

ELEKTROPHILE ALKYLIERUNG VON DIMETHYLPHOSPHONO- UND DIPHENYLPHOSPHINYLDIAZO-
METHAN MIT ENAMINEN (1)

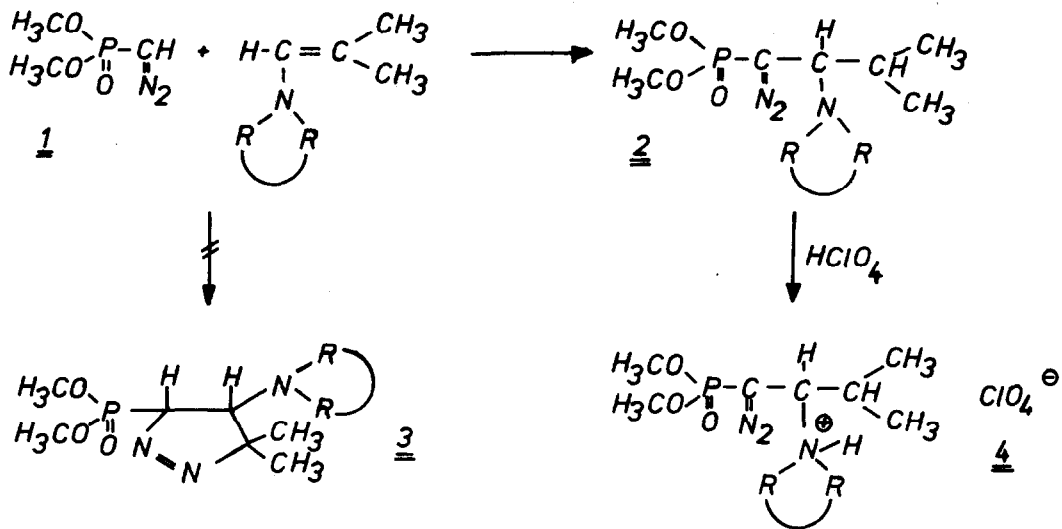
W. Welter und M. Regitz

Fachbereich Chemie der Universität Trier/Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern
(Deutschland), Pfaffenbergstraße, AVZ, Bau 14

(Received in Germany 27 July 1972; received in UK for publication 7 August 1972)

Dimethylphosphono- und Diphenylphosphinyldiazomethan (1 bzw. 7) werden durch konventionelle Amidiazotierung synthetisiert (2 bzw. 3). Beide besitzen beweglichen Diazomethyl-Wasserstoff, wie die Bildung stabiler Quecksilber- und Silberderivate bei der Umsetzung mit entsprechenden Metalloxiden zeigt (2). Silber-dimethylphosphono- und Silber-diphenylphosphinyldiazomethan werden glatt mit S_N1 -aktiven Halogeniden alkyliert (4). Im Hinblick auf unsere Arbeiten über PO-Diazoverbindungen und Carbene schien es uns deshalb reizvoll zu sein, in Anlehnung an eine vergleichbare Reaktion der Sulfonyldiazomethane (5) die direkte Alkylierung von 1 und 7 mit Enaminen zu versuchen.

Dimethylphosphonodiazomethan (1) reagiert bei Raumtemperatur in unverdünntem Zustand mit Enaminen zu kristallinen 1:1-Addukten, denen auf Grund der analytischen und IR-Daten (s. Tab. 1) die gewünschte Struktur 2 zukommt.



Tab. 1. Dimethylphosphono-[1-amino-isobutyl]-diazomethane (2) sowie HClO_4 -Addukte (4)

<u>2</u> (<u>4</u>)	$\text{R} \quad \text{R}$	Ausb. [%]	Schmp.	IR(KBr) [cm ⁻¹] P = 0 C = N ₂	
<u>a</u>	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	89 (90)	64° (103° Zers.)	1252 (1241)	2066 (2105)
<u>b</u>	$-(\text{CH}_2)_4-$	66 (90)	33° (100° Zers.)	1267 (1244)	2083 (2113)
<u>c</u>	$-(\text{CH}_2)_5-$	92 (98)	44° (117° Zers.)	1260 (1243)	2075 (2114)

Die naheliegende 3+2-Cycloaddition beider Reaktanden zum Pyrazolin 3 unterbleibt völlig.

Die α -Diazo-phosphonsäureester 2a - c sind weiterhin durch Perchlorsäure-Addition in Dioxan zu den Ammoniumsalzen 4a - c charakterisiert (s. eingeklammerte Werte in Tab. 1).

Daß die Protonierung am ursprünglichen Enamin-Stickstoff erfolgt, wird durch die Ammoniumbande im IR-Spektrum (2785 - 2790/cm) belegt.

Das Alkylierungsgeschehen beginnt sicherlich mit der Ausbildung eines Protonbrückenassoziates zwischen dem nukleophilen β -Kohlenstoff der Enamine und 1, der die vollständige

Tab. 2. Diphenylphosphinyl-[1-amino-isoalkyl]-diazomethane (8) sowie HCl-Addukte (9)

<u>8</u> (<u>9</u>)	R	X	Ausb. [%]	Schmp.	IR(KBr) [cm ⁻¹] P = 0 C = N ₂	
<u>a</u>	CH ₃	O	89 (87)	90° (119° Zers.)	1196 (1204)	2041 (2079)
<u>b</u>	CH ₃	CH ₂	95 (87)	91° (93° Zers.)	1213 (1200)	2065 (2080)
<u>c</u>	C ₂ H ₅	O	97 (85)	81° (105° Zers.)	1217 (1192)	2055 (2071)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- (1) XVII. Mitteilung über Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden; XVI. Mitteilung: G.Himbert und M.Regitz, Synthesis 1972, im Druck.
- (2) D.Seyferth, R.S.Marmor und P.Hilbert, J.Org.Chemistry 36, 1384 (1971).
- (3) M.Regitz, A.Liedhegener, U.Eckstein, M.Martin und W.Anschütz, Liebigs Ann.Chem. 748, 207 (1971).
- (4) U.Eckstein, B.Weber und M.Regitz, Unveröffentlichte Versuche, Saarbrücken 1971.
- (5) A.M.van Leusen, B.A.Reith, R.J.Mulder und J.Strating, Angew.Chem. 83, 290 (1971); Angew.Chem.internat.Edit. 10, 271 (1971).
- (6) E.Fahr, Liebigs Ann.Chem. 617, 11 (1958); ibid 638, 1 (1960).