

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN IV 1)

Eine neuartige Synthese von 1,2-Dicarbonylverbindungen  
 und  $\alpha$ -Ketosäuren

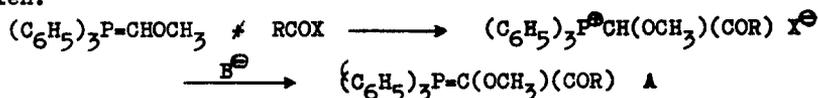
E. Z b i r a l

Organisch Chemisches Institut der Universität

W i e n

(Received 27 March 1965)

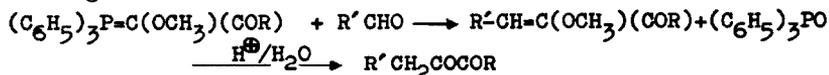
Verbindungen des allgemeinen Typs A lassen sich leicht nach dem nachstehenden bekannten Reaktionsschema einer Acylierungsreaktion <sup>2)</sup> des Triphenyl-methoxymethylen-phosphorans darstellen.



I (R = -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), II (R = -H), F.p. 225°, IIa (R = -CH<sub>3</sub>), F.p. 177°  
 IIb (R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-p-Anisyl)

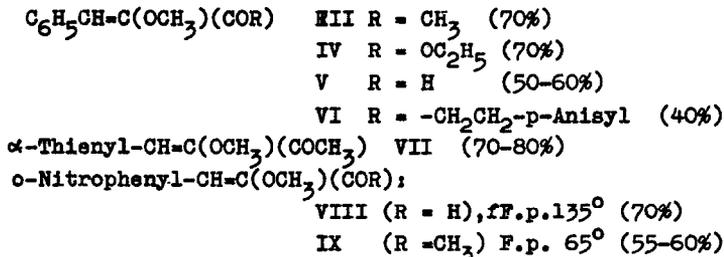
Während für die Darstellung von I, IIa und IIb am bequemsten Säurehalogenide verwendet werden können <sup>2)</sup>, eignet sich für die Gewinnung von II Ameisensäureäthylester, wie es bereits S. Trippett für ein anderes Beispiel gezeigt hat <sup>3)</sup>. Die Verbindungen II und IIa, an denen informative Untersuchungen über deren Stabilität angestellt wurden, unterliegen beim Erhitzen in Lösung einem langsamen Zerfall. So konnte nach mehrstündigem Erhitzen in Benzol immer Triphenylphosphin isoliert werden. Ob jeweils Carbenteilchen als zweites Spaltstück auftreten, wird noch zu klären sein.

Der unseres Wissens nach noch nicht beschriebene Verbindungstyp A ist vor allem deshalb bemerkenswert, weil er in einer Wittig-Reaktion den Zugang zu verschiedensten 1,2-Dicarbonylverbindungen eröffnet.



Die als Vorstufen auftretenden Enolätherverbindungen gestatten zudem eine Reihe von präparativ verwertbaren chemischen Abwandlungen. R' stellt dabei jeweils einen mesomeriefähigen Rest dar,

wie es einstweilen für Phenyl,  $\alpha$ -Thienyl und o-Nitrophenyl gezeigt werden konnte. Für nicht mesomeriefähige Reste soll noch untersucht werden, ob durch einen Austausch der Phenylliganden am Phosphor durch Butylreste und die dadurch bedingte Erhöhung der Nucleophilität des  $\alpha$ -C-Atoms der Phosphorylenbase eine analoge Reaktion ermöglicht wird. Folgende Verbindungen wurden nach dem skizzierten Reaktionsschema dargestellt.



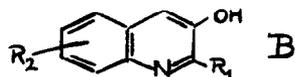
Die saure Hydrolyse von III lieferte in 50%-iger Ausbeute 1-Phenyl-butandion-(2,3), welches IR-spektroskopisch identisch mit einer authentischen Probe war <sup>4)</sup>. Ebenso wurde aus IV Phenylbrenztraubensäure erhalten. Auch VI konnte in 60%-iger Ausbeute in die entsprechende 1,2-Dicarbonylverbindung umgewandelt werden. In fast quantitativer Ausbeute ließ sich IXa bei der sauren Hydrolyse von IX gewinnen.



Wie weit IXa, das offenbar den ersten Vertreter eines 1-(o-Nitrophenyl)-2,3-butandions darstellt, in der tautomeren Form IXb zu formulieren ist, wird augenblicklich noch unbeantwortet gelassen. Die letztgenannte Verbindung wurde als Modellbeispiel für die Erschließung von 3-Hydroxy-chinolinderivaten untersucht. Bei der katalytischen Hydrierung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe erhält man in der Tat unter gleichzeitiger Cyclisierung in hoher Ausbeute (80%) das erwartete 2-Methyl-3-hydroxy-chinolin <sup>5)</sup>.

Es ist kaum daran zu zweifeln, daß die letztgenannte Reaktion auch für verschiedenste Substituenten im benzoiden Teil des Chinolins gilt, so daß damit Systeme des allgemeinen Typs B in einer

gut übersehbaren Aufbaureaktion zugänglich sein dürften.



Aber auch andere Ringsysteme mit dem konstitutionellen Merkmal einer relativ zur Azagruppe in 3-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe sollten auf dieser Basis synthetisierbar sein. Weitere Untersuchungen über die Reaktionen des Verbindungstyps A sind im Gange. Eine ausführliche Darstellung darüber wird in Mh.Chem. gegeben werden.

Der BASF Ludwigshafen dankt E.Z. bestens für die großzügige Überlassung von Triphenylphosphin.

#### L i t e r a t u r r

- 1) Dritte Mitt. E.Zbiral, Tetrahedron Letters 1964 (3963)
- 2) H.J.Bestmann, Tetrahedron Letters 1960, Nr.4,7  
H.J.Bestmann und B.Arnason, Chem.Ber.95,1513 (1962)
- 3) S.Trippett und D.M.Walker, J.Chem.Soc. 1961 (1266)
- 4) H.Müller und H.Pechmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 22,2132 (1889)
- 5) W.Königs und F.Stockhausen, Ber.dtsch.chem.Ges.35,2556 (1902)