

REAKTIONEN DER 1-ALKOXY-1-ACETOXY-2.4.6-TRIPHENYLPHOSPHORINE ^{†)}

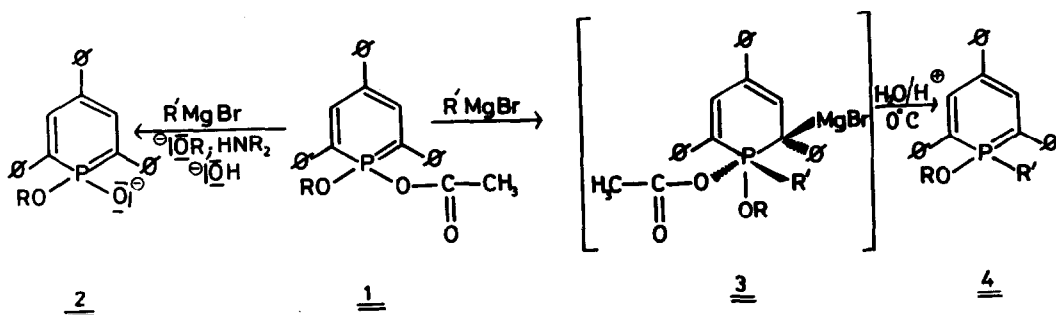
Albert Hettche und Karl Dimroth

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 1 February 1972; received in UK for publication 4 February 1972)

Unter den 1.1-heterosubstituierten Phosphorinen [1] zeichnen sich die 1-Alkoxy-1-acetoxy-2.4.6-triphenylphosphorine 1 durch einige besondere Eigenschaften aus. Während es bei den Oxy-bis(1-alkoxy-2.4.6-triphenylphosphorinen) und den 1.1-Bis-diarylamino- (oder dialkylamino)- 2.4.6-triphenylphosphorinen leicht gelingt, einen der Substituenten am Phosphor in Gegenwart von Alkohol und Trifluoressigsäure nucleophil durch eine Alkoxygruppe zu ersetzen [2], bleibt die Reaktion bei 1 aus.

Läßt man jedoch Basen wie OH[⊖], OR[⊖] oder Amine auf 1 einwirken, so beobachtet man im Gegensatz zu den oben genannten 1.1-heterosubstituierten Phosphorinen sofort eine intensiv gelbgrüne Fluoreszenz. Sie wird verursacht durch die Bildung des Anions des Phosphinsäureesters 2. Auch Grignard-Verbindungen führen zur Bildung des 2 zugehörigen Phosphinsäureesters, wenn man sie auf 1 einwirken läßt und die Additionsverbindung mit verdünnten Säuren hydrolysiert. Der Angriff der Basen oder des Carbanions erfolgt demnach an der Carbonylgruppe des Acetoxyrestes, der unter Spaltung der O-C-Bindung entfernt wird.



^{†)} Herrn Prof. Dr. Rudolf Criegee in Verehrung zu seinem 70. Geburtstag am 23.5.72 gewidmet.

Daneben findet aber auch ein Angriff des Carbanions der Grignard-Verbindung am Phosphor statt, wobei Verbindungen vom Typ 4 entstehen. Hierbei konnten wir beobachten, daß primär eine in Äther schwerlösliche Additionsverbindung ausfällt, die möglicherweise die Struktur 3 besitzt. Saure Hydrolyse führt dann unter Verdrängung des Acetoxyrestes aus der axialen Position zum Endprodukt 4. Tatsächlich steigen die Ausbeuten an 4 mit der räumlichen Vergrößerung des Restes R, der in 3 mit in die äquatoriale Position gedrängt wird, wie es bei pentakoordinierten Phosphorverbindungen zu erwarten ist [3]. Verbindungen vom Typ 4 sind inzwischen auch von G. Märkl, allerdings auf einem ganz anderen Wege, erhalten worden [4].

Verb.	Ausb. %	Fp/°C	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}^{+}$ $\epsilon/10^{-3}$	$^1\text{H-NMR-Daten in } -\delta \text{ ppm; LM: } d_6\text{-Benzol}$ ext.Standard: TMS $^{++}$)
<u>4a</u> R=R'=Me	Ausschließlich protonierte Form von <u>2</u>			
<u>4b</u> R=R'=Et	16	137-38	426;17,8 318;18,4 272;14,7	(d) 7,81 (2H, H _{3,5}) J _{P-H} =29 Hz; (2 qua.) 3,2 (2H, POCH) J _{P-H} =9 Hz, J _{H-H} =7 Hz; (2 qua.) 2,11 (2H, PCH) J _{P-H} =17 Hz, J _{H-H} =7 Hz; (t) 0,79 (3H, POCH) J _{H-H} =7 Hz; (2t) 0,29 ppm (3H, PCCH) J _{P-H} =21 Hz; J _{H-H} =7 Hz
<u>4c</u> R=Jsp R'=Phenyl	11	160-61	434;20,4 320;20,3 285;17,6	(d) 8,02 (2H, H _{3,5}) J _{P-H} =30 Hz; (2 sept.) 3,94 (1H, POCH) J _{P-H} =11 Hz, J _{H-H} =6 Hz; (d) 0,88 (6H, POCCH) J _{H-H} =6 Hz
<u>4d</u> R=Jsp R'=Me	56	156	433;21,4 279;33	(d) 7,68 (2H, H _{3,5}) J _{P-H} =29 Hz; (2 sept.) 3,65 (1H, POCH) J _{P-H} =11 Hz, J _{H-H} =6 Hz; (d) 1,56 (3H, PCH) J _{P-H} =15 Hz; (d) 0,77 (6H, POCCH) J _{H-H} =6 Hz
<u>4e</u> R=tert. Butyl R'=Et	53	129-31	432;21,7 321;19,4 279;17,3	(d) 7,73 (2H, H _{3,5}) J _{P-H} =28 Hz; (2 qua.) 2,32 (2H, PCH) J _{P-H} =17,5 Hz, J _{H-H} =7,5 Hz; (s) 1,03 (9H, POCCH) (2t) 0,28 (3H, PCCH) J _{P-H} =22 Hz, J _{H-H} =7,5 Hz

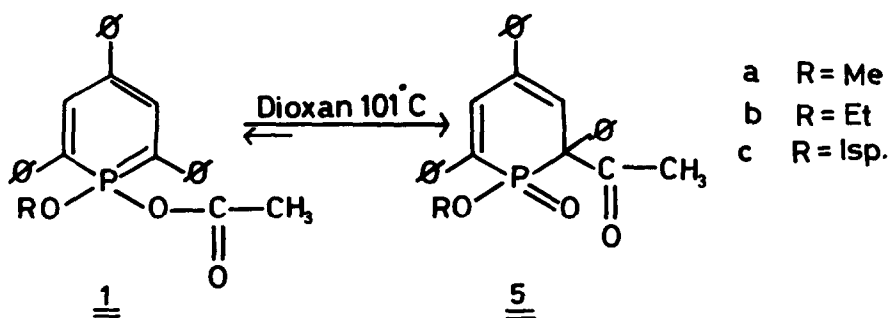
Verb.	Ausb. %	Fp/°C	λ max/nm ⁺) $\epsilon/10^{-3}$	¹ H-NMR-Daten in - δ ppm, LM: d ₆ -Benzol ext. Standard: TMS ++)
<u>4f</u> R=tert. Butyl R'=Me	40	138-40	434;22,2 320;18,2 282;17,6	(d) 7,71 (2H, H _{3,5}) J _{P-H} =28 Hz; (d) 1,66 (3H, PCH) J _{P-H} =15 Hz; (s) 1,04 (9H, POCC ₃ H ₉)

+) LM:Cyclohexan ++) Phenylprotonenmultipletts sind nicht angegeben.

Besonders interessant ist das thermische Verhalten von 1. Beim Erhitzen in Benzol, Cyclohexan oder Dioxan lagert sich 1 unter Wanderung der Acetylgruppe an das benachbarte C-Atom zu 5 um. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, das von beiden Seiten aus erreicht werden kann und unter den angegebenen Bedingungen weitgehend zugunsten von 5 verschoben ist.

Die ausschließliche Bildung von 5 legt für die Umlagerung einen intramolekularen Mechanismus nahe. Als Übergangszustand nehmen wir einen Vierring an, wie er bei Wittigreaktionen zwischen Phosphoryliden und Carbonylverbindungen bekannt ist. Der Umlagerung von 1 nach 5 vergleichbar ist die der protonierten Form von 2 zu den 1-Alkoxy-1-oxo-2.4.6-triphenylphosphacyclohexadienen (2.4.) und (2.5.) [5], die jedoch intermolekular verläuft.

Die hier gefundene Umlagerung wird z. Z. kinetisch näher untersucht, worüber gesondert berichtet wird [6].



Verb.	Ausb. %	Fp/°C	$\lambda_{\max}/\text{nm}^{+}$ $\text{\AA}/10^{-3}$	$^1\text{H-NMR-Daten in } -\delta \text{ ppm; LM: DCCl}_3$ int. Standard TMS
<u>5a</u>	80	166-67	348;5,4 236;19	(m) 7,2-7,8 (15 arom.H+1/2 H ₃); (d) 6,78 (1) H ₃ J _{H-H} =2 Hz; (2d) 6,45 (H ₅) J _{P-H} =20 Hz, J _{H-H} =2 Hz; (d) 3,08 (3H,POCH) J _{P-H} =10 Hz; (s) 2,32 (3H,C(O)CH ₃) $^{31}\text{P: } \delta = + 31 \text{ ppm}^{++}$
<u>5b</u>	75	189	348;5,5 236;20	(m) 7,2-7,9 (15 arom.H+1/2 H ₃); (d) 6,8 (1/2 H ₃) J _{H-H} =2 Hz; (2d) 6,5 (H ₅) J _{P-H} =21 Hz, J _{H-H} =2 Hz; (2qua.) 3,7 (2H,POCH) J _{P-H} =9 Hz, J _{H-H} =7 Hz; (s) 2,35 (3H,C(O)CH ₃); (t) 0,88 (2H,POCCH) J _{H-H} =7 Hz
<u>5c</u>	76	176-78	340;7,3	(m) 7,25-7,9 (15 arom.H); (2d) 7,2 (H ₃) J _{P-H} =35 Hz, J _{H-H} =2 Hz; (2d) 6,6 (H ₅) J _{P-H} =20 Hz; (2sept.) 4,22 (POCH) J _{P-H} =9 Hz, J _{H-H} =6 Hz; (s) 2,4 (3H,C(O)CH ₃); (d) 1,0 (POCCH ₃) J _{H-H} =6 Hz; (d) 0,72 (POCCH ₃) J _{H-H} =6 Hz

+) LM: Methanol;

++) LM: Benzol, Standard: 85 % Phosphorsäure

Literatur:

- [1] A. Hettche u. K. Dimroth, Tetrahedron Letters 1533, 829-833,(1972)
- [2] K. Dimroth, A. Hettche, H. Kanter u. W. Städe, Tetrahedron Letters 1534, 835-838,(1972)
- [3] R.J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967)
- [4] G. Märkl, A. Merz u. H. Rausch, Tetrahedron Letters 2989-92 (1971)
- [5] A. Hettche, Dissertation Marburg 1971
- [6] M. Constenla, Marburg, in Vorbereitung