

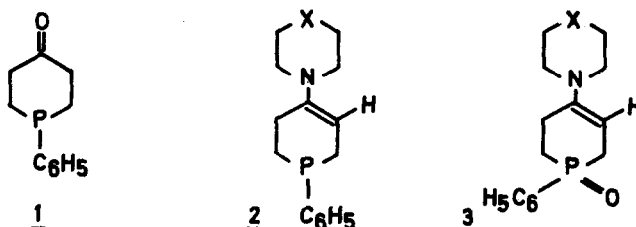
PHOSPHORINANON-4-ENAMINE - CYCLOADDITIONSREAKTIONEN

Gottfried Markl und Horst Baier

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 12 September 1972; received in UK for publication 25 September 1972)

Phosphorinanon-4-one [1] und deren Oxide reagieren Protonen- katalysiert glatt mit sekundären Aminen (z.B. Morpholin, Pyrrolidin) zu den erstmals dargestellten [2] P-heterocyclischen Enaminen 2 bzw. 3:



<u>2,3</u>	X	IR-Spektrum νC=C	¹ H-NMR-Spektrum (CDCl ₃) Vinyl-H	³ J _{H-H}	³ J _{P-H}
<u>2a</u>	O	1620 cm ⁻¹ *	5.2τ (Quintett)	4.5 Hz	9 Hz
<u>2b</u>	-	1620 cm ⁻¹ *	5.9τ (Quintett)	4.5 Hz	9 Hz
<u>3a</u>	O	1620 cm ⁻¹ **	5.22τ (2 Triplets)	4.5 Hz	23 Hz
<u>3b</u>	-	1620 cm ⁻¹ **	5.73τ (2 Triplets)	4.0 Hz	23 Hz

* in CHCl₃; ** in kap. Schicht;

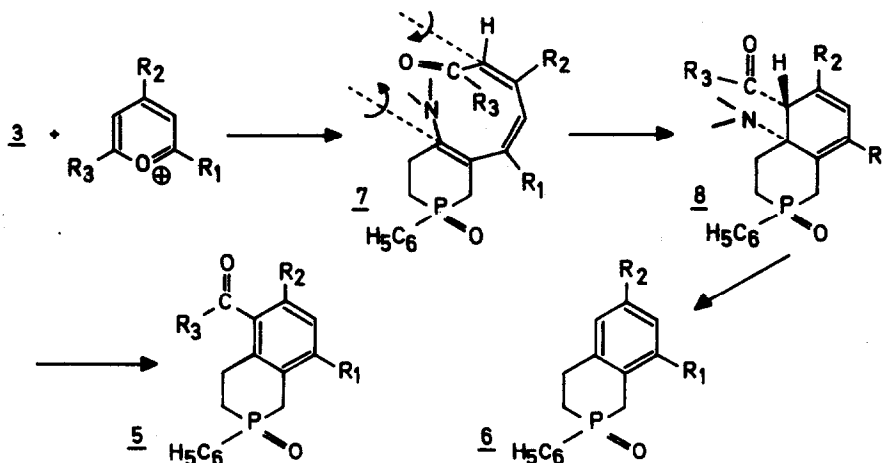
3.4-Benzo-1-phospha-cyclohex-3-ene durch Umsetzung der Enamine 2,3 mit Pyryliumsalzen.

Die Morpholino- und Pyrrolidino-Enamine 3 reagieren in siedendem Acetonitril mit Pyryliumsalzen 4 zu den acylsubstituierten 3.4-Benzo-1-phospha-1-oxo-cyclohex-3-enen 5:

5a, (aus 3a), R₁ = R₂ = R₃ = C₆H₅; Ausb. 64.5 %, Fp 233-234°C; (aus 3b, Ausb. 16.7 %);

UV-Spektrum(Äthanol): 248 nm (ε 26200); IR-Spektrum(KBr): νC=O 1655 cm⁻¹;

Massenspektrum: M⁺ (C₃₄H₂₇O₂P) 498, rel. Int. 22 %;



5b, (aus 3a), $R_1 = R_3 = p\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$; $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$, Ausb. 41 %, Fp 148-151°C;

¹H-NMR-Spektrum: CH_3 7.72 τ (s), 6H; $-\text{CH}_2-$ 6.44-8.20 τ (m), 6H; Aryl-H 2.28-3.35 τ (m), 19H;

UV-Spektrum(Äthanol): λ_{max} 253 nm (ϵ 31800); IR-Spektrum(KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1655 cm^{-1}

Massenspektrum: M^+ ($\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$) 526, rel. Int. 100 %;

Die Umsetzung des Morpholino-Enamins 2a mit 2.4.6-Triphenyl-pyryliumsalz liefert - ein Ergebnis des Enaminbasen-Effektes [3] - das acylfreie Benzophosphacyclohexen 6.

6, $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$, Ausb. 10.3 %, Fp 193-195°C;

¹H-NMR-Spektrum: $-\text{CH}_2-$ 6.32-7.85 τ (m), 6H; Aryl-H 2.2-3.6 τ (m), 17H;

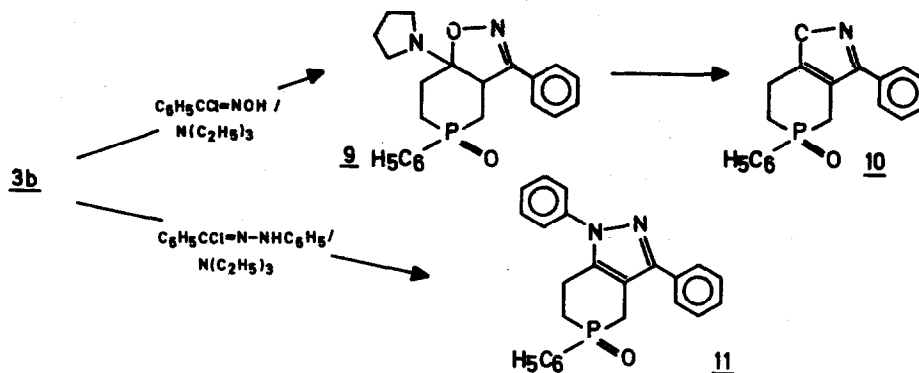
UV-Spektrum(Äthanol): λ_{max} 245 nm (ϵ 23700); Massenspektrum: M^+ ($\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{OP}$) 394, rel. Int. 100%;

Mit dem Pyrrolidinoenamin hingegen bildet sich - entsprechend der Erwartung [3] - das Acylprodukt 5a (Ausb. 11.4 %). Mechanistisch läßt sich diese Anellierungsreaktion entsprechend der von uns beschriebenen Umsetzung cyclischer Enamine mit Pyryliumsalzen als synchrone Hexatrien-6 π -Cyclisierung der vinylogenen Carbonamide 7 zu den 1.2-Dihydrobenzolderivaten 8 und nachfolgender Amineliminierung beschreiben [4]. Die acylfreien Derivate 6 entstehen aus der Dihydrovorstufe 8 durch eine nichtsynchrone Carbonamideliminierung.

Cycloaddition von 1.3-Dipolen an die Phosphorinanon-Enamine 3.

Übereinstimmend mit der allgem. Chemie der Enamine [5] reagieren auch die P-heterocyclischen Enamine 3 mit 1.3-Dipolen. Wir berichten über einige exemplarische Cycloadditionen von 1.3-Dipolen mit Doppelbindung und interner Oktettstabilisierung.

Benzonitriloxid (aus Benzhydroxamsäurechlorid und Triäthylamin) addiert sich an das Pyrrolidinoenamin 3b, nach den spektroskopischen und analytischen Daten liegt zunächst das Primäraddukt 9 vor, das bereits bei der Umkristallisation (Benzol) Amin abspaltet und in das Oxazolderivat 10 übergeht:



9, Fp 158-160°C, Ausb. 52 %, farblose Kristalle;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Aryl-H 2.06-2.8 τ (m), 10H; 5.85 τ (2 Quartetts), 1H, $J_{\text{H-H}} = 4$ Hz; $J_{\text{P-H}} = 20$ Hz; aliph. CH_2 6.68-8.50 τ (m), 14 H.

Massenspektrum: M^+ ($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$) 380, rel. Int. 5 %;

10, Fp 162-164°C, Ausb. 95 %; Massenspektrum: M^+ ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{P}$) 309, rel. Int. 91 %;

UV-Spektrum(Äthanol): λ_{max} 216 nm (240300); 234 nm (35100); 269 nm (3200);

Die Umsetzung des Enamins **3b** mit Diphenylnitrilimin (Benzphenylhydrazidchlorid/Triäthylamin) liefert direkt das Diphenylpyrazolderivat **11**

11, Fp 197-199°C, Ausb. 21 %; UV-Spektrum(Äthanol): λ_{max} 261 nm (ϵ 39600)

Ringerweiterung der Phosphorinane-4 zu Derivaten des Phosphacyclooctadiens.

Das Enamin **3a** reagiert in siedendem Toluol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, das in 8-proz. Ausb. erhältlich, kristalline, schwachgelbe Reaktionsprodukt ist das 1-Phenyl-1-oxo-6-morpholino-4.5-di-carbomethoxy-1-phosphacycloocta-3.5-dien **12**, Fp 170-173°C.

12, $^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Aryl-H 2.15-2.60 τ (m) 5H; Vinyl-H 3.02 τ (2 Quartetts) 1H $J_{\text{H-H}} = 4$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 10$ Hz; aliph. H 5.80-7.40 (m) 20H, 2- CH_3 6,3 τ , 6,38 τ ;

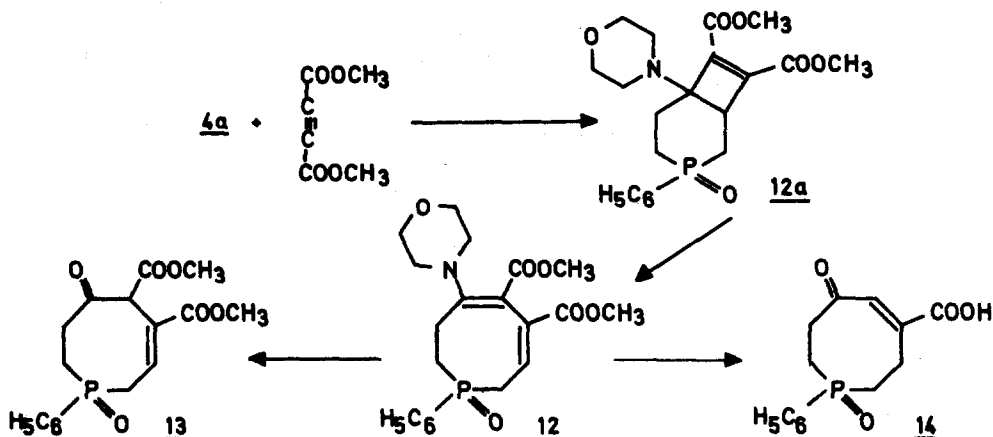
UV-Spektrum(Äthanol): λ_{max} 327 nm (ϵ 8.500); 218 nm (17.000);

IR-Spektrum(KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1730; 1680 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1630 cm^{-1} ;

Massenspektrum: M^+ ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NO}_6\text{P}$) 419, rel. Int. 10%;

In Übereinstimmung mit den entsprechenden Umsetzungen offenkettiger und cyclischer Enamine mit Acetylendicarbonsäureestern [6,7] muß das durch eine Cycloaddition über dipolare Zwischenstufen gebildete Cyclobuten **12a** Primärprodukt sein, unter den Reaktionsbedingungen erfolgt aber bereits die Ringöffnung zu **12**.

Durch vorsichtige Hydrolyse wird hieraus das Phosphacyclooctenon **13**, unter Bedingungen der Ketonspaltung direkt die Monocarbonsäure **14** erhalten.



13, farblose Kristalle, Fp 220-222°C, Ausb. quantitativ:

¹H-NMR-Spektrum: -CH₃ 6.23τ (s), 6H; -CH₂- 6.78-8.20τ (m), 6H; Phenyl-, Vinyl-H 2.0-3.0τ (m), 6H; Enol-H -2.9τ (d), 1H; ⁵J_{H-H}; 2 Hz;

IR-Spektrum(KBr): ν_{C=C} 1610 cm⁻¹ (m); ν_{Enolchelate} 1655 cm⁻¹ (s); ν_{C=O} 1725 cm⁻¹ (s);

Massenspektrum: M⁺ (C₁₇H₁₉O₆P) 350, rel. Int. 100%;

14, Fp 220-222°C, Ausb. 63 %; IR-Spektrum(KBr): ν_{CO} 1700 cm⁻¹; ν_{C=C} 1640 cm⁻¹

Massenspektrum: M⁺ (C₁₄H₁₅O₄P) 278, rel. Int. 39 %;

UV-Spektrum(Methanol): λ_{max} 225 nm (ε 15400), 265 (ε 1200), 272 (ε 900);

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R.P. Welcher und G.A. Johnson, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4457 (1960).
- [2] Ein primäres Enamin ist Zwischenprodukt der Thorpe-Ziegler-Cyclisierung von 1-Phenyl-bis-(cyanoäthyl)-phosphin, Lit [1].
- [3] G. Märkl und H. Baier, *Tetrahedron Letters* 4379 (1968).
- [4] Chr. Jutz und R.M. Wagner, *Angew. Chem.* **84**, 299 (1972); das hier angeführte Cyclisierungsprinzip wurde von uns bereits in [3] formuliert.
- [5] R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer, in "The Chemistry of Alkenes", Verlag Interscience 1964, Editor S. Patai, S. 741-929, M. Kuehne, *J. org. Chem.* **37**, 1023 (1972).
- [6] K.C. Brannock und R.D. Burpitt, *ibid.* **29**, 818 (1964); V.W. Goodlett und J.G. Thweatt, *ibid.* **28** 1464 (1963)
- [7] F. Fried, J.B. Taylor und R. Westwood, *Chem. Comm.* **19**, 1926 (1971); R.M. Acheson und J.N. Bridson, *ibid.* **19**, 1225 (1971).