

Phosphororganische Verbindungen, 6. Mitt.¹

Oxydation von β -Ketophosphoniumsalzen
und Alkylenphosphoranen mit Äthylnitrit

Von

E. Zbiral und Lisbeth Fenz

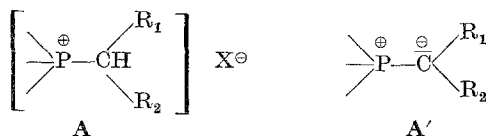
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 7. September 1965)

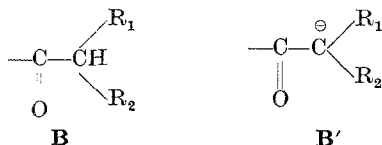
β -Ketophosphoniumsalze der allgemeinen Struktur $[(C_6H_5)_3P^+CH_2COR]X^-$ können mit Alkylnitriten zu Triphenylphosphinoxid und α -Ketonitrilen $RCO-CN$ oxydiert werden. Ähnlich werden Alkylenphosphorane A' umgesetzt: Für $R_1 = H$, $R_2 = \text{Alkyl}$ entstehen Nitrile, während für $R_1 = \text{Alkyl}$, $R_2 = \text{Alkyl Ketoximäther}$ gebildet werden.

β -Ketophosphonium salts of the general structure $[(C_6H_5)_3P^+CH_2COR]X^-$ can be oxidized by alkyl nitrites to form triphenylphosphinoxid and α -ketonitriles. Alkylenphosphoranes (A') can be oxidized in the same manner. For $R_1 = H$, $R_2 = \text{alkyl}$ the reaction product is nitrile whereas for $R_1 = \text{alkyl}$, $R_2 = \text{alkyl}$ the products are ketoxime ethers.

Phosphoniumverbindungen der allgemeinen Struktur A



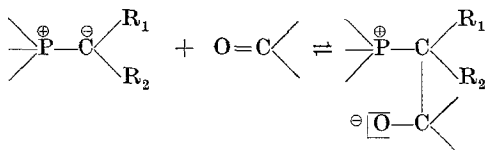
zeigen in ihren chemischen Reaktionen formale Parallelen zu Verbindungen des Typs B



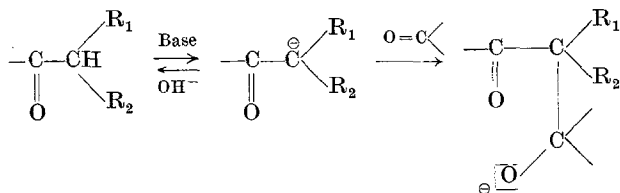
¹ 5. Mitt.: E. Zbiral, Mh. Chem. 96, 1967 (1965).

Zur Illustration hierfür sei auf die nachstehend angeführten Beispiele verwiesen.

So kann die *Wittigsche* Reaktion², soweit es den ersten Schritt der Betainbildung betrifft,

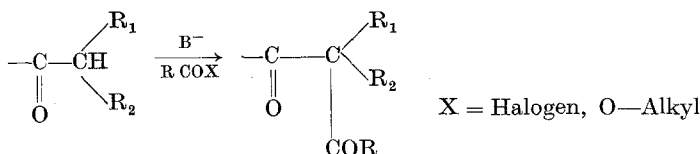


mit der basisch katalysierten Addition von **B** an $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$, entsprechend

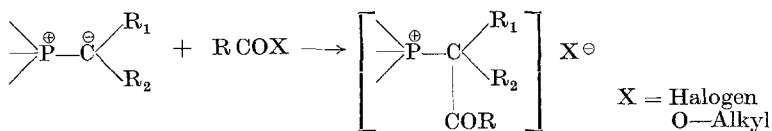


verglichen werden.

Eine auffallende Ähnlichkeit ergibt sich etwa auch für die *Claisen*kondensation



einerseits und die Acylierung von Alkylenphosphoranen^{3, 4} andererseits.



Gleiches gilt natürlich für die Alkylierungsreaktion mit RX ⁵. Ferner

² G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 139 (1954).

³ S. Trippett und D. M. Walker, a) J. Chem. Soc. **1959**, 3874; b), **1961**, 1266.

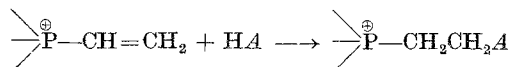
⁴ H. J. Bestmann und J. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962); H. J. Bestmann und H. Häberlein, Z. Naturforsch. **17 b**, 787 (1962).

⁵ G. Wittig und M. Rieber, Ann. Chem. **562**, 177 (1949); G. Wittig, H. D. Weigmann und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 676 (1961).

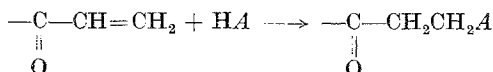
bestehen auch Parallelen zwischen $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \text{---} \\ \text{CH} \\ \text{---} \\ \text{R}_2 \end{array}$ und $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$. Dies bestätigen

vor allem die Arbeitskreise um *Horner* mit der phosphinoxidaktivierten Carbo-nylolefinierung⁶, *Pommer*⁷, *Wadsworth* und *Emmons*⁸ durch die Olefinierung mittels Phosphonaten.

Die Nützlichkeit dieser Betrachtungsweise wird auch durch die Arbeiten von *Grayson*⁹ und *Schweizer*¹⁰ über nucleophile Additionen an Vinylphosphoniumsalze unterstrichen.

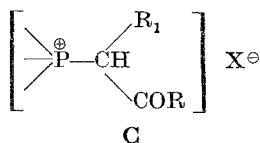


welche ihr Pendant in der bekannten *Michael*addition

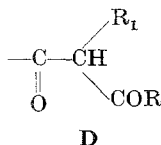


haben. Im übrigen nehmen auch Vinylphosphinoxide, wie zu erwarten stand, nucleophile Addenden auf¹¹.

Betrachtet man im obigen Verbindungstyp A R_2 als Acylrest und R_1 als Alkyl, so erhält man den spezielleren Verbindungstyp C



Auch dieser läßt sich wieder in seinen Reaktionen mit der verwandten Verbindungsklasse D vergleichen.



Zu charakteristischen Reaktionen des Verbindungstyps D zählen u. a.

⁶ L. Horner, H. Hoffmann und H. G. Wippel, Chem. Ber. **91**, 61 (1958).

⁷ H. Pommer, Angew. Chemie **72**, 811, 911 (1960).

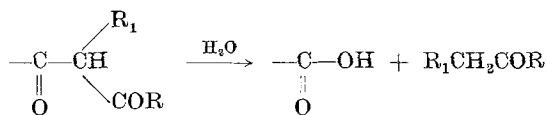
⁸ W. S. Wadsworth und W. D. Emmons, Chemiker-Ztg. **85**, 476 (1961).

⁹ P. T. Keough und M. Grayson, J. Org. Chem. **29**, 631 (1964).

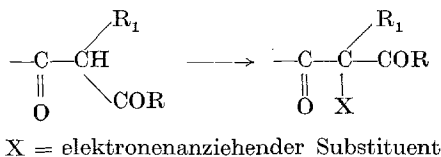
¹⁰ E. E. Schweizer, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2744 (1964).

¹¹ M. I. Kabachnik, T. Y. Medved, Y. M. Polikarpow und K. S. Yudena, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **9**, 1584 (1962).

- a) Additionen an elektrophile Mehrfachbindungen,
 b) hydrolytische Spaltungen, entsprechend

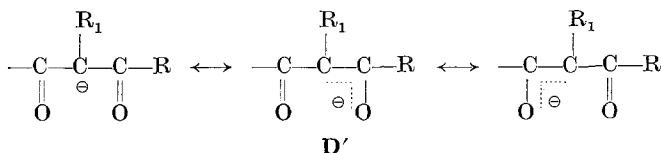


- c) Oxydationen am aktivierten C-Atom

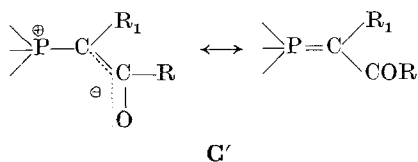


- d) Substitutionsreaktionen mit Verbindungen der Typs RX.

Die eben dargelegten Reaktionen sind sinngemäß für die zu **D** korrespondierende Anionenbase **D'**



zu formulieren. Sie lassen sich ihrerseits als gedankliche Brücke für das Studium ähnlicher Reaktionen mit dem Verbindungstyp **C** oder dessen korrespondierender Neutralbase **C'**



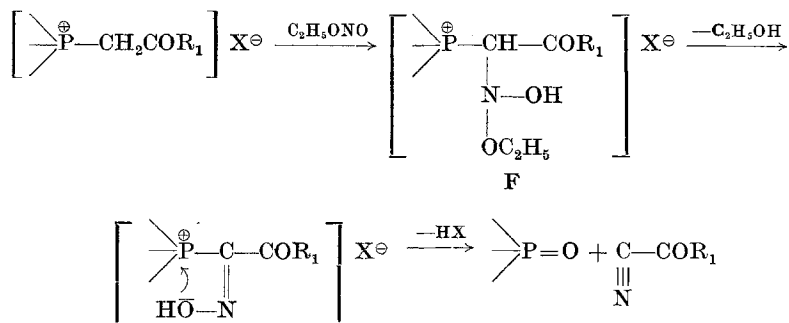
verwenden.

Der unter Punkt a) angeführten Reaktion entspricht dann u. a. auch die *Wittig*reaktion, ausgehend von **C'**.

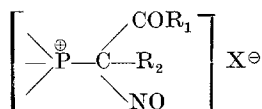
Verbindungen des Typs **C'** erleiden analog b) im alkalischen Milieu nachstehende hydrolytische Spaltung¹².

Das Pendant zu Punkt e) in der Reihe der phosphororganischen Verbindungen stellen etwa Oxydationen von Oxoalkylenphosphoranen (Typ **A'**)

¹² *H. J. Bestmann*, *Tetrahedron Letters* **1960**, 4, 7; *H. J. Bestmann* und *B. Arnason*⁴, ferner: *Tetrahedron Letters* **1961**, 455; *F. Ramirez* und *S. Der-showitz*, *J. Org. Chem.* **22**, 41 (1957).

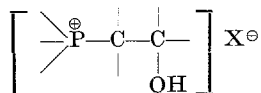


Die besonders aktivierte α -CH₂-Gruppierung addiert sich an die N = O-Bindung unter Bildung der möglichen Zwischenstufe **F**, welche direkt in einem 1,2-Eliminierungsprozeß in das Oximinophosphoniumsalz übergehen kann. Dieses zerfällt dann in einer *Wittig*artigen Reaktion zum α -Ketonitril, HX und Phosphinoxid. Wir können zur Zeit noch nicht klären, warum Phosphoniumsalze des Typs C durch Alkylnitrit nicht zu entsprechenden Nitrosoverbindungen



oxydiert werden. Weitere Untersuchungen darüber werden durchgeführt.

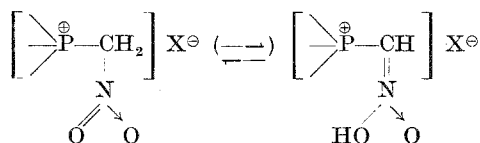
Ungewöhnlich an unserer Reaktion ist, daß sie direkt vom betreffenden Phosphoniumsalz ausgehend — und paradoxerweise nicht vom Ketophosphorylen **E'** aus — vor sich geht, während sonst *Wittig*reaktionen unter mehr oder minder basischen Bedingungen ablaufen. Offenbar bewirkt der Substituent R₁COC=NOH am >P^{\oplus} — eine so starke Elektronendichteverminderung, daß die an sich sehr schwach basische OH-Gruppe ohne vorherige Umwandlung in $\text{-}\overline{\text{O}}^{\ominus}$ bereits den >P^{\oplus} — nucleophil attackieren kann und damit den irreversiblen Schritt der Reaktion, die *Wittig*reaktion, ermöglicht. In Paranthese sei angeführt, daß β -Hydroxyphosphoniumsalze^{3, 17}



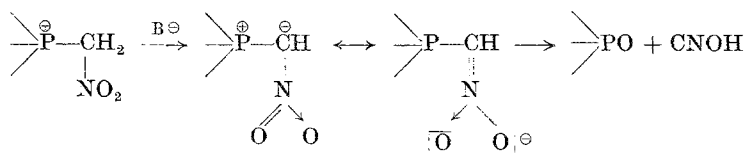
als solche stabil sind und erst nach Entfernung des Protons von der

¹⁷ S. Trippett, Pure Appl. Chem. 9, 264 (1964).

Hydroxygruppe in Phosphinoxid und Olefin zerfallen. Weiters ist daran zu erinnern, daß auch das Nitromethylphosphoniumsalz selbst, das bereits große Ähnlichkeit mit unserer Reaktionszwischenstufe aufweist,

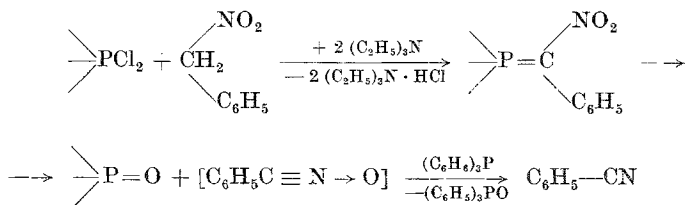


erst nach Zusatz einer Base in Phosphinoxid und Fulminatanion

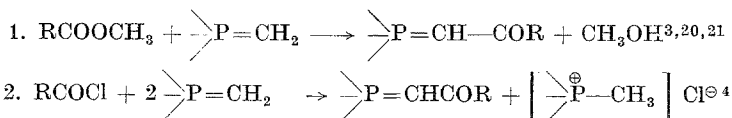


zerfällt¹⁸.

Über eine analoge Reaktion berichtet auch *Horner*¹⁹:



Die Gewinnung der zur Oxydation notwendigen Phosphoniumsalze ist auf verhältnismäßig breiter Basis möglich und kann grundsätzlich auf vier Wegen erfolgen:



¹⁸ *S. Trippett* und *D. M. Walker*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3874.

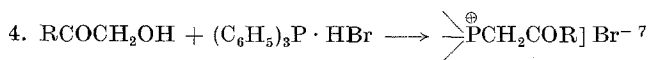
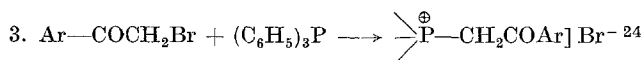
¹⁹ *L. Horner* und *H. Oedinger*, *Chem. Ber.* **91**, 437 (1958).

²⁰ *G. Wittig* und *U. Schöllkopf*, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954); *S. Trippett* und *D. M. Walker*^{4 b}.

²¹ Hauptsächlich für R = Aryl, R = H. Für R = Alkyl dürften die Ausbeuten ungünstiger liegen²⁰. Enthält R eine zu $-\text{COOCH}_3$ konjugierte C=C-Bindung, dann ist an konkurrierende Reaktionen der Phosphorylenbase mit dieser zu rechnen²². Weiters ist, wie den Ausführungen von *Bestmann*²³ zu entnehmen ist, die Anwesenheit von Li-Salzen notwendig. Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn die Darstellung des Triphenylmethylenphosphorans mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ bzw. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ erfolgt.

²² *H. J. Bestmann* und *F. Seng*, *Angew. Chemie* **74**, 154 (1963).

²³ *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **77**, 653 (1965).



Während die Methoden 3 und 4, wie ersichtlich, an das Vorliegen bestimmter konstitutioneller Merkmale geknüpft sind und daher einen kleineren Anwendungsbereich besitzen, kann man mit den unter 1 und 2 angegebenen Methoden fast jedes beliebige β -Ketomethylenphosphoniumsalz in übersichtlicher Weise herstellen. Am Beispiel von Zimtsäuremethylester und Furancarbonsäureester konnten wir zeigen, daß aus Carbonsäureestern selbst, ohne vorherige Umwandlung in Säurehalogenide, nach Reaktionsweg 1 Acylcyanide dargestellt werden können. Zu der unter 2 angegebenen Darstellungsweise der entsprechenden Phosphoniumsalze und der daraus gewinnbaren α -Ketonitrile ist zu bemerken, daß sich hier eine Überschneidung mit der Darstellungsmethodik von α -Ketonitrilen aus RCOCl und CuCN ergibt²⁵. Da jedoch die Reaktionsbedingungen bei der zuletzt genannten Methode beträchtlich forcierter sind, sind — sofern der Rest R komplizierter ist bzw. empfindliche konstitutionelle Bauelemente enthält — Umlagerungsreaktionen oder sonstige irreversible Veränderungen im Rest R nicht auszuschließen. In diesem Falle dürfte die über Weg 2 laufende Darstellung von α -Ketonitrilen eine nützliche Alternative zu den sonst üblichen Austauschreaktionen aus Säurehalogeniden und CuCN darstellen. Dieselben Argumente gelten natürlich auch für die Gewinnung von Arylcarbonsäurecyaniden via 3 — obgleich hier von Anfang an ein anderes Aufbauprinzip vorliegt —, sofern sich im Arylrest leicht austauschbare Substituenten, wie etwa Br oder J, befinden.

Die nachstehende Tabelle vermittelt einen Überblick über die mittels Äthylnitrit dargestellten α -Ketonitrile:





Tabelle 1

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} = \text{CHCOR}$	$\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}\text{CH}_2\text{COR} \right] \text{X}^{\ominus}$	RCOCH_2N (Ausb. in % d. Th.)
	I a	I b
R = <i>trans</i> - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ I, Schmp. 162—164°	X = Cl, Schmp. 132—134°	Öl (39,6)
	I a'	
	X = Br, Schmp. 206—210°	

²⁴ F. Ramirez und S. Dershowitz¹².

²⁵ T. S. Oakwood und C. A. Weisgerber, Org. Synth. **24**, 14 (1944).

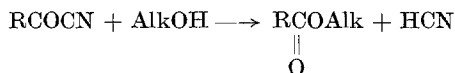
Fortsetzung (Tabelle 1)

$(C_6H_5)_3P = CHCOR$	$[(C_6H_5)_3P^{\oplus}CH_2COR]X^{\ominus}$	$RCOCN$ (Ausb. in % d. Th.)
R = <i>trans</i> -C ₆ H ₅ CH=CH— II, nicht krist.	II a X = Br, Schmp. 240—244°	II b Schmp. 115° (59,5) ²⁶
R = <i>trans-trans</i> - CH ₃ CH=CH—CH=CH— III, Schmp. 158—164°	III a nicht isoliert	III b Öl (50)
R =  CH=CH— IV, Schmp. 175—176°	IV a nicht isoliert	IV b Schmp. 99—100° (60)
R =  V, Schmp. 233—236°	V a nicht isoliert	V b ²⁷ Öl (59)
R =  VI, Schmp. 179—183°	VI a nicht isoliert	VI b Öl (38)
R =  VII, Schmp. 185—190°	VII a nicht isoliert	VII b Öl (23)
R = C ₆ H ₅ — ²⁴ VIII	VIII a ²⁴	VIII b ²⁵ Schmp. 30—32° (60—70)
R = <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ — IX, nicht isoliert	IX a X = Br ⁻ , nicht krist.	IX b ²⁸ Schmp. 108—112° (11,6)
R = <i>p</i> -Br—C ₆ H ₄ — X, nicht isoliert	X a X = Br ⁻ , nicht krist. ²⁹	X b ³⁰ Schmp. 61—63° (54,8)
R = <i>p</i> -Acetoxy-C ₆ H ₅ — XI, nicht isoliert	XI a X = Br ⁻ , Schmp. 213 bis 215° ²⁹	XI b Schmp. 48—50° (68,4)

²⁶ L. Claisen und P. J. Antweiler, Ber. dt. chem. Ges. **13**, 2124 (1880).²⁷ E. Fischer und F. Brauns, Ber. dt. chem. Ges. **46**, 892 (1913).²⁸ G. Hausknecht, Ber. dt. chem. Ges. **22**, 328 (1889).²⁹ Für die Oxydation wurden die Chloroformlösungen von X a und XI a durch Schütteln mit Na₂CO₃-Lösung in X und XI umgewandelt und durch Schütteln mit verd. HCl die Chloride dargestellt; diese werden jedoch nicht isoliert.³⁰ W. Wislicenus und H. Elvert, Ber. dt. chem. Ges. **41**, 4132 (1908).

Alle so erhaltenen Verbindungen (auch die flüssigen, welche nur durch Kugelrohrdestillation gereinigt wurden) erwiesen sich als weitgehend einheitlich, wie es jeweils durch Analyse, Gaschromatogramm und IR-Spektrum bestätigt wurde; lediglich das Crotonylcyanid (Ib) enthielt, wie auf Grund der angeführten Kriterien ermittelt werden konnte, noch ca. 20% Crotonsäureäthylester.

Als wir versuchten, die Oxydation auf Phosphoniumsalze mit gesättigtem R auszudehnen, erhielten wir keine Spur an α -Ketonitril, sondern einen Carbonsäureester, welcher an Stelle der Nitrilgruppe den Alkoxyrest des eingesetzten Alkylnitrits enthielt. Wie sich bald auf Grund einer bereits vorhandenen Arbeit³¹ herausstellte, handelt es sich hier sehr wahrscheinlich um eine Acylierungsreaktion des jeweils bei der Oxydation freiwerdenden Alkohols durch das primär gebildete α -Ketonitril.



Bemerkenswert ist, daß bei Ketonitrilen, in denen R mit der CO-Gruppe in Konjugation treten kann, diese Veresterungsreaktion so langsam vor sich geht, daß unter leicht einhaltbaren Vorsichtsmaßnahmen die saubere Isolierung der betreffenden α -Ketonitrile gelingt. Unsere Studien erstreckten sich daher auf eine genauere Bestandsaufnahme des genannten Konjugationseffektes. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, fanden wir diesen sowohl für aromatische Reste als auch für Alkenyle bestätigt.

Die leichtere Entfernbarkeit des Äthylalkohols nach der Oxydation veranlaßte uns, in der weiteren Folge unserer Arbeiten immer Äthylnitrit als Oxydationsmittel zu verwenden.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß für R = Cyclopropyl, das ja bekanntlich Konjugationseigenschaften zeigt³², die Isolierung von reinem Cyclopropancarbonsäurecyanid gelingt. Selbst bei Vorliegen eines Cyclobutylrestes, dem sehr geringe Konjugationseigenschaften zugeschrieben werden³², gelang die Präparierung von Cyclobutan-carbonsäurecyanid, das höchstens 10% Cyclobutan-carbonsäureester als Begleiter enthielt. Aus dem IR-Spektrum wird jedoch keine Konjugation sichtbar, denn die CO-Bande liegt bei einer auffallend hohen Wellenzahl von 1740 cm^{-1} . Zum Vergleich dazu liegt die CO-Bande der übrigen Ketonitrile bei $1680\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ und die des Cyclopropan-säurecyanids

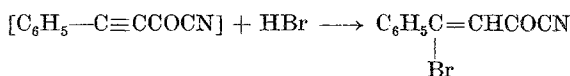
³¹ A. Dornow und H. Theidel, *Angew. Chem.* **66**, 605 (1954).

³² H. A. Staab, *Einführung i. d. Theoret. org. Chemie*, S. 54,55; Verlag Chemie, Weinheim-Bergstraße (1959).

(VIb) entsprechend der geringeren Konjugation bei 1705 cm^{-1} . Ob daher bei VIIb eher ein sterischer Effekt, bedingt durch die starre Anordnung der Substituenten am Cyclobutanrest vorliegt, bedarf noch einer weiteren Abklärung.

Bemerkungen zur Natur des Anions

Im allgemeinen erwies es sich als vorteilhaft, Phosphoniumchloride der Oxydation zu unterwerfen, denn bei Phosphoniumbromiden wird das Br^- zum Teil zu elementarem Br_2 oxydiert. Im Falle der Verbindung XIIa, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{CH}_2\text{COC}\equiv\text{CPh})\text{Br}^-$, [dargestellt aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOC}\equiv\text{CPh}$ (Schmp. $178\text{--}180^\circ$)] konnte eine andere interessante Weiterreaktion des offenbar als Zwischenprodukt gebildeten Phenylpropioisäurecyanids beobachtet werden; hier addiert sich nämlich der bei der Oxydation freiwerdende Halogenwasserstoff an die Dreifachbindung unter Bildung des entsprechenden Halogenzimtsäurecyanids

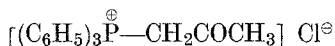


XII b

Die Ausbeute liegt hier jedoch nur bei $5\text{--}10\%$. Das Cyanid konnte durch alkalische Hydrolyse in die bekannte β -Bromzimtsäure³³ übergeführt werden.

Oxydation von Acetonyl-triphenylphosphoniumchlorid in wäßriger Lösung

Bei Zugabe von NaNO_2 zu einer wäßrigen Lösung von

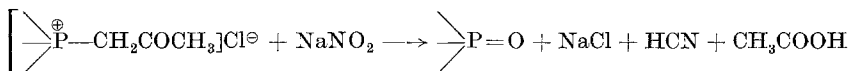


war nach einigen Stunden der Geruch von HCN zu bemerken. Gleichzeitig schied sich $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$ ab. Daraus ist zu entnehmen, daß sich unter diesen Reaktionsbedingungen CH_3COCN gebildet hat, welches durch Wasser zu Essigsäure und HCN hydrolysiert wird³¹. Den Ablauf der Reaktion kann man sich so vorstellen, daß das NO_2^- sich primär mit dem Phosphoniumsalz nach Art eines Säure—Basen—gleichgewichtes umsetzt

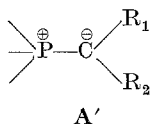


³³ J. J. Sudborough und K. J. Thompson, J. Chem. Soc. 83, 1160 (1903).

Die dabei entstehende freie HNO_2 kann nun das Phosphoniumsalz nitrosieren, welches nach dem eingehend skizzierten Reaktionsschema in CH_3COCN , $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ und HCl zerfällt. Die gebildete HCl kann nun das aus der obigen Gleichgewichtsreaktion entstammende Ketophosphorylen in Ketophosphoniumsalz zurückverwandeln, welches neuerlich nitrosiert werden kann. Somit ergibt sich folgende Bruttoreaktionsgleichung:



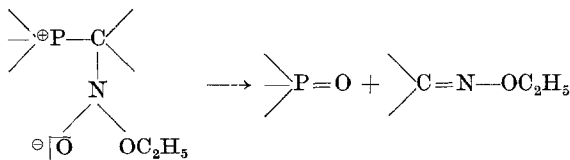
Nach diesen Ergebnissen dehnten wir unsere Untersuchungen über Oxydationsreaktionen mit Äthylnitrit auch auf Alkylenphosphorane der allgemeinen Struktur A'



aus. Als Beispiel für eine Verbindung mit unverzweigtem α -C-Atom wählten wir das Benzylen-triphenylphosphoran, als Verbindung mit verzweigtem α -C-Atom wählten wir das Di-propyl-alkylenphosphoran³⁴ ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$). Im ersteren Fall erhielten wir Benzonitril als Reaktionsprodukt. Dieses Ergebnis entspricht im wesentlichen der Bildung der oben besprochenen α -Ketonitrile. An einem ähnlichen Bildungsmechanismus ist daher kaum zu zweifeln. Der Unterschied gegenüber der Bildung der α -Ketonitrile besteht aber darin, daß man hier vom stark basischen Triphenylbenzylphosphoran ausgehen muß, während man für die Darstellung der α -Ketonitrile die entsprechenden Phosphoniumsalze direkt einsetzt. In summa entspricht die Reaktion der Oxydation einer Gruppierung RCH_2X zu $\text{RC}\equiv\text{N}$ mittels Triphenylphosphin, mit dem RCH_2X vorher zum Phosphoniumsalz umgesetzt wird.

Bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ erhielten wir in 50% Ausbeute $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ und den Äthyläther des Di-n-propylketoxims $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}=\text{N}-\text{OC}_2\text{H}_5$.

Der Bildungsmechanismus ist gut überschaubar



³⁴ E. Zbiral, Mh. Chem. 95, 1759 (1964).

Etwas überraschend für uns war jedoch das Ausbleiben des Austritts des Äthoxyrestes als Anion aus der Betainzwischenstufe, während die Eliminierung des Äthoxyrestes bei der oben angeführten Bildung von Benzotrinitril aus $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{P}=\text{CH}-Ph \\ \diagdown \end{array}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ die Hauptreaktion darstellt. (Allerdings kann hier der Äthoxyrest als $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entfernt werden.)

Weitere Arbeiten zur Verbreiterung der gewonnenen Basis sind im Gange.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* sind wir für das Interesse und die Unterstützung, welche er unserer Arbeit angedeihen ließ, zu Dank verpflichtet.

Der BASF, Ludwigshafen, danken wir für die großzügige Überlassung von Triphenylphosphin.

Die Analysen hat Herr *H. Bieler* (Mikrolaboratorium im Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien) ausgeführt.

Experimenteller Teil

Allgemeines

1. Darstellung der Phosphor-ylene

Das für die Darstellung der Ketophosphorylene notwendige Methylentriphenylphosphoran stellten wir in der üblichen Weise durch Zugabe einer äther. C_6H_5 Li-Lösung zur kräftig gerührten Suspension des Triphenylmethylphosphoniumbromids her. Anschließend fügten wir pro Mol 0,5 Mol Säurechlorid (oder 1 Mol Ester) zu, wobei sich ein weißer Niederschlag absetzte. Dann wurde mit der 2—3fachen Menge absol. Benzol aufgenommen und das Gemisch kurz zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Wasser und kräftigem Schütteln der beiden Phasen isoliert man aus der Äther—Benzol-Schicht nach Trocknen über Na_2SO_4 das gewünschte Ketophosphorylen. Mit Ausnahme von II handelte es sich um kristallisierte Verbindungen. Sie erwiesen sich meist als genügend sauber für die Weiterverarbeitung. Aus der wäßrigen Schicht kann man durch Ausschütteln mit CHCl_3 etwa die halbe Menge Triphenylmethylphosphoniumbromid rückgewinnen.

2. Darstellung der Phosphoniumsalze

a) Zur Darstellung der Chloride wurde meist so verfahren: Die Phosphorylene wurden in mit HCl gesätt. CH_2Cl_2 gelöst (ca. 0,1 n), die Salze jedoch meist nicht isoliert, sondern sofort oxydiert.

b) Für wasserlösliche Ketophosphorylene kann folgende Methode angewendet werden: Das Phosphorylen wird mit der ber. Menge 10proz. Halogenwasserstoffsäure versetzt und mit Wasser verdünnt. Dann isoliert man das Salz durch Ausschütteln mit CHCl_3 , Trocknen der Lösung und Entfernen des Lösungsmittels im Vak.

c) Bei nicht wasserlöslichen Ketophosphorylenen nimmt man zuerst in CHCl_3 auf und schüttelt mit der 10proz. Halogenwasserstoffsäure durch. Dann wird aufgearbeitet wie unter b).

d) Bei der Darstellung der Aryltriphenylphosphoniumbromide hielten wir uns an die Angaben von Ramirez und Dershowitz¹².

3. Darstellung der α -Ketonitrile

Die Phosphoniumsalze wurden in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 gelöst und unter Eiskühlung oder bei Zimmertemp. mit der ber. Menge Äthylnitrit, gelöst in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 , tropfenweise unter Rühren versetzt. Nach 1—2stdg. Stehen wurde bei möglichst tiefer Temp. das Lösungsmittel entfernt. Aus dem Triphenylphosphinoxid, welches meist sofort kristallisierte, lösten wir das α -Ketonitril durch mehrmaliges Digerieren mit heißem Äther heraus. Der Äther wurde entfernt und das Produkt im Kugelrohr destilliert.

Spezielles

Darstellung von I

Nach 1., Schmp. 162—164°.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{PO}$. Ber. C 80,22, H 6,10. Gef. C 80,32, H 6,04.

Darstellung von Ia und Ia'

Nach 2.b)

Ia: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{POBr}$. Schmp. 206—210°. Ausb. (bezogen auf Molverhältnis 1:2): 75%.

Ber. C 64,91, H 5,17. Gef. C 64,56, H 5,26.

Ia': $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{POCl}$. Schmp. 132—134°.

Darstellung von Ib

10,5 g = 0,0276 mol Ia in ca. 200 cm³ absol. CH_2Cl_2 wurden bei 3° mit 2,1 g Äthylnitrit in absol. CH_2Cl_2 oxydiert. Weitere Aufarbeitung wie unter 3. angegeben. Sdp.₁₂ 42°, Ausb. 0,9 g (= 39,6% d. Th.).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$. Ber. C 63,15, H 5,30, N 14,73.

Gef. C 60,20, H 6,22, N 13,18.

Es wurde ein Gaschromatogramm mit einer Polyäthylenglykol 2000-Säule (1 m) bei 66° aufgenommen. Der Hauptbande, die dem Ketonitril entspricht, folgt eine kleinere, die auf ca. 20% Ester schließen läßt. Auch das IR-Spektrum zeigt bei 1740 cm⁻¹ eine schwache Esterbande, während die CO-Bande des Ketonitrils bei 1680 cm⁻¹ liegt. Sehr ausgeprägt ist auch hier die Nitrilbande bei 2200 cm⁻¹.

Darstellung von IIa

Nach 1. und anschließend 2.b) Ausb. 11,7 g [86% mit Säurechlorid (bez. auf Molverhältnis 1:2), 26,6% mit Methylester (bezogen auf Molverhältnis 1:1)]. Schmp. 240—244°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{POBr}$. Ber. C 68,99, H 4,92. Gef. C 67,76, H 5,31.

Darstellung von IIb

11,7 g von IIa wurden nach 3. mit 2,7 g Amylnitrit oxydiert. Sdp._{0,01} 90—100°; umkrist. aus Petroläther, weiße Kristalle, Schmp. 115° (Lit. 114—115°). Ausb. 1,5 g (59,5% d. Th.).

Darstellung von III

Nach 1.* Ausb. 64%, Schmp. 158—164°. III a wurde nach der allgemeinen Vorschrift 2. a)* dargestellt. Das Salz wurde nicht isoliert.

Darstellung von III b

0,02 mol von III a wurden nach 3 mit 1,5 g Äthylnitrit (0,02 mol) oxydiert. Sdp.₁₂ 90—100°. Ausb. 1,2 g (50% d. Th.).

C₇H₇NO. Ber. C 69,40, H 5,83, N 11,56.

Gef. C 69,59, H 5,61, N 11,37.

IR-Spektrum: CN-Bande bei 2200 cm⁻¹, C=O-Bande bei 1680 cm⁻¹, die sehr intensive Bande bei 1640 cm⁻¹ ordnen wir einer C=C-Schwingung zu.

Darstellung von IV

Nach der allgemeinen Vorschrift 1, Ausb. 56,3%, Schmp. 175—176° (IV).

C₂₆H₂₁PO₂. Ber. C 78,39, H 5,27. Gef. C 78,89, H 5,14.

7,85 g IV wurden nach 2. a)* in IV a übergeführt, aber nicht isoliert, sondern sofort mit 1,48 g Äthylnitrit zu IV b oxydiert. Sdp._{0,01} 80—90°. Ausb. an IV b 1,75 g (60%). Im Hochvak. sublimiert bei 80—90°, Schmp. 99—101°.

C₈H₅NO₂. Ber. C 65,30, H 3,43, N 9,52.

Gef. C 64,95, H 3,45, N 9,39.

Darstellung von V

Nach der allgemeinen Methode 1.* mit Furancarbonsäuremethylester. Ausb. 45,5% (bezogen auf Molverhältnis 1:1), Schmp. 233—236°.

C₂₄H₁₉PO₂. Ber. C 77,83, H 5,13. Gef. C 78,15, H 5,02.

4,7 g von V wurden nach 2. a)* in Va übergeführt und dann nach 3.* mittels 1,4 g Äthylnitrit zu Vb oxydiert. Sdp.₁₂ 90—100°, Ausb. 0,9 g (59%)²⁷.

Darstellung von VI und VI a

Nach 1. und 2. a). Ausb. an VI 74,5%, Schmp. 179—183°.

C₂₃H₂₁PO. Ber. C 80,23, H 6,10. Gef. C 79,99, H 6,26.

7,7 g VI wurden nach 2. a) in VI a übergeführt, dieses ohne Isolierung mit 1,6 g Äthylnitrit zu VI b oxydiert. Bei der Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel in der Kälte abdestilliert. Sdp.₁₂ 45—55°, Ausb. 0,8 g (38%).

C₅H₅NO. Ber. C 63,15, H 5,30, N 14,73.

Gef. C 63,21, H 5,02, N 14,43.

Gaschromatogramm: Säule Polyäthylenglykol 2000, Temp. 73°; nur eine Spitze.

IR-Spektrum: CN-Bande bei 2200 cm⁻¹, C=O-Bande bei 1705 cm⁻¹.

Darstellung von VII, VII a und VII b

VII wurde nach der allgemeinen Methode 1. dargestellt. Ausb. 56%. Schmp. 185—190°.

C₂₄H₂₃PO. Ber. C 80,44, H 6,42. Gef. C 80,50, H 6,03.

* s. S. 1995

VII wurde nach 2. a) in VII a übergeführt, das Salz aber sofort mit 1,2 g Äthylnitrit weiteroxydiert. Es wurde in der Kälte aufgearbeitet wie bei VI. Sdp.₁₂ 45—50°. Ausb. 23% d. Th.

C_6H_7NO . Ber. C 66,03, H 6,47, N 12,48.

Gef. C 66,23, H 6,32, N 12,50.

Gaschromatogramm mit einer Polyäthylenglykolsäule 2000 bei 73°. Der Hauptspitze folgte eine kleine, die dem Ester entsprechen dürfte, der aber höchstens zu 10% vorliegen dürfte.

IR-Spektrum: CN-Bande bei 2200 cm^{-1} , C=O-Bande bei 1740 cm^{-1} .

Darstellung von VIII und VIII a²⁴. Darstellung von VIII b

9,8 g VIII a-Bromid lösten wir in 300 ml $CHCl_3$ und oxydierten mit 2,3 g Amylnitrit. Es wurde wie üblich aufgearbeitet. Wir erhielten 2 g eines gelbgefärbten Niederschlages. Vermutlich handelte es sich um das $(C_6H_5)_3P^+CH_2COC_6H_5Br_3^-$. Ausb. an VIII b 2 g, 76%. Schmp. 30—33°. Lit. 33°²⁵.

Darstellung von IX a

Es wurde nach der allgemeinen Vorschrift 2. d) gearbeitet. Das Salz konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Oxydation zu IX b

Sdp._{0,01} 140—150°. Ausb. 0,5 g (11,6%). Das Produkt zersetzt sich nach den Angaben der Literatur²⁸ an feuchter Luft. Die Substanz wurde einige Male aus absol. Petroläther umkristallisiert, die Spuren von p-Nitrobenzoesäure konnten aber nicht entfernt werden.

Darstellung von X a nach 2. d)

Das Bromid wurde sofort in das Chlorid übergeführt²⁹ und hierauf mit 0,02 Mol Äthylnitrit zu X b oxydiert. Ausb. 2,2 g (54,8%). Schmp. 61—63°. Lit. 65—66°³⁰.

Darstellung von XI a und XI b

Das Salz XI a wurde wieder nach 2. d) hergestellt. Ausb. 60,5%. Schmp. 213—215°.

$C_{28}H_{24}PO_3Br$. Ber. C 64,74, H 4,62. Gef. C 64,68, H 4,52.

XI a wurde in das Chlorid übergeführt und dann mit Äthylnitrit oxydiert. Ausb. auf 6,3 g Bromid bezogen, 1,3 g (68,4%). Sdp._{0,01} 90—110°.

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63,48, H 3,70, N 7,40.

Gef. C 63,30, H 3,98, N 7,22.

Oxydation von $(C_6H_5)_3P=CH-Ph$ mit Amylnitrit

15 mMol $(C_6H_5)_3P^{\oplus}CH_2PhCl^-$ führte man mit C_6H_5Li in äther. Suspension in das Phosphorylen über und fügte 1,8 g Amylnitrit zu. Bei Zimmertemp. trat keine Farbveränderung ein. Erst beim Erhitzen unter Rückfluß trat ein Farbumschlag des ursprünglich orange gefärbten Niederschlages nach weiß ein.

Nach Zusatz von Wasser lieferte die Ätherphase bei der üblichen Aufarbeitung Triphenylphosphinoxid und 20% Benzonitril (Kugelrohrdestillation, Badtemp. 70—80°). Dasselbe Ergebnis erhält man bei Verwendung von Äthylnitrit. Charakterisiert wurde das Produkt durch alkal. Verseifung zu C_6H_5COOH .

Umsetzung von $(C_6H_5)_3P=C(n-C_3H_7)_2^{34}$ mit C_2H_5ONO

3,2 g. $(C_6H_5)_3\overset{\ominus}{P}CH(C_3H_7)_2Br^{-34}$, mit 50 ml absol. Äther überschichtet, wurden nach der üblichen Umwandlung mit C_6H_5Li in die Phosphor-ylenbase mit 0,5 g Äthylnitrit, gelöst in 20 ml absol. Äther, versetzt. Nach momentanem Verschwinden der tieforange Farbe der Ylenlösung fügten wir 50 ml n-HCl zu, trockneten die Ätherphase über Na_2SO_4 und dampften ein, wobei weitgehend $(C_6H_5)_3PO$ auskristallisierte. (Aus der wäßr. Phase gewannen wir durch Ausschütteln mit $CHCl_3$ noch 1,2 g des eingesetzten Phosphoniumsalzes zurück.) Das Reaktionsprodukt entzogen wir durch mehrmaliges Digerieren mit Petroläther. Der Rückstand der Petrolätherlösung ging im Kugelrohr bei einer Badtemp. von 90—100° (12 Torr) als farbloses Öl über; 0,35 g, d. i. 48% d. Th. unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Phosphoniumsalzes.

$C_9H_{19}NO$. Ber. C 68,74, H 12,18, N 8,91.
Gef. C 68,55, H 11,96, N 8,83.

Aus dem IR-Spektrum konnten wir eine schwache Bande bei 1660 cm^{-1} entnehmen, die wir einer C=N-Schwingung zuordneten.