

1,3-DIPOLARE CYCLOADDITIONEN VON 1-CHLOR-2-PHENYL-2-TRIMETHYLSILYL-
 2-PHOSPHAETHEN MIT AZIDEN, NITRILIMINEN, NITRILOXIDEN UND NITRILYLIDEN

G. Märkl*, I. Troetsch-Schaller, W. Hölzl
 Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

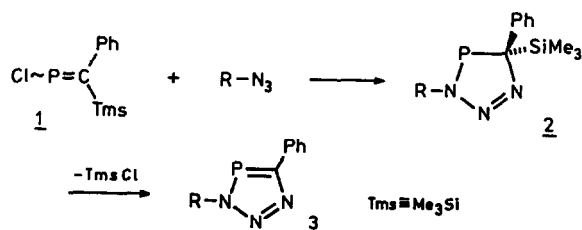
Summary: Regular and irregular 1,3-dipolar cycloaddition reactions of the title compounds are reported.

Cycloadditionsreaktionen von 1,3-Dipolen und 1,3-Dienen an PC-Doppel- und Dreifachbindungen von Phosphaalkenen und Phosphaalkinen mit $\lambda^3\sigma^2$ - bzw. $\lambda^3\sigma$ -Phosphor als Dipolarophilen bzw. Dienophilen werden zur Zeit intensiv untersucht.

Gleichzeitig mit der von uns publizierten Umsetzung von Diazoalkanen mit 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-1-phosphaethen 1 [1] beschrieben M. Regitz und Mitarb. [2] die Cycloadditionen von Diazoalkanen, Aziden und anderen 1,3-Dipolen an 2-tert-Butyl-1-phosphaethin.

Reaktionen von 1-Chlor-2-phenyl-2-trimethylsilyl-2-phosphaethen (1) mit Aziden.

Wir können zeigen, daß Alkyl- und Arylazide mit dem Phosphaalken 1 bereits bei Raumtemperatur glatt zu den 5-Phenyl-3-R-1,2,3,4 λ^3 -triazaphospholen 2 reagieren (Tab. 1), die primär gebildeten Cycloaddukte 2 aromatisieren spontan unter Eliminierung von Trimethylchlorosilan:



R; a = Me; b = CH₂C₆H₅; c = CH₂CN; d = CH₂COOEt; e = C₆H₅.

Tab. 1: Physikalische und spektroskopische Daten der 5-Phenyl-3-R-1,2,3,4λ³-triazaphosphole 2:

3a, Schmp. 48 °C; Ausb. 46 %; ¹H-NMR (CDCl₃), CH₃ : 4.34 ppm (d), J(P/H) = 7.0 Hz; C₆H₅ : 7.37 - 7.48 (m), 3 H, 7.91 - 7.96 (m) 2 H; ¹³C-NMR (CDCl₃), C-5 : 184.3(d), J(P/C) = 48.4 Hz, CH₃ 38.8 (d), 15.9 Hz; ³¹P-NMR(CDCl₃) : + 177.6 ppm.

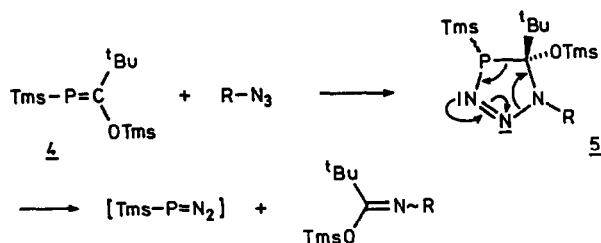
3b, Schmp. 57 °C; Ausb. 50 %; ¹H-NMR, CH₂ : 5.76 (d), 7.0 Hz; C₆H₅ : 7.32 - 7.43 (m), 8 H, 7.88 - 7.94 (m), 2 H; ³¹P-NMR : + 174.0 ppm.

3c, Schmp. 93 - 95 °C; Ausb. 28 %; ¹H-NMR, CH₂ : 5.53 (d), 5.9 Hz, C₆H₅ : 7.41 - 7.50 (m), 3 H, 7.91 - 7.96 (m) 2H; ³¹P-NMR : + 177.1 ppm.

3d, Schmp. 72 °C; Ausb. 37 %; ¹H-NMR, CH₂ : 5.40 (d), 7.0 Hz, OCH₂CH₃ : 4.29 (q), 7.0 Hz, OCH₂CH₃ : 1.32 (t); ¹³C-NMR, C-5 : 184.6 (d), 48.4 Hz, CH₂ : 52.8 (d), 11.9 Hz; ³¹P-NMR : + 177.1 ppm.

3e, Schmp. 113 °C; Ausb. 40 %; ¹H-NMR, C₆H₅ : 7.20 - 7.30 (m) 6H, 7.50 - 7.85 (m), 4H; ³¹P-NMR : + 171.0 ppm.

Die Reaktionen von Phosphaalkenen mit Aziden zeigen ein sehr unterschiedliches Erscheinungsbild [3,4,5]. Während Phosphaalkine mit Aziden glatt zu den 3R-1,2,3,4λ³-Triazaphospholen reagieren [2,6], sind die mit dem Phosphaalken 4 mit umgekehrter Regioselektivität gebildeten Cycloaddukte 5 nicht zur Aromatisierung - unter Eliminierung von Tms₂O - befähigt, sondern zerfallen unter (3+2)-Cycloreversion entsprechend dem nachstehenden Reaktionsschema [4]:

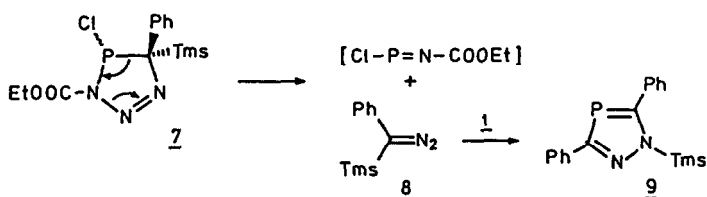


Die Regiochemie der Cycloaddition von 1 mit Aziden ist in Übereinstimmung der Azidaddition an die Phosphaalkine und ist umgekehrt zur Orientierung in 4. Für den glatten Reaktionsverlauf ist die schnelle, spontane Aromatisierung verantwortlich. Bei geringerer Abgangsgruppenqualität im Phosphaalken, z.B. in 4 oder bei den nicht zur Aromatisierung befähigten Addukten an 1-Aryl-1-phosphaalkene [3] dominieren Fragmentie-

rungsreaktionen, die von der Regiochemie der Primäraddukte abhängen. Daß die Konkurrenz Aromatisierung/Fragmentierung sehr fein ausbalanciert ist, zeigen die Umsetzungen von 1 mit Azidoameisensäureestern, Trimethylsilylazid und Stickstoffwasserstoffsäure. Bei diesen Umsetzungen entsteht völlig unerwartet das Diazaphosphol 6, identisch mit dem Produkt der Umsetzung von 1 mit Phenyl Diazomethan [1].



Die Bildung von 6 ist nur so zu verstehen, daß das Primäraddukt 7 wegen der durch die Carbonamidmesomerie verringerten Aromatisierungstendenz fragmentiert unter Bildung des Silyldiazoalkans 8, das mit einem zweiten Mol 1 zum silylsubstituierten Diazaphosphol 9 abreagiert:

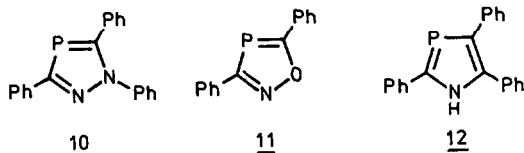


Die Bildung von 6 aus 9 ist durch Hydrolyse von 9 durch Feuchtigkeitsspuren während der Aufarbeitung erklärbar. Da sich die Bildung von 6, auch bei der Umsetzung von 1 mit dem 10fachen Überschuß von Azidoameisensäureester bei -78°C bis 0°C nicht unterbinden läßt, muß die Fragmentierung des Primäradduktes zu 8 und dessen Cycloaddition mit 1 zu 9 schneller verlaufen als die Bildung von 7.

Reaktionen von 1 mit Nitrilimin, Nitriloxiden und Nitrilylid

Das Phosphaalken 1 reagiert bei Raumtemperatur in Benzol in Gegenwart des aus Benzolsäurephenylhydrazidchlorid mit DABCO freigesetzten Diphenylnitrilimins in 84-proz. Ausb. direkt zum 1,3,5-Triphenyl-1,2,4λ³-diazaphosphol 10 [7]. Mesitylnitriloxid in Ether bildet in nur 21-proz. Ausb. das 3-Mesityl-5-phenyl-1,2,4λ³-oxazaphosphol 11 [8]. Mit dem aus 2,3-Diphenyl-2H-azirin (Schmp. $63 - 64^\circ\text{C}$ [9]) durch Belichten in Ether bei $0-5^\circ\text{C}$ in Gegenwart von 1 entstehenden Diphenyl-nitrilylid bildet

sich in 32-proz. Ausb. das 2,4,5-Triphenyl-1,3λ³-azaphosphol 12.



10, Schmp. 134 - 136 °C, hellgelbe Kristalle (aus Benzol/Petrolether); MS (70 eV): M^+ , 314 (100), $[\text{M}-\text{PhCN}]^+$, 211 (24), $[\text{PhCNPh}]^+$, 180 (36); ¹³C-NMR(CDCl_3): C-3: 175.3 (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 49.8$ Hz), C-5: 177.4 (d, $J(\text{P}/\text{C}) = 57.1$ Hz); ³¹P-NMR: $\delta = +95.4$.

11, Schmp. 93 - 96 °C, farblose Kristalle (aus n-Pentan), ¹H-NMR, o- CH_3 : 2.19 (s), p- CH_3 : 2.33 (s), Mesityl-H: 6.96 (s), Phenyl-H: 7.44-7.50 (m, 3H), 7.96-8.02 (m, 2H) MS: M^+ , 281 (14), $[\text{MesCN}]^+$, 145 (21), $[\text{M}-\text{MesCN}]^+$, 136 (3), $[\text{MesCN}\cdot\text{CH}_3]^+$, 130, m^* (145 \rightarrow 130) = 116.5; ³¹P-NMR: $\delta = +80.8$.

12, Schmp. 125 - 127 °C, schwach gelbe Kristalle (aus n-Pentan) MS: $m/z = 313$ (100), $[\text{PhC}\equiv\text{CPh}]^+$, 178 (13) ³¹P-NMR: $\delta = +106.3$.

LITERATUR

- [1] G. Märkl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* 96, 899 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 901 (1984).
- [2] W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96, 898 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 900 (1984).
- [3] Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 40, 991 (1984)
- [4] F. Zurmühlen, W. Rösch, M. Regitz, *Z. Naturforsch.* 40b, 1077 (1985)
- [5] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carriñ, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1984, 1640.
- [6] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31; W. Rösch, U. J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306, 39 (1986).
- [7] In Gegenwart von Triethylamin als Hilfbase wird das Hydrazidchlorid durch das Phosphaalken 1 dehydrochloriert, aus dem gebildeten Dichlorphosphan kann NEt_3 1 nicht in Freiheit setzen.
- [8] Das Nitriloxid wird durch 1 z.T. zum Nitril reduziert.
- [9] W. Fowler, A. Hassner, L.A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2077 (1967).