

## Über eine neue Aziridin-Synthese durch Sauerstoff/Imin-Austausch<sup>1)</sup>

Rolf Appel\* und Mechthild Halstenberg

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

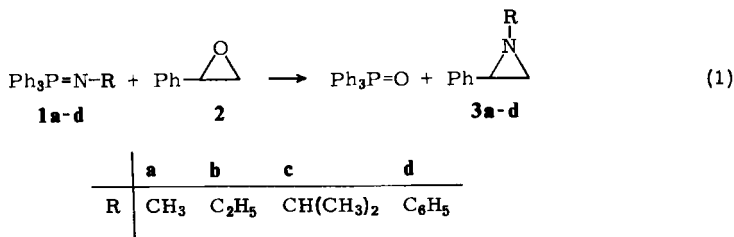
Eingegangen am 3. Juli 1975

Die Einwirkung von *N*-organylsubstituierten Iminotriphenylphosphoranen auf die Oxirane **2** und **4** führt zu den Aziridinen **3a–d** bzw. **7a, b**. Die Reaktion von **4** mit Iminophosphoranen verläuft über eine cyclische Zwischenverbindung, für die die Struktur eines 1,3,2λ<sup>5</sup>-Oxazaphospholidins (**5a, b**) gesichert werden konnte.

### A New Aziridine Synthesis by Oxygen-Imine Exchange<sup>1)</sup>

Treatment of the oxiranes **2** and **4** with *N*-organoyl-substituted iminophosphoranes yields the aziridines **3a–d** and **7a, b**. The reaction of **4** with iminophosphoranes proceeds *via* a cycloadduct which was shown to be a 1,3,2λ<sup>5</sup>-oxazaphospholidine (**5a, b**).

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Reaktionen an der (PN)-Doppelbindung fanden wir jetzt, daß die Iminophosphorane **1a–d** mit Phenylloxiran (**2**) beim Erhitzen ohne Lösungsmittel nach Gl. (1) zu den Aziridinen **3a–d** und Triphenylphosphinoxid reagieren.

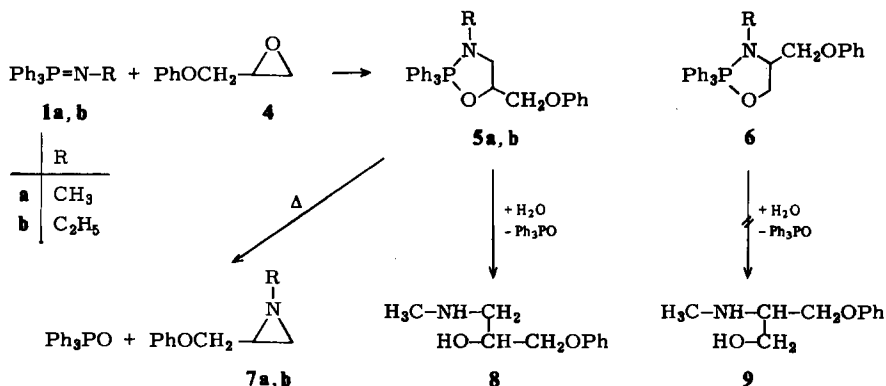


Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten sind in der Tab. zusammengefaßt. Wie daraus zu ersehen ist, reagieren die *N*-Alkyliminotriphenylphosphorane **1a–c** mit **2** unter milderem Bedingungen als das *N*-Phenylderivat **1d**. Wir führen diesen Unterschied in der Reaktivität auf die geringere Nucleophilie des Stickstoffatoms in der Verbindung **1d** zurück. Wird als erster Reaktionsschritt ein nucleophiler Angriff des Imin-Stickstoffs am Oxiranring angenommen, so sollten die *N*-alkylsubstituierten Iminophosphorane leichter reagieren als **1d**, was den experimentellen Befunden entspricht.

<sup>1)</sup> 65. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 64. Mitteil.: R. Appel, I. Ruppert und M. Montenarh, Chem. Ber. 109, 71 (1976).

Die Unterschiede innerhalb der Reihe der *N*-Alkyliminophosphorane lassen sich am besten durch sterische Hinderung erklären. Die Nucleophilie des Stickstoffatoms nimmt zwar von **1a** über **1b** zu **1c** schwach zu, in derselben Reihenfolge werden aber die Alkylreste sterisch anspruchsvoller und erschweren dadurch den Angriff am Oxiranring, so daß sich die gesteigerte Nucleophilie nicht mehr auswirken kann. Dafür spricht auch der Befund, daß sich *N*-*tert*-Butyliminotriphenylphosphoran mit **2** unter gleichen Bedingungen nicht mehr nach Gl. (1) umsetzen läßt. Weiterhin zeigt sich, daß die Umsetzung nur dann zu befriedigenden Ausbeuten führt, wenn sie bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt werden kann.

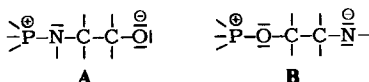
(Phenoxy)methylloxiran (**4**) läßt sich mit den alkylierten Iminophosphoranen **1a, b** zunächst nicht in die erwarteten Aziridine **7a, b** überführen, sondern es bilden sich primär die 1:1-Addukte **5a, b**. Diese zerfallen aber schon bei Raumtemperatur in Dichlormethanol-Lösung und beim Erhitzen im Vakuum in Triphenylphosphinoxid und die bislang unbekannt Aziridine **7a, b**.



**7a, b** wurden durch Elementaranalyse und massenspektrometrische Molekülmassenbestimmung identifiziert. **7a** wurde zusätzlich auf anderem Wege, nämlich durch Wasserabspaltung aus 1-Methylamino-3-phenoxy-2-propanol mittels Triphenylphosphin/Tetrachlormethan<sup>2)</sup> synthetisiert.

Die für **5a** vorgeschlagene Struktur stützt sich außer auf die Elementaranalyse und massenspektrometrische Molekülmassenbestimmung noch auf folgende Befunde:

1. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **5a** zeigt ein vom Lösungsmittel (Dichlormethan, Benzol) nahezu unabhängiges Signal bei  $\delta = +48$  ppm relativ zum Phosphorsäure-Standard. Eine derart hohe Hochfeldverschiebung spricht für ein fünffach koordiniertes Phosphoratom und macht die dipolaren Phosphonium-Strukturen **A** und **B** unwahrscheinlich<sup>3)</sup>.

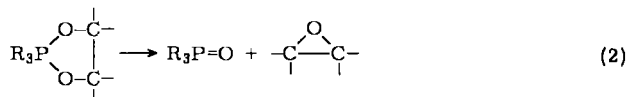


<sup>2)</sup> R. Appel und R. Kleinstück, Chem. Ber. 107, 7 (1974).

<sup>3)</sup> D. Hellwinkel in G. M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3, S. 240, Wiley Interscience, New York 1972.

Auch das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen offenkettiger und ringförmiger Verbindung ist auszuschließen, da sich ein solches Gleichgewicht in einer starken Lösungsmittel-Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung äußert<sup>3)</sup>.

2. Die thermische Zersetzung von **5a** zu **7a** und Triphenylphosphinoxid verläuft analog zur Thermolyse vieler sauerstoffhaltiger Phosphor-Heterocyklen<sup>4)</sup>, z. B. der 1,3,2λ<sup>5</sup>-Dioxaphospholane, die nach Gl. (2) zu Oxiranen führt<sup>5)</sup>.



3. Setzt man eine ringförmige Struktur voraus, so sind zwei Positionsisomere **5** und **6** denkbar.

Analog zur Reaktion von **4** mit Ammoniak und Aminen<sup>6)</sup> sollte auch hier der primäre nucleophile Angriff des Stickstoffatoms am weniger substituierten Ring-Kohlenstoffatom zu **5** erfolgen. Das bestätigt auch die Hydrolyse von **5a**, die zum sekundären Alkohol **8** führt, während aus **6** unter gleichen Bedingungen ein primärer Alkohol **9** entstehen müßte.

Der Heterocyclus **5b** konnte aufgrund ähnlicher  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischer Verschiebungsparameter sowie der MS-bestimmten Molekülmasse ebenfalls als Zwischenverbindung bestätigt werden. Versuche zur Isolierung scheiterten jedoch an der erhöhten Thermolabilität.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

*Analytische und spektroskopische Untersuchungen:* Die Elementaranalysen führte das Laboratorium I. Beetz, Kronach/Oberfr., durch. Die Schmp. wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in abgeschmolzenen Glaskapillaren bestimmt. — NMR: Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Typ C 60/HL (Fa. Jeol) aufgenommen. Hierbei wurden die Protonen bei Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock nach dem Synchron-Sweep-Verfahren entkoppelt. Als Referenzsubstanz diente bei 24 MHz extern 85proz. Phosphorsäure. — IR- und MS-Daten sind auf Anfrage beim Autor erhältlich.

*Ausgangsmaterialien:* **1d** wurde analog zur Darstellung von Anilino-triphenylphosphoniumchlorid<sup>7)</sup> in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triäthylamin hergestellt. Dadurch wird das gebildete Phosphoniumsalz sofort zum Iminophosphoran **1d** dehydrohalogeniert. Die Iminophosphorane **1a**–**c** wurden nach Lit.<sup>8)</sup> mit Natriumamid in flüss. Ammoniak aus den nach Lit.<sup>7)</sup> hergestellten Aminophosphoniumchloriden erhalten. Alle übrigen Chemikalien sind Handelsware.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen:* Wegen der Hydrolyse-Empfindlichkeit der Substanzen müssen die Umsetzungen in Apparaturen durchgeführt werden, die zuvor i. Ölpumpenvak. mit leuchtender

<sup>4)</sup> A. Schmidpeter und J. Lubert, Chem. Ber. **108**, 820 (1975).

<sup>5)</sup> Siehe Lit.<sup>3)</sup>, S. 226.

<sup>6)</sup> A. Rosowsky in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 19/1, S. 318, Interscience Publishers, London 1964.

<sup>7)</sup> R. Appel, R. Kleinstück, K.-D. Ziehn und F. Knoll, Chem. Ber. **103**, 3631 (1970).

<sup>8)</sup> R. Appel und A. Hauss, Chem. Ber. **93**, 405 (1960); H. Zimmer und G. Singh, J. Org. Chem. **28**, 483 (1963).

Flamme ausgeheizt und sodann mit nachgetrocknetem Argon gefüllt wurden. Alle Zugaben erfolgen im Argon-Gegenstrom, Lösungsmittel werden nach gebräuchlichen Verfahren getrocknet.

*Darstellung der Aziridine 3a–d:* 50 mmol **1a–d** werden zusammen mit 46 g (50 mmol) **2** auf einem Ölbad erhitzt. Reaktionszeiten und -temperaturen sind der Tab. zu entnehmen.

Die Aziridine **3a–c** können aus dem Reaktionsgemisch unter weiterem Erwärmen i. Hochvak. (Hg-Diffusionspumpe) in eine Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) gesaugt werden. Als Rückstand verbleibt Triphenylphosphinoxid. Das Kondensat reinigt man durch Destillation i. Ölpumpenvak.

Zur Isolierung von **3d** extrahiert man das Reaktionsgemisch zweimal mit je 100 ml Petroläther (60–95°C). Der Rückstand besteht aus Triphenylphosphinoxid. Die Petroläther-Lösung des Aziridins engt man ein und destilliert **3d** sodann i. Hochvak.

Tab. Präparative Daten der Aziridine **3**

	-aziridin	Reaktions- bedingungen	% Ausb. an Ph <sub>3</sub> PO	% Ausb. an <b>3</b>	Sdp. °C/Torr
<b>3a</b>	1-Methyl- 2-phenyl-	1 h/140°C	93	72	80–86/7 (Lit. <sup>9)</sup> : 39–40/0.5)
<b>b</b>	1-Äthyl- 2-phenyl-	2 h/140°C	91	67	68–72/2.5 (Lit. <sup>9)</sup> : 41–42/0.1)
<b>c</b>	1-Isopropyl- 2-phenyl-	2 h/190°C	94	49	68–70/2.3 (Lit. <sup>9)</sup> : 31–32/0.05)
<b>d</b>	1,2-Diphenyl-	3.5 h/200°C	97	47	95–101/0.001 (Lit. <sup>10)</sup> : 91–94/0.001)

*3-Methyl-5-phenoxyethyl-2,2,2-triphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-oxazaphospholidin (5a):* 8.74 g (30 mmol) **1a** werden zusammen mit 4.51 g (30 mmol) **4** 0.5 h auf 140°C erhitzt. Man kühlt das zähflüssige Reaktionsgemisch auf –78°C ab, wobei es fest wird und mit dem Spatel zerkleinert werden kann. Dann rührt man 5 min mit 30 ml Äther und filtriert von der geringen Menge ungelöster Substanz (Ph<sub>3</sub>PO) ab. Das Filtrat wird i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Man digeriert den erhaltenen Rückstand mit einem Gemisch aus 20 ml Äther und 100 ml Petroläther (40–60°C) und filtriert nochmals vom ungelösten Ph<sub>3</sub>PO ab. Beim Einengen des Filtrates auf ca. 70 ml kristallisiert **5a** aus. Ausb. 9.54 g (72%), Schmp. 89°C (Zers.).

<sup>31</sup>P-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = +48.0 ppm; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = +48.8 ppm.

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>2</sub>P (441.5) Ber. C 76.17 H 6.39 N 3.17 P 7.02

Gef. C 76.25 H 6.45 N 3.13 P 7.13

Mol.-Masse 441 (MS), 423 (kryoskop. in Benzol)

*1-Methyl-2-(phenoxyethyl)aziridin (7a)*

a) Aus **5a** durch thermische Zersetzung: 8.83 g (20 mmol) **5a** werden i. Ölpumpenvak. destilliert (150–200°C Heizbadtemp.). Als Rückstand verbleibt Ph<sub>3</sub>PO (5.40 g, 97%). In der Vorlage sammelt sich analysenreines **7a** (3.13 g, 96%).

b) Aus **5a** durch Zersetzung in Dichlormethan: Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von **5a** in Dichlormethan zeigt, daß **5a** bei Raumtemp. innerhalb eines Tages vollständig in **7a** und Ph<sub>3</sub>PO zerfällt.

c) Aus **1a** und **4**: In einer Destillationsapparatur werden 8.74 g (30 mmol) **1a** zusammen mit 4.51 g (30 mmol) **4** 1 h auf 140°C erwärmt. Dann wird weiter i. Vak. erhitzt, wie unter a) angegeben. Ausb. an **7a**: 4.75 g (97%). Ausb. an Ph<sub>3</sub>PO: 8.10 g (97%). Sdp. 86–89°C/2 Torr.

<sup>9)</sup> S. J. Brois, Tetrahedron **26**, 227 (1970).

<sup>10)</sup> V. Franzen und H.-E. Driesen, Chem. Ber. **96**, 1881 (1963).

d) Aus 1-Methylamino-3-phenoxy-2-propanol nach Lit.<sup>2)</sup>: 20.1 g (80 mmol) Triphenylphosphin, 12.7 g (70 mmol) 1-Methylamino-3-phenoxy-2-propanol (dargestellt nach Lit.<sup>11)</sup>), 7.1 g (70 mmol) Triäthylamin und 10.8 g (70 mmol) Tetrachlormethan werden in 60 ml Acetonitril 40 min gerührt; dabei steigt die Innentemperatur auf 50°C. Man erhitzt noch 80 min auf 50–60°C, filtriert, wäscht mit wenig Acetonitril nach und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird dreimal mit je 50 ml Petroläther (60–95°C) extrahiert und die gesammelten Extrakte i. Vak. eingeengt. Zurück bleibt **7a**, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 6.8 g (60%), Sdp. 86–89°C/2 Torr.

$C_{10}H_{13}NO$  (163.2) Ber. C 73.59 H 8.03 N 8.58

Gef. C 73.51 H 8.00 N 8.62 Mol.-Masse 163 (MS)

1-Äthyl-2-(phenoxyethyl)aziridin (**7b**): 10.25 g (30 mmol) **1b** werden zusammen mit 4.51 g (30 mmol) **4** 1 h auf 150°C erhitzt. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt neben wenig  $Ph_3PO$  ( $\delta = -25.9$  ppm) 3-Äthyl-5-phenoxyethyl-2,2,2-triphenyl-1,3,2λ<sup>5</sup>-oxazaphospholidin (**5b**) an ( $\delta = +47.3$  ppm), für das massenspektrometrisch die Mol.-Masse 455 (ber. 455.5) gefunden wurde. Mehrere Versuche, **5b** durch fraktionierte Kristallisation aus Äther und Petroläther zu isolieren, schlugen fehl. Bei der Destillation i. Ölpumpenvak. bleibt als Rückstand  $Ph_3PO$  (7.96 g, 95%). Als Destillat erhält man 4.52 g (85%) **7b**. Sdp. 66–67°C/0.2 Torr.

$C_{11}H_{15}NO$  (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90

Gef. C 74.55 H 8.50 N 7.93 Mol.-Masse 177 (MS)

*Hydrolyse von 5a*: Zu einer Lösung von 2.2 g (5 mmol) **5a** in ca. 10 ml Benzol werden einige Tropfen Wasser gegeben, wobei sich die Lösung erwärmt. Man entfernt Lösungsmittel und überschüssiges Wasser i. Vak. und sublimiert anschließend bei 60°C/2 Torr. Dabei bilden sich am Kühlfinger farblose Nadeln von 1-Methylamino-3-phenoxy-2-propanol (**8**), Schmp. 76°C (identifiziert durch Vergleich mit einer authent. Probe, die analog nach Lit.<sup>11)</sup> hergestellt wurde). Als Rückstand verbleibt  $Ph_3PO$ .

<sup>11)</sup> D. R. Boyd, J. Chem. Soc. 97, 1791 (1910).