

REAKTIONEN MIT PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN XXVIII¹⁾

(Zur Reaktivität von β -Acylvinylphosphoniumsalzen)
Ein neuartiges Bildungsprinzip des Thiazolringsystems

E. Zbiral

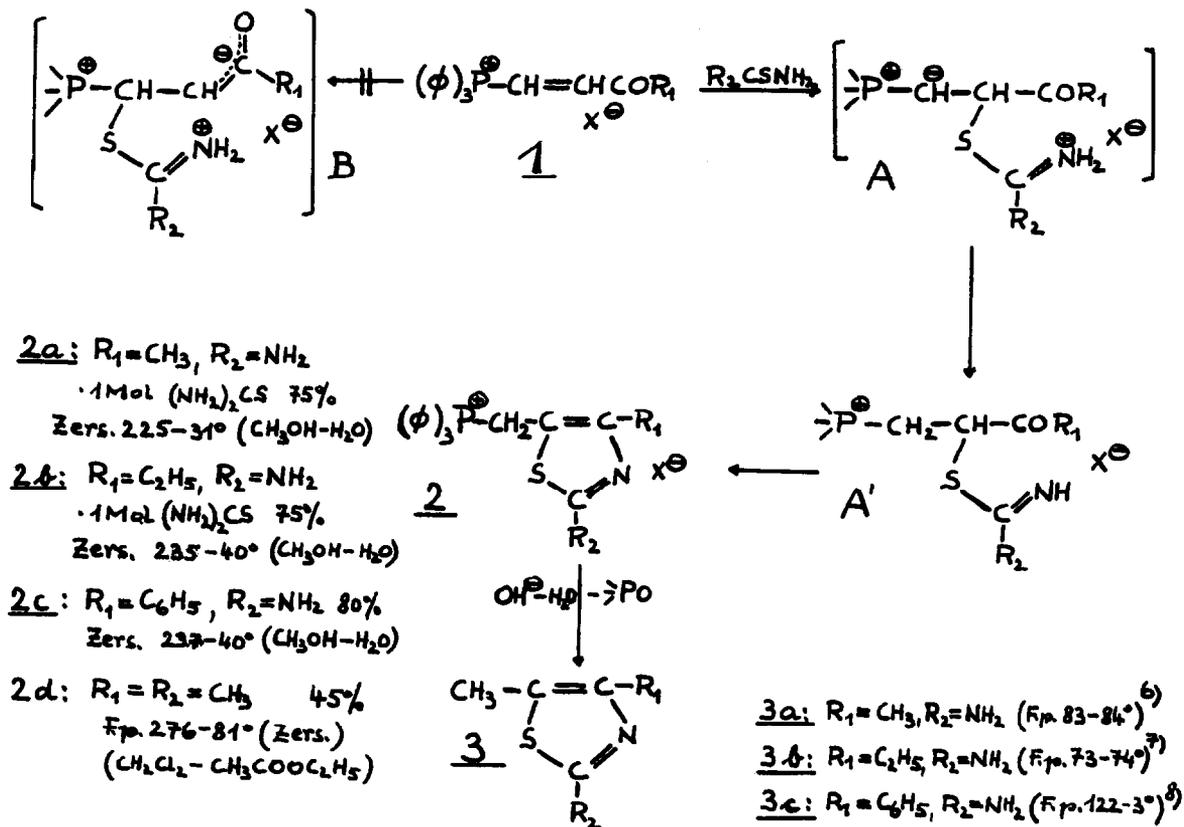
Organisch Chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 8 October 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

β -Acylvinylphosphoniumsalze²⁾ 1 repräsentieren spezielle Strukturen, welche sowohl als α, β -unges. Carbonylverbindungen als auch als Vinylphosphoniumsalze angesehen werden können. Als konjugierte Carbonylverbindungen sollten sie Nucleophile am α -C-Atom zum Phosphor (= β -ständiges C-Atom zur CO-Gruppe), als Vinylphosphoniumsalze jedoch sollten sie dieselben am β -C-Atom zum Phosphor (= α -ständiges C-Atom zur CO-Gruppe) aufnehmen³⁾. Hier liegt also eine Konkurrenzsituation zwischen den beiden Funktionen vor. Beim Anbieten eines Azidions konnten wir bereits zeigen, daß dieses Nucleophil ausschließlich an das β -C-Atom zum Phosphor unter anschließender Triazolbildung dirigiert wird⁴⁾, während z.B. dasselbe Ion bei β -Chlorvinylketonen bzw. β -Acylvinylammoniumsalzen im Sinne einer Michael-Addition am β -C-Atom zur Carbonylgruppe angelagert wird⁵⁾. In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, daß der pos. Phosphor auch beim Anbieten von Thioharnstoff und Thioacetamid den Anlagerungsort bestimmt und somit den dirigierenden Effekt der Carbonylgruppe überspielt.

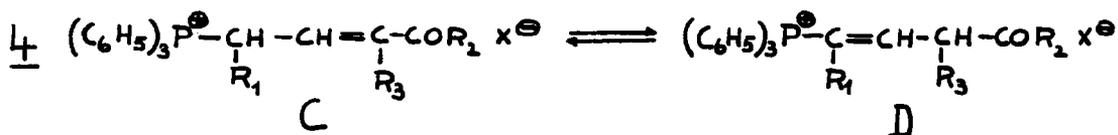
Nach der primären Attacke des nucleophilen S am β -C-Atom zum pos. Phosphor erfolgt wohl eine rasche prototrope Verschiebung des intermediären Immoniumylids A zu A'. Letzteres erfüllt die valenzchemischen Voraussetzungen für eine Heterocyclisierung, wobei die Thiazolylmethylphosphoniumsalze 2 ent-

stehen. 2a - 2c sind in den für andere Phosphoniumsalze üblichen Lösungsmitteln CHCl_3 und CH_2Cl_2 fast unlöslich.



Ihre Struktur folgt zunächst aus physikalischen Daten. So ist das Fehlen einer CO-Bande im IR-Spektrum (KBr-Preßling) für sie typisch. Dies entspricht dem Cyclisierungsgeschehen, bei welchem diese Funktion verschwinden muß. Das NMR-Spektrum von 2d entspricht ebenso den Erwartungen. Bei $\delta = 5,63$ präsentieren sich die zu einem Dublett aufgespaltenen Protonen der am pos. Phosphor befindlichen CH_2 -Gruppe ($J_{\text{PH}} = 13,5$ Hz). Diese Gruppe kann nur aus dem α -C-Atom im Gefolge der Anlagerung des Nucleophils an das zum P β -ständige C-Atom in 1a gebildet worden sein. Die Methylgruppe in der 2-Position des Thiazolringes erscheint bei $\delta = 2,55$ als Dublett. Hier liegt eine typische long range Aufspaltung ($J_{\text{PH}} = 3$ Hz) vor. Auch die Methylgruppe in der 4-Position $\delta = 1,78$ zeigt sich als ein durch eine long range Kopplung ($J_{\text{PH}} = 4$ Hz) zustandege-

kommenes Dublett. 2a und 2b enthalten noch 1 Mol Thioharnstoff. Die alkalische Spaltung der Phosphoniumsalze 2a - 2c zu den Aminothiazolen 3a⁶⁾, 3b⁷⁾ und 3c⁸⁾ steht ebenso im Einklang mit der Struktur der Salze. Diese Reaktion unterstreicht gleichzeitig den synthetischen Aspekt der Methode, wie er im Titel der Arbeit zum Ausdruck kommt. Da β -Chlorvinylketone leicht mit Triphenylphosphin quaterniert werden können, kann man auf diese Weise die klassische Michael-Addition sozusagen "umkehren". Die früher beschriebenen⁹⁾ Phosphoniumsalze 4 zeichnen sich gegenüber den Salzen 1 dadurch aus, daß sie - bedingt durch die mögliche Prototropie - über eine bewegliche Doppelbindung verfügen, sodaß sowohl eine α,β -ungesättigte Carbonylverbindung C als auch eine Vinylphosphoniumanordnung D gebildet werden kann. Es konnten sowohl die reinen Isomeren C und D als auch Gemische isoliert werden. Daraus ist zu schließen, daß der Unterschied im Energieinhalt zwischen der konjugierten Doppelbindungsanordnung im α,β -ungesättigten Carbonylsystem C und der Vinylphosphoniumgruppierung D gering sein muß.



Dies läßt aber für die Strukturen 1 die naheliegende Annahme zu, daß die oben berichtete Präferenz der Addition des Nucleophils erst bei der Anlagerung desselben zustandekommt und daher offensichtlich auf eine energetische Begünstigung des intermediates A gegenüber dem intermediate B zurückzuführen ist.

Reaktionen anderer Nucleophile mit 1 sowie mit zu 1 strukturell verwandten Verbindungen werden in den Kreis weiterer Untersuchungen miteinbezogen.

Der J.R. GEIGY A.G. sei an dieser Stelle für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

Diese Arbeit wurde weiters durch Bereitstellung von Mitteln aus dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien I, Liebiggasse 5, unterstützt.

L i t e r a t u r :

- 1) XXVII. Mitt. T. Winkler, W. von Philipsborn, J. Stroh, W. Silhan und E. Zbiral, Chem. Commun. 1970, im Druck.
- 2) E. Zbiral und E. Werner, Ann. Chem. 707, 130 (1967).
- 3) A.E. Pohland und W.R. Benson, Chem. Rev. 1965, 161.
- 4) M. Rasberger und E. Zbiral, Mh. Chem. 100, 64 (1969).
- 5) E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 86, 2744 (1964)
E.E. Schweizer, C.S. Kim und R.A. Jones, Chem. Commun. 1970, 1, 39
E.E. Schweizer und K.K. Light, J. Org. Chem. 31, 870 (1966)
P.T. Keough und M. Gray, J. Org. Chem. 29, 631 (1964).
- 6) K.A. Jensen und Th. Thorsteinsson, Dansk Tids. Farm. 15, 41 (1941);
CA: 35, 2144².
- 7) J.M. Sprague und L.W. Kissinger, J. Am. Chem. Soc. 63, 578 (1941).
- 8) R.M. Dodson und L. Carroll King, J. Am. Chem. Soc. 67, 2242 (1945).
- 9) E. Zbiral und Lisbeth Berner-Fenz, Tetrahedron Letters 24, 1363 (1968).