

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON TRIALKYLPHOSPHITEN AUF BENZOIN

Hans-Georg Henning

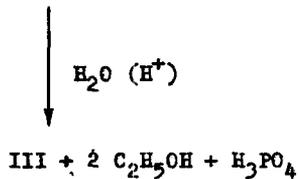
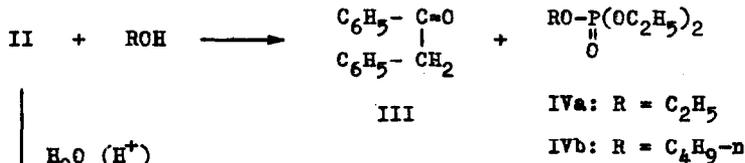
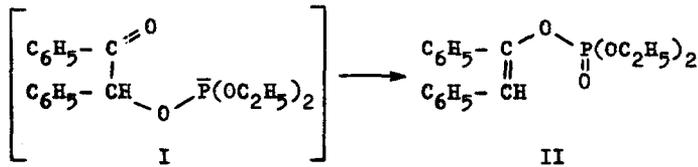
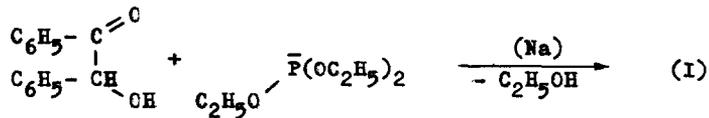
II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität
zu Berlin, 104 Berlin, Hessische Straße 1-2

(Received 25 March 1966)

Alkylester der Phosphorigen Säure reagieren mit solchen Alkoholen, die außer der Hydroxygruppe eine weitere reaktionsfähige Gruppe besitzen, bevorzugt unter Umesterung. Erst bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen durch Temperaturerhöhung werden weitere intramolekulare Reaktionsschritte möglich (1).

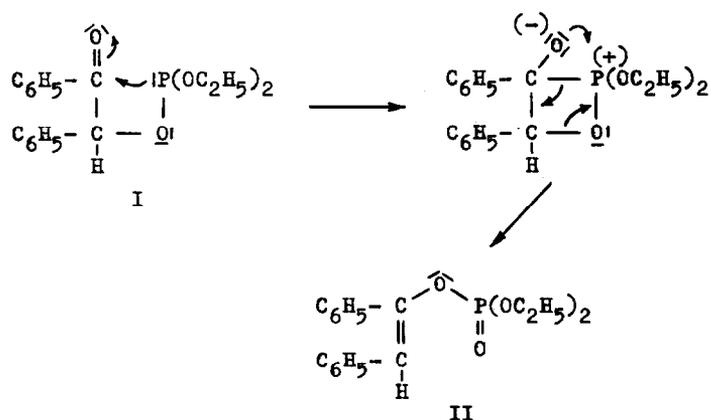
Für dieses Reaktionsprinzip fanden wir jetzt ein weiteres Beispiel. Erhitzt man Triäthylphosphit mit Benzoin in Gegenwart von wenig Natrium auf 150° C, so entweicht Äthanol aus dem Reaktionsgemisch. Die destillative Aufarbeitung des Ansatzes nach sechsständiger Reaktionsdauer ergibt aber nicht, wie man erwarten sollte, den Phosphorigsäure-diäthylester-(α -benzoyl)-benzylester (I), sondern ein Gemisch von Phosphorsäure-triäthylester (IVa), Phosphorsäure-diäthylester-(1.2-diphenyl)-vinylester (II) (28,3 % d. Th.) und Desoxybenzoin (III) (36,7 % d. Th.). Siebenständiges Erhitzen auf nur 100° C liefert neben wenig Phosphorsäure-triäthylester lediglich 15 % II und 10 % III.

Die Erklärung für diesen Reaktionsverlauf gibt die nachstehende Übersicht:

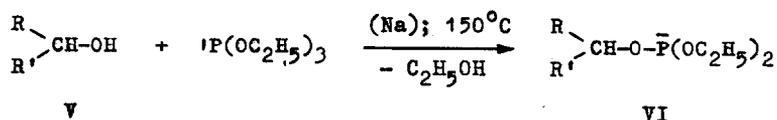


Die Struktur des Vinylesters II konnten wir IR-spektroskopisch (P=O-Bande bei 1285 cm⁻¹, C=C-Bande bei 1650 cm⁻¹, keine C=O-Bande) und chemisch sichern. Die Verbindung entfärbt Kaliumpermanganat- sowie Brom- und Jodlösungen. Sie geht beim dreistündigen Erwärmen mit n-Butanol in Gegenwart von Natriumspuren in III und Phosphorsäure-diäthylester-monobutylester (IVb) und beim Rückflußerhitzen mit 20 %-iger Salzsäure in III und Phosphorsäure über.

Der unter den gewählten Reaktionsbedingungen offensichtlich sehr leicht erfolgende Übergang von I in II entspricht dem Bestreben des Phosphoratoms zur Ausbildung der P=O-Bindung und erinnert an die kürzlich beschriebenen Darstellungen von Alkylestern ungesättigter Phosphonsäuren durch intramolekulare Umlagerung entsprechender Phosphorigsäureester (2,3). Man darf annehmen, daß ähnlich wie in PERKOW-Reaktionen (4) das dreiwertige Phosphoratom in I zunächst einen nucleophilen Angriff auf das Carbonylkohlenstoffatom ausführt und anschließend auf das Sauerstoffatom unter Ausbildung des Vinylesters übergeht:



Daß in der ersten Reaktionsstufe nicht II sondern in einem Umesterungsschritt zunächst I entsteht, geht nicht nur aus dem Entstehen von Äthanol hervor. Wir ließen unter gleichen Bedingungen andere Hydroxyverbindungen (Va: Benzhydrol, Vb: Mandelsäureäthylester, Vc: Milchsäureäthylester) mit Triäthylphosphit reagieren und erhielten in jedem Fall die Produkte von Umesterungen:



Va und VIa: R = R' = C₆H₅

Vb und VIb: R = COOC₂H₅; R' = C₆H₅

Vc und VIc: R = COOC₂H₅; R' = CH₃

Die IR-Spektren der Ester VIb und VIc enthielten, im Gegensatz zum Fall II, die Carbonylbande (1750 cm⁻¹). Der Befund, daß die Carbäthoxygruppe durch den dreiwertigen Phosphor im Gegensatz zur Carbonylgruppe des Benzoin nicht angegriffen wird, steht im Einklang mit dem Verlauf von ARBUSOW-Reaktionen bei α-Monohalogencarbonsäureestern (5).

Der Ester VIa ging unter unseren Reaktionsbedingungen zum Teil mit Benzhydrol in Di-benzhydryl-äther (VII) und Diäthylphosphit über. Diese Reaktion konnten wir in einem gesonderten Versuch bestätigen (VIa : Va = 1 : 1 ; Ausbeute an VII 71,4 % d. Th.).

Die Gesamtreaktion des Triäthylphosphits mit Benzoin enthält neben der Umlagerung I II zwei Umesterungsschritte. Der in der ersten Reaktionsstufe freiwerdende Alkohol setzt aus dem Vinylester II das Desoxybenzoin III frei. Daneben entsteht IV. Es war zu erwarten, daß eine Steigerung der Reaktionstemperatur bei Verwendung eines höheren Alkylesters der Phosphorigen Säure die Ausbeute an II unter anderem auch deswegen mindern muß, weil der gesamte im ersten Reaktionsschritt freiwerdende Alkohol für den dritten Teilschritt zur Verfügung steht. Diese Vermutung erwies sich als

richtig. Siebenstündiges Erhitzen von Benzoin mit Tri-n-heptyl-phosphit auf 200°C unter Rückfluß in Gegenwart von Natriumspuren ergab neben Desoxybenzoin (86,7 % d. Th.) lediglich wenig Tetraphenyl-furan sowie, in entsprechender Menge, Phosphorsäure-triheptylester. Ein II-analoger Vinyl-ester wurde nicht gefunden.

Aus unseren Versuchen geht somit hervor, daß die durch Phosphorigsäure-trialkylester (Trialkylphosphite) bewirkte Reduktion des Benzoins zum Desoxybenzoin eine Dreischrittreaktion ist. Die entscheidende zweite Reaktionsstufe erfordert die Mitwirkung der Keto-Carbonylgruppe für eine intramolekulare Umlagerung. Diese führt zu einem Phosphorsäurevinylester, der auf Grund seines säureanhydridartigen Charakters sehr leicht durch den im Reaktionsgemisch vorhandenen Alkohol in Desoxybenzoin und Phosphorsäuretr'alkylester gespalten wird.

Literatur

- (1) H.G.Henning, unveröffentlichte Versuche
- (2) V.Mark, Tetrahedron Letters 1962, 281
- (3) A.L.Lemper und H.Tieckelmann, Tetrahedron Letters
1964, 3053
- (4) P.A.Choparđ, V.M.Clark, R.F.Hudson und A.J.Kirby,
Tetrahedron 21, 1961 (1965)
- (5) H.G.Henning und G.Hilgetag, J.prakt.Chem. 29, 86 (1965)