

Klaus Burger, Josef Fehn und Erika Moll

Phosphorhaltige Fünfring-Heterocyclen, I

Synthese von 4.5-Dihydro-1.3.5P^V-oxazaphospholen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München

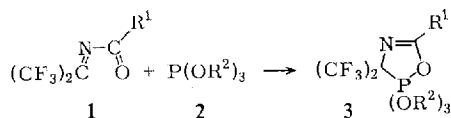
(Eingegangen am 9. März 1971)

1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-acylimino-propane (**1**) reagieren mit Phosphiten (**2**) unter 4+1-Cycloaddition zu 4.5-Dihydro-1.3.5P^V-oxazaphospholen (**3**). IR-, NMR-, UV- und Massenspektren des neuen heterocyclischen Systems werden beschrieben.

Five-membered Heterocycles Containing Phosphorus, I Synthesis of 4.5-Dihydro-1.3.5P^V-oxazaphospholes

1.1.1.3.3.3-Hexafluoro-2-(acylimino)propanes (**1**) react with phosphites (**2**) in a 4+1-cycloaddition reaction to yield 4.5-dihydro-1.3.5P^V-oxazaphospholes (**3**). I.r., n.m.r., u.v. and mass spectra data of the new heterocyclic system are given.

Während das heterocyclische System der 1.2.5P^V-Oxazaphosphole Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war¹⁻⁶), sind 1.3.5P^V-Oxazaphosphole bisher nicht bekannt. Die Umsetzung von 1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-acylimino-propanen (**1**) mit Phosphiten (**2**) bei 0°, mit oder ohne Lösungsmittel, liefert 1:1-Addukte, denen wir auf Grund der Spektren die Struktur der 1.3.5P^V-Oxazaphosphole zuschreiben.



Struktur und Eigenschaften

Die erhaltenen Produkte **3** sind kristallin oder farblose ölige Flüssigkeiten, die unter Ausschluß von Feuchtigkeit längere Zeit stabil sind. Die Flüssigkeiten sind selbst im Ölpumpenvakuum nicht unzersetzt destillierbar; die kristallinen Substanzen zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes.

¹⁾ H. J. Bestmann und R. Kunstmann, Chem. Ber. **102**, 1816 (1969).

²⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 1833 (1969).

³⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 917.

⁴⁾ G. Gaudiano, R. Mondelli, P. P. Ponti, C. Ticozzi und A. Umani-Ronchi, J. org. Chemistry **33**, 4431 (1968).

⁵⁾ A. Umani-Ronchi, M. Acampora, G. Gaudiano und A. Selva, Chim. e Ind. [Milano] **49**, 388 (1967).

⁶⁾ M. Masaki, K. Fukui und M. Ohta, J. org. Chemistry **32**, 3564 (1967).

Die einzelnen Vertreter der Struktur **3** zeigen im IR-Spektrum die für die C=N-Doppelbindung charakteristische Absorption bei 1610–1620/cm (Tab. 4). Die Daten der Protonenresonanz sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. NMR-Daten der dargestellten Verbindungen **3**
(Varian-Gerät A 60, Lösungsmittel CCl₄, TMS als innerer Standard)

3	R ¹	δ [ppm], J [Hz]		R ²	δ [ppm], J [Hz]	
a	Isopropyl	1.22 (d, 6.9) 2.64 (h, 6.9)	6H 1H	Methyl	3.63 (d, 13.2)	9H
b	Isopropyl	1.22 (d, 7.0) 2.69 (h, 7.0)	6H 1H	Äthyl	1.23 (tt, 7.0, 1.5) 3.98 (qq, 7.0, 8.2)	9H 6H
c	Isopropyl	0.58 (d, 7.0) 1.85 (m)	6H 1H	Phenyl	7.0–7.2	15H
d	tert.-Butyl	1.24 (s)	9H	Methyl	3.64 (d, 13.2)	9H
e	tert.-Butyl	1.23 (s)	9H	Äthyl	1.23 (tt, 7.0, 1.5) 3.96 (qq, 7.0, 8.2)	9H 6H
f	tert.-Butyl	0.58 (s)	9H	Phenyl	7.0–7.2 (m)	15H
g	Phenyl	7.42 (m) 8.08 (m)	3H 2H	Methyl	3.69 (d, 13.2)	9H
h	Phenyl	7.40 (m) 8.07 (m)	3H 2H	Äthyl	1.24 (tt, 7.0, 1.5) 4.03 (qq, 7.0, 8.2)	9H 6H
i	Phenyl	7.0–7.2		Phenyl	7.0–7.2	

Die ³¹P-Signale von **3** treten bei +34 bis +36 ppm (R²=Methyl) bzw. bei +38 bis +39 ppm (R²=Äthyl) (85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard) auf (Tab. 2). Diese Werte sprechen für das Vorliegen eines pentakovalenten Phosphors im System **3**^{2,7-9}.

Tab. 2. ³¹P-Kernresonanz einiger Verbindungen **3**

3	Reste R ¹ und R ²	chem. Verschiebung [ppm]
a	R ¹ = Isopropyl R ² = Methyl	35.5
d	R ¹ = tert.-Butyl R ² = Methyl	34.7
e	R ¹ = tert.-Butyl R ² = Äthyl	38.4
g	R ¹ = Phenyl R ² = Methyl	35.0

λ_{max} im UV-Spektrum für **3g** (0.221 mg pro 10 ccm n-Hexan; 10-mm-Zelle) ist gegenüber **1** langwellig nach 240 mμ verschoben. Die Extinktion (lg ε 4.14) liegt in der Größenordnung wie für ein phenylkonjugiertes Doppelbindungssystem charakteristisch.

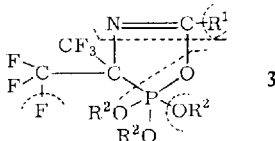
⁷⁾ D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).

⁸⁾ R. Huisgen und J. Wulff, Chem. Ber. **102**, 746 (1969).

⁹⁾ E. Fluck, Die Kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, S. 197, Springer-Verlag, Berlin 1963.

Massenspektrometrie

Einige charakteristische Peaks der Massenspektren von **3** sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Molekülionen werden auf mehreren Wegen (mindestens fünf) fragmentiert. Die Verbindungsklasse zeigt folgende Zerfalls-Typen: $M-F$, $M-OR^2$, $M-R^1$, $M-R^1CN$, $M-PO(OR^2)_3$, die in einigen Fällen durch metastabile Ionen belegt sind.



Tab. 3. Charakteristische Peaks der Massenspektren einiger **3**-Vertreter

3	M^+	$M-F$	$M-OR^2$	$M-R^1$	$M-R^1CN$	$M-PO(OR^2)_3$	$C_4F_5NR^{1+}$	$PO(OR^2)_3$
c	545	526		502	476	219		326
d	373	354	342	316	290	233	214	124
g	393	374	362	316		253	234	124
h	435	416	390	358	332	253	234	166
i	579			502		253	234	326

Alle aufgeführten Meßergebnisse stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur **3**.

Über die Reaktionsweise dieser Verbindungen, speziell über ihre Verwendung als 1,3-Dipole für Cycloadditionen, wird an anderer Stelle berichtet.

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelzpunkte, IR- und elementaranalytische Daten der dargestellten Verbindungen **3a-i**

-4,4-bis-trifluormethyl-4,5-dihydro-1,3,5-SPV-oxazaphosphol	% Ausb.	Schmp.	IR ^{a)} $\nu_{C=N}$ [cm ⁻¹]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
					C	H	N	
5,5,5-Trimethoxy-2-isopropyl-	3a	88	64°	1615 ^{b)}	C ₁₀ H ₁₆ F ₆ NO ₄ P (359.2)	Ber. 33.44 Gef. 33.29	4.49 5.02	3.89 4.19
5,5,5-Triäthoxy-2-isopropyl-	3b	85	Öl	1615 ^{a)}	C ₁₃ H ₂₂ F ₆ NO ₄ P (401.3)	Ber. 38.91 Gef. 38.38	5.53 5.57	3.49 3.47
5,5,5-Triphenoxy-2-isopropyl-	3c	70	91 -- 92°	1615 ^{b)}	C ₂₅ H ₂₂ F ₆ NO ₄ P (545.4)	Ber. 55.05 Gef. 54.66	4.07 3.95	2.57 2.56
5,5,5-Trimethoxy-2-tert.-butyl-	3d	78	57°	1620 ^{b)}	C ₁₁ H ₁₈ F ₆ NO ₄ P (373.2)	Ber. 35.40 Gef. 35.48	4.86 5.33	3.75 3.70
5,5,5-Triäthoxy-2-tert.-butyl-	3e	90	Öl	1615 ^{a)}	C ₁₄ H ₂₄ F ₆ NO ₄ P (415.3)	Ber. 40.49 Gef. 40.35	5.82 5.41	3.37 3.29
5,5,5-Triphenoxy-2-tert.-butyl-	3f	84	104°	1610 ^{b)}	C ₂₆ H ₂₄ F ₆ NO ₄ P (559.5)	Ber. 55.81 Gef. 56.45	4.34 4.68	2.50 2.27
5,5,5-Trimethoxy-2-phenyl-	3g	86	89 -- 90°	1615 ^{b)}	C ₁₃ H ₁₄ F ₆ NO ₄ P (393.2)	Ber. 39.71 Gef. 39.66	3.59 3.52	3.56 3.77
5,5,5-Triäthoxy-2-phenyl-	3h	90	Öl	1615 ^{a)}	C ₁₆ H ₂₀ F ₆ NO ₄ P (435.3)	Ber. 44.14 Gef. 44.57	4.63 4.73	3.22 3.29
5,5,5-Triphenoxy-2-phenyl-	3i	76	138 -- 139°	1615 ^{b)}	C ₂₈ H ₂₀ F ₆ NO ₄ P (579.5)	Ber. 58.04 Gef. 58.42	3.48 3.52	2.42 2.50

^{a)} Aufnahmen als Filme ^{a)} bzw. in KBr ^{b)} mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

Herrn Prof. Dr. G. Kresze danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums und Herrn A. Richter für die gewissenhafte Ausführung der Elementaranalysen. Herrn K. Blanck sind wir für die Aufnahme der ³¹P-Spektren zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

2.5.5.5-Tetrasubstituierte 4.4-Bis-trifluormethyl-1.3.5P^V-oxazaphosphole **3**: Zu einer Lösung von 1.1.1.3.3.3-Hexafluor-2-acylimino-propan **1**¹⁰⁾ in absol. Hexan wird bei 0° unter intensivem Rühren die äquimolare Menge an Phosphit **2** getropft. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei 0° kühlt man auf -35° und filtriert. Gereinigt wird durch Umkristallisieren aus absol. Hexan; flüssige Produkte werden umkondensiert.

¹⁰⁾ W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. org. Chemistry **30**, 1398 (1965); Yu. V. Zeifmann, N. P. Gambaryan und J. L. Knunjants, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **11**, 2046 (1965), C. A. **64**, 6554 (1966).