

[1-(Aryl- bzw. Alkylcarbonyloxy)alkyl]phosphonium-Salze, 4<sup>1)</sup>

## Herstellungsmethoden

Ernst Anders\*, Thomas Gaßner<sup>2)</sup> und Achim Stankowiak<sup>3)</sup>

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

Eingegangen am 27. Dezember 1983

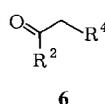
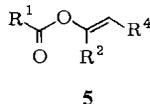
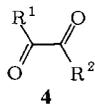
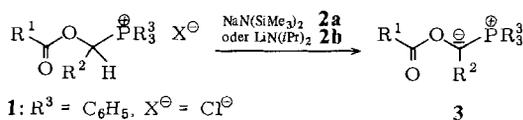
Für die Phosphoniumsalze **1**, Vorstufen der hochreaktiven Phosphorane **3**, werden vier Synthesemöglichkeiten A – D beschrieben. Während das bisherige Verfahren B in einigen Fällen versagt, sind die Salze **1** nunmehr bei großer Variationsbreite der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie der Anionen X<sup>−</sup> herstellbar.

### [1-(Aryl- and Alkylcarbonyloxy)alkyl]phosphonium Salts, 4<sup>1)</sup>

#### Synthetic Methods

Four syntheses A – D are described for the phosphonium salts **1**, which are precursors of the highly reactive phosphoranes **3**. Whereas the usual method B fails in some cases it is now possible to prepare **1** with a wide variety of substituents R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> and anions X<sup>−</sup>.

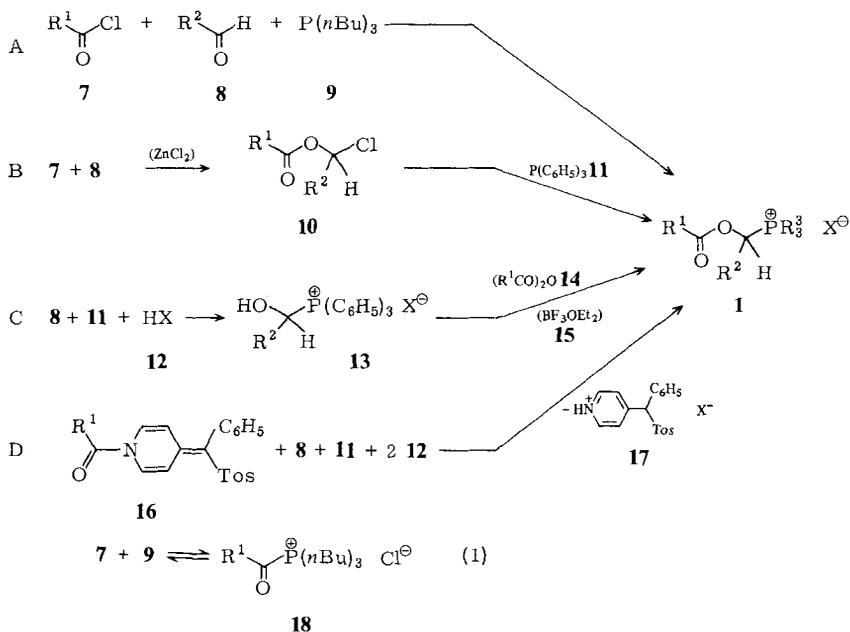
[1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]phosphonium-Salze **1**<sup>4)</sup> lassen sich mit starken Basen [Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**2a**)<sup>5)</sup>, Lithium-diisopropylamid (**2b**)<sup>6)</sup>] in die korrespondierenden [1-(Arylcarbonyloxy)alkyliden]phosphorane **3** umwandeln. Die hochreaktiven Phosphorane **3** besitzen interessante Eigenschaften, über die wir kürzlich berichteten: z. B. entstehen aus **3** nach einer intramolekularen dephosphorylierenden Umlagerung unsymmetrisch substituierte 1,2-Diketone **4**<sup>7)</sup> oder nach Reaktion mit Aldehyden (Wittig-Reaktion) Enolester **5** und daraus Ketone **6**<sup>8)</sup>.



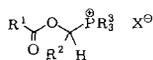
**4**, **5**, **6**: R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
*p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-Thienyl, 1-Naphthyl

Das bisher von uns angewandte Standardverfahren zur Herstellung der Salze **1** (Methode B) versagt in einigen Fällen, z. B. bei der Verwendung aliphatischer enolisier-

## Schema 1. Herstellungsmethoden für 1



Tab. 1. [1-(Aryl- bzw. Alkylcarbonyloxy)alkyl]phosphonium-Salze 1



1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>	Ausb. (%)	Methode
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl <sup>-</sup>	70	A
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl <sup>-</sup>	45	A
c	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl <sup>-</sup>	51 <sup>4)</sup>	A
d	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl <sup>-</sup>	54	A
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	90 <sup>1,4,7)</sup>	B
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	77 <sup>7)</sup>	B
g	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	80	B
h	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	89 <sup>7)</sup>	B
i	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	65 <sup>7)</sup>	B
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1-Naphthyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	79 <sup>7)</sup>	B
k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-Thienyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	80 <sup>1,7)</sup>	B
l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	84	C
m	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	80	C
n	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	68	C
o	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	83	C
l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	60	D
p	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	71	D
q	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	70	D



Schema 1) in Solvenzien wie Dichlormethan oder 1,2-Dichlorethan im Vergleich zu der sich anschließenden Acylierungsreaktion (Bildung von **1**) sehr rasch ablaufen. Insgesamt gelingt die Herstellung der Salze **1** nach diesem Verfahren ohne vorangehende Derivatisierung der Aldehydkomponente **8** ( $R^2 = \text{Alkyl, Aryl}$ ), indem die vier Reaktionspartner **16**, **8**, **11** und **12** im Molverhältnis 1 : 1 : 1 : 2 umgesetzt werden. Zusätzlich profitiert diese Methode von den Löslichkeitseigenschaften der im Reaktionsverlauf entstehenden Salze: Sowohl die Zwischenprodukte **21** und **13** bzw. die Endprodukte **1** erweisen sich in den hier verwendeten Solvenzien als leichtlöslich, ganz im Gegensatz zum nahezu unlöslichen Nebenprodukt **17** ( $X^-$  in **21**, **13**, **1** und **17**:  $\text{BF}_4^-$  bzw.  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), aus dem sich das Pyridinderivat **19** quantitativ zurückgewinnen läßt<sup>17)</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 1, 3 und 8 (Beckman). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JNM-PMX 60 und C 60 HL (Jeol). – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock nach Linström. – Elementaranalysen: CHN-Mikroautomat (Heraeus). – Die Lösungsmittel Petrolether (40–60°C) und Ether wurden durch Einpressen von Natriumdraht, Aceton und Essigsäure-ethylester durch Destillieren über Phosphorpentoxid, Trichlormethan, Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan mit Aluminiumoxid (basisch und neutral) getrocknet.

A. [1-(Arylcarboxyloxy)alkyl]tributylphosphonium-chloride **1a–d**: Im Gegensatz zu **1a** konnten die Salze **1b**, **c** und **d** bisher nicht in analysenreiner Form hergestellt werden: Selbst nach mehrmaligem Umfällen und Trocknen i. Vak. lassen sich geringe Lösungsmittelreste (Aceton, Ether) nicht abtrennen.

a) [(Benzoyloxy)phenylmethyl]tributylphosphonium-chlorid (**1a**): 2.12 g (20 mmol) Benzaldehyd und 2.81 g (20 mmol) Benzoylchlorid werden unter Eiskühlung in 5.00 ml (20 mmol) Tributylphosphan (**9**) gelöst. Nach 15 min wird in 20 ml Toluol aufgenommen und das Salz **1a** mit Ether ausgefällt. Ausb. 6.29 g (70%), Schmp. 115–116°C. – IR (KBr): 1735 s (C=O), 1260  $\text{cm}^{-1}$  s (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.63\text{--}3.50$  (m; 27H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 7.93–8.30 (m; 11H, P–CH und Aromaten-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{ClO}_2\text{P}$  (449.0) Ber. C 69.55 H 8.53 Gef. C 69.51 H 8.59

b) [1-(Benzoyloxy)propyl]tributylphosphonium-chlorid (**1b**): Zur eisgekühlten Lösung von 2.16 g (30 mmol) Propanal und 7.40 ml (30 mmol) Tributylphosphan (**9**) in 50 ml Ether werden unter Rühren 4.22 g (30 mmol) Benzoylchlorid getropft. Das Salz **1b** fällt hierbei (ebenso wie die im folgenden aufgeführten Salze **1c** und **d**) sofort als Öl aus. Nach Dekantieren der etherischen Phase wird das Salz in Aceton gelöst und mit Ether ausgefällt. Ausb. 6.12 g (51%), farbloses Öl. – IR (Film): 1725 s (C=O), 1245  $\text{cm}^{-1}$  s (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.70\text{--}3.10$  (m; 32H,  $\text{C}_4\text{H}_9$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ ); 5.96–6.39 (m; 1H, P–CH); 7.38–8.27 (m; 5H, Aromaten-H).

c) Tributyl[(4-methoxybenzoyloxy)(4-methylphenyl)methyl]phosphonium-chlorid (**1c**): Herstellung wie **1b** aus 3.19 g (30 mmol) 4-Methylbenzaldehyd und 5.12 g (30 mmol) 4-Methoxybenzoylchlorid. Ausb. 7.54 g (51%), farbloses Öl. – IR (Film): 1725 s (C=O), 1255  $\text{cm}^{-1}$  s (C–O). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.37$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ) überlagert von 0.63–3.30 (m; 27H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 3.87 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6.90–8.63 (m; 9H, P–CH und Aromaten-H).

d) Tributyl[(4-methylbenzoyloxy)(4-methylphenyl)methyl]phosphonium-chlorid (**1d**): Herstellung wie **1b** aus 3.60 g (30 mmol) 4-Methylbenzaldehyd und 4.64 g (30 mmol) 4-Methylbenzoyl-

chlorid. Ausb. 7.73 g (54%), farbloses Öl. – IR (Film): 1735 (C=O), 1235  $\text{cm}^{-1}$  s (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.53–3.23 (m; 33 H,  $\text{C}_4\text{H}_9$  und 2  $\text{CH}_3$ ); 7.03–8.30 (m; 9 H, P–CH und Aromaten-H).

B. [*1-(Arylcaryloxy)alkyl*]triphenylphosphonium-chloride<sup>4)</sup> **1e–k**: *Verbesserte allgemeine Vorschrift*: 0.22 mol Säurechlorid **7** werden mit einer Spatelspitze Zinkchlorid (wasserfrei) 5–10 min zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in 50 ml Dichlormethan gelöst. Bei  $-20^\circ\text{C}$  wird zu dieser Lösung innerhalb 30 min 0.20 mol Aldehyd **8** getropft und die Mischung anschließend 3–4 h gerührt, mit 5.2 g (20 mmol) Triphenylphosphan (**11**) versetzt, die Kühlung entfernt und das Solvens i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Trichlormethan gelöst, die Lösung mit 52.4 g (0.20 mol) **11** versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Salze **1e, f, g, h** und **j** werden aus dieser Lösung nach Zugabe von 200 ml Aceton mit 400 ml Ether vorsichtig ausgefällt. Zur Isolierung von **1i** wird vor den sich anschließenden Reinigungsschritten das Solvens (Trichlormethan) i. Vak. abdestilliert. **1i** und **j** sind hygroskopisch, sie addieren beim Stehenlassen an der Luft rasch 1 mol Wasser.

a) [(Benzoyloxy)phenylmethyl]triphenylphosphonium-chlorid (**1e**)<sup>8)</sup>: Aus 25.5 ml Benzoylchlorid und 20.8 ml Benzaldehyd. Ausb. 91.6 g (90%), Schmp. 181–182°C (Trichlormethan/Aceton/Ether). Weitere Daten vgl. Lit.<sup>1)</sup>.

b) [(Benzoyloxy)(4-methylphenyl)methyl]triphenylphosphonium-chlorid (**1f**)<sup>7)</sup>: Aus 25.5 ml Benzoylchlorid und 23.7 ml 4-Methylbenzaldehyd. Ausb. 80.6 g (77%), Schmp. 155–156°C (Dichlormethan/Aceton/Petrolether). – IR (KBr): 1735  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.25–2.53 (d; 3 H,  $^7J_{\text{PH}} = 2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 7.07–8.45 (m; 25 H, P–CH und Aromaten-H).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{ClO}_2\text{P}$  (523.0) Ber. C 75.78 H 5.40 Gef. C 75.52 H 5.83

c) [(4-Methylbenzoyloxy)phenylmethyl]triphenylphosphonium-chlorid (**1g**): Aus 29.1 ml 4-Methylbenzoylchlorid und 20.8 ml Benzaldehyd. Ausb. 83.7 g (80%), Schmp. 179–180°C (Dichlormethan/Aceton/Ether). – IR (KBr): 1730  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.43 (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 7.10–8.13 (m; 24 H, Aromaten-H); 8.30 (dc; 1 H,  $^2J_{\text{PH}} = 6$  Hz, P–CH).

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{ClO}_2\text{P}$  (523.0) Ber. C 75.78 H 5.40 Gef. C 75.57 H 5.58

d) [(4-Methylbenzoyloxy)(4-methylphenyl)methyl]triphenylphosphonium-chlorid (**1h**)<sup>7)</sup>: Aus 29.1 ml 4-Methylbenzoylchlorid und 23.7 ml 4-Methylbenzaldehyd. Ausb. 95.6 g (89%), Schmp. 143°C (Dichlormethan/Aceton/Ether). – IR (KBr): 1730  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.35 (dc; 3 H,  $^7J_{\text{PH}} = 2$  Hz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}$ ); 2.42 (s; 3 H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ ); 7.70–8.22 (m; 24 H, P–CH und Aromaten-H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{ClO}_2\text{P}$  (537.0) Ber. C 76.04 H 5.63 Gef. C 75.46 H 5.39

e) [(4-Chlorphenyl)(4-methylbenzoyloxy)methyl]triphenylphosphonium-chlorid (**1i**)<sup>7)</sup>: Nach Abdestillieren des Trichlormethans wird der Rückstand in 125 ml Aceton gelöst. Diese Lösung wird zur Vorreinigung langsam unter kräftigem Rühren zu 1 l wasserfreiem Ether getropft. Restliche Wassermengen lassen sich nach Abfiltrieren von **1i**, erneutem Lösen in Aceton/Dichlormethan (1:1) und 2 d Stehenlassen über Molekularsieb (4 Å) entfernen. Das Salz wird anschließend mit trockenem Ether gefällt. Aus 25.5 ml 4-Methylbenzoylchlorid und 22.7 ml 4-Chlorbenzaldehyd: Ausb. 72.9 g (65%, wasserfrei). Das Salz addiert rasch 1 mol Wasser, die folgenden Daten beziehen sich auf dieses Monohydrat. Schmp. 140–141°C. – IR (KBr): 1730  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.40 (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 3.20 (s; 2 H,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 7.03–8.75 (m; 23 H, Aromaten-H); 8.75 (dc; 1 H,  $^2J_{\text{PH}} = 6$  Hz, P–CH).

$\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (575.5) Ber. C 68.88 H 5.08 Gef. C 68.55 H 5.80

f) [(Benzoyloxy)-1-naphthylmethyl]triphenylphosphonium-chlorid (**1j**)<sup>7)</sup>: Vorreinigung wie für das Salz **1e**, Entfernung restlicher Wassermengen vgl. Vorschrift für **1i**. Aus 25.5 ml Benzoyl-

chlorid und 27.2 ml 1-Naphthalincarbaldehyd: Ausb. 88.3 g (79%); wasserfrei). Die folgenden Daten beziehen sich auf das Monohydrat. Schmp. 156–157°C. – IR (KBr): 1740 cm<sup>-1</sup> s (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2): δ = 2.87 (s; 2H, H<sub>2</sub>O); 7.17–8.20 (m; 27H, Aromaten-H); 8.87 (dc; 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6 Hz, P–CH).

C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>ClOP · H<sub>2</sub>O (577.1) Ber. C 74.93 H 5.24 Gef. C 74.84 H 4.91

g) [(Benzoyloxy)-2-thienylmethyl]triphenylphosphonium-chlorid (**1k**)<sup>1,7</sup>): Aus 34.8 ml (0.30 mol) Benzoylchlorid und 18.6 ml (0.20 mol) 2-Thiophencarbaldehyd. Die Trichlormethanolösung wird nach Zusatz von 50 ml Aceton rasch filtriert. Das Salz **1k** wird durch tropfenweise Zugabe von 150 ml Aceton und anschließend 400 ml Ether unter kräftigem Rühren gefällt. Ausb. 82.4 g (80%), Schmp. 177–178°C. Weitere Daten vgl. Lit.<sup>1)</sup>.

C. [1-(Aryl- bzw. Alkylcarbonyloxy)alkyl]triphenylphosphonium-tetrafluoroborate **11–o** aus (1-Hydroxyalkyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroboraten **13**

(Hydroxyphenylmethyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**13**, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 52.5 g (0.20 mol) Triphenylphosphan (**11**) und 30.3 ml (0.20 mol) Benzaldehyd in 500 ml Ether werden unter Rühren 28.0 ml (0.20 mol) 54proz. etherische Tetrafluoroborsäure (**12**, X = BF<sub>4</sub>) getropft, wobei das Salz **13** (R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) kristallisiert. Es wird abfiltriert, in Dichlormethan gelöst, die doppelte Menge Essigester zugeben und anschließend mit Ether unter Rühren ausgefällt. Nach diesen Operationen sind (<sup>1</sup>H-NMR- und IR-) spektroskopisch Verunreinigungen nicht mehr erkennbar, das Salz **13** (R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> bzw. CH<sub>3</sub>, s. u.) wird in dieser Form in der darauffolgenden Acylierungsreaktion eingesetzt. Ausb. 37.9 g (83%), Schmp. 133–134°C. – IR (KBr): 3280 cm<sup>-1</sup> br (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.75 (dc; 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 4 Hz, P–CH); 6.93–8.07 (m; 21H, OH und Aromaten-H).

(1-Hydroxyethyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**13**, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>): Herstellung wie voranstehend aus 11.2 ml (0.20 mol) Acetaldehyd. Ausb. 67.0 g (85%), Schmp. 99°C. – IR (KBr): 3430 cm<sup>-1</sup> br (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65 (ddc; 3H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 18 Hz, CH<sub>3</sub>); 4.90 (s; 1H, OH); 5.86 (mc; 1H, P–CH); 7.36–8.33 (m; 15H, Aromaten-H).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Salze **11–o**: Eine Lösung von 55 mmol Carbonsäureanhydrid **14** und 50 mmol Hydroxyphosphoniumsalz **13** in 100 ml 1,2-Dichlorethan wird mit 7.81 g (6.76 ml, 55 mmol) Bortrifluorid-Etherat (**15**) versetzt und 2–3 h unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand zur Kristallisation mit Essigester versetzt.

a) [(Benzoyloxy)phenylmethyl]triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**11**): Die Fällung wird durch Zutropfen von 150 ml Ether vervollständigt, der Niederschlag abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Aus 14.6 g Benzoesäureanhydrid und 22.8 g **13** (R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) Ausb. 23.5 g (84%), Schmp. 179°C. – IR (KBr): 1740 cm<sup>-1</sup> s (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.05–8.25 (m; 26H, P–CH und Aromaten-H).

C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (560.3) Ber. C 68.59 H 4.68 Gef. C 68.15 H 5.02

b) (Acetoxyphenylmethyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**1m**): Aus 5.62 g (5.19 ml) Essigsäureanhydrid und 22.8 g **13** (R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Ausb. 20.1 g (80%), Schmp. 199–200°C. – IR (KBr): 1765 cm<sup>-1</sup> s (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.18 (s; 3H, CH<sub>3</sub>); 6.87–8.23 (m; 21H, P–CH und Aromaten-H).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (502.2) Ber. C 64.57 H 4.82 Gef. C 65.01 H 4.88

c) [1-(Benzoyloxy)ethyl]triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (**1n**): Aus 14.6 g Benzoesäureanhydrid und 19.7 g **13** (R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>). Ausb. 17.1 g (68%), Schmp. 192°C. – IR (KBr): 1725 cm<sup>-1</sup> br (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43–2.03 (dd; 3H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 17 Hz, CH<sub>3</sub>); 6.63–7.07 (m; 1H, P–CH); 7.17–8.35 (m; 20H, Aromaten-H).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>2</sub>P (502.2) Ber. C 64.57 H 4.82 Gef. C 64.64 H 4.95

d) *(1-Acetoxyethyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (10)*: Aufarbeitung wie **11**. Aus 5.62 g (5.19 ml) Acetanhydrid und 19.7 g **13** ( $R^2 = \text{CH}_3$ ). Ausb. 18.1 g (83%), Schmp. 162°C. – IR (KBr): 1750  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.02$  (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.50–2.07 (dd; 3H,  $^3J_{\text{PH}} = 17$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); 6.50–6.97 (m; 1H, P–CH); 7.31–8.63 (m; 15H, Aromaten-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}$  (436.2) Ber. C 60.58 H 5.08 Gef. C 60.63 H 5.16

D. *[1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]triphenylphosphonium-tetrafluoroborate bzw. -trifluormethansulfonate **11**, **p** und **q** (4-Komponentenmethode)*

*1-Benzoyl-1,4-dihydro-4-[(4-methylphenylsulfonyl)phenylmethyl]pyridin (16,  $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ )*: Die Lösung von 9.50 g (29.4 mmol) 4-[(4-Methylphenylsulfonyl)phenylmethyl]pyridin (**19**)<sup>17</sup> in 150 ml Trichlormethan wird bei Raumtemp. mit 5.50 g (39.3 mmol) Benzoylchlorid versetzt. Nach 30 min tropft man unter Wasserkühlung 6.07 g (60 mmol) Triethylamin zu, wobei sich der anfänglich gebildete Niederschlag auflöst. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 200 ml Benzol behandelt und filtriert. Nach Abdestillieren des Benzols wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 10.71 g (85%), Schmp. 104°C. – IR (KBr): 1650 (C=O), 1650 s und 1135  $\text{cm}^{-1}$  s (S=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.42$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.42 (mc; 1H von Py); 7.13–7.76 (m; 16H, 2H von Py und 14H, Aromaten-H); 7.93 (mc; 1H von Py).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$  (427.5) Ber. C 73.05 H 4.95 N 3.27 Gef. C 73.03 H 4.61 N 3.34

*1,4-Dihydro-(4-methylbenzoyl)-4-[(4-methylphenylsulfonyl)phenylmethyl]pyridin (16,  $R^1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ )*: Herstellung wie voranstehend aus 11.61 g (35.9 mmol) **19** und 6.95 g (45 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid. Nach Abdestillieren des Trichlormethans wird der Rückstand einer Soxhlet-Extraktion (Ether) unterworfen. Ausb. 14.2 g (90%), Schmp. 157°C. – IR (KBr): 1645 s (C=O), 1335 s und 1135  $\text{cm}^{-1}$  s (S=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.40$  (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ ); 2.47 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}$ ); 6.70 (mc; 1H von Py); 7.03–7.70 (m; 15H, 2H von Py; 13H, Aromaten-H); 7.87 (mc; 1H von Py).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$  (441.6) Ber. C 73.45 H 5.25 N 3.17 Gef. C 73.87 H 5.60 N 3.24

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Salze **11**, **p** und **q***: Die 4 Komponenten (Dihydropyridin-Derivate **16**, Aldehyd **8**, Triphenylphosphan (**11**) und Tetrafluoroborsäure bzw. Trifluormethansulfonsäure (**12**, X =  $\text{BF}_4$  bzw.  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) werden in dieser Reihenfolge in 1,2-Dichlorethan im Molverhältnis 1 : 1 : 1 : 2 gelöst und 6 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung wird ca. die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert und von entstandenem **17** abfiltriert. Vom Filtrat wird das Solvens i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert.

a) **11**: Aus 3.42 g (8.0 mmol) **16** ( $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ), 2.10 g (8 mmol) **11**, 0.85 g (8.0 mmol) Benzaldehyd und 2.25 ml (16 mmol) einer 54proz. etherischen Tetrafluoroborsäure (**12**, X =  $\text{BF}_4$ ) in 70 ml 1,2-Dichlorethan. Ausb. 2.68 g (60%), Schmp. 179°C (Aceton/Ether). Die IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten stimmen mit denen des nach Methode C hergestellten Salzes **11** überein.

b) *[(4-Methylbenzoyloxy)(4-methylphenyl)methyl]triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (1p)*: Aus 8.83 g (20 mmol) **16** ( $R^1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.24 g (20 mmol) **11**, 2.40 g (20 mmol) 4-Methylbenzaldehyd und 5.60 ml (40 mmol) einer 54proz. etherischen Tetrafluoroborsäure (**12**, X =  $\text{BF}_4$ ) in 150 ml 1,2-Dichlorethan. Der Rückstand wird in Essigester gelöst und **1p** durch vorsichtige Zugabe von Ether bis zur bleibenden Trübung gefällt (Vervollständigung der Fällung bei ca. 3°C). Ausb. 8.36 g (71%), Schmp. 138°C. – IR (KBr): 3060 w ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ), 2910 w ( $\text{C}_{\text{al}}\text{-H}$ ), 1735 s (C=O), 1090–1050  $\text{cm}^{-1}$  b (B–F). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (dc; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}$ ); 2.43 (s; 3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$ ); 7.13–7.96 (m; 24H, Aromaten-H und P–CH).

$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{O}_2\text{P}$  (588.4) Ber. C 69.41 H 5.14 Gef. C 69.74 H 5.52

c) *[1-(4-Methylbenzoyloxy)propyl]triphenylphosphonium-trifluormethansulfonat (1q)*: Aus 5.65 g (12.8 mmol) **16** ( $R^1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.35 g (12.8 mmol) **11**, 0.76 g (12.8 mmol) Propion-

aldehyd und 3.84 g (25.6 mmol) Trifluormethansulfonsäure in 130 ml 1,2-Dichlorethan. Der Rückstand wird in Essigester gelöst und die Lösung vorsichtig mit Petrolether bis zur bleibenden Trübung versetzt (Vervollständigung der Fällung bei ca. 3°C). Ausb. 5.21 g (70%), Schmp. 130°C. – IR (KBr): 3060 w (C<sub>ar</sub>–H), 2970 w und 2920 w (C<sub>al</sub>–H), 1730 s (C=O), 1250 und 1030 s (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1150 cm<sup>-1</sup> s (C–F). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (tc; 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 2.10 (mc; 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 2.42 (s; CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 7.21–7.92 (m; 20H; Aromaten-H und P–CH).

C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>F<sub>3</sub>O<sub>5</sub>PS (588.6) Ber. C 61.22 H 4.80 Gef. C 61.12 H 5.06

- 1) 3. Mitteil.: *E. Anders* und *T. Gaßner*, *Chem. Ber.* **117**, 1034 (1984).
- 2) Aus der Dissertation *T. Gaßner*, Univ. Erlangen 1984.
- 3) Aus der Dissertation *A. Stankowiak*, Univ. Erlangen 1985.
- 4) *E. Anders* und *T. Gaßner*, *Angew. Chem.* **94**, 292 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 289 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 675.
- 5) *H.-J. Bestmann*, *W. Stransky* und *O. Vostrowsky*, *Chem. Ber.* **109**, 1694 (1976).
- 6) *K. Deuchert*, *U. Hertenstein*, *S. Hünig* und *G. Wehner*, *Chem. Ber.* **112**, 2045 (1979).
- 7) *E. Anders* und *T. Gaßner*, *Angew. Chem.* **95**, 635 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 619 (1983).
- 8) Aufgrund der Basizität der Phosphorane **3** läßt sich die zu **5** bzw. **6** führende Reaktionsfolge nur mit nicht-enolisierbaren Aldehyden durchführen, vgl. Lit.<sup>1)</sup>
- 9) *V. V. Yakshin* und *L. I. Sokal'skaya*, *Zh. Obshch. Khim.* **1973**, 43 (2), 440 [*Chem. Abstr.* **79**, 5399c (1973)].
- 10) Bezüglich der Entstehung von **1** (R<sup>3</sup> = *n*Bu) ergeben sich ähnliche Überlegungen wie sie bei der Bildung der analog strukturierten *N*-[1-(Arylcarboxyloxy)alkyl]pyridinium-Salze diskutiert wurden, vgl. *E. Anders*, *W. Will* und *T. Gaßner*, *Chem. Ber.* **116**, 1506 (1983).
- 11) Wie orientierende Untersuchungen zeigen, lassen sich die Ausgangsverbindungen **7**, **8** und **11** unter den Bedingungen der Herstellung für **1a–d** auch bei Verwendung anderer Solvenzien (Benzol, Toluol) unverändert zurückgewinnen.
- 12) *P. Bigler* und *M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2381 (1978).
- 13) *M. Neuenschwander* und *R. Iseli*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1061 (1977).
- 14) *H. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **72**, 77 (1960).
- 15) Nach längerem Erhitzen einer Lösung von **13** und Benzoessäureanhydrid in Trichlormethan beginnt die langsame Zersetzung von **13**, ohne daß die Acylierung zu **1** erfolgt.
- 16) Im Gegensatz zu Methode D hat sich die vorangehende Isolierung der Hydroxyphosphonium-Salze **13** als vorteilhaft erwiesen.
- 17) *E. Anders*, *W. Will* und *A. Stankowiak*, *Chem. Ber.* **116**, 3192 (1983).
- 18) Diese Methode beruht auf dem von uns entwickelten Verfahren zur Herstellung von 1-Acylpyridinium-Salzen mit nicht-nucleophilen Anionen, vgl. *E. Anders* und *W. Will*, *Chem. Ber.* **115**, 390 (1982).

[422/83]