

SYNTHESE VON 2-BENZOYLAMINO-1.2.2-TRIPHENYL-ÄTHANPHOSPHONSAUREESTERN.
EIN FALL VON PO-AKTIVIERTER OLEFINIERUNG IN SAUREM MEDIUM.

Marko Kirilov und Luu van Huyen

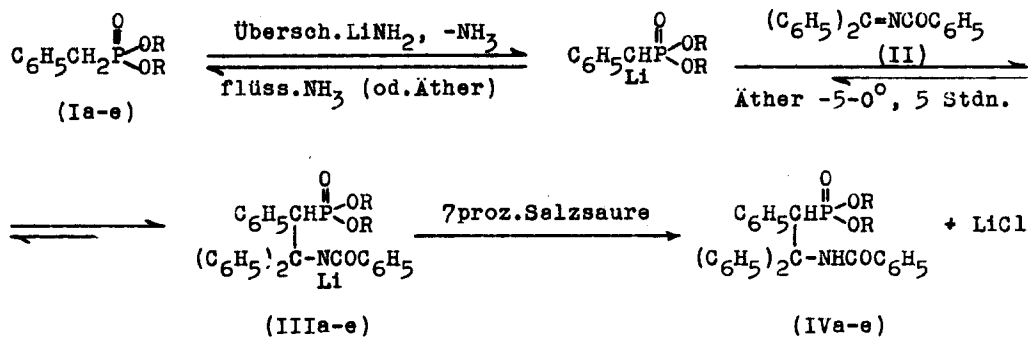
Chemische Fakultät der Universität Sofia (Bulgarien)

(Received in Germany 18 August 1972; received in UK for publication 26 September 1972)

Kürzlich wurde festgestellt, daß die Ester der Arylmethanphosphonsäuren (1-4) in Gegenwart von Natriumamid mit Schiffschen Basen in Äther oder in flüssigem Ammoniak reagieren, wobei je nach Reaktionsbedingungen und der Natur der Reaktanten Addukte oder Produkte von PO-aktivierter Olefinierung isoliert werden.

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die Anlagerung von Phenylmethanphosphonsäureestern (Ia-e) an N-Benzoyl-diphenylketimin (II) in Gegenwart von Lithiumamid sowie den Zerfall der hergestellten Addukte (IVa-e) in saurem Medium zu Triphenyläthylen, der einen neuen Typ von PO-aktivierter Olefinierung darstellt. Neulich wurde gefunden (5), daß das Äthylester der Phenyllessigsäure (ein C-Analogon des Ia) mit demselben Ketimin (II) in flüssigem Ammoniak und in Gegenwart von Lithiumamid ein Addukt in 11proz. Ausbeute liefert.

Unser Versuch, eine ähnliche Reaktion mit dem Diäthylester der Phenylmethanphosphonsäure (Ia) und Ketimin (II) bei denselben Bedingungen (flüssigem Ammoniak, Lithiumamid) durchzuführen, hat sich als ergebnislos herausgestellt. Die Reaktion gelingt aber in Äther bei -5 bis 0° und beim Überschuß (2 Molaquivv.) von frisch bereitetem Lithiumamid, wobei aus Ia-e und II die entsprechenden 2-Benzoylamino-1.2.2-triphenyl-äthanphosphonsäureester (IVa-e) in 55-93proz. Ausbeute hergestellt werden:



	R		R
I, III, IVa:	C ₂ H ₅	I, III, IVd:	1-C ₄ H ₉
b:	C ₃ H ₇	c:	1-C ₅ H ₁₁
c:	1-C ₃ H ₇		

Die Reaktion dauert etwa 5 Stunden, das Reaktionsgemisch wird mit 7proz. Salzsäure zersetzt, die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser und dann einigemal mit kaltem Äther gewaschen. Die auf diese Weise erhaltenen Rohprodukte schmelzen nur 1-3° niedriger als die reinen Verbindungen (IVa-e). Sie werden aus Tetrachlormethan/Benzin (1:1) (IVa), Äther (IVc,d) oder Petroläther (IVb,e) umkristallisiert (Tabelle).

TABELLE

Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Addukte (IVa-e)

	Ausb. %	Schmp. °C	Summenformel (Mol. Gew.)	Analyse			
				C	H	P	
IVa:	93 ^{a)} ; 76 ^{b)}	158-159	C ₃₁ H ₃₂ NO ₄ P (513.5)	Ber.	72.50	6.28	6.03
				Gef.	72.30	6.32	6.17
b:	65 ^{a)}	155-156	C ₃₃ H ₃₆ NO ₄ P (541.6)	Ber.	73.18	6.70	5.72
				Gef.	73.25	6.89	5.73
c:	55 ^{a)}	154-155	C ₃₃ H ₃₆ NO ₄ P (541.6)	Ber.	73.18	6.70	5.72
				Gef.	73.43	6.88	5.82
d:	58 ^{b)}	146-147	C ₃₅ H ₄₀ NO ₄ P (569.7)	Ber.	73.78	7.08	5.44
				Gef.	73.66	7.02	5.41
e:	59 ^{a)}	135-136	C ₃₇ H ₄₄ NO ₄ P (597.7)	Ber.	74.35	7.42	5.18
				Gef.	74.37	7.39	5.10

Bei Metallierung des Ausgangsester (I): ^{a)} in flüss. Ammoniak, ^{b)} in Äther

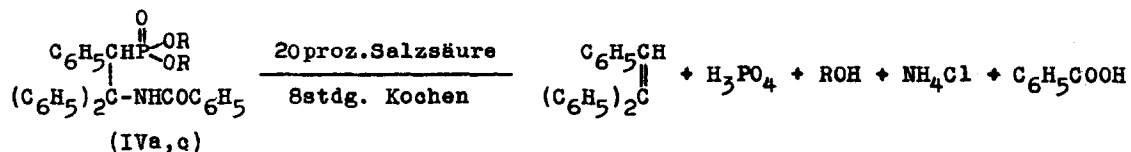
Wenn die Metallierung des Ausgangsester (Ia) in Äther anstatt in flüssigem Ammoniak durchgeführt wird, ist das Rohprodukt (IVa) wesentlich stärker verunreinigt (Schmp. 148-152° gegenüber 157-159° in flüssigem Ammoniak), wodurch die Ausbeute des reines IVa abnimmt.

Das Ersetzen von Lithium- durch Natrium- oder Kaliumamid führt sogar bei Metallierung von Ia in flüssigem Ammoniak zur Abnahme der Ausbeute von IVa auf 64 bzw. 66%. Das ist vermutlich auf den niedrigeren Kovalenzcharakter (6) der Bindung Na-N bzw. K-N und auf die herabgesetzte Stabilisierung des intermediären Natrium- bzw. Kaliumsalzes von IVa zurückzuführen, wodurch die Reaktion in höherem Maße nach den Ausgangsprodukten hin verschoben ist.

Vermutlich aus analogen Gründen (höherer Ionisations- und Dissoziationsgrad des Salzes IIIa) wird das Addukt IVa in flüssigem Ammoniak nicht gebildet. Die Herstellung eines ähnliches Adduktes aus dem Phenyllessigsäure-äthylester und Ketimin (II) in demselben Medium ist auf die höhere Nucleophilie des Phenylacetat-Carbanions im Vergleich zum Phenylmethanphosphonet-Carbanion zurückzuführen, wie dies bei der konkurrierenden Reaktion derselben Carbanionen mit Benzyn beobachtet wurde (7).

Vermutlich ist die geringe Löslichkeit der Salze (IIIa-e) von wesentlicher Bedeutung für den erfolgreichen Verlauf der Reaktion in Äther, was qualitativ direkt bei der Durchführung der Reaktion beobachtet wird.

Die Struktur der Addukte (IVa-e) wird durch die IR-Spektren in Tetrachlormethan ($\sim 1220-1230$, 1690 und $\sim 3340/\text{cm}$ für P=O, bzw. C=O, bzw. N-H) sowie auch durch den Zerfall von IVa und IVc zu Triphenyläthylen (8) beim Kochen mit 20proz. Salzsäure bestätigt:



In beiden Fällen (IVa und IVc) wurde aus dem Reaktionsgemisch außer Triphenyläthylen (Ausb. 92 bzw. 89%) auch Benzoesäure (Ausb. 25 bzw. 90%) isoliert. Phosphorsäure als Natriumsalz (IR in Nujol: $1000-1025/\text{cm}$) wurde nachgewiesen.

Die eben beschriebene Reaktion stellt einen neuen Typ von PO-aktivierter Olefinierung dar, die in saurem Medium zum Unterschied von der Olefinierung in Alkali- (1,3,9,10) und Neutralmedium (11) verläuft. In Abwesenheit von Säure (8stdg. Kochen von IVa in reinem Wasser) findet keine Olefinierung statt, was die wesentliche Rolle der Säure für den Verlauf der Reaktion beweist. Vermutlich ist das Protonieren der P=O Gruppe und infolgedessen die Erhöhung der Elektrophilie des Phosphoratoms für das Erleichtern des Angriffs des schwach-nucleophilen Amidstickstoffatoms verantwortlich, obgleich auch andere Mechanismen der Reaktion nicht ausgeschlossen sind.

LITERATUR

- 1) M.Kirilov und J.Petrova, Chem.Ber. 101, 3467 (1968)
- 2) M.Kirilov und J.Petrova, Chem.Ber. 103, 1047 (1970)
- 3) M.Kirilov und J.Petrova, Tetrahedron Letters 2129 (1970)
- 4) M.Kirilov, J.Petrova und Sn.Samurova, im Druck in Chem.Ber.
- 5) A.Dobrev und Chr.Ivanov, Mh.Chem. 100, 1766 (1969)
- 6) C.R.Hauser und W.H.Puterbaugh, J.Am.Chem.Soc. 75, 4756 (1953); C.R. Hauser und W.R.Dunnsvent, J.Org.Chem. 25, 1296 (1960); E.M.Kaiser und C.R.Hauser, J.Am.Chem.Soc. 89, 4566 (1967); A.W.Johnson, Ylid Chemistry, S.196. Academic Press, New York und London (1966).
- 7) M.Kirilov und V.Lachkova, Dokl.Akad.Nauk SSSR 191, 1295 (1970); C.A. 73, 35443f (1970); Dokl.Bolg.Akad.Nauk 23, 1251 (1970)
- 8) Schmp. 67-68° (nach dreimaligem Umkristallisation aus Athanol); C₂₀H₁₆ (256.3) Ber. C 93.72 H 6.28 Gef. C 93.45 H 6.47; NMR (CCl₄): s τ 2.72 (10H), s 2.98 (5H), s 3.1 (1H). Lit.Schmp.: (12) 72-73°, (9) 69-70°, (13) 67-68°.
- 9) L.Horner, H.Hoffmann und H.G.Wippel, Chem.Ber. 91, 61 (1958)
- 10) L.Horner und H.Winkler, Tetrahedron Letters 3265 (1964)
- 11) E.J.Corey und D.E.Cene, J.Org.Chem. 34, 3053 (1969)
- 12) G.Stadnikoff, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 2133 (1914)
- 13) L.Horner, H.Hoffmann, H.G.Wippel und G.Klahre, Chem.Ber. 92, 2499 (1959).