

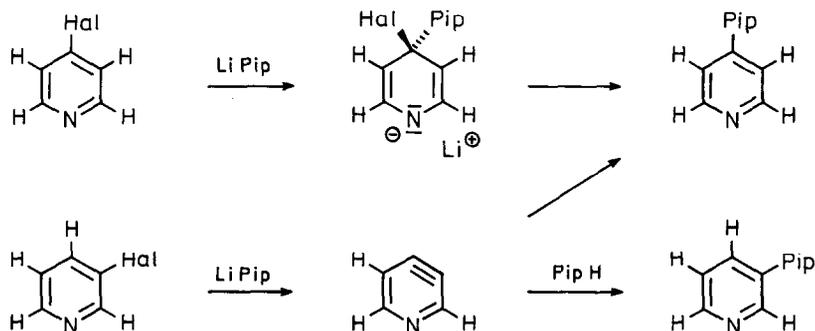
ZUR NUCLEOPHILEN SUBSTITUTION VON 3-HALOGEN- λ^3 -PHOSPHORINEN
 MIT ALKALIMETALLAMIDEN

G. Märkl und K. Hock

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

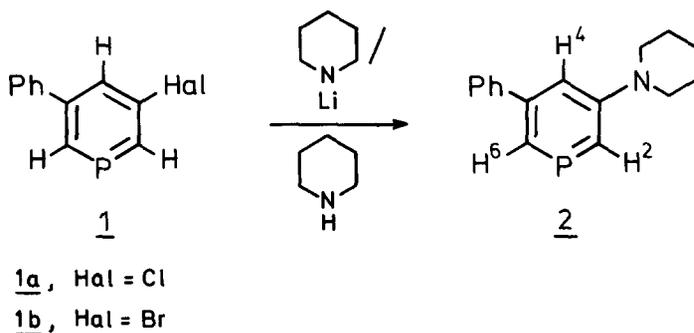
The title reaction occurs exclusively via an AE_n -mechanism, the formation of 3,4- or 2,3-dehydro- λ^3 -phosphorins cannot be observed.

Während die nucleophile Substitution von 2- und 3-Halogenpyridinen mit Lithiumamiden (Lithiumpiperidid/Piperidin; Kaliumamid/fl. Ammoniak) - bedingt durch den Pyridinstickstoff - praktisch ausschließlich nach einem AE_n -Mechanismus unter Bildung der 2- bzw. 4-Aminopyridine verläuft [1], reagieren die 3-Chlor- und 3-Brompyridine nach einem EA -Mechanismus über das 3,4-Dehydropyridin zu Gemischen der 4-Aminopyridine - als den Cine-Substitutionsprodukten - und der 3-Aminopyridine [2]; das 2,3-Dehydropyridin, das zu einem Gemisch aus 2- und 3-Aminopyridin führen müßte, entsteht offensichtlich hierbei nicht. Der Grund für die Heterinbildung ist, daß in den 3-Halogenpyridinen bei einer AE_n -Substitution der Pyridinstickstoff die negative Ladung im σ -Komplex nicht mesomer übernehmen kann:



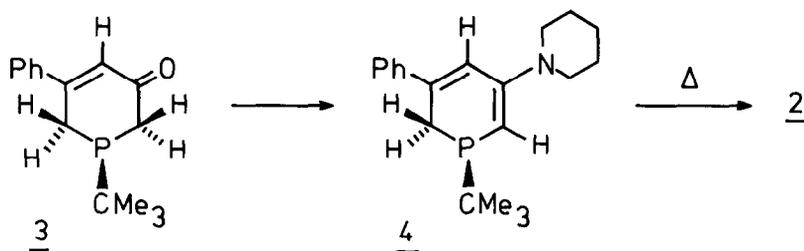
Die aus den 1-tert-Butyl-1,6-dihydro-3(2H)-phosphorinonen [3] durch Umsetzung mit PCl_5 bzw. PBr_3 und anschließende Thermolyse leicht zugänglichen halogensubstituierten λ^3 -Phosphorine, das 3-Chlor-5-phenyl- λ^3 -phosphorin 1a bzw. 3-Brom-5-phenyl- λ^3 -phosphorin 1b [4] sollten geeignete Vorstufen sein, um die intermediäre Bildung von 2,3- bzw. 3,4-Dehydro- λ^3 -phosphorinen experimentell zu prüfen.

Die Umsetzung sowohl von 1a wie 1b mit Lithiumpiperidid in Piperidin liefert piperidinhaltige Substitutionsprodukte; in beiden Fällen konnte nur das 5-Phenyl-3-piperidino- λ^3 -phosphorin 2 (Ausb. 43 bzw. 64 %) nachgewiesen werden:

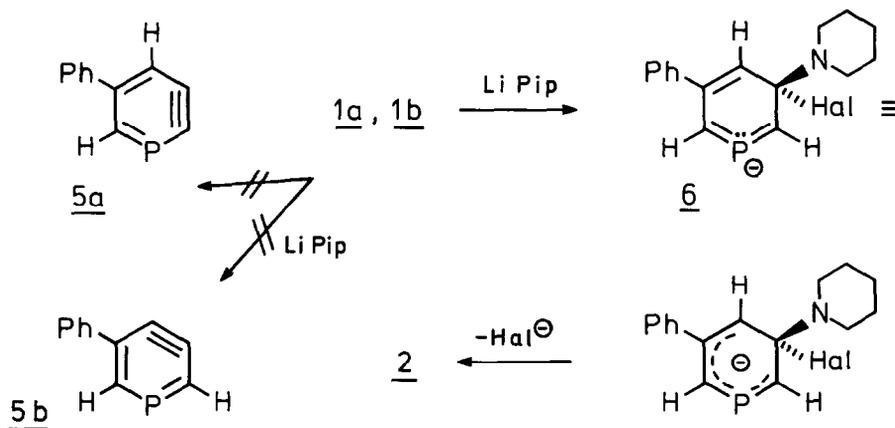


2, farbloses Öl, Sdp. 126 °C/0.05 Torr; MS (70 eV), $\text{M}^{+\cdot}$, $m/e = 255$ (100 %); $[\text{M}^{\cdot}\text{H}]^+$, 254 (83 %); $[\text{M}^{\cdot}\text{NC}_5\text{H}_{10}]^+$, 171 (15 %); $[\text{M}^{\cdot}\text{HNC}_5\text{H}_{10}]^+$, 170 (17 %); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm), H^2 : 7.96; H^4 : 7.24; H^6 : 8.15; NCH_2 : 3.26-3.35 (m, 4H); CH_2 : 1.58-1.76 (m, 6H); C_6H_5 : 7.31-7.62 (m); $J(\text{Hz})$, $\text{P}/\text{H}^2 = 34.2$; $\text{P}/\text{H}^4 = 1.42$; $\text{P}/\text{H}^6 = 38.3$; $\text{H}^2/\text{H}^4 = 2.40$; $\text{H}^2/\text{H}^6 = 2.26$; $\text{H}^4/\text{H}^6 = 1.16$.

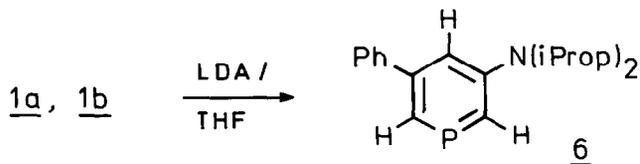
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist die Bildung von 2 eindeutig; als weiteren Strukturbeweis haben wir 2 auf dem nachfolgend beschriebenen unabhängigen Weg synthetisiert. Das aus dem 1-tert-Butyl-1,6-dihydro-3(2H)-phosphorinon 3 und Piperidin leicht zugängliche Enamin 4 [5] zerfällt als 1,2-Dihydrophosphorin [6] bei 250 °C glatt zu 2, Ausb. 88 %.



Die ausschließliche Bildung von 2 sowohl aus 1a wie aus 1b zwingt zu der Annahme, daß die 2,3- bzw. 3,4-Dehydro- λ^3 -phosphorine 5a,5b als Heterin-Zwischenstufen nicht durchlaufen werden und somit ein EA-Mechanismus ausgeschlossen werden kann. Die Bildung von 2 ist das Ergebnis einer AE_n -Substitution der 3-Halogen- λ^3 -phosphorine 1. Dieses im Vergleich zur Chemie der 3-Halogenpyridine völlig andersartige Verhalten muß auf die Fähigkeit des 3-bindigen Phosphors K.Z.2 in 1 zurückzuführen sein, die negative Ladung im σ -Komplex entsprechend 6 mesomer zu übernehmen:



Eine bei den Halogenpyridinen mitunter beobachtete Abhängigkeit der Substitution von der Natur der eingesetzten Amine [1], wird bei 1 nicht beobachtet. Die Umsetzung von 1a wie 1b mit Lithiumdiisopropylamid in THF liefert ebenfalls als alleiniges Reaktionsprodukt das 3-N,N-Diisopropylamino-5-phenyl- λ^3 -phosphorin 6 in 23- bzw. 36-proz. Ausb.:



6, Sdp. 153 °C/0.01 Torr, farbloses Öl; MS (70 eV), M^{+} , $m/e = 271$ (23 %); $[M-CH_3]^+$, 256 (100 %); $[256-C_3H_6]^+$, 214 (77 %); $[214-C_2H_4N]^+$, 172 (78 %); $[M-N(iProp)_2]^+$, 171 (88 %); $[M-HN(iProp)_2]^{2+}$, 170 (61 %). ^1H-NMR (90 MHz); δ (ppm); H^2 : 7.87; H^4 : 7.18; H^6 : 8.02; $\geq CH$: 3.97 (2H, sept.), $CH(CH_3)_2$: 1.33 (12 H, d), $J_{H/H} = 6.80$ Hz; C_6H_5 : 7.27-7.58 (m); J (Hz), $P/H^2 = 34.1$; $P/H^4 = 1.38$; $P/H^6 = 38.4$; $H^2/H^4 = 2.40$; $H^2/H^6 = 2.30$; $H^4/H^6 = 1.25$.

Die Umsetzung von 1 mit Kaliumamid/ NH_3 fl. führte bisher zu keinen eindeutigen Ergebnissen. Versuche, in 1 durch Einwirkung von Kalium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid - als sterisch stark gehinderter Base - die Bildung der Heteroarine 5 zu erzwingen [7], waren ebenfalls nicht eindeutig. Beim Arbeiten in Gegenwart von Furan gelang es nicht, das erwartete Diels-Alder-Addukt nachzuweisen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 77, 557 (1965).
- [2] Th. Kauffmann u. F.-P. Boettcher, *Chem. Ber.* 95, 1528 (1962).
- [3] G. Märkl, K. Hock u. L. Merz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] G. Märkl u. K. Hock, *Tetrahedron Lett.* 1983, 2645.
- [5] K. Hock, Dissertation Universität Regensburg 1983.
- [6] siehe z.B. G. Märkl in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. E2 Phosphorverbindungen I, S.81ff, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart.
- [7] P.S. Anderson, M.E. Christy, C.D. Colton, W. Halczenko, G.S. Ponticello u. K.L. Shepard, *J. Org. Chem.* 44, 1519 (1979).

(Received in Germany 3 August 1983)