

Journal of Organometallic Chemistry, 364 (1989) C17–C21
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 9802PC

Preliminary communication

Zur Synthese und Pyrolyse von Organoelement-benzol-derivaten des Phosphors, Arsens, Siliciums und Zinns

Joachim Heinicke *

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie 4010 Halle
 (Deutsche Demokratische Republik)*

(Eingegangen den 13. Januar 1989)

Abstract

3-Organo-1,3-benzazaphospholes and -benzazarsoles as well as 3,3-disubstituted 1,3-benzazasiloles and -benzazastannoles are prepared from *o*-LiC₆H₄N=C(Li)Bu^t and the relevant organoelement dichlorides. The heterocycles obtained are converted by flash vacuum pyrolysis into the aromatic 1*H*-1,3-benzazaphospholes and benzazarsoles, respectively.

3-Element-1-benzazole sind im Zusammenhang mit Fragen nach konjugativen oder hyperkonjugativen Wechselwirkungen zwischen π -Systemen und freien Elektronenpaaren schwererer Heteroatome bzw. E–C-Bindungselektronenpaaren von Interesse. Die Darstellung von 1,3-Benzazaphosphol- [1,2] und 1,3-Benzazarsole-derivaten [3,4] gelingt durch Cyclokondensation von *o*-Phosphino- bzw. *o*-Arsinoanilin mit Iminocarbonsäureabkömmlingen. Für die analogen Si- oder Sn-Heterocyclen scheidet dieser Weg wegen des hydridischen Charakters der SiH- bzw. SnH-Bindung aus. Eine allgemeine Synthesemöglichkeit für 2-*t*-butylsubstituierte 3-Element-1-benzazole mit Elementen der dritten bis sechsten Hauptgruppe besteht, wie zuerst von Walborsky und Ronman gezeigt [5], in der Umsetzung des aus Phenylisocyanid und *t*-Butyllithium in Et₂O/TMEDA zugänglichen Dilithiumreagenzes **1** mit Organoelementdichloriden. Die Reaktionen von **1** mit Organophosphor-, -arsen- und -zinndichloriden verlaufen rasch und in guter bis mäßiger Ausbeute gemäß Gl. 1 zu den entsprechenden 3*H*-1,3-Benzazaphosphol-, Benzazarsole- bzw. Benzazastannol-derivaten **2–4**. Dagegen setzen sich Dimethyldichlorsilan und besonders 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetramethyldisilan mit **1** nur langsam zu

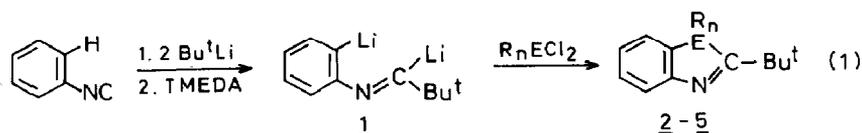


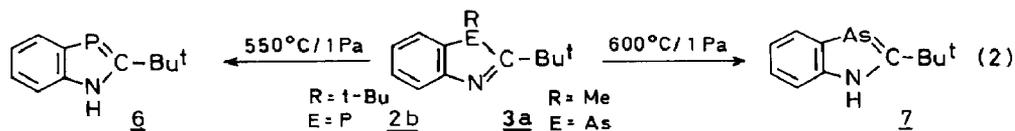
Tabelle 1

Daten der Heterocyklen 2–6

Verbindung	ER _n	Ansatz (mMol)	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Pa)	Gef. (ber.) (%)	δ(¹ H) (ppm) t-Bu	R (³ J(EH) (Hz))	δ(E)
2a	PMe	20	40	70–72/1	P 14.9 (15.09)	1.35	1.48 (2)	
2b	PBu ¹	40	65	90–95/1	P 12.35 (12.51)	1.39	1.15 (12.5)	³¹ P + 36.40
3a	AsMe	20	55	83–86/0,01	As 30.0	1.21	1.10	–
3b	AsPh	50	47	130–135/13	As 23.4 (24.07)	1.16	(m)	–
4a	SnBu ₂ ⁿ	40	60	120–125/13	N 3.75 (3.57)	1.16	1.2–1.6(m) 0.80(t)	¹¹⁹ Sn – 30.67
4b	SnBu _{1/2}	20	37	108–111/13	N 3.42 (3.57)	1.19	1.26 (36.5/34.5)	–
5a	SiMe ₂	15	47	86–89/3	N 6.56 (6.44)	1.18	0.34	–
5b	Si(Me)-SiMe ₃	20–30	25–40	83–87/1	N 5.35 (5.08)	1.29	Me 0.50 SiMe ₃ 0.14	²⁹ Si – 16.93/ – 17.14
6	= P	10	26	Fp. 132–3° C (CHCl ₃ /Hexan)	P 15.9 (16.20)	1.61 (1.1)	NH 9.94 C ₆ H ₄ 8.16, 7.69, 7.42, 7.27	+ 65.7

den 3*H*-1,3-Benzazasilolderivaten **5a** und **5b** um. Mit sterisch anspruchsvolleren Dichlorsilanen wie 1-*t*-Butyl-1,1-dichlor-2,2,2-trimethyldisilan und 2,2-Dichlor-1,1,1,3,3,3-hexamethyltrisilan sowie mit Organodichlorsilanen RSiHCl₂ (R = Me, Et, *p*-Tol) konnten keine Benzazasilole erhalten werden. Die Heterocyklen sind farblose destillierbare Öle (Tab. 1, ¹³C-NMR-Daten s. Tab. 2), die sich, wie für Azomethine typisch, im sauren Medium zersetzen.

2,3-Di-*t*-butyl-1,3-benzazaphosphol (**2b**) spaltet unter den Bedingungen der Blitzpyrolyse bei 550 °C/1 Pa im Quarzrohr (*d* 25, *l* 300 mm) Isobuten u.a. Zersetzungsprodukte ab und liefert neben wenig nichtumgesetztem **2b** und Spuren von PH-Verbindungen gemäß Gl. 2 2-*t*-Butyl-1*H*-1,3-benzazaphosphol (**6**) als Hauptkomponente der nichtflüchtigen Kondensatanteile. Die Ausbeute an isoliertem **6** (aus wenig CHCl₃/Hexan) betrug allerdings nur 26% d.Th.



Die Blitzpyrolyse von 2-*t*-Butyl-3-methyl-1,3-benzazarsol (**3a**) bei 600 °C/1 Pa führt analog zu einem Gemisch aus nichtumgesetztem **3a**, 2-*t*-Butyl-1*H*-1,3-benzazarsol (**7**) (vgl. [6]) und PhN=CHMe-(*E/Z*). Die Identifizierung erfolgte durch NMR- und Massenspektren (Tab. 1,2). Die Bildung von **6** und **7** ist durch die hohe Stabilisierung der Element-Kohlenstoff-Doppelbindung in dem π -überschüß-

Tabelle 2

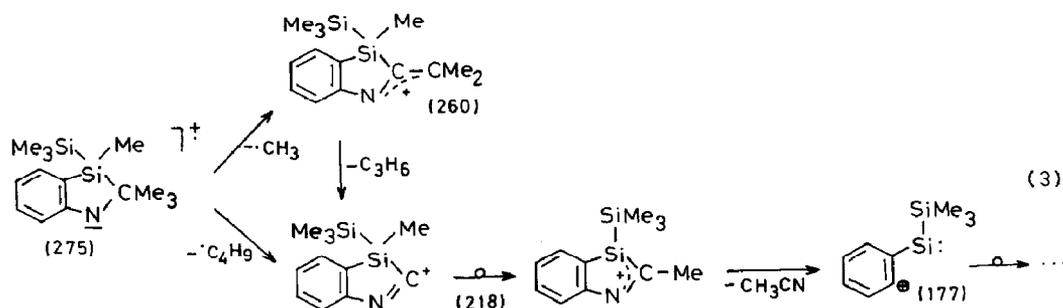


Verbindung	δ (TMS) (ppm) (<i>J</i> (PC) bzw. <i>J</i> (SnC) (Hz))										
	C2	C3a	C7a	C4	C6	C5	C7	CMe ₃	R		
2b	194.8 (48.4)	133.7 (-)	157.3 (7.6)	128.6 (19.5)	128.2 (-)	124.6 (5.9)	122.8 (-)	38.8; 30.57 (18.2)(4.7)	C _q 34.8; Me 29.17 (20.9) (11.6)		
3	202.7	142.0	160.5	129.4	128.5	126.3/124.1		41.6; 29.9	<i>i</i> 136.5; <i>o</i> 133.4; <i>m</i> 128.8; <i>p</i> 130.0		
4a	203.4	132.6	159.8	135.5	129.6	126.7/126.4		41.1; 28.6	CH ₂ 29.7/29.1/26.9 CH ₃ 13.4		
4b	202.6	133.2	160.3	135.4 (43.2)	129.4 (br)	126.7/126.1 (26.8)(13.4)		39.9; 29.2	C _q 32.9; Me 31.4		
5b	203.0	130.7	160.2	131.3	129.9	125.6/124.0		39.1; 29.1	Me - 6.4; SiMe ₃ - 2.25		
7	206.6	142.3	146.0	130.1	123.9	119.6	114.3	37.9; 31.3	-		

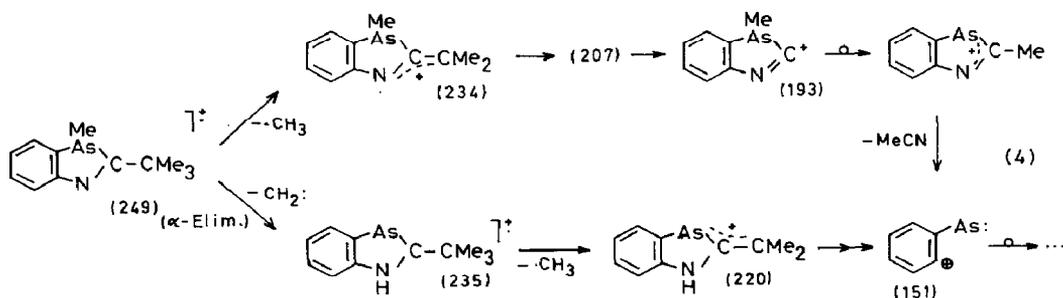
aromatischen Bindungssystem verständlich. 1*H*-1,3-Benzazasilole sollten durch diesen Effekt gleichfalls begünstigt sein.

Bei Blitzpyrolyse von **5b** (520 °C/1 Pa) und Abschreckung mit flüssigem Stickstoff entsteht in geringem Maße eine orangefarbene Substanz, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzt. Um den Umsatzgrad von **5b** zu erhöhen, erfolgte eine orientierende Normaldruckpyrolyse bei 450 °C in Gegenwart eines Überschusses an 2,3-Dimethylbutadien. Im Massenspektrum des Produktes wurden keine Hinweise auf die erwartete Bildung von Me₂Si=CH₂ und 2-*t*-Butyl-3-methyl-1,3-benzazasilol und deren Abfangreaktionen mit Dimethylbutadien gefunden. Der Molpeak $m/e = 397$ (19%) und auch die intensiven Fragmentpeaks (m/e (%) = 382 (35) $M^{++} - \text{CH}_3$; 311 (24) 382 - Me₂Si=CH₂; 248 (48) 382 - Me₂SiC₆H₄; 240 (70), 239 (50), 238 (100) 311 - Me₃Si; 220 (29)) verweisen dagegen auf eine Analogie zum massenspektrometrischen Zerfall von **5b** (Schema 3), wonach zunächst Isobuten (bzw. im MS die 2-*t*-Butylgruppe) und dann teilweise Acetonitril abgespalten werden. Das Addukt der dabei gebildeten Fragmente (Molmasse 219 und 178) besitzt die experimentell gefundene Molmasse von 397. Die Klärung der Struktur der Verbindung bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Für den massenspektrometrischen Zerfall von **5b** ist unter Berücksichtigung der intensiven Peaks m/e (%): 275 (67) M^{++} ; 260 (62); 218 (40); 177 (74); 104 (22); 80 (100); 73 (80) ein Verlauf nach Gl. 3 wahrscheinlich.



Interessanterweise findet man bei 2-*t*-Butyl-3-methyl-1,3-benzazarsol (**3a**) zwei Fragmentierungslinien, wobei diejenige mit den intensiveren Peaks dem obigen Zerfall analog ist, diejenige mit den schwächeren Peaks dagegen entsprechend der Thermolyse über 2-*t*-Butyl-1*H*-1,3-benzazarsol-kationen verläuft (Gl. 4) (m/e (%): 250(37) $M^{++} + 1$; 249 (100) M^{++} ; 235 (40); 234 (51); 221 (12); 220 (35); 219 (12); 208 (11); 207 (57); 194 (33); 193 (93); 192 (52); 179 (30); 152 (40); 151 (83); 144 (20); 132 (12); 119 (21); 118 (93)].



Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Argon und in trockenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die Organoelementdichloride wurden mit Ausnahme des kommerziellen Me_2SiCl_2 und des $t\text{-BuCl}_2\text{SiSiMe}_3$ (s.u.) nach bekannten Vorschriften hergestellt.

Dilithiumreagenz 1 (modifiziert nach [5]). 40–80 mmol *t*-Butyllithium in Pentan (-78°C) werden zu 100 ml Ether von -78°C gegeben und 2 bis 40 mmol (2–4 g) Phenylisonitril in 20 ml Ether langsam zugetropft. Man rührt 15 Min. und läßt langsam im Bad (ca. 200 ml) auf -30°C erwärmen. Dann wird wieder auf ca. -50 bis -60°C gekühlt, und mit 5 bis 10 ml TMEDA versetzt. Hierbei soll die Innentemperatur nicht über 0°C ansteigen. Erst nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird das Kältebad entfernt und 5–6 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt.

Umsetzung mit Elementdichloriden. Die eigelbe Suspension von **1** wird auf 0°C gekühlt, tropfenweise mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Organoelementdichlorids in 5–10 ml Ether versetzt und 12 bis 15 Stdn., im Falle der Dichlorsilane 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Man wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und destilliert (Daten s. Tab. 1 und 2).

Pyrolyse. Die Blitzpyrolyse wurde in einem horizontalen Quarzrohr, Durchmesser 25 mm, Länge 300 mm, ohne Füllung durchgeführt. Die Substanzen werden mit ca. 2–3 Sek./Tropfen eindestilliert, gegebenenfalls 2,3-Dimethylbutadien durch eine Hahnkapillare eingeleitet und das Produkt am Ausgang mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die flüchtigen Anteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand aus Hexan/wenig CHCl_3 (**6,7**) kristallisiert bzw. in einer Kurzwegdestille getrennt.

$t\text{-BuCl}_2\text{SiSiMe}_3$. Zu einer Mischung von 1.4 g Lithiumstaub, 14.0 g $\text{Ph}_2\text{ClSiBu}^1$ und 8 ml Me_3SiCl wird wenig THF gegeben und nach Anspringen der Reaktion tropfenweise mit ca. 40 ml THF versetzt. Man filtriert, entfernt das THF, digeriert mit Wasser/Ether und trocknet über Na_2SO . Destillation liefert 9.7 g (61%) $t\text{-BuPh}_2\text{SiSiMe}_3$, Kp. $114\text{--}116^\circ\text{C}/1\text{ Pa}$.

Diese Verbindung ($\delta(^1\text{H})$ (ppm): Me 0.13; CMe_3 1.09) wird in ein Edelstahl-Druckgefäß gegeben. Nach Kühlen mit flüssigem Stickstoff werden 10 ml flüssiges HCl einkondensiert und die Mischung 3 Tage bei Raumtemperatur belassen. Man läßt den HCl-Überschuß ab und fraktioniert. Man erhält in 67% Ausbeute $t\text{-BuCl}_2\text{SiSiMe}_3$ vom Kp. $71\text{--}73^\circ\text{C}/1300\text{ Pa}$, $\delta(^1\text{H})$ (ppm): Me 0.28; CMe_3 1.08.

Dank. Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Frau Horn, Institut für Biochemie der Pflanzen, Akademie der Wissenschaften der DDR in Halle. Für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren bin ich Herrn Prof. Dr. Kleinpeter von der hiesigen Sektion Chemie sehr verbunden.

Literatur

- 1 J. Heinicke und A. Tzschach, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3643.
- 2 K. Issleib und R. Vollmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 481 (1981) 22.
- 3 J. Heinicke und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 1.
- 4 J. Heinicke, A. Petrasch und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 257.
- 5 H. Walborsky und P. Ronman, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 731.
- 6 J. Heinicke, B. Raap und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 39.