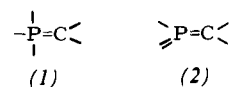


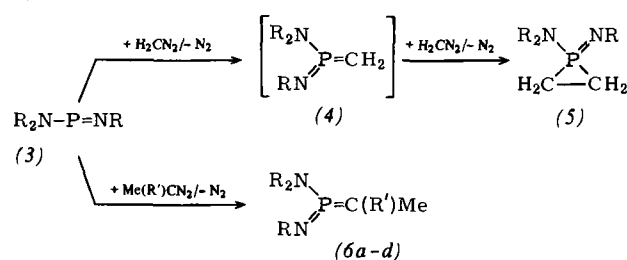
Neuartige Diylide mit Phosphor der Koordinationszahl 3^[**]

Von Edgar Niecke und Dirk A. Wildbrecht^[*]

Im Gegensatz zu den klassischen Phosphor-Yliden, den Methylenphosphoranen (1), sind Verbindungen des dreifach koordinierten λ^5 -Phosphors mit einer PC-Doppelbindung^[1] (2) bisher nur als instabile Zwischenstufen postuliert worden^[2].



So konnte bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan (3) mit Diazomethan die intermediäre Bildung des Methylenphosphorans (4) durch die orientierungsspezifische Cycloaddition zum λ^5 -Phosphiran (5) wahrscheinlich gemacht werden^[2b]. Durch Übertragung dieser Reaktion auf α -alkylierte Diazoethane gelang es uns nun, die homologen Amino(imino)methylenphosphorane (6a-d) zu isolieren.



R = SiMe₃

R' = Me(a), CH₂Me(b), CHMe₂(c), CMe₃(d)

Die neuen Verbindungen (6) des dreifach koordinierten λ^5 -Phosphors mit zwei verschiedenen ylidischen Zentren sind farblose, thermisch und gegen Luftfeuchtigkeit weitgehend

Tabelle 1. ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Iminomethylenphosphorane (6a-d) [a].

R'	Me	CH ₂ Me [b]	CHMe ₂ [b]	CMe ₃ [b]
$\delta^{31}\text{P}$	86.4	83.9	83.1	75.4
$\delta^1\text{H}$ (J_{HP} [Hz])				
PNSiMe ₃	0.05 (0.55)	0.05 (0.55)	0.04 (0.55)	0.04 (0.55)
PN(SiMe ₃) ₂	0.31 (<0.1)	0.30 (<0.1)	0.31 (<0.1)	0.31 (<0.1)
PCMe	1.69 (27.7)	1.66 (28.0)	1.59 (28.6)	1.69 (29.2)
PCR'	1.80 (28.4)	2.23 (26.5)	3.09 (20.5)	
		0.98 (0.5)	1.02 (0.5)	1.22 (0.6)
$\delta^{13}\text{C}$ (J_{CP} [Hz])				
PNSiC ₃	3.55 (3.1)	3.35 (3.1)	3.32 (3.0)	3.36 (2.7)
PN(SiC ₃) ₂	2.32 (2.2)	2.34 (2.0)	2.29 (2.2)	2.38 (2.1)
PC	77.40 (215.9)	84.12 (210.3)	88.10 (207.4)	89.91 (214.0)
PCMe	18.80 (13.7)	16.59 (13.2)	11.37 (12.7)	16.47 (15.2)
PCR	19.70 (12.5)	25.72 (13.1)	29.00 (13.6)	34.67 (9.7)
		14.17 (14.2)	21.69 (13.5)	30.71 (11.0)

[a] 30proz. Lösung in CH₂Cl₂ (³¹P, ¹H) bzw. 60proz. Lösung in CDCl₃ (¹³C), H₃PO₄ als externer (³¹P) bzw. TMS als interner Standard (¹H, ¹³C), 25°C.

[b] Aufgrund der Rotationsbarriere der PC-Doppelbindung existieren von (6b-d) Stellungsisomere im Verhältnis 2:1 (6b), 5:1 (6c), >10:1 (6d); die angegebenen Daten gelten für das bevorzugt gebildete Isomer.

[*] Prof. Dr. E. Niecke, cand. chem. D. A. Wildbrecht
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

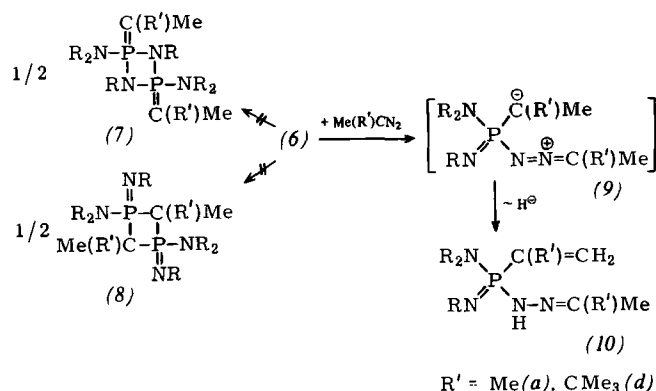
[**] 15. Mitteilung über Untersuchungen an Phosphazenen der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 14. Mitteilung: E. Niecke, R. Kröher, S. Pohl, Angew. Chem. 89, 902 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 864 (1977).

stabile Flüssigkeiten. Ihre Zusammensetzung und Konstitution in gasförmiger und flüssiger Phase sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum^[3] und NMR-Daten (Tabelle 1) gesichert^[4].

Im ³¹P-NMR-Spektrum erkennt man KZ = 3 am Phosphoratom durch die Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals beim Übergang von (1) zu (6) sowie durch die Entschirmung des ³¹P-Kerns im Vergleich mit entsprechend substituierten Bis(imino)phosphoranen ($\delta = 45-55$)^[5].

In den ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren^[6] zeigen die Signale der Trimethylsilyliminogruppe bzw. des Methylenkohlenstoffatoms Dublettaufspaltung als Folge der Wechselwirkung mit nur einem Phosphoratom. Bemerkenswert ist die chemische Verschiebung für den sp²-hybridisierten Kohlenstoff (δ -Werte ca. 80), die im Vergleich von (6) mit den Phosphor-Yliden (1) auf eine geringere Elektronendichte am carbanionischen Zentrum [(p-p)-Bindungsanteile] schließen läßt; wie weit auch der hohe Betrag von ¹J_{CP} (>200 Hz) als Indiz für eine nur geringe Polarität der Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung aufzufassen ist, muß wegen der unterschiedlichen Hybridisierung des Phosphoratoms in (6) und in (1) offen bleiben.

Modellbetrachtungen unterstreichen die Bedeutung sterischer Effekte für die Stabilisierung des koordinativ ungesättigten Phosphors in (6), die auch die kinetische Hemmung der [2+2]-Cycloadditionen (6) → (7) oder (6) → (8) erklären. Ebenso verhindern sterische Effekte eine [2+1]-Cycloaddition bei der weiteren Reaktion mit Diazoalkan in Analogie zu (4) → (5). Vielmehr bildet sich hierbei das Addukt (10); die Iminophosphorane (10a, d)^[7] entstehen möglicherweise durch Hydridwanderung aus den intermediären Zwitterionen (9a, d).



R' = Me(a), CMe₃(d)

Arbeitsvorschrift

Unter N₂-Schutz wird zu 8.0 g (29 mmol) Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan (3) unter Eiskühlung und Rühren eine auf -40°C gekühlte Lösung des Diazoalkans Me(R')CN₂^[8] [(a)-(c) in Diethylether, (d) in Tetrahydrofuran] getropft, bis sich die Reaktionslösung rosa färbt. Man rührt noch 1 h bei Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand durch fraktionierende Vakuumdestillation. Auf diese Weise sind 7.5 g (80 %) (6a), 5.0 g (55 %) (6b), 8.5 g (85 %) (6c) oder 8.3 g (80 %) (6d) erhältlich.

Eingegangen am 15. Dezember 1977 [Z 899]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 50732-21-3 / (6a): 65496-09-5 / (6b): 65496-08-4 / (6c): 65496-07-3 / (6d): 65496-06-2 / (10a): 65496-05-1 / (10d): 65496-04-0 / Me₂CN₂: 2684-60-8 / Me(CH₂Me)CN₂: 65496-03-9 / Me(CHMe₂)CN₂: 65496-02-8 / Me(CMe₃)CN₂: 65496-01-7 / ¹³C: 7440-44-0.

[1] Verbindungen vom Typ des Methylenphosphans sind bekannt: G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).

[2] a) M. Regitz, Angew. Chem. 87, 259 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 222 (1975) sowie zit. Lit.; b) E. Niecke, W. Flick, ibid. 87, 355 (1975) bzw. 14, 363 (1975).

- [3] MS (70eV) in m/e : (6a) M^+ 320 (24 %), (6b) M^+ 334 (17 %), (6c) M^+ 348 (14 %), (6d) M^+ 362 (15 %); (6a-d) M^+ - CH_3 (100 %).
- [4] Das unveränderte Raman-Spektrum bei $-130^\circ C$ beweist die Existenz monomerer Spezies auch im festen Zustand.
- [5] E. Niecke, O. J. Scherer, Nachr. Chem. Tech. 23, 395 (1975); E. Niecke, W. Flick, H. G. Schäfer, unveröffentlicht.
- [6] Prof. Dr. H. Lackner, Universität Göttingen, danken wir für die Messung der ^{13}C -NMR-Spektren.
- [7] (10a): $K_p = 79-80^\circ C/0.1$ Torr; IR: $\nu_{NH} = 3320$, $\nu_{CH_2} = 3090$, $\nu_{C=C} = 1638$, $\nu_{P=N} = 1345$ cm^{-1} ; NMR: $\delta^{31}P = 1.6$; $\delta^1H = 5.17$, 5.26 (PCCH₂), $^3J_{HP} = 43.2$, 19.7 Hz, $^4J_{HH} = 2.7$ Hz (10d): $F_p = 55-58^\circ C$; IR: $\nu_{NH} = 3280$, $\nu_{CH_2} = 3085$, $\nu_{C=C} = 1615$, $\nu_{P=N} = 1338$ cm^{-1} ; NMR: $\delta^{31}P = -5.8$; $\delta^1H = 4.41$, 4.53 (PCCH₂), $^3J_{HP} = 34.1$, 33.9 Hz, $^4J_{HH} = 1.8$ Hz.
- [8] Die unseres Wissens bisher unbekannten Diazoalkane $Me(R')CN_2$ (b-d) wurden aus den entsprechenden Hydrazonen durch Oxidation mit HgO [$R' = CH_2Me$, $CHMe_2$] oder durch Vakuumpyrolyse des N -Lithio- N -tosylhydrazons [$R' = CMe_3$] nach G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. Vander Stouw, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 87, 935 (1965), erhalten.

Anwendung der „Zip“-Reaktion zur Synthese eines 53gliedrigen Polyaminolactams^[1]

Von Urs Kramer, Armin Guggisberg, Manfred Hesse und Hans Schmid [†]

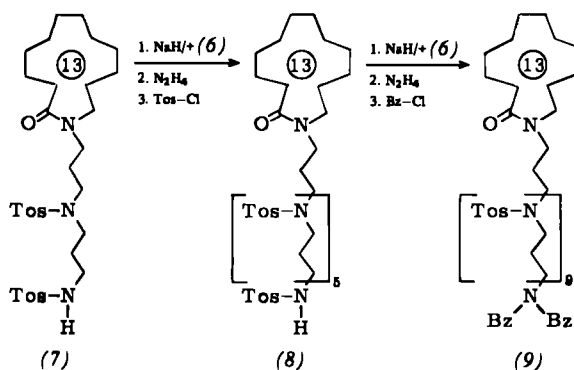
Vor kurzem berichteten wir über die Ringerweiterung eines 13gliedrigen Lactams mit einem N -gebundenen 3-Aminopropyl-Substituenten zum 17gliedrigen Aminolactam^[2]. Sind zwei solcher Erweiterungseinheiten kombiniert als 7-Amino-4-azaheptyl-Substituent am Stickstoffatom eines 13gliedrigen Lactams vorhanden, so gelingt die Ringerweiterung zum 21gliedrigen Diaminolactam^[2]. Um zu untersuchen, ob sich diese Reaktion verallgemeinern läßt – d. h. beliebig viele aneinander gebundene Ringerweiterungseinheiten zum Aufbau beliebig großer Ringe verwendet werden können –, haben wir als neues Synthesziel den 53gliedrigen Ring (11) gewählt.

Anders als früher (schrittweises Verfahren: wiederholte Addition von Acrylonitril gefolgt von katalytischer Hydrierung)^[2] gaben wir nun der „Fragmentkondensations-Methode“ den Vorzug. Als Schlüsselreagens wurde zunächst der Baustein (6) nach Schema 1 dargestellt: Alkylierung des Natriumsalzes von p -Toluolsulfonamid (1) mit N -(3-Brompropyl)phthalimid ergibt das Trimethyldiamin-Derivat (2) (55 % Ausbeute). (2) kann einerseits durch Alkylierung mit 1-Brom-3-chlorpropan/ NaH und Nachbehandlung mit NaI zu 7-Iod-1-phthalimido-4-tosyl-4-azaheptan (4) umgesetzt (79 %), andererseits durch Hydrazinolyse und Benzyloxycarboxylierung in (3) umgewandelt werden (71 %). Durch Kombination von (3) und (4) mittels NaH und Abspaltung der Benzyloxycarboxylgruppe mit HBr /Eisessig wird (5) erhalten (96 %), dessen Tosylierung, Alkylierung mit 1-Brom-3-chlorpropan/ NaH

und schließlich NaI -Behandlung zum 15-Iod-1-phthalimido-4,8,12-tritosyl-4,8,12-triazapentadecan (6) führt (87 %).

Mit (6) läßt sich das bereits beschriebene^[3] Ditosyl-Lactamderivat (7) alkylieren (Schema 2) und durch Hydrazinolyse gefolgt von Tosylierung in (8) überführen (61 %). Erneute Alkylierung mit (6) ergibt aus dem Natriumsalz von (8) ein Nonatosyl-phthalimid, dessen Molekulargewicht durch (Alkalimetallion-)Anlagerungs-Feld-desorptions-Massenspektrometrie^[4a] zu $[M + Na]^+ = 2310 \pm 6$ (ber. 2306)^[4b, c] bestimmt wurde. Aus diesem Zwischenprodukt wird durch Hydrazinolyse und Benzylierung [Phasentransfer-Reaktion: Benzylchlorid und Benzyl(trimethyl)ammoniumhydroxid in H_2O/CH_2Cl_2] das Derivat (9) gebildet (68 %). Elektrolytische Entosylierung^[5] von (9) zum ω -Dibenzylamin (FD-MS des Hydrochlorids: $[M + 1]^+ = 948$ ^[4c]) und Hydrogenolyse liefert 1-(39-Amino-4,8,12,16,20,24,28,32,36-nonaazanonacontyl)-1-azacyclotridecan-2-on (10) (FD-MS der freien Base: $[M + 1]^+ = 768$ ^[6]).

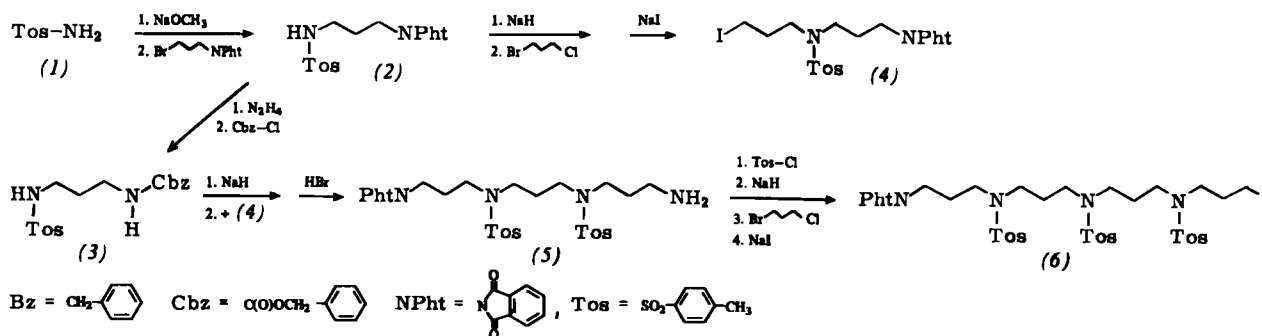
Schema 2



Durch Einwirkung von Kalium-(3-amino)propylamid/1,3-Diaminopropan (KAPA^[7]; 45 min) auf (10) und saure Aufarbeitung entsteht in 38 % Ausbeute 1,5,9,13,17,21,25,29,33,37,41-Undecaazatripentacontan-42-on (11) (Schema 3); FD-MS des Hydrochlorids: $[M + 1]^+ = 768$ ^[4c], der N -Decaacetylverbindung: $[M + Na]^+ = 1210$ ^[6]; Gesamtausbeute an (11) bezogen auf (2) 7.5 %. Die im Vergleich zu anderen Umamidierungsreaktionen^[2] geringe Ausbeute der letzten Stufe geht auf die Bildung von Nebenprodukten bei der Umamidierung^[3, 8] sowie auf Verluste bei der Reinigung des äußerst polaren Reaktionsproduktes zurück.

Die angeführten Verbindungen wurden durch IR- und Massenspektren [(1) bis (5), (7), (8)] und soweit sinnvoll durch 1H -NMR-Spektren charakterisiert, ihre Reinheit durch DC- und Elementaranalyse gesichert.

Schema 1



[*] Prof. Dr. M. Hesse, Dipl.-Chem. U. Kramer, A. Guggisberg, Prof. Dr. H. Schmid [†]
Organisch-chemisches Institut der Universität
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

Der Macrocyclus (11) unterscheidet sich bei der Dünnschichtchromatographie und in seinen spektroskopischen Eigenschaften in gleicher Weise vom isomeren Edukt (10) wie