

DARSTELLUNG VON PHOSTON-DERIVATEN NACH DER  
ACYL-LACTON-UMLAGERUNG

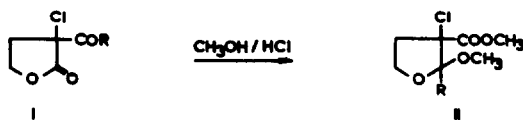
Acyl-lacton-Umlagerung XXXIII<sup>1</sup>

F. Korte und H. Röchling

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received 18 June 1964 )

$\alpha$ -Alkyl-<sup>2</sup> und  $\alpha$ -Halogen- $\alpha$ -acyl-lactone I<sup>3</sup> lassen sich nach dem Schema der Acyl-lacton-Umlagerung zu 3-Halogen-tetrahydrofuran-Derivaten II umlagern.



Es wurde nun untersucht, wie sich  $\alpha$ -phosphorylierte  $\alpha$ -Acyl-lactone unter den Bedingungen der Acyl-lacton-Umlagerung verhalten. Durch die Einführung eines Phosphonester-Restes erhält man eine weitere funktionelle Gruppe, die bei Beteiligung an der Umlagerungsreaktion die Bildung eines

<sup>1</sup> Acyl-lacton-Umlagerung XXXII. Mitteil. : F. Korte, H. Efferoth und F. Wüsten, Chem. Ber. im Druck, Acyl-lacton-Umlagerung XXIX. Mitteil. : F. Korte und F. Wüsten, Chem. Ber. 96, 2841 (1963)

<sup>2</sup> F. Korte und K. H. Büchel, Angew. Chem. 71, 709 (1959); Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band III, S. 136, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961

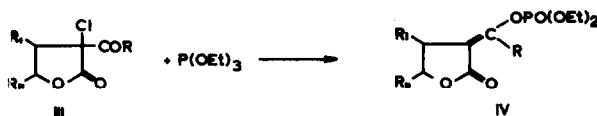
<sup>3</sup> F. Korte, K. H. Büchel, H. Dürbeck, D. Hausigk, H. Röchling, K. Trautner, H. Wamhoff und G. Weisgerber, XIXth. Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry, London, Abstracts A, S. 278 (1963)

phosphorhaltigen Heterocyclus zur Folge hätte.

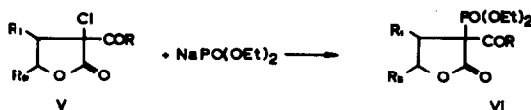
### C- und O-Phosphorylierung

Zunächst wurde festgestellt, unter welchen Bedingungen die vorliegenden  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen C- bzw. O-phosphoryliert werden.

Wie zu erwarten, reagieren  $\alpha$ -Halogen- $\alpha$ -acyl-lactone mit Triäthylphosphit zu Enolphosphaten:



C-Phosphorylierung der Acyl-lactone erreicht man durch Umsatz ihrer  $\alpha$ -Halogen-Derivate mit Natriumdiäthylphosphit und gelangt so zu den für die Umlagerung gewünschten Ausgangsprodukten VI:



Bei  $\alpha$ -Äthoxalyl-lactonen (V,  $R = -COOEt$ ) ist eine C-Phosphorylierung auf dem beschriebenen Wege nicht möglich, da die Reaktion unter Bildung eines O-Phosphats verläuft.

### Umlagerung

Protonenkatalysierte Alkoholyse, die übliche Reaktionsbedingung der Acyl-lacton-Umlagerung,<sup>4</sup> führt bei den C-phosphorylierten  $\alpha$ -Acyl-lactonen zur Spaltung der C-P-Bindung.

<sup>4</sup>F. Korte und H. Machleidt, Chem. Ber. 90, 2137 (1957)

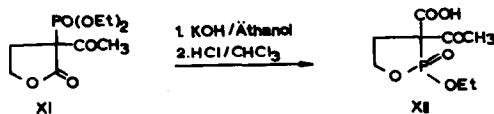
$\alpha$ -Acyl- $\alpha$ -phosphonsäurediäthylester- $\gamma$ -lactone VI lassen sich in äthanolischer Lösung mit 2 Mol Kaliumhydroxyd zu den ringoffenen Verbindungen IX umsetzen:



Diese Salze werden beim Ansäuern zu Oxaphosphol-Derivaten (X) cyclisiert<sup>5</sup>



So erhält man aus  $\alpha$ -Acetyl- $\gamma$ -butyrolacton- $\alpha$ -phosphonsäurediäthylester XI den  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha$ -carboxy- $\gamma$ -phostonsäureäthylester XII als farblose, kristalline Substanz. Durch fraktionierte Kristallisation kann XII in zwei Isomere getrennt werden, die sich lediglich durch ihre Schmelzpunkte und IR-Spektren unterscheiden (A: Schmp. 159-162<sup>o</sup>, B: Schmp. 140-142<sup>o</sup>)



Die Behandlung der Carboxyl-phostone X mit  $\text{PCl}_5$  führt zu Säurechloriden, die durch den Umsatz mit p-Toluidin als p-Toluide charakterisiert werden.

<sup>5</sup> Nach der von J. B. Conant<sup>6</sup> vorgeschlagenen Nomenklatur können die erhaltenen Verbindungen in Analogie zu den Lactonen auch als "Phostone" bezeichnet werden.

<sup>6</sup> J. B. Conant, J. Am. Chem. Soc. 39, 2679 (1917), J. B. Conant, ibid. 43, 1667 (1921)

Mit Diazomethan erhält man die Methylester der Säuren X.

Beim Erhitzen auf  $170^{\circ}$  decarboxylieren die Säuren unter Abgabe der molaren Menge  $\text{CO}_2$ , ein Hinweis auf das Vorhandensein einer  $\beta$ -Ketosäure.

Daß es sich um Carbonsäuren und nicht um Phosphonsäuren handelt, geht neben der Decarboxylierung auch aus der Tatsache hervor, daß im IR-Spektrum eine Säurecarbonylbande bei  $1750/\text{cm}$  vorliegt, die nach Darstellung des Säureamids zur Amid-CO-Bande bei  $1680/\text{cm}$  verschoben wird.