

ISOCHROMANRINGSCHLUSS BEI PHOSPHORYLIERUNG

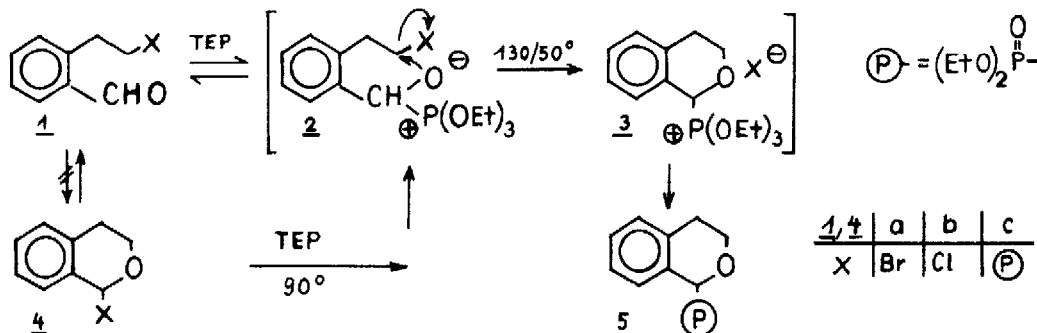
Hans Gross und Iris Keitel

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

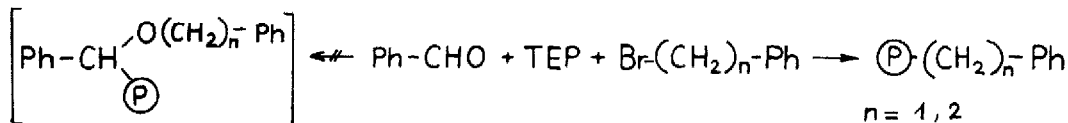
DDR-1199 Berlin-Adlershof

(Received in Germany 2 February 1976; received in UK for publication 16 February 1976)

Beim Versuch der Darstellung von 2-(β-Diäthylphosphono-)benzaldehyd (1c) durch Erwärmen von 2-(β-Bromäthyl)benzaldehyd (1a) und Triäthylphosphit (TEP) auf 130-150° wurde eine Verbindung erhalten (Kp 130-134°/0,1; Ausb. 50%), deren analytische und NMR-Daten mit denen von 1-Diäthylphosphono-isochroman¹⁾ 5 übereinstimmten. Aus 2-(β-Chloräthyl)benzaldehyd (1b) entstand 5 zu 32%.



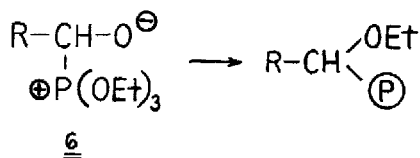
Eine Auswertung dieser Reaktion auf analoge Systeme gelang nicht: gemeinsame Reaktion von Benzaldehyd/TEP mit Benzyl- bzw. Phenyläthylbromid gab nicht die



Aralkoxy-benzylphosphonate, sondern nur Benzyl- bzw. Phenyläthylphosphonat.

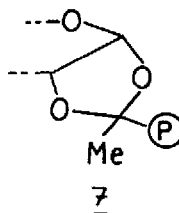
Zum Ablauf dieser unerwarteten Reaktion nehmen wir an, daß aus 1 und TEP zunächst ein Quasiphosphonium-Betain 2 entsteht. Ringschluß durch nucleophilen Angriff des Alkoxids auf das β-C-Atom und Entalkylierung führt dann zu 5. Eine gleichfalls denkbare Umlagerung von 1a in 4a und anschließende Reaktion zu 5 ist auszuschließen, da sich 4a beim Erwärmen vollständig in 1a umlagert^{2,3)}

und andererseits 4 schon bei 90° mit TEP zu 5 reagiert¹⁾. Quasiphosphoniumbetaine stabilisieren sich normalerweise unter Wanderung eines Alkylrestes zum Alkoxy-Sauerstoff. So geben Aldehyde mit TEP über 6 Athoxyalkanphosphonate⁴⁾, während bei 2 die Ringschlußreaktion zu 3 der Alkylwanderung den Rang abläuft⁵⁾.



Literaturverzeichnis

- 1) H. Groß, G. Engelhardt, J. Freiberg, W. Burger u. B. Costisella, Liebigs Ann.Chem. 707, 35 (1967).
- 2) A. Rieche u. E. Schmitz, Chem.Ber. 89, 1254 (1956)
- 3) Für das Vorliegen von Gleichgewichten analog 1 \rightleftharpoons 4 gibt es bisher keine experimentellen Beweise.
- 4) K. Sasse in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl) 4.Aufl. Bd XII/1, S. 482, Stuttgart, Georg Thieme Verlag (1963).
- 5) Ein Ringschluß unter Arbusow-Bedingungen wurde u.W. bisher nur an einem anderen System, nämlich bei 3-Acyloxyhalogeniden als Nebenreaktion beobachtet. aus Glycopyranosylhalogeniden und TEP entstanden neben den Hex-1-enopyranosen zu ca. 10% Acetalphosphonate 7.



H. Paulsen, J. Thiem u. M. Moner, Tetrahedron Letters 23, 2105 (1971);
 H. Paulsen u. J. Thiem, Chem.Ber. 106, 115, 132 (1973).