

**SYNTHESE UND REAKTIONEN DES N-PHENYL-BIS(DIETHYLPHOSPHONATO)-KETENIMINS**

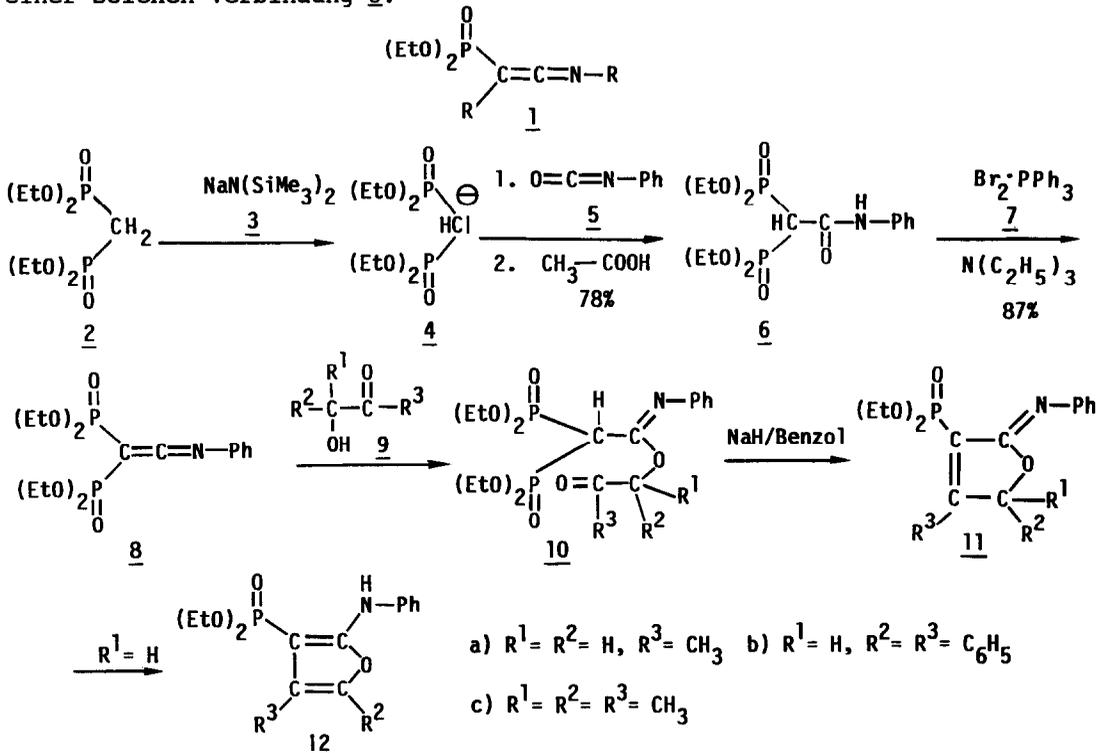
Hans Jürgen Bestmann\* und Holger Lehnen,

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,

Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

**Summary:** N-Phenyl-bis(diethylphosphonato)-ketenimine (**8**) has been prepared. Compound **8** undergoes several addition reactions, especially it is suitable for the synthesis of polycyclic products by subsequent Michael additions followed by intramolecular Horner reaction.

Über phosphorylierte Keteneimine **1** wird in der Literatur nur sehr vereinzelt berichtet.<sup>1)</sup> Ein bisphosphoryliertes Keteneimin ist bisher nicht beschrieben. Wir berichten im folgenden über die Synthese und Reaktionen einer solchen Verbindung **8**.



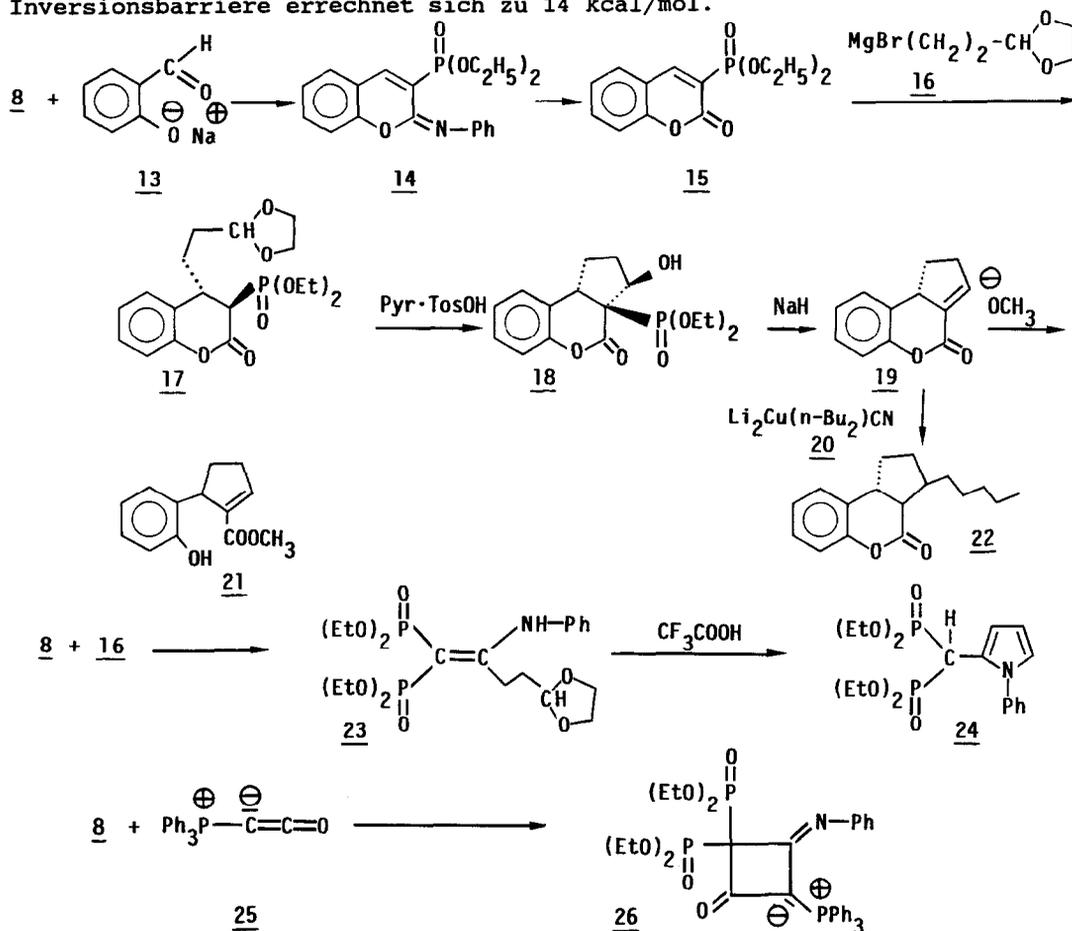
Der bekannte Methandiphosphonsäuretetraethylester (2) wird mit Natriumhexamethyldisilazan (3) in das korrespondierende Anion 4 verwandelt und mit Phenylisocyanat (5) in das Carbonsäureanilid 6 (Schmelzpunkt 87°) übergeführt, aus dem man nach einem früher von uns entwickelten Verfahren<sup>2)</sup> mit dem Komplex 7 von Brom an Triphenylphosphan und Triethylamin das Bis-phosphonato-N-phenylketenimin 8<sup>3)</sup> erhält. Die hellgelbe viskose Flüssigkeit zeigt keine Neigung zur Dimerisierung, ist destillierbar und kann bei schnellem Arbeiten an der Luft gehandhabt werden.

Das Ketenimin addiert in bekannter Weise Alkohole, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von primären zu sekundären und tertiären Alkoholen abnimmt. Von besonderem Interesse ist diese Reaktion, wenn die Alkoholkomponente reaktive Gruppen trägt, die mit Phosphonatanionen reagieren können, wie z.B. Ketole vom Typ 9.<sup>4)</sup> Aus 8 und 9 entstehen zunächst die Iminoether 10. Generiert man daraus mit NaH in Benzol das korrespondierende Phosphonatanion, so entsteht durch intramolekulare Horner-Reaktion ein Iminobutenolid, das sich für R<sup>1</sup> = H in das Furanderivat 12 umlagert.<sup>5)</sup> 11c entsteht direkt, wenn man das entsprechende Natriumalkoholat von 9c mit 8 umsetzt.

Die analoge Umsetzung von 8 mit dem Natriumsalz des Salicylaldehyds (13) zeigt das Potential des Einsatzes des Bisphosphonato-ketenimins auf, das es ermöglicht, durch hintereinandergeschaltete Michael-Additionen gefolgt von intramolekularer Carbonylolefinierung Anellierungen zum Aufbau polycyclischer Verbindungen durchzuführen. Aus 8 und 13 entsteht primär 14, das sich sauer zu 15<sup>6)</sup> hydrolysieren läßt. Eine Michael-Addition<sup>7)</sup> der acetalischen Grignard-Verbindung 16 an 15 läßt 17 entstehen. Die Reaktion verläuft stereospezifisch zur cis-Verbindung, wie eine Röntgenstrukturanalyse für eine Verbindung mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> anstelle des die acetalische Gruppierung tragenden Restes zeigt, die wir zu einem späteren Zeitpunkt publizieren werden.<sup>8)</sup> Spaltet man die Acetalgruppe in 17 mit Pyridiniumtosylat, so erhält man überraschenderweise das Cyclisierungsprodukt 18<sup>9)</sup>. Auch diese Reaktion verläuft, wie eine später zu veröffentliche Röntgenstrukturanalyse zeigt<sup>8)</sup>, stereospezifisch. Mechanistische Untersuchungen hierzu werden zur Zeit durchgeführt. Mit NaH erhält man aus 18 die Verbindung 19, mit der man erneut eine Michael-Addition durchführen kann. Mit dem komplexen Cuprat 20 entsteht 22. Die Methanolyse von 19 ergibt 21.<sup>10)</sup>

Die Grignard-Verbindung 16 geht mit 8 eine Michael-Addition ein, der eine 1.3-Wasserstoffverschiebung vom diphosphonatosubstituierten Kohlenstoff an den Stickstoff zu 23 folgt. Mit Trifluoressigsäure tritt Cyclisierung über den Stickstoff mit anschließender erneuter 1.3-Wasserstoffverschiebung zum N-Phenyl-2-pyrryl-bisphosphonato-methanderivat 24 ein<sup>11)</sup>.

**8** geht leicht Cycloadditionen ein, wie dies die Umsetzung mit Ketenylidetriphenylphosphoran (**25**)<sup>4)12)</sup> zeigt. Es entsteht das durch verschiedene mesomere Formen beschreibbare Cyclobutandionderivat **26**, in dem im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum die P-Atome über den Ring hinweg koppeln<sup>13)</sup>. Wegen der Stickstoffinversion ist das Spektrum temperaturabhängig. Die Inversionsbarriere errechnet sich zu 14 kcal/mol.



#### Literatur und Anmerkungen:

- 1) a) J. Motoyoshiya, J. Enda, Y. Ohshiro, T. Agawa, J. Chem. Soc., Chem. Comm. **1979**, 900 ; J. Motoyoshiya, A. Teranishi, R. Mikoshiba, I. Yamamoto, H. Gotoh, J. Enda, Y. Ohshiro, T. Agawa, J. Org. Chem. **1980**, 45, 5385. b) O.I. Kolodyazhnyi, V.N. Yakovlev, Zh. Obshch. Khim. **1980**, 50, 55. C.A. **1980**, 92, 164046 v.
- 2) H.J. Bestmann, J. Lienert, L. Mott, Liebigs Ann. Chem. **1968**, 718, 24.
- 3) **8**: Sdp<sub>0,2</sub> = 196°, IR (Film) 2060 cm<sup>-1</sup> (CCN), <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 45.5 (t, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 180.9 Hz, P-C-P), 165.6 (s, CCN), <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 14.3.

- 4) Vergleiche dazu ähnliche Reaktionen mit Phosphakumulenylden: H.J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 349. H.J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, G. Schade, H. Oechsner, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1709.
- 5) **12a**: gelbe, nur chromatographisch über Kieselgel mit Chloroform zu reinigende Flüssigkeit, IR (Film)  $3300\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 2,2$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.9 (s, NH);  $^{13}\text{C-NMR}$   $\delta = 160.5$  (d,  $J_{\text{PC}} = 26.7$  Hz, O-C-NH), 81.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 218.2$ , C-P), 120.6 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 130 (d,  $J_{\text{PC}} = 16,0$  Hz, CH);  $^{31}\text{P-NMR}$   $\delta = 18.2$  (s). **12b**: hellgelbe Flüssigkeit, Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{HCCl}_3$ , IR (Film)  $3280\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 159.6$  (d,  $J_{\text{PC}} = 26,0$  Hz, NC-O), 84.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 218.2$  Hz, C-P), 122.8 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.2$  Hz, C-Ph), 140.5 (d,  $J_{\text{PC}} = 13.7$  Hz, OC-Ph);  $^{31}\text{P-NMR}$   $\delta = 16.5$ . **11c**: gelbe Flüssigkeit, Reinigung durch Chromatographie über Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 1.4$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.3 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 3.1$  Hz,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 175.1$  (d,  $J_{\text{PC}} = 10,7$  Hz, C-N), 119.3 (d,  $J_{\text{PC}} = 201.4$  Hz, P-C), 138.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 19.9$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 91.1 (d,  $J_{\text{PC}} = 19.8$  Hz, O-C);  $^{31}\text{P-NMR}$   $\delta = 9.0$ .
- 6) R.K. Singh, M.D. Rogers, *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 22, 713; Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch.
- 7) Über Michael-Additionen von Phosphonatlactonen vergl. u.a. T. Minami, Y. Kitajima, T. Chikugo, *Chem. Lett.* **1986**, 1229; Zusammenfassung T. Minami, J. Mitoyoshia, *Synthesis im Druck*.
- 8) Dissertation H. Lehnen, Universität Erlangen-Nürnberg 1990.
- 9) Vergl. dazu auch T. Minami, K. Watanabe, T. Chikugo, Y. Kitajima *Chem. Lett.* **1987**, 2369.
- 10) **17**: hellgrüne Flüssigkeit,  $\text{Sdp}_{0.2} 207^\circ$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$   $\delta = 18.4$  ppm. **18**: farblose Kristalle, Schmp.  $149^\circ$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$   $\delta = 19.9$  ppm. Röntgenstrukturanalyse liegt vor<sup>8)</sup>. **19**: farblose Nadeln, Schmp.  $54^\circ$ ,  $\text{Sdp}_{0.1} 120^\circ$ . **21**: weiße Nadeln, Schmp.  $104\text{-}106^\circ$ . **22**: farblose Flüssigkeit  $\text{Sdp}_{0.1} 176^\circ$ . Für alle angegebenen Verbindungen liegen weitere passende molekülspektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen vor.
- 11) **23**: gelbes Öl, zu reinigen durch Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 24.3$  (AB,  $J_{\text{PP}} = 42,0$  Hz). **24**: grüngelbe Flüssigkeit, zu reinigen durch Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{CHCl}_3$ ,  $^1\text{H-NMR}$   $\delta = 3.8$  (t,  $J_{\text{PH}} = 25.5$  Hz, PCH),  $^{13}\text{C-NMR}$   $\delta = 36.4$  (t,  $J_{\text{PC}} = 137.3$  Hz, PCP),  $^{31}\text{P-NMR}$   $\delta = 17.3$  (s).
- 12) H.J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 274.
- 13) **26**: Schmp.  $193^\circ$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{DMSO-D}_6$ )  $\delta = 16.5$  (d,  $J_{\text{PP}} = 4.6$  Hz, PO), 4.2 (t,  $J_{\text{PP}} = 4.6$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ).