

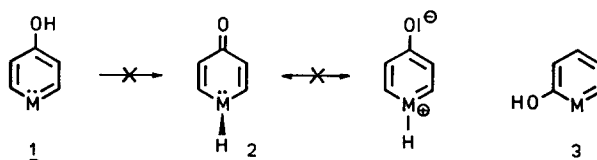
4-HYDROXY-1,3λ³-AZAARSOLE
3-HYDROXY-1,2,4λ³-DIAZAPHOSPHOLE - 3-HYDROXY-1,2,4λ³-DIAZAARSOLE
HETEROCYCLISCHE PHENOLE

G. Märkl* und S. Pflaum

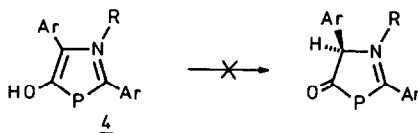
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg, BRD

Summary: The title compounds are prepared for the first time and exist only in the phenolic OH-form, tautomeric ketospecies cannot be detected.

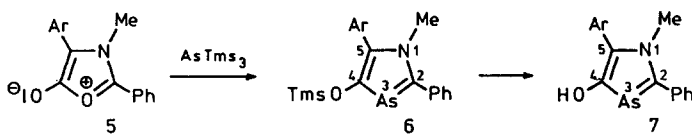
4-Hydroxy-λ³-arsinine 1 (M=As) [1] bilden - im Gegensatz zu den 2- und 4-Hydroxypyridinen - keine tautomeren Ketoformen 2, da das pyramidale Arsin in 2 nicht zur Bildung der aromatischen Betainstruktur befähigt ist. Für die bislang nicht bekannten 2-Hydroxy-arsinine und -phosphinine 3 ist ein analoges Verhalten zu erwarten:



Daß die kürzlich von uns beschriebenen 4-Hydroxy-1,3λ³-azaphosphole 4 [2] ebenfalls ausschließlich in der Hydroxyform vorliegen, ist plausibel, da die hierzu tautomeren Ketoformen nicht aromatisch sind:



Wir können auf dem nachfolgend skizzierten Weg nunmehr die 4-Hydroxy-1,3λ³-azaarsole 7 darstellen und zeigen, daß auch hier ausschließlich die phenolischen Tautomeren 7 vorliegen:



Die N-Methyl-2,4-diaryl-substituierten Münchnone 5 [3] reagieren mit Tris-(trimethylsilyl)-arsin [4] in siedendem THF (Reaktionszeit 16 - 20 h) in Gegenwart von wasserfreiem KF/[18]-Krone-6 zu den siloxysubstituierten Azaarsolen 6, die nach Chromatographie an SiO_2 /Benzol in 50-70-proz. Ausb. erhalten werden.

6a: Ausb. 71%, gelbes Öl; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3), SiMe_3 : δ = 0.13 ppm (s); N-CH_3 : 3.45 (s); Phenyl-H: 7.20 - 7.53 (m); MS (70 eV), $\text{M}^{+\cdot}$, m/z = 383 (45%); $[\text{PhC=N-CH}_3]^{+\cdot}$, 118 (100); $[\text{AsO}]^{+\cdot}$, 91 (12); $[\text{PhCO}]^{+\cdot}$, 105 (27); $^{13}\text{C-NMR}$, C-2: 178.9; C-4: 172.2; C-5: 137.3;

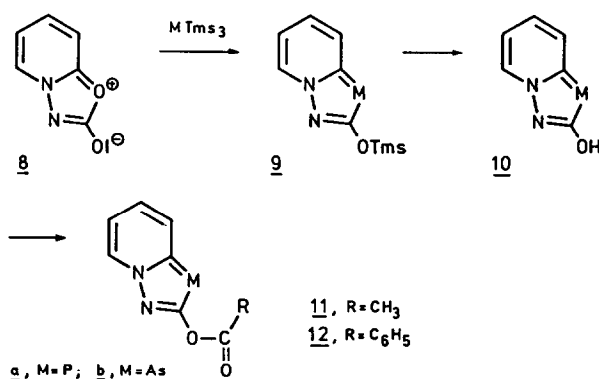
6b: Ausb. 49%, schwach gelbe, filzige Nadeln (aus EtOH), Schmp. 93-94°C; $^1\text{H-NMR}$, SiMe_3 : 0.14 (s); N-CH_3 : 3.43 (s); OCH_3 : 3.85 (s); Aryl-H: 6.95 - 7.51 (m); MS, $\text{M}^{+\cdot}$, m/z = 413 (100); $[\text{M-CH}_3]^{+\cdot}$, 398 (6); $[\text{Ar-C=N-CH}_3]^{+\cdot}$, 148 (16); $[\text{Ph-C=N-CH}_3]^{+\cdot}$, 118 (95); $^{13}\text{C-NMR}$, C-2: 178.4; C-4: 172.0; C-5: 137.5;

Zur Darstellung der Hydroxyarsole 7 werden die Siloxyverbindungen in siedendem Methanol (Reaktionszeit 5-6h) hydrolysiert und chromatographisch an SiO_2 gereinigt. Die spektroskopischen Daten zeigen eindeutig, daß die nicht kristallisierenden Hydrolyseprodukte ausschließlich in der Phenolform 7 vorliegen.

7a: Ausb. 83%; $^1\text{H-NMR}$, N-CH_3 : 3.41 (s); OH: 4.75 (breites s); Phenyl-H: 7.20 - 7.55 (m); IR, ν (=C-OH): 3360 cm^{-1} (vs); MS, $\text{M}^{+\cdot}$, m/z = 311 (100); $[\text{Ph-C=N-CH}_3]^{+\cdot}$, 118 (56); $[\text{AsO}]^{+\cdot}$, 91 (18); $[\text{PhCO}]^{+\cdot}$, 105 (53); $^{13}\text{C-NMR}$, C-2: 178.6; C-4: 173.00; C-5: 137.0;

7b: Ausb. 70%; $^1\text{H-NMR}$, N-CH_3 : 3.38 (s); OCH_3 : 3.83 (s); OH: 5.60 (breites s); Aryl-H: 6.68 - 7.73 (m); MS, $\text{M}^{+\cdot}$, m/z = 341 (87); $[\text{M-CH}_3]^{+\cdot}$, 326 (5); $[\text{Ar-C=N-CH}_3]^{+\cdot}$, 148 (13); $[\text{ArCO}]^{+\cdot}$, 135 (100); $[\text{Ph-C=N-CH}_3]^{+\cdot}$, 118 (80); $[\text{PhCO}]^{+\cdot}$, 105 (79); IR, ν (C=C-OH): 3340 (vs); $^{13}\text{C-NMR}$, C-2: 178.3; C-4: 173.0; C-5: 137.2.

Das 5 entsprechende 1,3,4-Oxadiazol-2-olato[4,5a]-pyridin 8 [5] reagiert sowohl mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ als mit $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ in siedendem Acetonitril zu dem Siloxy-substituierten Diazaphosphol 9a bzw. Diazaarsol 9b; durch Methanolyse (siedendes Methanol, 2 h) werden hieraus die kristallinen Hydroxyverbindungen erhalten, die ausschließlich in der Phenolform 10a bzw. 10b vorliegen:



9a: gelbes, in der Kälte kristallisierendes Öl (nach Chromatographie an $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$), Schmp. $34-36^\circ\text{C}$, Ausb. 43%; MS (70 eV), $\text{M}^{+\cdot}$, $m/z = 224$ (41), $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{+\cdot}$, 147 (100); ^{13}C -NMR, C-3 : 189.6 (d, $J(\text{P/C}) = 51.8$ Hz); C-5 : 164.8 (d, $J(\text{P/C}) = 53.1$ Hz), Si(CH_3)₃ : -0.17 (d, $J(\text{P/C}) = 1.99$ Hz); ^{31}P -NMR, $\delta = 13.62$;

9b: gelbes Öl, Ausb. 18%; MS, $\text{M}^{+\cdot}$, $m/z = 268$ (100); $[\text{M}-\text{SiMe}_3\text{-CO}]^{+\cdot}$, 167 (5), $[\text{M}-\text{NCOSiMe}_3]$, 153 (32); ^{13}C -NMR, C-3 : 197.1; C-5 : 174.8; Si(CH_3)₃ : 0.21 ;

10a: schwach gelbe Nadeln (aus Nitromethan), Schmp. $219-220^\circ\text{C}$, Ausb. quant., löslich in wässrg. NaOH; MS, $\text{M}^{+\cdot}$, $m/z = 152$ (100); $[\text{M}-\text{CO}]$, 124 (4); $[\text{M}-\text{NCOH}]^{+\cdot}$, 109 (24), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{+\cdot}$, 79 (72); IR (KBr), $\nu(\text{OH})$: $2200 - 3200\text{ cm}^{-1}$;

10b: gelbe Kristalle (nach Sublimation bei $80 - 130^\circ\text{C}$ (Badtemp.)/0.01 Torr), Schmp. $130 - 132^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausb. 82%; löslich in wässrg. NaOH; MS, $\text{M}^{+\cdot}$, $m/z = 196$ (100); $[\text{M}-\text{CO}]^{+\cdot}$, 168 (23); $[\text{M}-\text{NCOH}]$, 153 (46); IR (KBr), $\nu(\text{OH})$: $2200 - 3200\text{ cm}^{-1}$;

Die relativ hohen Schmelzpunkte, die breiten $\nu(\text{OH})$ -Signale und die Schwerlöslichkeit in organischen Solventien sprechen für eine starke intermolekulare -OH ... N= Assoziation von 10.

Die phenolischen OH-Gruppen in 10 lassen sich glatt nach Schotten-Baumann (Umsetzung der aus 10 und wässriger Natronlauge dargestellten Na-Salze mit den entspr. Säurechloriden in siedendem Ether) acylieren.

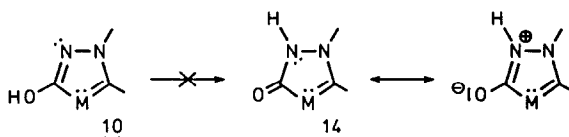
11a: farblose Kristalle (aus EtOH), Schmp. $117 - 119^\circ\text{C}$, Ausb. 72%; ^1H -NMR, $-\text{CH}_3$: 2.35 (s); IR, $\nu(\text{CO})$: 1755 cm^{-1} ; ^{31}P -NMR, $\delta = 22.1$ ppm; MS, $\text{M}^{+\cdot}$, $m/z = 194$ (34), $[\text{M}-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}]^{+\cdot}$, 152 (100), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^{+\cdot}$, 79 (44).

11b: farblose Kristalle (aus EtOH), Schmp. 118 - 120 °C, Ausb. 78%; $^1\text{H-NMR}$, $-\text{CH}_3$: 2.45 (s); IR , $\nu(\text{CO})$: 1730, 1750 cm^{-1} ; MS , $\text{M}^{+\cdot}$, m/z = 238 (58), $[\text{M}-\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}]$, 196 (100), $[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^{+\cdot}$, 78 (38);

12a: farblose Nadeln (aus EtOH), Schmp. 115 - 117 °C, Ausb. 79%; MS , $\text{M}^{+\cdot}$, m/z = 256 (48); $[\text{M}-\text{CO}]^{+\cdot}$, 228 (4), $[\text{PhCO}]^{+\cdot}$, 105 (100); $^{31}\text{P-NMR}$, δ = 22.3 ppm; $^{13}\text{C-NMR}$, C-3 : 183.0 (d, $J(\text{P/C})$ = 73.4 Hz), C-5 : 164.5 (d, $J(\text{P/C})$ = 52.6); IR (KBr), $\nu(\text{CO})$: 1730 cm^{-1} ;

12b: schwach gelbe Nadeln (aus EtOH), Schmp. 128 - 130 °C, Ausb. 81%; MS , $\text{M}^{+\cdot}$, m/z = 300 (66), $[\text{M}-\text{CO}]^{+\cdot}$, 272 (34), $[\text{PhCOOH}]^{+\cdot}$, 122 (16), $[\text{PhCO}]^{+\cdot}$, 105 (100); $^{13}\text{C-NMR}$, C-3 : 189.9; C-5 : 174.9; $\text{C}=\text{O}$: 163.4; IR (KBr), $\nu(\text{CO})$: 1725, 1735 cm^{-1} .

Die Tatsache, daß im Gegensatz zu den entsprechenden 1-substituierten 3-Hydroxy-pyrazolonen [6] - die zu 10 tautomeren Ketoformen 14 nicht nachgewiesen werden können, spricht dafür, daß auch diese Tautomeren nicht zur Ausbildung aromatischer mesomerer Grenzstrukturen befähigt sind.



Damit ist gezeigt, daß nicht nur die Hydroxyarsinine 1 wegen der Unfähigkeit zur Ausbildung aromatischer Grenzstrukturen in 2 nicht zu den Dienonen tautomerisieren, sondern - im Licht der Argumentation von A. Katritzky [7] - sich überraschenderweise auch die zu 10 tautomeren Carbonamide 14 aus dem gleichen Grund sich nicht ausbilden.

Literatur

- [1] G. Märkl, H. Baier, S. Heinrich, *Angew. Chem.* 87 (1975) 743, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 710.
- [2] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4419.
- [3] M. Ohta, H. Kato in "Nonbenzenoid Aromatics", Vol. 1, 117-247, Academic Press, New York and London 1969.
- [4] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 113.
- [5] K. Hoegerle, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 548.
- [6] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda in "The Tautomerism of Heterocycles", *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Suppl. 1, 339, Academic Press 1976; sh. auch H. Dorn, *J. Prakt. Chem.* 315 (1973) 382.
- [7] A. R. Katritzky, J. M. Lagowski, *Adv. in Heterocycl. Chem.* Vol. 1, 347 ff, Academic Press, New York and London 1963.

(Received in Germany 28 April 1988)