

PHOSPHORORGANISCHE VERBINDUNGEN VIII<sup>1)</sup>  
Oxydation von  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -ketophosphorylenen  
mit Bleitetraacetat.

Eine neue Darstellung von  $\alpha$ -Ketosäureestern.

E. Z B I R A L und E L I S A B E T H W E R N E R.  
(Organisch-Chemisches Institut der Universität  
W i e n . )

(Received 2 March 1966)

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde über die Darstellungsmöglichkeit von  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -ketophosphorylenen  $(C_6H_5)_3P-(OCH_3)COR$  nach dem Prinzip<sup>3)</sup>  $(C_6H_5)_3P-CHOCH_3 + RCOCl$  berichtet. Es wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, aus den genannten Phosphorylenen durch eine Wittigreaktion Enolätherverbindungen des Typs  $R_1CH-C(OCH_3)COR$  darzustellen. Für  $R = OC_2H_5$  erhält man entsprechende Enolätherverbindungen von Brenztraubensäurederivaten: Plieninger stellte nach demselben Reaktionsprinzip gleiche Enolätherverbindungen dar,<sup>4)</sup> gewann aber die hierfür notwendigen Phosphorylene durch Reaktion von  $(C_6H_5)_3P$  mit dem Glyoxylesterderivat  $CH(Cl)(OCH_3)COOC_2H_5$  zum entsprechenden Phosphoniumsalz und nachfolgender Deprotonierung.

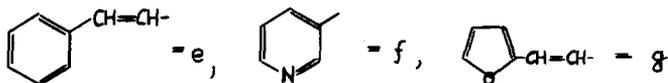
Einschränkend wurde bereits früher<sup>2)</sup> vermerkt, daß die Wittigreaktion fast ausschließlich nur dann möglich ist, wenn  $R_1$  einen konjugationsfähigen Rest darstellt. Weiters ist zu bemerken, daß die Entmethylierung der genannten Brenztraubensäurevorläufer oft Schwierigkeiten bereitet. Unsere Studien über die Oxydation von  $\beta$ -Ketophosphoniumsalzen<sup>1)</sup> mit PbTA zeigten uns eine neue und offenbar sehr verallgemeinerungsfähige Möglichkeit zur Gewinnung von  $\alpha$ -Ketosäuren bzw. deren Methylester auf. Wir konnten nämlich feststellen, daß  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -ketophosphorylene durch PbTA unter mildesten Bedingungen zu Phosphinoxyd und  $\alpha$ -Ketosäureestern abgebaut werden können.



R kann auch ungesättigte Strukturelemente enthalten.

Diese neue Darstellung ermöglicht es,  $\alpha$ -Ketosäuren bzw. deren Ester nach dem Aufbauprinzip  $\text{RCOX}$  (X = Halogen oder auch  $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sup>5)</sup> +  $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$  via Triphenylphosphin zu gewinnen. Grundsätzlich wäre daran zu denken, daß auch eine an anderen Modellen von Denney<sup>6)</sup> demonstrierte Reaktion (Oxydation von  $\beta$ -Ketophosphorylenen mit Persäuren) sich auf  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -Ketophosphorylene übertragen läßt. In diesem Fall wäre die Reaktion aber nur für R = gesättigte bzw. Arylreste (ausgenommen Pyridylreste) anwendbar.

Wir untersuchten die Reaktion bisher für die Reste R:  
Cyclobutyl- =a, Cyclopropyl- =b,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}$ - =c,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ - =d,

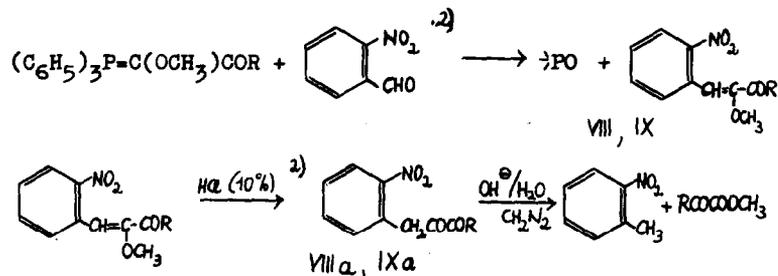


Dargestellte  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -ketophosphorylene  
und daraus gewonnene  $\alpha$ -Ketoester:

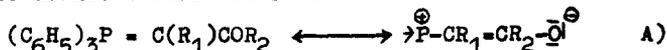
R	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{COR}$ F.p.	$\text{RCOCOCH}_3$ K.p./Torr	2,4-DNPH F.p.
a	I 178-181	Ia (42,8) 80-90/12	159-161
b	II 156-159	IIa (39,0) 80-90/12	
c	III 155-159	IIIa (53,3) 70-80/12	176-178 <sup>7)</sup>
d	IV 131-133	IVa (27,4) 80-90/12	139-143
e	V 201-205 Zers.	Va (63,1) 110-125/0,001 F.p. 71-72	
f	VI 212-216 Zers.	VIa (35,2) 70-90/0,001	
g	VII 201-206 Zers.	VIIa (31,6) 115-125/0,001 F.p. 58-60	

Alle Reaktionsprodukte I a - VII a wurden durch einfache Destillation im rotierenden Kugelrohr gewonnen. Sie enthielten, wie wir auf Grund der Untersuchungen im Gaschromatogramm feststellen konnten, nicht mehr als 5 - 10% an Begleitstoffen. Analysen, IR - spektroskopische Kriterien und NMR - Spektren stehen im Einklang mit der für die Produkte I a - VII a angegebenen Konstitution.

I a und II a wurden auch nach folgendem Syntheschema unabhängig dargestellt:



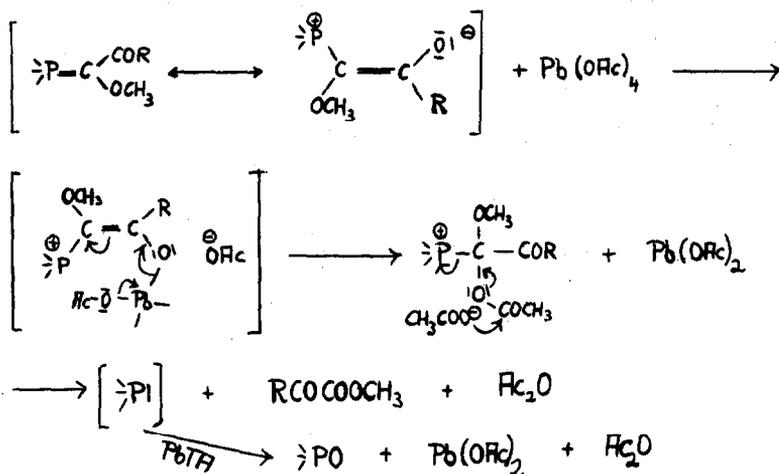
Die gewonnenen Produkte VIII a (R = Cyclobutyl) und IX a (R = Cyclopropyl) lassen sich, wie ersichtlich, leicht nach einer Retroclaisenartigen Reaktion zu den gewünschten Ketosäuren abbauen, welche mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Ia und IIa umgewandelt wurden. Sie erwiesen sich in allen überprüften Eigenschaften (IR - Spektrum, NMR - Spektren, Dinitrophenylhydrazone) identisch mit den durch PbTA - Oxydation gewonnenen Ketosäureestern. Auf Grund der eindrucksvollen Röntgenstrukturanalyse von Speziale und Ratts<sup>9)</sup> ist für Ketophosphorylene weitgehend die Grenzstruktur bestimmend:



Damit steht auch die Tatsache der O - Acylierung von Ketophosphorylenen mit  $\text{RCOCl}$  im Einklang:<sup>10)</sup>



Unter Berücksichtigung der vorgelegten Fakten läßt sich der Ablauf unserer Bleitetraacetatoxydation folgendermaßen veranschaulichen:



Für die Aufnahme der NMR-Spektren sind wir Herrn W. Silhan (Org. Chem. Institut d. Univ. Wien) zu Dank verpflichtet. Herrn H. Bieler (org. Chem. Institut d. Univ. Wien) danken wir für die Analysen.

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

- 1) E. Zbiral VII. Mitt., Mh. Chem. 97, 180 (1966)
- 2) E. Zbiral, Tetr. Lett. 20, 1483 - 1485 (1965)
- 3) H. J. Bestmann, B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962)
- 4) M. Engelhardt, H. Plieninger, P. Schreiber, Chem. Ber. 97, 1713, (1964)
- 5) H. J. Bestmann, Ang. Chemie 77, 653 (1965)
- 6) D. B. Denney, et al. J. Org. Chem. 28, 778 (1963)
- 7) R. Bentley et al., J. Chem. Soc. 2357 (1949)
- 8) Marie Reimer, J. Am. Chem. Soc. 46, 786 (1924)
- 9) A. J. Speziale, K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. 87, 5603 (1965)
- 10) P. A. Chopard, R. J. G. Searle, F. H. Devitt, J. Org. Chem. 30, 1015 (1965)