

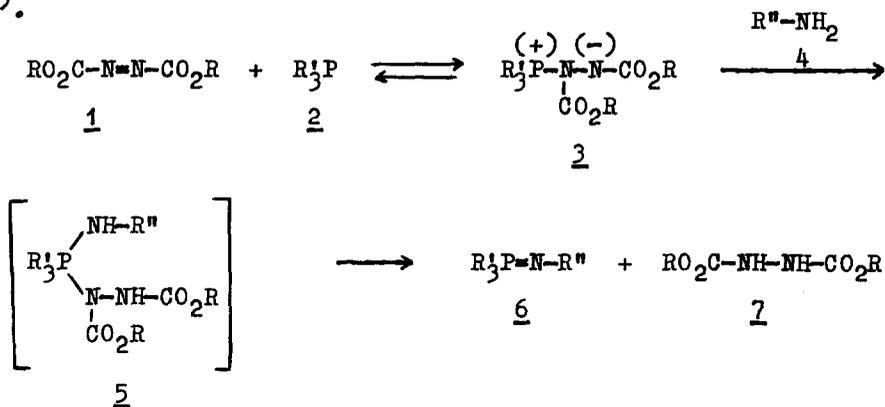
EINE EINFACHE SYNTHESE VON PHOSPHIN-IMIDEN UNTER VERWENDUNG
 VON AZODICARBONSÄURE-DIALKYLESTERN

H.-J. Nicolas und D. Martin

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissen-
 schaften der DDR, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

Azodicarbonsäure-dialkylester 1 haben sich verschiedentlich als Dehydrie-
 rungsmittel bewährt. So gelingt mit diesem Reagens die Oxydation von Alkoholen
 zu Aldehyden und Ketonen¹⁾, von Mercaptanen zu Disulfiden¹⁾ und von N-monosub-
 stituierten Formamiden zu Isocyanaten²⁾. In Kombination mit Triphenylphosphin
 ist 1 als Dehydratisierungsmittel verwendbar, beispielsweise bei der Synthese
 von Sulfinsäureestern aus Sulfinsäuren und Alkoholen³⁾ oder bei der Darstellung
 von Isocyaniden aus Formamiden⁴⁾.

Der für diese Reaktionen vorgeschlagene Mechanismus veranlaßte uns zu unter-
 suchen, ob 1 auch die oxydative Bindungsbildung zwischen einem tertiären Phos-
 phin 2 und einer Aminkomponente 4 ermöglicht. Eine derartige direkte Phosphin-
 imid-Synthese hätte den Vorteil, daß die häufig vor der P=N-Bindungsbildung
 notwendige Funktionalisierung der Reaktionspartner (z.B. durch Überführung in
 die Azide bzw. N-Chlorderivate oder Dichlorphosphorane) vermieden werden könn-
 te^{5,6)}.



Unsere Untersuchungen zeigten, daß die Umsetzung von Triphenyl- und Tributyl-
 phosphin mit Carbonsäureamiden, Sulfonamiden, Carbamidsäureestern und Anilin-
 derivaten in Gegenwart äquimolarer Mengen eines Azodicarbonsäure-dialkylesters
 bereits bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Phosphin-imiden 6 führt. Die
 Phosphin-imide fallen dabei in hoher Reinheit mit Ausbeuten bis zu 92 % an
 (Tab. 1). Als Reaktionsmedium sind aprotische Lösungsmittel wie Diethylether
 oder Tetrahydrofuran geeignet. Die daneben entstehenden Hydrazo-dicarbonsäure-

ester 7 können leicht aus dem Reaktionsgemisch eluiert werden, beispielsweise im Fall R=Et, R'=Ph mit Ethanol/Diethylether (1:4).

Tabelle 1: Ausbeuten an den Phosphin-imiden (6) ⁷⁾

R	R'	R''	Ausbeuten (%) an <u>6</u> ^{a)}
Et	Ph	EtO-CO-	25
Me	Ph	PhO-CO-	60 ^{b)}
Et	Ph	4-Me-C ₆ H ₄ -SO ₂ -	87
Et	n-Bu	4-Me-C ₆ H ₄ -SO ₂ -	92
Et	Ph	Ph-CO-	53
Et	Ph	2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃ -	77
Et	Ph	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	50

a) nicht optimiert; b) Schmp. 138-140°C (aus EtOH/H₂O); Analyse (%) ber./gef.: C (75,55/75,40), H (5,07/5,34), N (3,52/3,20), P (7,79/7,48)

Die Reaktion verläuft vermutlich primär über das Betain 3 ⁸⁾, gefolgt von der Phosphoran-Zwischenstufe 5.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, steigen die Ausbeuten an 6 mit zunehmender N-H-Acidität der Aminkomponente 4 bzw. mit zunehmender Basizität des tert. Phosphins 2. So zeigten vergleichende Untersuchungen, daß der Umsatz bei der Reaktion mit p-Toluolsulfonamid bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran bereits nach 10 min 58 % und nach 150 min 87 % erreicht. Im Falle der Reaktion mit p-Nitroanilin werden nach 30 min Kochen unter Rückfluß nur 50 % Ausbeute erzielt.

Literatur und Anmerkungen

- 1) F. Yoneda, K. Suzuki und Y. Nitta, J.Org.Chem. 32, 727 (1967)
- 2) P.P. Fu und J.H. Boyer, J.Chem.Soc. Perkin Trans.I 1974, 2246
- 3) M. Furukawa, T. Okawara, Y. Noguchi und M. Nishikawa, Synthesis 1978, 441
- 4) B. Beijer, E.v. Hinrichs und I. Ugi, Angew.Chem. 84, 957 (1972)
- 5) G. Singh und H. Zimmer, Organometal.Chem.Rev. 2, 279 (1967)
- 6) H.J. Bestmann und R. Zimmermann, in: Organic Phosphorous Compounds, Vol. 3, Herausgeber: G.M. Kosolapoff und L. Maier, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, 1972
- 7) Die in Tab. 1 aufgeführten Phosphin-imide 6 wurden, wenn nicht anders vermerkt, durch IR-Spektrenvergleich und Mischschmelzpunkt mit authentischem Material (vgl. ^{5,6)}) identifiziert.
- 8) E. Brunn und R. Huisgen, Angew.Chem. 81, 534 (1969)

(Received in Germany 14 August 1978; received in UK for publication 22 August 1978)