AZAPHOSPHININE DURCH UMSETZUNG VON 3-AZAPYRYLIUMSALZEN  
MIT TRIS(TRIMETHYLSILYL)PHOSPHAN**

G. Märkl\* und G. Dorfmeister

Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D - 8400 Regensburg

Summary: The 2,4,6-triaryl-1,3λ<sup>3</sup>-azaphosphinines 2 are prepared for the first time; by reaction with suitable dienophiles λ<sup>3</sup>-phosphinines - substituted by functional groups - are obtained.

Die von uns vor längerem beschriebenen 1,4λ<sup>3</sup>-Azaphosphinine 1 [1] zeichnen sich - bedingt durch die N/P- Elektronegativitätsdifferenz - durch eine hohe elektrophile Reaktivität des λ<sup>3</sup>σ<sup>2</sup>-Phosphors aus. Selbst schwache Nucleophile (Wasser, Alkohole, Thioalkohole, Amine) reagieren bereits bei Raumtemperatur mit 1 stürmisch zu den 1,4-Dihydro-1,4-azaphosphininen 2:

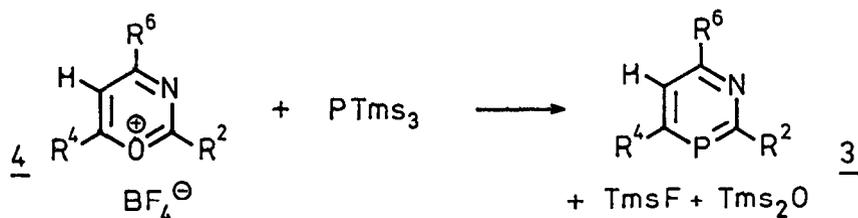


Aus diesem Grund schien uns die Reaktivität der 1,3λ<sup>3</sup>-Azaphosphinine 2 mit nur induktiver Wechselwirkung der Heteroatome besonders interessant.

In einer Reihe von Arbeiten [2], [3], [4] haben wir in jüngster Zeit zeigen können, daß sich der bei der Synthese von λ<sup>3</sup>-Phosphininen aus Pyryliumsalzen erstmals durchgeführte O/P-Austausch mit PTms<sub>3</sub> [5] auch zur Darstellung von 1,3λ<sup>3</sup>-Azaphospholen, 1,2,4λ<sup>3</sup>-Diazaphospholen und 4-Trimethylsiloxy-1,3λ<sup>3</sup>-azaphospholen aus den entsprechenden Oxoniumsalzen eignet.

Eine kürzlich von R. Appel [6] beschriebene, spezielle Synthese eines 1,3λ<sup>3</sup>-Azaphosphinins durch Diels-Alder-Reaktion von 2-Trifluormethyl-4-

methyl-6H-1,3-oxazin-6-on mit tert-Butylphosphaethin veranlaßt uns, über eine allgemeine Synthese dieses Ringsystems durch Umsetzung von 3-Azapyryliumsalzen mit Tris-trimethylsilylphosphan zu berichten:



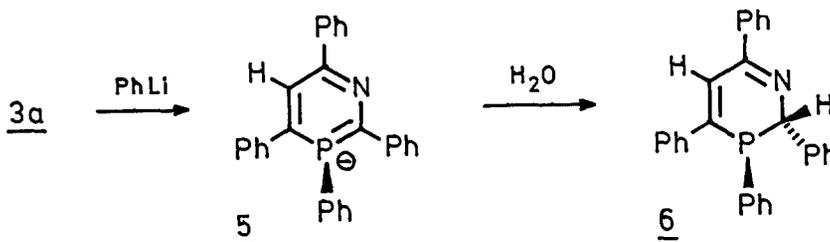
a, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; b, R<sup>2</sup> = 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; c, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>6</sup> = 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; d, R<sup>2</sup>, R<sup>6</sup> = 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; e, R<sup>2</sup> = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; f, R<sup>2</sup> = 4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>6</sup> = 4-Me-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Die aus den entsprechend substituierten 4H-1,3-Oxazinen [7] durch Umsetzung mit Trityl-tetrafluoroborat erhältlichen 3-Aza-pyryliumfluoroborate 4a-4f reagieren mit PTms<sub>3</sub> in siedendem, abs. Acetonitril (Reakt. zeit 12h) zu 3; die 1-Aza-3λ<sup>3</sup>-phosphabenzole werden nach Chromatographie an Kieselgel 60 (Benzol) als kristalline (aus CHCl<sub>3</sub>/EtOH), gelbe bis orangegelbe rel. luftstabile Verbindungen erhalten.

Im Gegensatz zu 1 reagieren die Azaphosphinine 2 weder mit Alkoholen noch mit Thioalkoholen bzw. sek. Aminen.

Die spektroskopischen Daten von 3 (Tab. 1) sind in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur. In den Massenspektren (70 eV) sind die Molekulationen M<sup>+</sup> die basepeaks; neben dem Dikation M<sup>2+</sup> treten insbesondere die Fragmentionen [M-PH]<sup>+</sup>, [R<sup>2</sup>C≡P]<sup>+</sup>, [R<sup>4</sup>C≡P]<sup>+</sup>, [R<sup>4</sup>C≡N]<sup>+</sup>, [R<sup>6</sup>C≡CH]<sup>+</sup>, [R<sup>6</sup>C≡P]<sup>+</sup> und [M-R<sup>4</sup>CN]<sup>+</sup> mit rel. hoher Häufigkeit auf.

In den 1-Aza-3λ<sup>3</sup>-phosphininen 2 bestimmt ganz eindeutig der Phosphor und nicht der Stickstoff den Charakter des Ringsystems. Eine Alkylierung am Stickstoff zu den 3-Phosphapyridiniumsalzen ist ebenso wie eine Alkylierung am Phosphor [8] nicht möglich; mit starken Nucleophilen, z.B. Phenyllithium, setzt sich - wie bei den λ<sup>3</sup>-Phosphininen [8]- die nucleophile Addition am Phosphor zu 2 gegenüber einer "Tschitschibabin - Ziegler" Addition in α-Stellung zum Stickstoff durch:

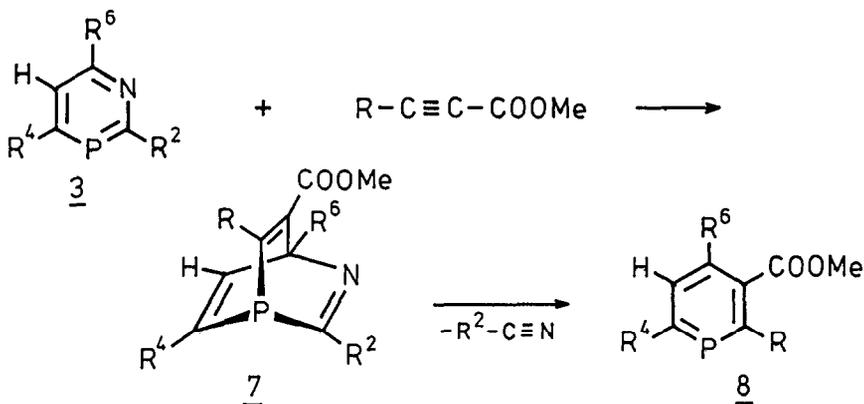


Die Protonierung der ambidenten Phosphininyliumionen 5 erfolgt - entsprechend den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren - in 2-Stellung zu den 2,3-Dihydro-1,3-azaphosphininen 6 (6a; Schmp. 128-30°C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{H}^2 = 6.73$  ppm (d),  $J_{\text{PH}} = 3.0$  Hz; MS (70 eV);  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$  (Triphenylpyrrol)  $m/z = 295$  (100%).

Tab. 1: Phys. und spektroskop. Daten der 1,3λ<sup>3</sup>-Azaphosphinine 3

Verb. <u>3</u>	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$^{31}\text{P-NMR}$ ppm ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ), ppm ( $J_{\text{PC}}$ , Hz)				$^1\text{H-NMR}$ , ( $\text{CDCl}_3$ )ppm; [ $J_{\text{PH}}$ , Hz]( $\text{CDCl}_3$ ) H-5
				C-2	C-4	C-5	C-6	
<u>3a</u>	26	120-121	+163.0	191.5 (69.3)	157.1 (18.3)	119.8 (10.1)	180.5 (52.6)	8.14 (d)(5.25)
<u>3b</u>	21	135-137	+161.3	191.4 (69.3)	157.0 (18.2)	119.6 (10.2)	180.5 (52.6)	8.10 (d)(5.23)
<u>3c</u>	18	145-146	+161.1	191.4 (69.7)	157.1 (17.8)	119.5 (10.1)	180.2 (52.3)	8.10 (d)(5.25)
<u>3d</u>	20	146-147	+159.5	191.4 (69.3)	157.1 (17.9)	119.3 (10.3)	180.3 (52.3)	8.08 (d)(5.22)
<u>3e</u>	24	156-157	+162.5	190.0 (69.3)	157.3 (17.7)	119.9 (10.1)	180.5 (52.1)	8.12 (d)(5.34)
<u>3f</u>	26	159-160	+160.7	189.8 (63.1)	157.2 (18.0)	119.6 (10.0)	180.1 (52.0)	8.00 (d)(5.28)

Während λ<sup>3</sup>-Phosphinine nur mit reaktiven Alkindienophilen (Hexafluorobut-3-yn, Dicyanacetylen) zu (4+2)-Cycloadditionen unter Bildung von Phosphabarrelenen befähigt sind [9], reagieren die Azaphosphinine 3 bereits mit weniger reaktiven Alkinen, z.B. mit Acetylendicarbonsäureestern zu den Aza-phosphabarrelenen 7, die aber unter den Reaktionsbedingungen (siedendes Toluol) bereits zu den λ<sup>3</sup>-Phosphininen 8 und Arylnitrilen zerfallen:



Auf diesem Weg werden erstmals funktionell substituierte Phosphabenzole zugänglich, die nach keiner der bislang bekannten Methoden dargestellt werden können.

8a,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^6 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{COOMe}$ , schwach gelbes Öl (Chrom. an Kieselgel 60/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Ausb. 64%; MS (70eV);  $\text{M}^+$ ,  $m/z = 364$  (70%);  $[\text{M} - \cdot\text{OCH}_3]^+$ , 333 (13%);  $[\text{M} - \cdot\text{COOCH}_3]^+$ , 304 (9%);  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4]^+$ , 288 (10%);  $[\text{M} - 93]^+$ , 271 (100%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\text{OCH}_3$ : 3.70ppm (s), 4.03 (s); Phosphinin- $\text{H}_\beta$ : 8.16 (d),  $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}} = 6$  Hz;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 208.1 ppm;

8b,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^6 = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R} = \text{H}$ , schwach gelbes Öl, Ausb. 76%;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{OCH}_3$ : 3.43 (s); Phosphinin- $\text{H}_\beta$ : 7.93 (d),  $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}} = 6$  Hz;  $\text{H}_\alpha$ : 8.89 (d),  $^2\text{J}_{\text{P}/\text{H}} = 38$  Hz.

#### LITERATUR

- [1] G. Märkl, D. Matthes, *Angew.Chem.* 84, 1069 (1972); *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 1019 (1972).
- [2] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 1986, 4419.
- [3] G. Märkl, S. Pflaum, *Tetrahedron Lett.* 1986, 4415.
- [4] G. Märkl, G. Dorfmeister, in Vorbereitung.
- [5] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew.Chem.* 79, 475 (1967).
- [6] R. Appel, M. Große-Bley, H. Souady, W. Steglich, ICPC-Kongress, Bonn 1986 (poster session).
- [7] R. R. Schmidt, *Chem.Ber.* 98, 334 (1965); R. R. Schmidt, *ibid.* 98, 3892 (1965); R. R. Schmidt, D. Schwillie, U. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* 723, 111 (1969).
- [8] G. Märkl, F. Lieb, A. Merz, *Angew.Chem.* 79, 59 (1967); *Angew.Chem.Int.Ed.* 6, 87 (1967); G. Märkl, A. Merz, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3611.
- [9] G. Märkl, F. Lieb, *Angew.Chem.* 80, 702 (1968); *Angew.Chem.Int.Ed.* 7, 733 (1968); G. Märkl, F. Lieb, C. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1249.

(Received in Germany 15 December 1986)