

ÜBER EINE BILDUNGSWEISE ISOMEREN-FREIER NITROPHENYL-PHOSPHONSÄUREESTER

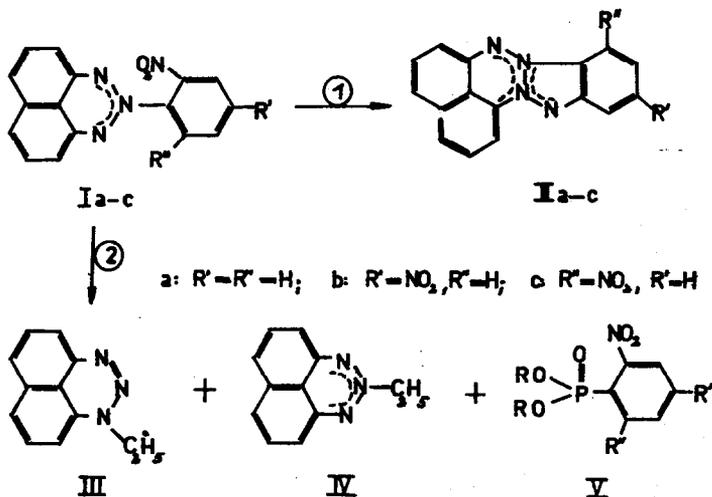
Helmut Sieper

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.

Schloß Birlinghoven-Siegbreis

(Received 10 January 1967)

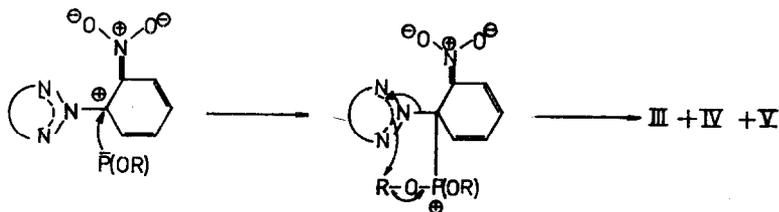
Vor kurzem erhielten wir¹⁾ beim Lösungsmittel-freien Erhitzen (2 Stdn./140°C) von 1 Mol 2H-2-(2-Nitrophenyl)naphtho[1,8-de]1,2,3-triazin Ia²⁾ mit 2 Mol Triäthylphosphit das neue Heteroringsystem IIa neben 2 Mol Triäthylphosphat³⁾. Die nicht quantitative Ausbeute (46 % d.Th.) ließ weitere Reaktionsprodukte vermuten. Wir fanden nun, daß gleichzeitig eine von Reaktion ① unabhängige Reaktion ② abläuft.



Adsorptionschromatographie des von IIa abgetrennten Reaktionsgemisches führte zur Isolierung der schon auf anderem Wege³⁾ dargestellten Verbindungen 1H-1-Äthyl-naphtho[1,8-de]1,2,3-triazin III (15,2 %) und 2H-2-Äthyl-naphtho[1,8-de]1,2,3-triazin IV (7 %).

Weiterhin gelang es, nach mehrfacher Verteilung des Reaktionsgemisches in dem Lösungsmittelsystem n-Hexan/MeOH/H₂O = 10:8:2 und anschließender Aufarbeitung der wäßrigen Phase durch Destillation des Eindampfrückstandes und nachfolgender präparativer Gaschromatographie, den 2-Nitrophenyl-phosphonsäurediäthylester Va zu isolieren (schwachgelbe Flüssigkeit, Kp_{0,01} 120°C, Ausbeute 15 %). Die Struktur wurde durch Elementaranalyse auf C,H,N und P, sowie durch Vergleich des UV-Spektrums, des IR-Spektrums und des Gaschromatogramms mit dem eines Isomerengemisches aus o- und m-Nitrophenyl-phosphonsäurediäthylester⁴⁾ bewiesen.

Die Reaktion läßt sich als Zweistufenmechanismus nach Art einer Michaelis-Arbusow-Reaktion⁵⁾ beschreiben, bei der das Triazin die Stelle eines Halogenalkyls einnimmt: Triäthylphosphit lagert sich nucleophil am Nitrophenyl-Substituenten unter Bildung eines nicht faßbaren Phosphoniumbetains an. Dieses spaltet unter Lösung der Bindung zwischen Phenylring und Triazin-Stickstoff unter gleichzeitiger Alkylierung des Triazinkerns zu III, IV und V auf.



Der angenommene Mechanismus wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei Ersatz des Nitrophenyl-naphthotriazins Ia durch die Dinitrophenyl-naphthotriazine Ib²⁾ oder Ic²⁾ schon bei Zimmertemperatur Umsetzung ausschließlich nach Weg ② eintritt, wobei in nahezu quantitativer Ausbeute III und IV isoliert werden konnten. Die zu Ia, Ib und Ic Stellungs-isomeren 1H-1-Nitrophenyl- oder 1H-1-Dinitrophenyl-naphthotriazine²⁾ reagierten mit Triäthylphosphit auch bei höherer Temperatur und längerer Reaktionszeit nicht.

Die eigenartig verlaufende Phosphorylierungsreaktion bietet wegen der leichten Zugänglichkeit der Nitrophenyl-naphthotriazine²⁾ wahrscheinlich eine präparative Möglichkeit, die auf anderem Wege bisher nicht zugänglichen Iso-

meren-freien Nitrophenyl-phosphonsäureester zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- 1) H.Sieper und P.Tavs, Liebigs Ann.Chem., im Druck
- 2) P.Tavs, H.Sieper und H.Beecken, ebenda, im Druck
- 3) M.J.Perkins, J.Chem.Soc. 3005(1964)
- 4) G.M.Kosolapoff, J.Amer.Chem.Soc. 71,4021(1949)
- 5) B.A.Arbusow, Pure and Appl.Chem. 2,307(1964)