

- 1.3 λ^3 -AZAPHOSPHOLO[1.2- α]PYRIDINE -
1.2.4 λ^3 -DIAZAPHOSPHOLO[1.5- α]PYRIDINE -
1.3 λ^3 -AZAARSOLO[1.5- α]PYRIDINE -
1.2.4 λ^3 -DIAZAARSOLO[1.5- α]PYRIDINE

G. Märkl* und S. Pflaum
Institut für Organische Chemie der Universität
D-8400 Regensburg, Universitätsstr. 31

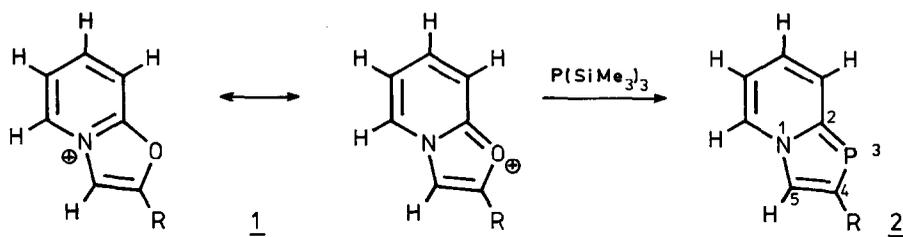
Summary: The title compounds are prepared by reaction of 1.3-oxazolo[3.2- α]pyridinium- and 1.3.4-oxadiazolo[3.2- α]pyridiniumsalts with $P(\text{SiMe}_3)_3$, resp. $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$.

In 2.4.6-Stellung trisubstituierte Pyryliumsalze reagieren sowohl mit $P(\text{CH}_2\text{OH})_3$ als auch mit PH_3 und $P(\text{SiMe}_3)_3$ zu den entsprechend trisubstituierten λ^3 -Phosphininen. In einer Reihe von kürzlich erschienenen Arbeiten haben wir zeigen können, daß dieser O/P-Austausch zu aromatischen $\lambda^3\sigma^2$ -P-Heterocyclen offenbar bei allen cyclisch konjugierten Oxoniumsalzen möglich ist. Oxazoliumsalze [1], Oxadiazoliumsalze [2], Münchnone [3] und 3-Azapyryliumsalze [4] reagieren mit $P(\text{SiMe}_3)_3$ zu den aromatischen Aza-phosphaheterocyclen.

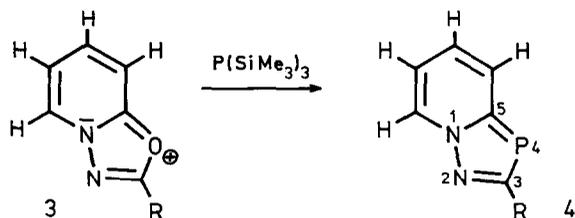
Wir haben nun festgestellt, daß auch in 1.2-Stellung am Pyridin anellierte Oxazolium- und Oxadiazoliumsalze der O/P-, aber auch der O/As-Austauschreaktion mit $P(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. mit $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ zugänglich sind.

Die [1.3]Oxazolo[3.2- α]pyridinium- [5] wie auch die [1.3.4]-Oxadiazolo[3.2- α]pyridiniumsalze [6] 1 bzw. 3 reagieren mit $P(\text{SiMe}_3)_3$ - in einigen Fällen besser mit $\text{LiP}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2\text{THF}$ - in siedendem THF (Reaktionszeit 24h bzw. 4h) zu den [1.3 λ^3]-Azaphospholo[1.2- α]pyridinen 2 bzw. [1.2.4 λ^3]-Diazaphospholo[1.5- α]pyridinen 4 (Tab. 1).

Die meist durch mehrfache Chromatographie an Kieselgel 60 (mit Petrolether 40/60 bzw. Benzol) rein erhaltenen Heterophospholopyridine 2 und 4 sind schwach gelbe, kristalline Verbindungen bzw. Öle, die sich an der Luft meist rasch oxidativ zersetzen.



1, R = Me; 2, R = ^tBu; 3, R = Ph; 4, R = i-Prop



Tab. 1: Phys. und spektroskop. Daten der Heterophospholopyridine 2 und 4

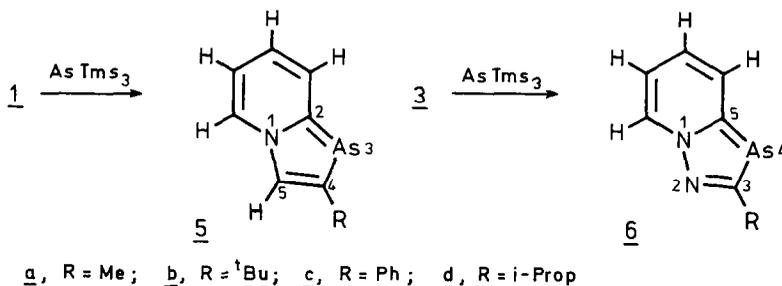
Verb.	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ (ppm), J (Hz); H-5; R; Pyridyl-H)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ , δ (ppm) (J(P/C), Hz) C-2; C-4; C-5)	³¹ P-NMR (CDCl ₃ , δ (ppm)
<u>2a</u>	69-71	60	7.35(d, 4.0); 2.45(d, 10) 6.20-6.65, 7.50-7.85	161.3 146.2 123.2 (52.4) (45.1) (7.3)	76.2
<u>2b</u>	gelbes Öl	41	7.75(d, 3.5); 1.48(d, 0.95) 6.55-6.70, 7.80-8.10	160.5 165.3 120.4 (51.1) (49.1) (8.0)	69.5
<u>2c</u>	146-147	9	8.06(d, 2.5); 7.23-7.40, 7.64-7.69, 6.64-6.75, 7.82-7.87, 8.12-8.17	161.9 151.4 121.1 (52.0) (45.4) (6.0)	68.7
<u>4a</u>	30-31	13	- ; 2.75(d, 10); 6.65- 7.20, 7.85-8.05, 8.55- 8.80	C-3 C-5 (δ (ppm), J(P/C), Hz) 180.9 165.8 (59.7) (53.7)	63.0
<u>4b</u>	gelbes Öl	26	- ; 1.48(d, 1.08); 6.84-6.90, 7.03-7.11, 7.96-8.01, 8.68-8.73	196.6 164.4 (64.3) (51.7)	54.6
<u>4c</u>	96-97	16	- ; 7.27-7.55, 7.90-8.18 6.58-7.10, 7.75-7.95, 8.55-8.78	182.0 165.1 (58.4) (52.4)	57.5
<u>4d</u>	gelbes Öl	54	- ; 1.50(d, 7.0), 3.50 (sept, 7.0); 6.65-7.25, 7.85-8.10, 8.60-8.85	193.4 164.5 (63.0) (53.1)	57.4

In den Massenspektren von 2 und 4 sind neben den Molekülionen die durch

Spaltung des 5-Rings entstehenden Fragmentionen $[C_5H_4N]^+$, $m/z = 78$ und $[RC_2P]^+$ bzw. $[RCNP]^+$, bei 4 überdies $[M-RCP]^+$, die am häufigsten auftretenden Bruchstücke.

Im Vergleich zu den ^{31}P -NMR-Spektren der 1,3 λ^3 -Azaphosphole ($\delta = 92-99$ ppm) und der 1,2,4 λ^3 -Diazaphosphole ($\delta = 87-99$ ppm) sind die $\delta(^{31}P)$ -Werte von 2 und 4, wegen der mesomeren Pyridinium-phosphidstruktur - siehe unten - deutlich zu hohem Feld (30 - 40ppm) verschoben.

Eine nicht unwesentliche Erweiterung erfährt diese Synthese dadurch, daß die Oxoniumsalze 1, 3 mit Tris-(trimethylsilyl)arsin in siedendem CH_3CN (Rkt.zeit 24h) auch dem O/As-Austausch zu den 1,3 λ^3 -Azaarsolo[1.2- α]pyridinen 5 und 1,2,4 λ^3 -Diazaarsolo[1.5- α]pyridinen 6 zugänglich sind (Tab. 2). Diese glatt verlaufende Austauschreaktion war a priori nicht zu erwarten, da z.B. Pyryliumsalze durch As $(SiMe_3)_3$ zu Pyranen reduziert werden.



a, R = Me; b, R = ^tBu; c, R = Ph; d, R = i-Prop

Die Arsolopyridine sind ebenfalls schwach gelbe kristalline, bzw. ölige, an der Luft zersetzliche Verbindungen. In Analogie zu den ^{13}C -NMR-Spektren der λ^3 -Phosphinine und der λ^3 -Arsenine sind die $\delta(^{13}C)$ -Werte von 5 (C-2, C-4) gegenüber denen von 2 und die von 6 (C-3, C-5) gegenüber 4 jeweils um 10ppm zu tiefem Feld verschoben.

Die Verbindungen 2, 4 und 5, 6 sind die höheren Elementhomologen der Imidazo[1.2- α]pyridine [7] und der 1,2,4-Triazolo[1.5- α]pyridine [8] - die sich von den Indolizinen ableiten - und repräsentieren damit heteroaromatische 10π -Elektronensysteme. Entsprechend den mesomeren Grenzstrukturen lassen sie sich als Systeme mit einem 6-gliedrigen π -Mangel- und einem 5-gliedrigen π -Überschuß-Ringsystem betrachten [9]:



Tatsächlich reagieren die Ringsysteme 2, 4 bzw. 5, 6 mit Methyljodid zu Indoliziniumsalzen, die bislang aber noch nicht rein erhalten werden konnten.

Tab.2: Phys. und spektroskop. Daten der Heteroarsolopyridine 5 und 6

Verb.	Schmp. [°C]	Ausb. [%]	¹ H-NMR(CDCl ₃ , δ(ppm)) H-5; R; Pyridyl-H	¹³ C-NMR(CDCl ₃ , δ (ppm)) C-2; C-4; C-5
<u>5a</u>	65- 67	36	7.60; 2.60; 6.40-6.65 7.75-8.15	172.9 156.0 124.3
<u>5b</u>	oranges Öl	29	7.75; 1.45; 6.45-6.65 7.80-8.20	171.5 175.7 121.3
<u>5c</u>	126- 127	41	8.13; 7.24-7.41, 7.62- 7.66; 6.61-6.71, 7.97- 8.01, 8.23-8.26	172.9 160.3 121.9
<u>6a</u>	28- 29	37	- ; 2.60; 6.65-7.10, 7.65-7.90, 8.40-8.55	C-3 C-5 (δ(ppm)) 190.9 175.8
<u>6b</u>	gelbes Öl	61	- ; 1.65; 6.75-7.15, 7.95-8.25, 8.65-8.95	207.5 174.5
<u>6c</u>	89- 91	29	- ; 6.75-7.05; 7.95- 8.25, 8.80-8.95; 7.35- 7.60, 7.95-8.25	192.1 175.1
<u>6d</u>	gelbes Öl	49	- ; 1.50(d,7Hz),3.45 (sept.); 6.85-7.15, 8.05-8.25, 8.70-8.95	204.8 174.4

LITERATUR

- [1] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 4419.
 [2] G. Märkl, S. Pflaum, *ibid.* **1986**, 4415.
 [3] G. Märkl, G. Dorfmeister, *ibid.* **1987**, im Druck.
 [4] G. Märkl, G. Dorfmeister, *ibid.* **1987**, im Druck.
 [5] C.K. Bradsher, M.F. Zinn, *Comm. to the Editor*, **1964**, 219.
 [6] G.V. Boyd, S.R. Dando, *J.Chem.Soc. (C)*, **1970**, 1397.
 [7] A.M. Roe, *J.Amer.Chem.Soc. [London]* **1963**, 2195.
 [8] S. Polanc, B. Vercek, B. Sek, B. Stanovnik, M. Tisler, *J.Org.Chem.* **39**, 2143 (1974).
 [9] R.J. Pugmire, J.C. Smith, D.M. Grant, B. Stanovnik, M. Tisler, B. Vercek, *J.Org.Chem.* im Druck; siehe auch: *Special Topics in Heterocyclic Chemistry* (A. Weissberger and E.C. Taylor, Eds., Chapters II and III, H.L. Blewitt and G. Maury, Wiley-Interscience, New York, 1977).

(Received in Germany 3 February 1987)