

C-ALKYLIERUNG VON DIMETHYL(BZW. DIÄTHYL)PHOSPHONO- UND DIPHENYLPHOSPHINYLDIAZOMETHAN MIT
CARBONYLVERBINDUNGEN (1)

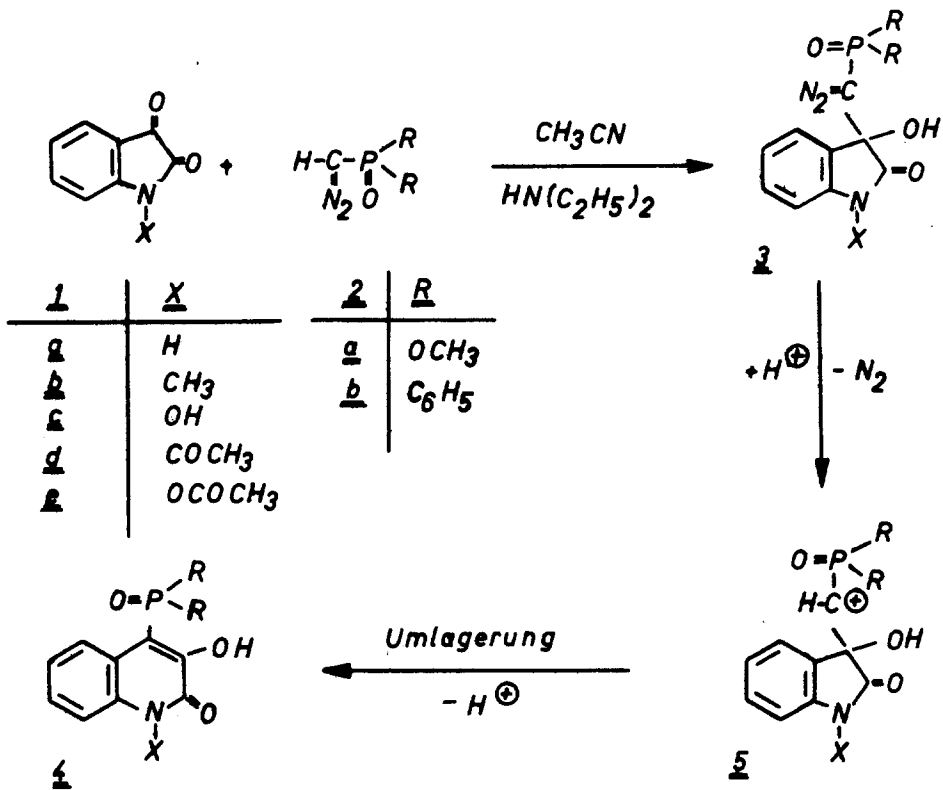
M. Regitz, W. Disteldorf, U. Eckstein und B. Weber

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

(Received in Germany 10 August 1972; received in UK for publication 19 August 1972)

Die unter Erhalt der Diazogruppe ablaufende Aldoladdition von Diazoessigsäure-Äthylester an Alloxantetrahydrat ist lange bekannt (2) und wurde von B. Eistert und Mitarbeitern bezüglich beider Reaktanden verallgemeinert (3). Sie beruht letztlich auf der Protonbeweglichkeit des Diazomethyl-Wasserstoffs und unterliegt naturgemäß der Basenkatalyse. Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit der Frage, inwieweit die seit kurzem bekannten Diazomethylphosphonester und -phosphinoxide (4,5), die beweglichen, gegen Metallatome austauschbaren Wasserstoff besitzen (5), der C-Alkylierung mit Carbonylverbindungen zugänglich sind.

Die Isatine 1a - e addieren in Acetonitril bei Diäthylamin-Katalyse ausreichend schnell Dimethylphosphono- und Diphenylphosphinyldiazomethan (2a, b) zu den 3-Hydroxy-2-oxo-3-[dimethylphosphono(bzw. diphenylphosphinyl)-diazomethyl]-indolinen 3a - j (s. Tab. 1). Der Erhalt der Lactam-Carbonylabsorption in den Addukten ($1715 - 1757 \text{ cm}^{-1}$) weist die 3-stündige CO-Gruppe der Isatine eindeutig als Reaktionszentrum aus. Hydroxyl- und Diazoabsorption (s. Tab. 1) belegen die vorgesehenen Strukturen.



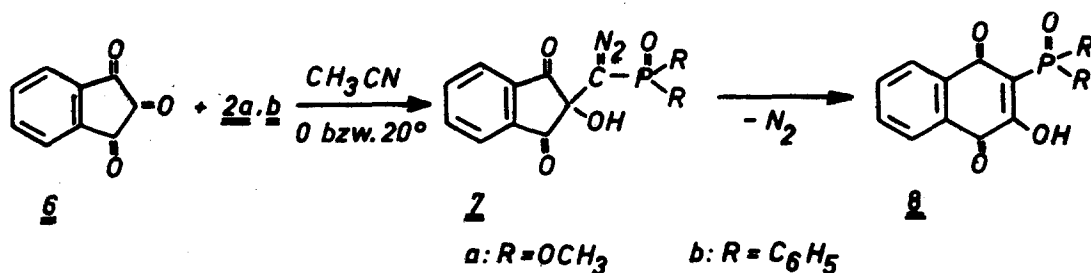
Die Zersetzung der Diazoverbindungen 3a - f, i und j mit äther. Chlorwasserstoff führt über entsprechende Carbeniumionen (5) unter Ringerweiterung zu den 3-Hydroxy-2-oxo-4-dimethylphosphono(bzw. diphenylphosphinyl)-1,2-dihydro-chinolinen 4a - f, i und j. Im Falle von 3g und h ist die Umlagerung von einer Acetylabspaltung zu 4g und h verbunden, die sich allerdings thermisch vermeiden läßt (s. eingeklammerte Werte in Tab. 1). Die 1,2-Dihydrochinoline 4a - d, und g - j zeigen als enolisierte α -Dicarbonylverbindungen (intensive OH-Absorption im Bereich von 2941 - 3226 cm^{-1}) charakteristische blaugrüne Farbreaktionen mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung; für die rotviolettten Komplexe von 4e und f ist offenbar die Hydroxamsäuregruppierung verantwortlich.

Tab. 1. 3-Hydroxy-2-oxo-3-[dimethylphosphono(bzw. diphenylphosphinyl)-diazomethyl]-indoline (3) und 3-Hydroxy-2-oxo-4-dimethylphosphono(bzw. diphenylphosphinyl)-1,2-dihydro-chinoline (4)

<u>3</u> (<u>4</u>)	X	R	Ausb. (%)	Schmp.	IR(KBr) [cm ⁻¹] OH	C=N ₂
<u>a</u>	H	OCH ₃	90 (99)	186° Zers. (187-188°)	3185, 3125 ^{**}	2105
<u>b</u>	H	C ₆ H ₅	94 (95)	247° Zers. (267°)	3226, 3086 ^{**}	2083
<u>c</u>	CH ₃	OCH ₃	81 (89)	114-115° Zers. (127°)	3226	2119
<u>d</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	80 (86)	236-237° Zers. (242-244°)	3115	2083
<u>e</u>	OH	OCH ₃	66 (82)	102° Zers. (169-170°)	3205 ^{**}	2105
<u>f</u>	OH	C ₆ H ₅	81 (92)	259-260° Zers. (234-235°)	2940 ^{**}	2101
<u>g</u>	COCH ₃	OCH ₃	56 (65)	124° Zers. (188-189°)	3226	2105
<u>h</u>	COCH ₃	C ₆ H ₅	93 (59)	259-260° Zers. (279-280°)	3106	2083
<u>i</u>	OCOCH ₃	OCH ₃	58 (65)	140° Zers. (131°)	3185	2110
<u>j</u>	OCOCH ₃	C ₆ H ₅	78 (86)	141° Zers. (176°)	3125	2092

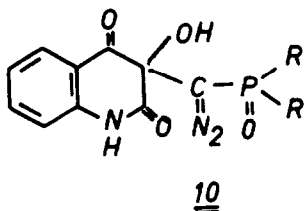
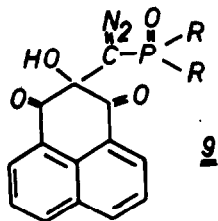
^{*}) 3b kristallisiert aus Tetrahydrofuran/Petroläther mit 1 Mol THF.

^{**}) 3b Überlagerung mit NH bzw. NOH.



Trioxo-indan (6) addiert bereits ohne Basenkatalyse die PO-Diazomethane 2a und 2b zu den 2-Hydroxy-1,3-dioxo-2-diazomethyl-indanen 7a und 7b (Zers.-P. 122 bzw. 152°; Ausb. 60 bzw. 70 %; IR (KBr): OH 3247 bzw. 3175, C=N₂ 2114 bzw. 2096 cm⁻¹). Es gibt keinen Grund für die Annahme, dass die Alkylierung nicht durch die mittlere Carbonylgruppe erfolgt; deren hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber anderen Nucleophilen ist hinreichend bekannt (6).

7a geht bereits bei 20° in Acetonitril unter N₂-Verlust und Ringerweiterung in das gelbe 2-Hydroxy-3-dimethylphosphono-naphthochinon-(1.4) (8a) über; die Umwandlung 7b → 8b wurde wieder mit äther. Chlorwasserstoff vorgenommen. Beide Hydroxychinone (Schmp. 111 - 112° bzw. 190°; Ausb. 100 bzw. 65 %) bilden rotbraune Eisenkomplexe mit methanol. Eisen(III)-chlorid.



Tab. 2. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und IR-Daten (KBr)
[cm⁻¹] von 9 und 10

	R	Zers.-P.	Ausb. (%)	C=N ₂	OH
<u>9a</u>	OC ₂ H ₅	122 - 123°	71	2092	3257
<u>9b</u>	C ₆ H ₅	155 - 156°	77	2075	3425
<u>10a</u>	OC ₂ H ₅	128 - 129°	86	2101	3257 *)
<u>10b</u>	C ₆ H ₅	156°	84	2088	3425 *)
					3086

*) OH/NH-Bereich

Als weitere Beispiele der C-Alkylierung PO-substituierter Diazomethane durch Tricarbonylverbindungen sei die Bildung der Addukte 9a, b und 10a, b erwähnt (s.Tab.2); sie sind elementaranalytisch und IR-spektroskopisch (s.Tab.2) identifiziert. Ihre thermische oder säurekatalysierte Zersetzung zu Siebenring-Systemen steht allerdings noch aus.

Literatur

- (1) XVIII.Mitteilung über Untersuchungen an Diazoverbindungen und Aziden; XVII.Mitteilung: W.Walter und M.Regitz, Tetrahedron Letters 1972, im Druck.
- (2) H.Biltz und E.Kramer, Liebigs Ann.Chem. 436, 154 (1924).
- (3) B.Eistert und H.Selzer, Chem.Ber. 96, 1234 (1963); B.Eistert und G.Borggreffe, Liebigs Ann.Chem. 718, 142 (1968); B.Eistert, W.Eifler und O.Ganster, Chem.Ber. 102, 1988 (1969); B.Eistert und P.Donath, Chem.Ber. 103, 993 (1970); B.Eistert und O.Ganster, Chem.Ber. 104, 78 (1971) u.a.
- (4) D.Seyferth, R.S.Marmor und P.Hilbert, J.Org.Chemistry 36, 1384 (1971).
- (5) M.Regitz, A.Liedhegener, U.Eckstein, M.Martin und W.Anschütz, Liebigs Ann.Chem. 748, 207 (1971).
- (6) M.Regitz, H.Schwall, G.Heck, B.Eistert und G.Boeck, Liebigs Ann.Chem. 690, 125 (1965).