

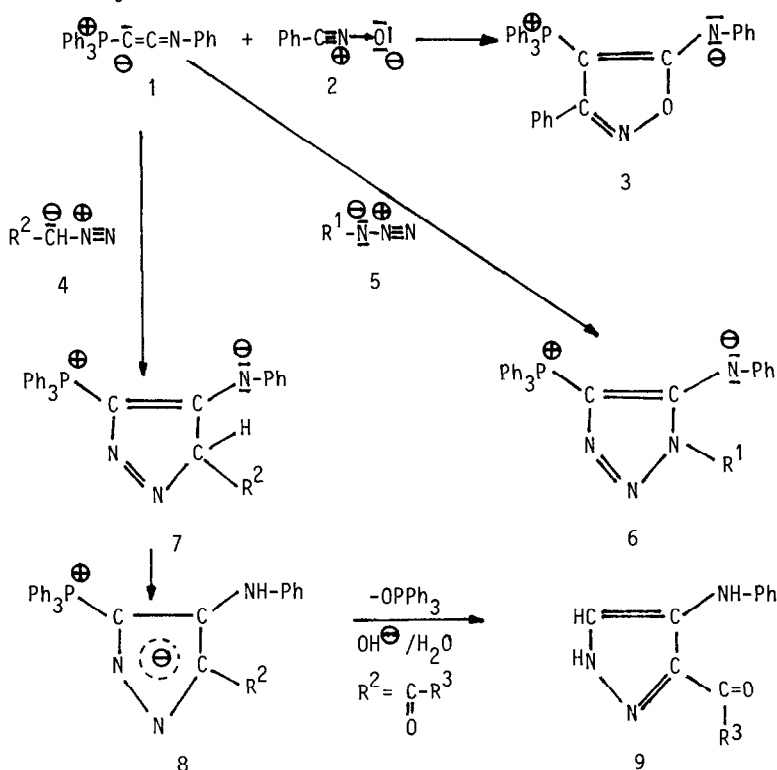
1.3-Cycloadditionen an N-Phenyliminoketenyliden-triphenylphosphoran

Hans Jürgen Bestmann* und Günter Schmid

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 D-8520 Erlangen, Henkestr. 42

Summary:

N-Phenyliminoketenylidene-triphenylphosphorane (1) adds to 1.3-dipolar compounds yielding ylidic heterocycles.



Phosphacumulenylide z.B. 1 haben bezüglich ihrer Fähigkeiten Cycloadditionen einzugehen ambidenten Charakter, da solche Reaktionen sowohl an der C-C-Doppelbindung (Weg a) als auch an der polaren ylidischen C-P-Bindung (Weg b) stattfinden können.¹⁾²⁾ Bei der Umsetzung von 1 und 1.3.-dipolaren Verbindungen wird, wie wir fanden, ausschließlich Weg a eingeschlagen. 1 reagiert mit Phenylnitroxid 2 zum Isoxazolderivat 3³⁾ (Ausbeute 68 %, hellgelb, Schmp. 247°

(Zers.), $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = +9.35$ ppm).

Azide 5 reagieren mit 1 zu Triazolen 6⁵⁾ (R=C₆H₅: Ausbeute 75%, farblos, Schmp. 185-187° (Zers.), $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = +12.93$ ppm; R=p-CH₃-C₆H₄-SO₂: Ausbeute 83%, hellgelb, Schmp. 208-209° (Zers.) $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = +14.29$ ppm; R=OP(OC₆H₅): Ausbeute 78%, gelb, Schmp. 210°, (Zers.) $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = +11.95$ ppm, (d, $J_{\text{P-P}} = 3.05$ Hz), P(C₆H₅)₃, $\delta = -11.54$ ppm (d, $J_{\text{P-P}} = 3.05$ Hz, OP(OC₆H₅)). Die Cycloaddition von 1 mit aliphatischen Diazoverbindungen (untersucht wurden insbesondere Diazocarbonylverbindungen) führt zu den Pyrazolinderivaten 7. Sie lagern sich in die tautomeren "Pyrazol-Ylide" 8 um, in denen wie in 3 und 6 wiederum eine maximale Delokalisierung des ylidischen Elektronenpaares im Heterocyclus möglich ist. Die Struktur 8 gibt sich im IR durch eine NH-Bande bei 3270-3420 cm⁻¹ zu erkennen. Durch kurzes Erwärmen in methanolischer KOH gehen die Verbindungen 8 (R²=CO-R³) unter Abspaltung von Triphenylphosphanoxid in die bisher unbekannt orange bis rot gefärbten 3-Acyl- 4-anilinopyrazole 9 über. Die Tabelle gibt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen 8 und 9.⁶⁾

Tabelle:⁶⁾ Pyrazole 8 aus 1 und Diazoverbindungen 4. 3-Acyl- 4-anilinopyrazole 9 aus 8

R ²	Ausb. an <u>8</u> %d.Th.	Schmp. (Zers.) von <u>8</u> in °C (Farbe)	IR (NH) von <u>8</u> in cm ⁻¹	$^{31}\text{P-NMR}$ von <u>8</u> in ppm	Ausb. an <u>9</u> (%d.Th.)	Schmp. (Zers.) von <u>9</u> in °C (Farbe)
C ₆ H ₅ -CO	74	197(gelb)	3300	+7.12	62	202(gelborange)
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -CO	76	184(gelb)	3330	+7.90	53	188(orange)
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -CO	69	201(gelb)	3350	+7.93	67	204(orange)
p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -CO	57	203(rot)	3370	+8.29	43	189(rotviolett)
COOC ₂ H ₅	69	201(hellgelb)	3410	+6.97	46	163(farblos)
OP(C ₆ H ₅) ₂	65	238(farblos)	3270	+18.32 +10.52		

Literatur:

- H.J. Bestmann, Angew. Chem. 89,361 (1977), Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 16,349 (1977).
- H.J. Bestmann, G. Schmid und E. Wilhelm, Angew. Chem. 92,134 (1980), Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 19,136 (1980).
- Über die Reaktion von Phosphoryliden mit Nitriloxiden, vergl. H.J. Bestmann und R. Kunstmann, Chem. Ber. 102,1816 (1969); R. Huisgen und J. Wolff, Chem. Ber. 102,1833 (1969).
- CDCl₃ als Lösungsmittel, H₃PO₄ als externer Standard.
- Zusammenfassung über die bisher untersuchten Reaktionen von Phosphoryliden mit Aziden, H.J. Bestmann und R. Zimmermann, Fortschritte der Chem. Forschung, 20,111(1971).
- Für alle in der Tabelle aufgeführten neuen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen sowie weitere molekülspektroskopische Daten vor.

(Received in Germany 4 February 1981)