

Nucleophile aromatische Substitution bei der Alkohololyse von
Pentaoxyphosphoranen aus Naphtho[2,1-*b*]furan-1,2-dion und Trialkylphosphiten

K. Praefcke

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Berlin, 1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135, Deutschland

und

M. M. Sidky und F. H. Osman

National Research Centre, Cairo, Egypt

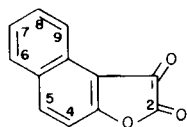
Received July 10, 1974

Sir:

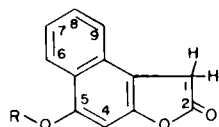
Einige α -Diketone und α -Ketoester reagieren mit Trialkylphosphiten unter Bildung von 2:1-Addukten mit cyclischer Pentaoxyphosphoran-Struktur (1-3), die bei der Alkohololyse interessante Umlagerungen eingehen (4). Als treibende Kraft für diese Umlagerungen wird die Eliminierung von Phosphorsäure-trialkylestern angesehen (5).

Wir haben gefunden, daß das orange-rote Naphtho[2,1-*b*]furan-1,2-dion (1), ein α -Oxolacton (6), in Substanz oder in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur mit Trimethyl- und Triäthylphosphit auch 2:1-Addukte liefert, die farblos sind und bei 118-120° (Zers.) resp. bei 103-105° (Zers.) schmelzen. Die Ausbeuten betragen 85% (7). Die entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren (8) mit stark positiven ^{31}P -Shifts bei δ +47.9 ppm resp. δ +50.5 ppm (9) zeigen, daß beide neuen Addukte einheitlich sind und Pentaoxyphosphorane darstellen, die je zwei IR-Absorptionen (in CCl_4) gleicher Lage und Intensität im Carbonyl-bereich bei 1720/cm und 1835/cm aufweisen.

Interessant ist nun die in siedendem Methanol und in siedendem Äthanol von nucleophiler aromatischer Substitution begleitete Fragmentierung beider 2:1-Addukte in Phosphorsäure-trialkylester, Ausgangsverbindung (1) und die bisher nicht beschriebenen Alkoxy-naphthofuranone: 5-Methoxynaphtho[2,1-*b*]furan-2(III)on (IIa), Ausbeute 33% (7b) aus beiden 2:1-Addukten neben 55-60% I; Schmp. 142-143°; IR (8): 1810/cm (C=O); MS (8): m/e 214 (M^+ , 100%); $^1\text{H-NMR}$ (8): δ 3.78 (s, CH_2 , 2), 3.97 (s, OCH_3 , 3), 5.63 (s, H-4, 1), 7.27-7.53 (m, H-7, -8, -9, 3) und 8.22 ppm (m, H-6, 1); resp. 5-Äthoxynaphtho[2,1-*b*]furan-2(III)on (IIb), Ausbeute 42% (7b) aus beiden 2:1-Addukten neben 85-90% I; Schmp. 162-163°; IR (8): 1800/cm (C=O); MS (8): m/e 228 (M^+ , 100%);



I



IIa: R = CH_3
IIb: R = C_2H_5

$^1\text{H-NMR}$ (8): δ 1.59 (t, CH_3 , 3, $J \approx 7$ cps), 3.83 (s, CH_2 , 2), 4.18 (q, OCH_2 , 2, $J \approx 7$ cps), 6.66 (s, H-4, 1), 7.23-7.58 (m, H-7, -8, -9, 3) und 8.37 ppm (m, H-6, 1).

Aromatische Substitutionsreaktionen bei Alkoholysen von Pentaoxyphosphoranen sind bisher nicht bekannt.

Untersuchungen zur Strukturaufklärung der neuen, aufgrund der IR-Spektren offensichtlich asymmetrischen 2:1-Addukte sowie über die Mechanismen ihrer Bildung und Solvolyse in Alkoholen und anderen protischen Lösungsmitteln sind im Gange.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) F. Ramirez, *Pure Appl. Chem.*, **9**, 337 (1964).
- (2) F. Ramirez, *Accounts Chem. Res.*, **1**, 168 (1968).
- (3) I. V. Konovalova und A. N. Pudovik, *Usp. Khim.*, **41**, 411 (1972).
- (4) F. Ramirez und N. Ramanathan, *J. Org. Chem.*, **26**, 3041 (1961); F. Ramirez, N. Ramanathan und N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1317 (1962).
- (5) *Loc. cit.* (4), vgl. auch F. Ramirez, H. J. Kugler und C. P. Smith, *Tetrahedron*, **24**, 1931 (1968).
- (6) IR (8): 1715 und 1820/cm (gleiche Intensität); $^1\text{H-NMR}$ (8): δ 7.3 (d, H-4, 1, $J \approx 9$ cps), 7.35-8.0 (m, H-6, -7, -8, 3), 8.27 (d, H-5, 1, $J \approx 9$ cps) und 8.60 ppm (dd, H-9, 1, $J \approx 1.5$ und 8 cps); K. Praefcke, unveröffentlichte Daten. Dargestellt nach M. Giua und V. De Franciscis, *Gazz. Chim. Ital.*, **54**, 509 (1924); *Chem. Abstr.*, **19**, 64 (1925): Schmp. 180-181°.
- (7a) Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol (512 resp. 554) und (b) korrekte Elementaranalysen liegen vor.
- (8) Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 9 in Kalium-bromid, die Massenspektren mit einem Varian MAT CH 7, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian DP 60 oder HA 100 in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als inneren Standard und die ^{31}P -NMR-Spektren, für die wir Herrn Dr. H.-J. Kroth, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, danken, wurden mit dem Varian XL 100, 15 inch, Fourier-Transformation (800 resp. 2300 Pulse) in Deuteriochloroform gegen 85-proz. Phosphorsäure als externen Standard aufgenommen.
- (9) Vgl. ^{31}P -Shifts in 2:1-Addukten aus anderen Carbonylverbindungen mit Pentaoxyphosphoran-Struktur, z.B. in *loc. cit.* (1) und (2).