

UNGEWOHNLICHE P-FUNKTIONALISIERUNG VON β-NITROSTYROLEN

Herbert Teichmann[✉], Wulf Thierfelder, Evelyn Schäfer und Axel Weigt

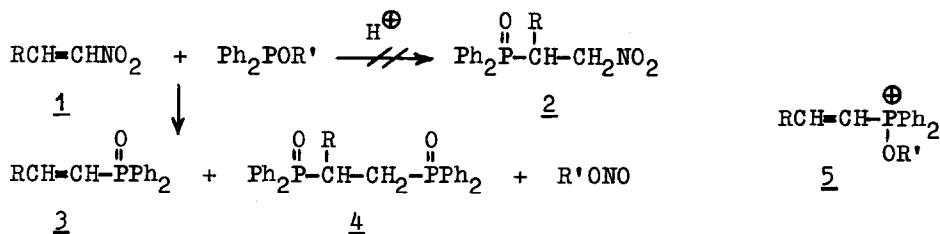
Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,

DDR-1199 Berlin-Adlershof

(Received in Germany 7 June 1977; received in UK for publication 27 June 1977)

Die Reaktionen der Nitroolefine mit Trialkylphosphiten finden - im Gegensatz zu denen der Nitroaromaten¹⁾ - erst neuerdings eingehenderes Interesse²⁻⁷⁾. Als Produkte wurden bisher β-Nitro-⁵⁻⁷⁾, β-Oximino-^{2,3)} sowie Vinylphosphonate^{4,5)} isoliert, in einzelnen Fällen³⁾ auch die als Zwischenstufen postulierten^{6,7)} 1,2,5-Oxazaphosphol-Derivate. Phosphonigsäureester reagieren im wesentlichen analog^{3,5-7)}.

Wir fanden, daß Phosphinigsäureester ein abweichendes Verhalten zeigen. Die stark lösungsmittelabhängige Reaktion der β-Nitrostyrole **1** mit Ph₂POR' (R' = Me, Et, i-Pr) verläuft in Acetonitril bereits unterhalb 0°C, häufig unter spontaner Produktabscheidung, und führt überraschenderweise zu einem Gemisch zweier stickstofffreier Phosphinoxide. Hauptprodukt ist gewöhnlich, unabhängig vom eingesetzten Molverhältnis, das Aryläthan-1,2-bis-(diphenylphosphinoxid) **4** neben meist geringen Mengen des entsprechenden trans-β-Styrylphosphinoxids **3** (alle Verbindungen wurden elementaranalytisch bzw. massenspektroskopisch befriedigend charakterisiert). Addition zu β-Nitrophosphinoxiden **2** wurde selbst in Gegenwart tertiärer Ammoniumsalze als Protonendonatoren⁶⁾ nicht beobachtet⁸⁾.



Der aus den Produktausbeuten (s. Tab.) erkennbare Substituenteneinfluß ist gegenläufig zu dem bei der Addition von Trialkylphosphiten⁶⁾ oder anderen Nucleophilen⁹⁾ an β -Nitrostyrole.

Tab.: Produkte der Reaktion von 1 mit $\text{Ph}_2\text{POR}'$

R	<u>3</u>		<u>4</u>	
	%Ausb.	Fp. °C	%Ausb.	Fp. °C
a) 4-Me ₂ NC ₆ H ₄	0-3	193-95 ^{a)}	66-85	305-07
b) 3,4-CH ₂ O ₂ C ₆ H ₃	0-16	196-98	57-62	291-93
c) 4-MeOC ₆ H ₄	6-67	180-81 ^{b)}	5-58	296-98
d) Ph	Spur	167-69 ^{c)}	50-59	278-80 ^{e)}
e) 4-ClC ₆ H ₄	1-25	187-89 ^{d)}	21-47	303-05
f) 4-O ₂ NC ₆ H ₄	0	-	20-24	286-89

a) Lit.: 194¹⁰⁾; b) Lit.: 178,5¹⁰⁾; c) Lit.: 168-69¹¹⁾; d) Lit.: 190-91¹⁰⁾; e) Lit.: 277-78¹¹⁾

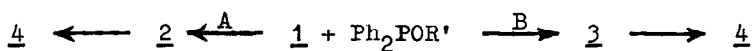
Als Produkte der Substitution der Nitro- durch die Ph_2PO -Gruppe treten Alkyl-nitrite, nicht aber Nitroalkane auf, wie durch Massen- und H-NMR-Spektrum sowie chemisch^{12,13)} eindeutig nachgewiesen wurde.

Die Struktur von 3 als β -substituierte Vinylphosphinoxide wurde u.a. durch unabhängige Synthese von 3c und 3d über die β -Styrylphosphonsäuredichloride abgesichert; eine Prototropie wie bei der Bildung α -substituierter Vinylphosphonate und -phosphate aus aliphatisch substituierten Nitroolefinen⁵⁾ findet hier also offensichtlich nicht statt.

Der Mechanismus der ungewöhnlichen Bildung von 3 ist noch unklar. Gegen eine direkte Substitution der Nitrogruppe spricht die auffällige Reaktionsträgheit der entsprechenden Bromverbindung: Ein Gemisch von trans- β -Bromstyrol und Ph_2POEt in Acetonitril zeigt selbst nach 24 Tagen keine Veränderung; setzt man dann aber trans- β -Nitrostyrol zu, tritt sofort Abscheidung von 4d ein. Ein Eliminierungs-Additions-Mechanismus scheidet aus, da Phenylacetylen erst

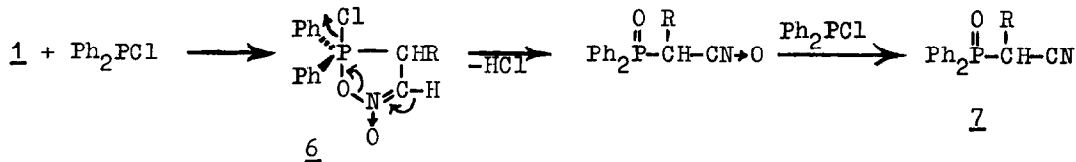
bei langstündigem Erhitzen mit Ph_2POEt reagiert und dabei nur minimale Mengen 4d bildet. Auch über 4 durch $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ -Eliminierung kann 3 offenbar nicht entstehen, da 4d nach 20stündigem Erhitzen mit Ph_2POEt auf 130°C unverändert zurückerhalten wird.

Die Bildung von 4 erfordert die Teilschritte der Substitution und Addition, von denen letzterer als Primärschritt (Weg A) auszuschließen ist, da die Nitro-phosphinoxide 2 keine Reaktion mit $\text{Ph}_2\text{POR}'$ eingehen (vgl. auch¹³). Die Styryl-phosphinoxide 3 reagieren zwar mit Phosphinit zu 4, aber erst unter



drastischen Bedingungen und in sehr geringen Ausbeuten; Weg B direkt über 3 kommt somit ebenfalls nicht in Frage. Dagegen entsteht 4d bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion aus Ph_2POEt und dem Hexachloroantimonat von 5d¹⁴; das Kation 5 ist als Oxyphosphonium-Vorstufe von 3 anzunehmen und sollte nucleophilen Additionen ganz besonders leicht unterliegen. Für die Protonierung des Nachbar-C-Atoms durch den P(III)-Ester selbst sind Parallelbeispiele bekannt¹⁵.

Als Nebenprodukt der Phosphinit-Nitrostyrol-Reaktion tritt gelegentlich α -phosphinyliertes Arylacetonitril 7 auf, das zum Hauptprodukt wird, wenn man statt des Esters das Chlorid der diphenylphosphinigen Säure einsetzt. Dabei muß - offenbar über ein 4,5-Dihydro-1,2,5-oxazaphospholan-2-oxid 6 - ein $\text{N} \rightarrow \text{P}$ -Sauerstoff-Transfer erfolgen; arbeitet man mit 2 Mol Chlorphosphin, lassen sich bis zu 99 % 7d (Fp. $225\text{--}26^\circ\text{C}$) isolieren.



Mit der Zwischenstufe 6 steht weiterhin in Einklang, daß die Chlorphosphin-Ansätze unter hydrolytischen Bedingungen oder bei alkoholischer Aufarbeitung die (analog den Nitrophosphonaten und -phosphinaten⁶) nicht zugänglichen β -Nitrophosphinoxide 2 liefern (2a: 64 %, Fp. $237\text{--}39^\circ\text{C}$; 2c: 50 %, Fp. $220\text{--}22^\circ\text{C}$).

Anmerkungen und Literatur

- 1) J.I.G. Cadogan, Synthesis **1**, 11 (1969); Accounts Chem.Res. **5**, 303 (1972).
- 2) W.E. Krueger u. J.R. Maloney, J.Org.Chem. **38**, 4208 (1973).
- 3) R.D. Gareev, E.E. Borisova u. I.M. Shermergorn, Zh.obshch.Khim. **45**, 944 (1975).
- 4) R.D. Gareev, G.M. Loginova, A.G. Abulkhanov u. A.N. Pudovik, Zh.obshch.Khim. **46**, 2385 (1976).
- 5) E.E. Borisova, R.D. Gareev, T.A. Guseva, L.M. Koslov, Dokl.Akad.Nauk SSSR **226**, 1330 (1976).
- 6) H. Teichmann, W. Thierfelder u. A. Weigt, J.prakt.Chem. **319**, 207 (1977).
- 7) H. Teichmann, E. Schäfer, W. Thierfelder u. A. Weigt, Z.Chem. **17**, 152 (1977).
- 8) Während tert. Ammoniumsalze auf das System $1/Ph_2POR'$ ohne Einfluß sind und unverändert zurückerhalten werden, erfolgt bei aliphatisch substituierten Nitroolefinen Addition zu β -Nitrophosphinoxiden. Push-pull-Olefine wie $Me_2NCH=CHNO_2$ reagieren nicht mit Ph_2POR' .
- 9) M.J. Kamlet u. D.J. Glover, J.Am.Chem.Soc. **78**, 4556 (1956).
- 10) D. Gloyna, K.-G. Berndt, H. Köppel u. H.G. Henning, J.prakt.Chem. **318**, 327 (1976).
- 11) A.M. Aguiar u. D. Daigle, J.Org.Chem. **30**, 2826, 3527 (1965).
- 12) Z.B. durch spontane $BaSO_4$ -Fällung bei Einleiten eines durch das Reaktionsgefäß geführten Stickstoff-Stromes in eine Amidoschwefelsäure- $BaCl_2$ -Lösung.
- 13) Als sehr empfindlicher Test auf die Substituierbarkeit von Nitrogruppen durch P(III)-Nucleophile erweist sich die Azofarbstoff-Bildung mit α -Naphthylamin-Sulfanilsäure, die bei **1a** - **1f** eintritt, nicht aber bei β -Nitrophosphonaten und -phosphinoxiden oder $Me_2NCH=CHNO_2$.
- 14) Fp. 124-25°C; hergestellt durch Alkylierung von **3d** mit $Et_3O SbCl_6$.
- 15) C.A. Griffin u. T.D. Mitchell, J.Org.Chem. **30**, 1935 (1965).