

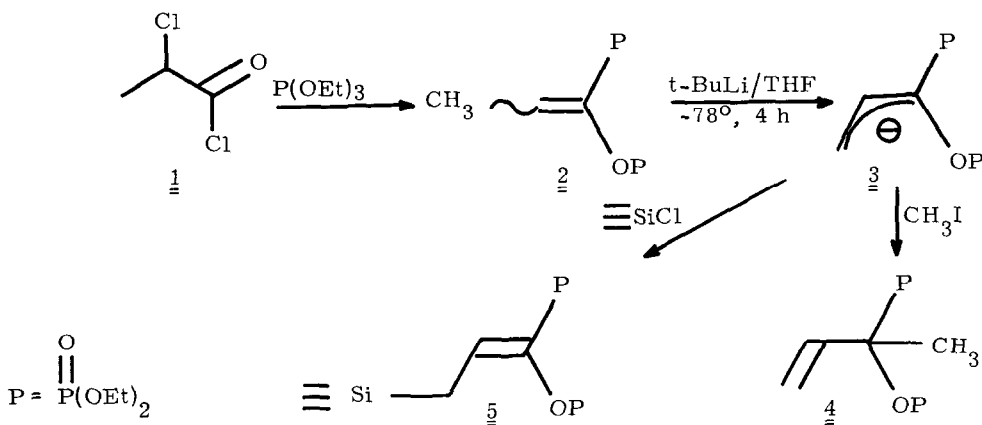
DIE DEPROTONIERUNG VON 1-PHOSPHONATOENOLPHOSPHATEN

H. Ahlbrecht, B. König und H. Simon <sup>1)</sup>

Fachbereich Chemie der Justus Liebig-Universität Giessen,  
 Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

(Received in Germany 23 January 1978; received in UK for publication 13 February 1978)

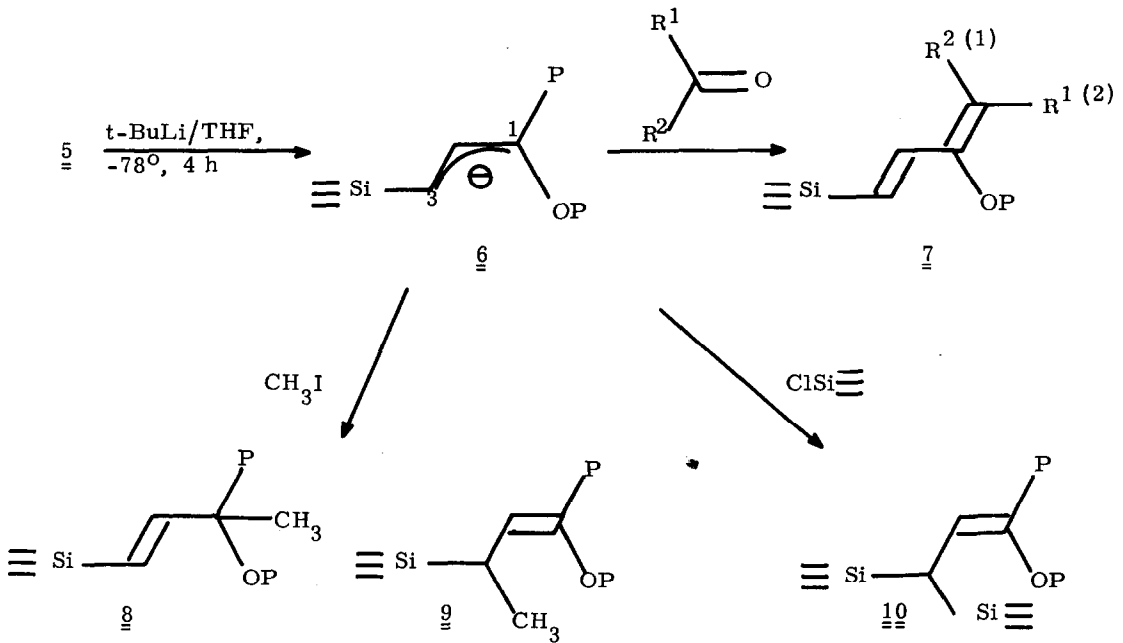
Das aus 2-Chlorpropionsäurechlorid 1 leicht zugängliche Enolphosphat 2 <sup>2)</sup> läßt sich mit tert.-Butyllithium glatt zu dem stabilisierten Allylanion 3 deprotonieren. 3 reagiert mit Methyljodid an C-1 zu 4 <sup>3)</sup>, mit Trimethylsilylchlorid dagegen an C-3 zu 5 <sup>4)</sup>.



Während 2 als E-Z-Gemisch (Verhältnis  $\sim$  1:1) eingesetzt wurde, fällt 5 sterisch einheitlich stets als E-Isomer an. Die daraus abzuleitende Konfiguration für das heterosubstituierte Allylanion 3 entspricht den Erwartungen, nach denen ein Donorsubstituent die cis-, ein Akzeptorsubstituent die trans-Stellung bevorzugt <sup>5)</sup>.

Erneute Deprotonierung von 5 ergibt das Allylanion 6, das mit Aldehyden und Ketonen via Horner-Olefinierung die neuen funktionalisierten Butadiene 7 a - f liefert (s. Tabelle).

Die Umsetzung ist regio- und stereoselektiv: Angriff an C-3 mit anschließender Peterson-Olefinierung <sup>7)</sup> wie bei den analogen deprotonierten 1-Phosphonatoenaminen <sup>8)</sup> wird nicht beobachtet und beide Doppelbindungen sind einheitlich konfiguriert <sup>9)</sup>. Lediglich bei 7 f



Tabelle

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	%Ausbeute <sup>6</sup>
<u>7</u> a	H	H	21
<u>7</u> b	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47
<u>7</u> c	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61
<u>7</u> d	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56
<u>7</u> e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	26
<u>7</u> f	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45

tritt bezüglich der Enolphosphat-Doppelbindung E-Z-Isomerie auf.

Die Regioselektivität ist allerdings stark von der Art des Elektrophils abhängig: bei der Umsetzung von **6** mit Methyljodid findet man ein Gemisch der Isomeren **8** und **9** im Verhältnis  $\sim 1:1$ <sup>10)</sup>, während mit Trimethylsilylchlorid nur **10**<sup>11)</sup> entsteht.

Die Umsetzungen wurden folgendermaßen durchgeführt: Zu einer gerührten Lösung von 20 mmol **2** oder **5** in 20 ccm trockenem THF wurden unter Argon bei  $-78^\circ$  22 mmol t-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 4 h wird das jeweilige Elektrophil (22 mmol, Benzophenon in 10 ccm THF) zugegeben (Formaldehyd wird einkondensiert), nach 3 h auf Raumtemperatur gebracht und noch 1 h gerührt. Danach wird zweimal mit je 40 ccm Eiswasser und 100 ccm Toluol extrahiert, die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach Ent-

fernen des Toluols eine Kugelrohrdestillation durchgeführt.

Über die wegen der gleichzeitig vorhandenen Vinylsilan-<sup>12)</sup> und Enolphosphat-<sup>13)</sup> Funktion vielfältigen präparativen Möglichkeiten der neuen Butadiene 7 werden wir demnächst berichten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

#### Literaturangaben und Bemerkungen

- 1) Diplomarbeit Universität Giessen, in Vorbereitung
- 2) A. N. Pudovik, L. G. Biktimirova, Zhur. Obsh. Khim. 27, 2104 (1957); Chem. Abstr. 52, 6156 i (1958).
- 3) Ausbeute 20%. <sup>1</sup>H-NMR: **δ** (CDCl<sub>3</sub>) = 1.77 (d, J<sub>31P</sub>H = 15 Hz, CH<sub>3</sub>), 5.2 - 6.5 ppm (m, -CH=CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR: **δ** (CDCl<sub>3</sub>) = 20.2 (s, CH<sub>3</sub>), 81.9 (d/d, J<sub>31P</sub><sup>13</sup>C = 174.5/8.1 Hz, CH<sub>3</sub>-C), 118 ppm (d, J<sub>31P</sub><sup>13</sup>C = 9.4 Hz, = CH-C), 136 ppm (d, J<sub>31P</sub><sup>13</sup>C = 1.7 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-).
- 4) Ausbeute 67%. <sup>1</sup>H-NMR: **δ** (CDCl<sub>3</sub>) = 0.12 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.89 (d/d/d, J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, J<sub>31P</sub>H = 2.2/2.2 Hz, CH<sub>2</sub>-Si), 6.44 ppm (d/d/t, J<sub>31P</sub>H = 9.3/2.0 Hz, J<sub>HH</sub> = 9.3 Hz, CH=C-P). <sup>13</sup>C-NMR: **δ** (CDCl<sub>3</sub>) = -1.6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 18.5 (d, J<sub>31P</sub><sup>13</sup>C = 11.2 Hz, CH<sub>2</sub>-Si), 134.8 (d/d, J<sub>31P</sub><sup>13</sup>C = 29.1/5.0 Hz, C=C-P), 136.4 ppm (d/d, J<sub>31P</sub><sup>13</sup>C = 230.8/9.5 Hz, C=C-P).
- 5) R. Gompper, H. U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976).
- 6) nicht optimierte Ausbeute an destillierter Substanz. Die C, H-Analysen und spektroskopischen Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.
- 7) T. H. Chan, Acc. Chem. Res. 10, 442 (1977).
- 8) H. Ahlbrecht, W. Farnung, in Vorbereitung.
- 9) Die Vinylsilandoppelbindung ist trans-konfiguriert (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> ~ 19 Hz), die Konfiguration an der Enolphosphatdoppelbindung ist noch unbekannt.
- 10) Ausbeute 54%. <sup>1</sup>H-NMR: **δ** (CDCl<sub>3</sub>) = 0.05 und 0.11 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.13 (d, J = 7.2 Hz, Si-C-CH<sub>3</sub>), 1.84 ppm (d, J<sub>31P</sub>H = 15.8 Hz). <sup>13</sup>C-NMR: **δ** (CDCl<sub>3</sub>) = -3.3 und -1.5 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 14.1 (s, Si-C-CH<sub>3</sub>), 20.4 (s, P-C-CH<sub>3</sub>), 22.5 (d, J<sub>31P</sub><sup>13</sup>C =

10.5 Hz,  $\underline{\text{C}}\text{-Si}$ ), 82.9 (d/d,  $J_{31\text{P}13\text{C}} = 171.5/8.5$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{-P}$ ), 123.7 (d/d,  $J_{31\text{P}13\text{C}} = 233.3/10.0$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{-P}$ ), 133.5 (d,  $J_{31\text{P}13\text{C}} = 8.7$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{=C-P}$ ), 140.1 (d/d,  $J_{31\text{P}13\text{C}} = 27.5/5.1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{=C-P}$ ), 142.4 ppm (s,  $\text{Si-}\underline{\text{C}}\text{=C}$ ).

- 11) Ausbeute 64%.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = 0.13 (s,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 2.04 (d,  $J = 14.5$  Hz,  $\text{Si-}\underline{\text{C}}\text{H-Si}$ ), 6.32 ppm (d/d/d,  $J_{\text{HH}} = 13.8$  Hz,  $J_{31\text{P}\text{H}} = 9/1.3$  Hz).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ ) = -0.21 (s,  $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ), 21.9 (d,  $J_{31\text{P}13\text{C}} = 9.1$  Hz,  $\text{Si-}\underline{\text{C}}\text{H-Si}$ ), 135.0 (d/d,  $J_{31\text{P}13\text{C}} = 230.3/10.0$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{=C-P}$ ), 137.9 ppm (d/d,  $J_{31\text{P}13\text{C}} = 29.2/5.1$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{=C-P}$ ).

- 12) J. Fleming, Chem. Ind. (London) 1975, 449.

- 13) F. W. Lichtenthaler, Chem. Rev. 61, 607 (1961).