

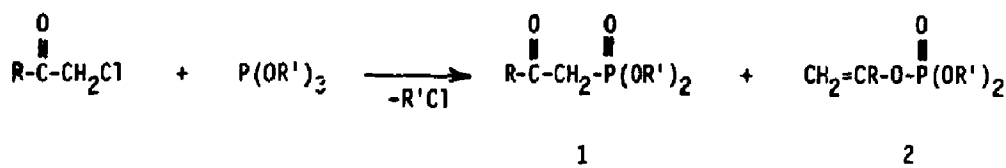
$\beta$ -KETOPHOSPHONSÄUREESTER AUS  $\alpha$ -CHLOROXIRANEN

Johann Gasteiger\* und Christian Herzig

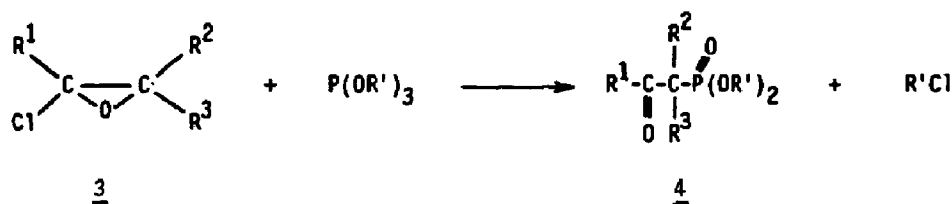
Organisch-Chemisches Institut, TU München, D-8046 Garching, West-Germany

**Abstract:**  $\beta$ -Ketophosphonic ester can be obtained by the treatment of  $\alpha$ -chloroepoxides with trialkylphosphites.

Phosphonsäureester mit elektronenziehenden Substituenten an der Methylgruppe sind wichtige Synthesebausteine in der Wittig-Horner-Reaktion<sup>1</sup>.  $\beta$ -Ketophosphonsäureester 1 entstehen bei der Reaktion von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Trialkylphosphiten (Michaelis-Arbusov-Reaktion), aber die Ausbeuten sind durchwegs nur mäßig und die Produkte enthalten unterschiedliche Mengen an Enolphosphaten 2 (Perkow-Reaktion), die in vielen Fällen sogar überwiegen<sup>2</sup>.



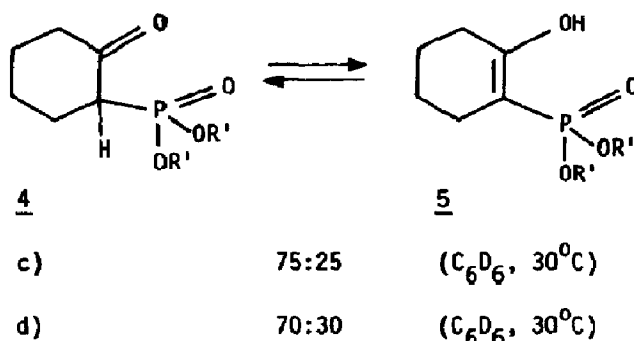
Wir fanden nun, daß  $\beta$ -Ketophosphonsäureester 4 in ausgezeichneten Ausbeuten durch Reaktion von  $\alpha$ -Chloroxiranen 3 mit einem Überschuß an Trialkylphosphiten isoliert werden können.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R'	Ausbeute
a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	H	Me	92%
b)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H	H	Et	87%
c)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	Me	89%
d)	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		H	Et	92%

Die Reaktion läuft bereits bei Zimmertemperatur ab und ist nach 3-4 Tagen beendet. Es findet also bei bemerkenswert milden Bedingungen die Bildung einer Phosphor-Kohlenstoffbindung statt. Ein größerer Oberschuß (etwa 10fach) an Trialkylphosphit (kann zurückgewonnen werden) ist empfehlenswert um die Umlagerung von 3 in die  $\alpha$ -Chlorketone zu unterdrücken. Die  $\beta$ -Keto-phosphonsäureester entstehen dann frei von Enolphosphaten 2. Die Produkte wurden durch spektroskopische Methoden charakterisiert (MS, IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR).

Die Verbindungen 4c und 4d stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden 2-Hydroxycyclohexylphosphonsäureestern 5c und 5d.



$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 4c,  $\delta$  = 1.2-3.0 (8H, m), 3.00 (1H, dt,  $^2\text{J}_{\text{PH}}=22.5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=5.5$  Hz, H-1); 3.58 (3H, d,  $^3\text{J}_{\text{PH}}=10.8$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ); 4d,  $\delta$  = 1.11 (6H, t,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ), 1.2-3.0 (8H, m), 2.90 (1H, dt,  $^2\text{J}_{\text{PH}}=23.0$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=5.1$  Hz, H-1), 4.10 (4H, dq,  $^3\text{J}_{\text{PH}}=8.5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ); 5c,  $\delta$  = 1.3.0 (8H, m), 3.50 (6H, d,  $^3\text{J}_{\text{PH}}=11.2$  Hz,  $\text{OCH}_3$ ), 11.23 (1H, d,  $^4\text{J}_{\text{PH}}=1.2$  Hz, OH); 5d,  $\delta$  = 1.11 (6H, t,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ), 1.2-3.0 (8H, m), 4.02 (4H, dq,  $^3\text{J}_{\text{PH}}=8.5$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{HH}}=7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ), 11.46 (1H, d,  $^4\text{J}_{\text{PH}}=1.2$  Hz, OH);

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 4c, 25.0; 4d, 22.7; 5c, 29.3; 5d, 26.7; (externer Standard:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Bei den Verbindungen 4a und 4b konnte keine Enolform nachgewiesen werden ( $\leq 1\%$ ). Während sonst Trialkylphosphite und Phosphine aus Oxiranen Sauerstoff entfernen und Olefine bilden<sup>3</sup> erfolgt bei  $\alpha$ -Chloroxiranen ein nucleophiler Angriff am  $\beta$ -C-Atom. Bildung von  $\alpha, \beta$ -Epoxyphosphonsäureestern, die bei der Reaktion von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Dialkylphosphon entstehen<sup>4</sup>, konnte nicht beobachtet werden.

1) L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertl und V.G. Toscana, Chem. Ber. 95, 581 (1962)

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

3) D.E. Bissing und A.J. Speciale, J. Am. Chem. Soc. 87, 2683 (1965)

4) B. Springs und P. Haake, J. Org. Chem. 41, 1165 (1976)

(Received in Germany 28 April 1980)