

CYCLOADDITIONEN VON NITRILOXIDEN AN METHYLENPHOSPHORANE

Rolf Huisgen und Jochen Wulff

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 23 December 1966)

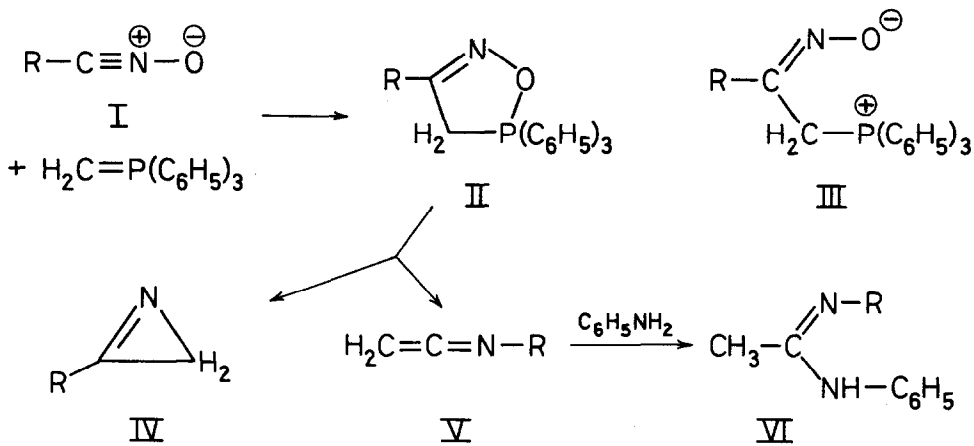
Eine soeben erschienene Mitteilung von Bestmann und Kunstmann (1) veranlaßt uns, einige 1.3-Dipolare Cycloadditionen an die PC-Bindung der Methylen- und die PN-Bindung der Imino-phosphorane zu beschreiben \*. Für diesen neuen Reaktionstyp ist uns bislang nur ein Beispiel (2) bekannt.

Benzonitriloxid (Ia) tritt mit Methylen-triphenylphosphoran in wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur zu 66% des kristallinen, farblosen Cycloaddukts IIa (Zers.-P. 129-130°) zusammen. Wie die übrigen Verbindungen dieser Arbeit gab IIa korrekte Daten bei Elementaranalyse und Mol.-Gew.-Bestimmung. Eine eindeutige Entscheidung zwischen IIa und IIIa ermöglicht die chemische Verschiebung des <sup>31</sup>P-Signals bei +37.0 ppm (CHCl<sub>3</sub>, 85-proz. Phosphorsäure als Standard). Dies ist der Bereich pentakovalenter Phosphorverbindungen, während man für das Phosphonium-betain III eine hohe negative chemische Verschiebung erwartet hätte (3). Die von Bestmann (1) für analoge Addukte vorgeschlagene Betainformel bedarf wohl der Revision. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> d 6.60 τ mit J<sub>HP</sub> = 11.8 Hz.

Bei 130-140° im Hochvakuum erleidet IIa eine Thermolyse in 2-Phenylazirin (IVa), Keten-N-phenylimin (Va) und Triphenylphosphin-oxid. Im IVa und Va enthaltenden Destillat verschwindet die starke IR-Bande des kumulierten Systems bei 2027/cm innerhalb eines Tages; Va polymerisiert. Redestillation ergibt 38% des Azirins IVa mit C=N 1738/cm, identisch mit dem Präparat unabhängiger Synthese (4).

---

\* Wir danken Herrn Prof. H.J. Bestmann, daß er uns im April 1965 die Bearbeitung der Umsetzungen der 1.3-Dipole mit obigen Verbindungsklassen überließ.

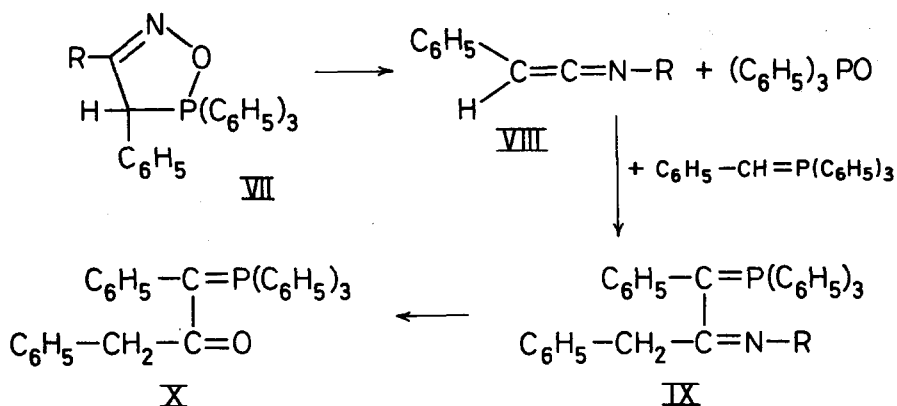


a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ;    b: R = 2.4.6-Trimethyl-phenyl

Zum Nachweis des instabilen Keten-imins Va bringt man IIa in Anilin bei 140° zum Zerfall. Zu 39% tritt N.N'-Diphenyl-acetamidin (VI) auf (Schmp. 126-127°, Misch-Schmp.). 74% Triphenylphosphin-oxid werden isoliert.

Analog liefert das stabile Nitriloxid Ib der Mesitylencarbonsäure (5) mit Methylen-triphenylphosphoran das Cycloaddukt IIb in 71-proz. Ausbeute; Zers.-P. 110-111°,  $\delta^{31}\text{P} = +39.4$  ppm, CH<sub>2</sub> d 6.74 τ mit J<sub>HP</sub> = 10.8 Hz, 3 CH<sub>3</sub> s 7.77 τ. Die Erwartung einer höheren Wanderungsneigung des 2.4.6-Trimethyl-phenyls (6) erfüllte sich. Bei der Thermolyse findet man neben Keten-N-[2.4.6-trimethyl-phenylimin] (Vb) nur wenig des Azirins IVb.

Benzonitriloxid vereinigt sich mit 2 Äquivv. Benzyliden-triphenylphosphoran in Benzol zu 75% des gelben Phosphoran-Derivats IXa (Zers.-P. 209-210°) und 99% Triphenylphosphin-oxid. Die infrarote C=N-Bande erscheint bei 1534/cm, also bei niedriger Wellenzahl; die Methylenprotonen von IXa sind isochron: s 6.34 τ (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>). Die <sup>31</sup>P-Verschiebung erscheint bei -11 ppm, also im Bereich der Methylen-phosphorane. Mit Eisessig/konz. Salzsäure (7:1) und Neutralisation läßt sich IXa in 38-proz. Ausb. in das Ylen Xa überführen, identisch mit einem aus Benzyliden-triphenylphosphoran und Phenacetylchlorid erhaltenen Präparat; Zers.-P. 192-193°, C=O 1533/cm, CH<sub>2</sub> s 6.29 τ (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>).



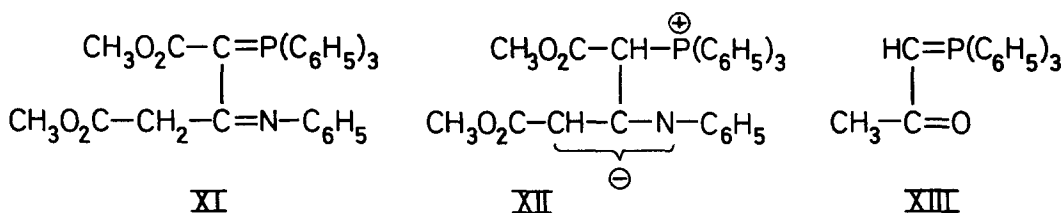
a: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;    b: R = 2.4.6-Trimethyl-phenyl

Wir vermuten, daß das Cycloaddukt VIIa schon bei Raumtemperatur zerfällt. Das Phenylketen-N-phenylimin (VIIIa) lagert sich als Elektrophil an eine zweite Molekel Methylene-triphenylphosphoran zu IXa an.

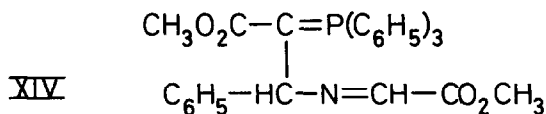
Aus der analogen Umsetzung des 2.4.6-Trimethyl-benzonitriloxids (Ib) mit 2 Äquivv. Benzyliden-triphenylphosphoran gehen 87% IXb (Zers.-P. 194-195°) hervor. IR (KBr): C=N 1533/cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): CH<sub>2</sub> s 6.57 τ, 2 CH<sub>3</sub> s 8.61 τ, 1 CH<sub>3</sub> s 7.89 τ. δ<sup>31</sup>P = -11.5 ppm.

Aus Benzonitriloxid und überschüssigem Methoxycarbonylmethylene-triphenylphosphoran in wasserfreiem Benzol bei 20° erhalten wir, in Übereinstimmung mit Bestmann (1), eine Verbindung C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub>P (Schmp. 204-205°), und zwar in 98-proz. Ausbeute. Neben einem normalen Estercarbonyl bei 1724/cm tritt ein zweites bei 1639/cm auf, das einen Teil der anionischen Ladung trägt; C=N 1586/cm. Das <sup>31</sup>P-Signal bei -17 ppm überzeugt vom Vorliegen eines Methylene-phosphorans. Nimmt man die oben für das Benzyliden-phosphoran formulierte Reaktionsfolge auch hier an, sollte es sich um XI handeln. Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums läßt eine Tautomerie mit XII möglich erscheinen.

Die von Bestmann (1) postulierte Formel XIV halten wir für unzutreffend. Die Bildung von 28% Acetyl-methylene-triphenylphosphoran (XIII) - mit authent.



Präparat (7) identifiziert - bei der energischen sauren Hydrolyse mit anschließender Neutralisation scheint uns mit XI besser vereinbar als mit XIV.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für freundliche Förderung gedankt. Für die Messung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz gilt unser Dank Herrn Dipl. Chem. H. Brecht, München.

#### LITERATUR

1. H.J. Bestmann und H. Kunstmann, Angew. Chem. 78, 1059 (1966).
2. G.R. Harvey, J. Org. Chem. 31, 1587 (1966), nimmt ein 5gliedriges Cycloadukt als Primärprodukt aus Tosylazid und Äthoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran an.
3. E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorg. Chemie, S. 197/98, Springer-Verlag Berlin (1963).
4. G. Smolinsky, J. Amer. chem. Soc. 83, 4483 (1961).
5. C. Grundmann und J.M. Dean, J. Org. Chem. 30, 2809 (1965).
6. Beckmann-Umlagerung: R. Huisgen, J. Witte, H. Walz und W. Jira, Liebigs Ann. Chem. 604, 191 (1957).
7. F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 41 (1957).