Tetrahedron Letters,Vol.28,No.24,pp 2675-2676,1987 0040-4039/87 $3.00 + .00
Printed in Great Britain Pergamon Journals Ltd.

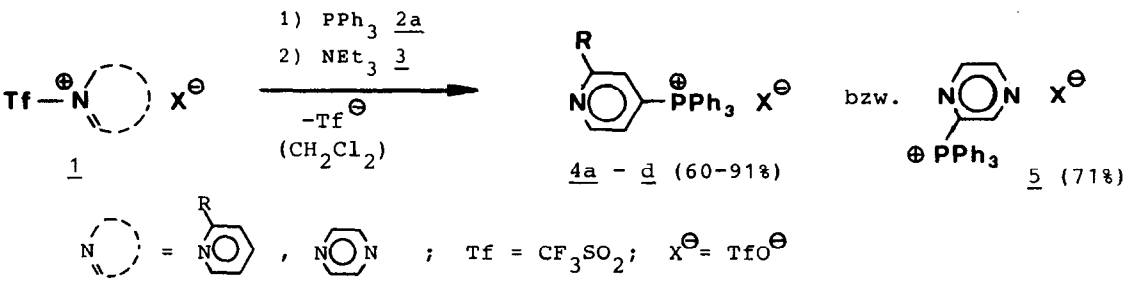
NEUE METHODE ZUR REGIOSPEZIFISCHEN SUBSTITUTION EINIGER REAKTIONSTRÄGER N-HETEROAROMATISCHER RINGSYSTEME

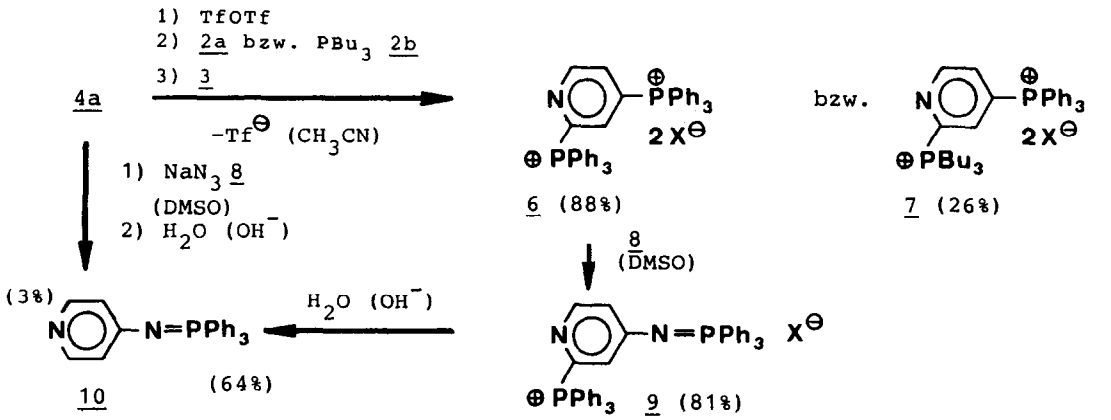
Ernst Anders * und Fritz Markus

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

N-Trifluoromethanesulfonyl-heteroarylium salts 1 react with phosphanes 2 to give the C4- or C2-substituted products 4 or 5. By means of a similar procedure, bisphosphonium salts 6 and 7 are formed. The reaction of sodium azide (8), and 6 yields the iminophosphorane 10 via the intermediate 9.

N-Trifluormethansulfonyl("Triflyl")-heteroaryliumsalze vom Typ 1, die einfach aus N-Heteroaromaten und Trifluormethansulfonsäureanhydrid herstellbar sind[1], lassen sich durch Zugabe von Triphenylphosphan (2a) und anschließende Umsetzung mit Triethylamin (3) regiospezifisch angreifen und mit meist guten Ausbeuten in die Produkte 4a-d (aus Pyridiniumsalzen 1a; C4-Angriff) bzw. 5 (aus dem Pyraziniumsalz 1b; C2-Angriff) umwandeln. Der N-Triflylrest wird hierbei spontan als Trifluormethansulfination abgespalten [2].





Tab.1. Heteroaryl-triphenylphosphonium-trifluormethansulfonate 4-7

Produkt [a]	R	Ausbeute % [b]	Schmp. °C
4a	H	90	230-232
4b	C_2H_5	60	147
4c	$CH_2C_6H_5$	70	109-111
4d	Br	64	152-155
5	--	71 [c]	185-187
6	--	88	287-288
7	--	26	174-175

[a] Sämtliche Salze zeigen im IR-Spektrum (KBr) die charakteristischen Banden bei 1270 ss und 1030 s cm^{-1} des Trifluormethansulfonations, [b] die mikroanalytischen Daten stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein; [c] eine stimmende Mikroanalyse ließ sich bisher nicht anfertigen; ^{1}H-NMR-spektroskopisch sind Verunreinigungen nicht zu erkennen.

Mit dem Salz 4a [3] (R = H) läßt sich die Reaktionsfolge bei jetzt ausschließlicher Beteiligung der C2-Position des Heteroaromaten unter Bildung der Bisphosphoniumsalze 6 und 7 wiederholen [2].

Für die Salze 4 und 6 sind erste Verwendungsmöglichkeiten erkennbar. In DMSO reagiert Natriumazid (8) mit 6 bereits bei 80°C unter regiospezifischem Angriff auf den Bereich der 4-Triphenylphosphoniumgruppe, das Salz 9 kann mit 81%iger Ausbeute isoliert werden. Die anschließende hydrolytische Abspaltung des 2-Phosphoniumrests aus 9 ergibt das Iminophosphoran 10 in 64%iger Ausbeute [4]. 4a ist zur Herstellung von 10 weniger geeignet; unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen entsteht das Iminophosphoran aus 4a in nur 3%iger Ausbeute.-

Literatur und Fußnoten

1) Vgl. z.B. Stang, P.J., Hanack, M., Subramanian, L.R., Synthesis 1982, 85.

2) Herstellungsvorschrift für 4a: Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid (5.64 g, 20 mmol) in Dichlormethan (250 ml) wird die äquimolare Menge Pyridin gegeben und 30 min gerührt. Anschließend wird auf -70°C abgekühlt und die Mischung mit 2a (5.77 g, 22 mmol) umgesetzt, wobei sich der zunächst entstandene Niederschlag löst. Nach ca. 30 min. wird die äquimolare Menge 3 (2.02 g, 20 mmol) zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 4a durch Zugabe von Diethylether gefällt.- Herstellung von 6 bzw. 7: 4a (4.89 g, 10 mmol) wird bei ca. 20°C in Acetonitril (250 ml) gelöst und mit der äquimolaren Menge Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2.82 g) versetzt. Nach dem Abkühlen auf -45°C wird 2a (3.15 g, 12 mmol) bzw. 2b (2.43 g, 12 mmol) zugegeben und 15 min. gerührt. Zu dieser Mischung wird 3 (1.01 g, 10 mmol) getropft. Weitere Aufarbeitung: Vgl. Herstellung für 4a.

3) Herstellung des 2-Isomeren (Iodid) von 4a (Verwendung von Heteroaryl-Grignard-Verbindungen unter dem Einfluß von Kobalt-Salzen): Vgl. Horner, L., Hoffmann, H., Chem. Ber. 1958, 91, 50.

4) Bezüglich eines alternativen Synthesewegs zu dem 2-Isomeren von 10: Vgl. Horner, L., Oedinger, H., Liebigs Ann. Chem. 1959, 627, 142.

(Received in Germany 3 February 1987)