

REAKTIONEN MIT PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN—XIV¹

ZUR KONSTITUTION VON γ -ACYLPROPENYLPHOSPHONIUMSALZEN UND DEREN OXYDATION MIT DERIVATEN DER SALPETRIGEN SÄURE

E. ZBIRAL* UND L. BERNER-FENZ

Organisch Chemisches Institut der Universität Wien

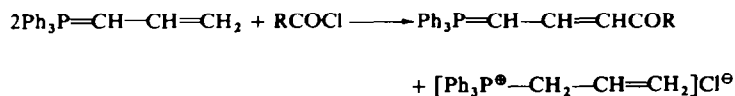
(Received in Germany 14 June 1967; accepted for publication 14 July 1967)

Zusammenfassung—Im ersten Teil dieser Arbeit wird über Aufbau und Konstitution von γ -Acylpropenylphosphoniumsalzen berichtet. Anschliessend beschreiben wir die Oxydationen dieser Salze mit Derivaten der salpetrigen Säure, wobei wir die bisher noch unbekanntenen γ -Oximinophosphoniumsalze und ihre korrespondierenden Nitrosophosphorylene erhalten. Im dritten Teil der Arbeit zeigen wir eine eigenartige Umlagerungsreaktion an γ -Oximinophosphoniumsalzen auf.

Abstract—The preparation and constitution of γ -acylpropenylphosphonium salts have been described. The oxidation of these salts with derivatives of HNO_2 yielded the yet unknown γ -oximinophosphonium salts and their corresponding nitrosophosphoranes. A new rearrangement of γ -oximinophosphonium salts has been described.

I. Konstitution von γ -Acylpropenylphosphoniumsalzen

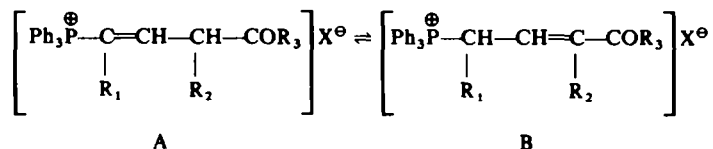
IN EINER früheren Arbeit² haben wir über den Abbau von Acylmethylphosphoniumsalzen $[\text{Ph}_3\text{P}^\oplus\text{—CH}_2\text{COR}] \text{X}^\ominus$ mit Äthylnitrit zu Acylcyaniden RCO-CN und Triphenylphosphinoxid berichtet. Dieses Ergebnis veranlasste uns zum Studium analoger Oxidationen der entsprechenden vinylogenen γ -Acylpropenylphosphoniumsalze. In Anlehnung an ein von Bestmann aufgezeigtes Beispiel,³ wonach Chlorameisensäureester mit Triphenylallylphosphoran in der γ -Position unter Bildung eines δ -Oxophosphorylens reagiert, haben wir δ -Oxophosphorylene durch Umsetzung von Säurechloriden mit Triphenylallylphosphoran präpariert und diese mit HX in die im Titel angeführten Salze umgewandelt.



Wie weit etwa konkurrierend hiezu eine α -Acylierung stattfindet, kann im Rahmen dieser Arbeit ausser Diskussion gestellt werden. Die für unsere Argumentationen entscheidenden Produkte sind aufgrund ihrer Spektren ausschliesslich als γ -Acylprodukte anzusehen. Für die Salze **1** und **2** kann die Fragestellung zufolge der anderen Darstellungswiese⁴ von vorneherein ausgeklammert werden.

* Herrn Prof. Dr. O. Jeger (ETH Zürich) in dankbarer Verbundenheit gewidmet.

Wie sich im Zuge unserer Untersuchungen herausstellte, können γ -Acylpropenylphosphoniumsalze je nach Substitutionstyp R_1 , R_2 und R_3 in der Struktur A oder B vorliegen, bzw. es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen A und B ein. Ein solches konnte beispielsweise für 4 beobachtet werden.



In der nachfolgenden Tabelle geben wir einen Überblick über die von uns dargestellten δ -Oxophosphorylene und die zugehörigen γ -Acylpropenylphosphoniumsalze:

TABELLE 1

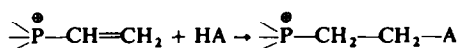
$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} = \text{C}(\text{R}_1) - \text{CH} = \text{C}(\text{R}_2) - \text{COR}_3$	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \text{CH}(\text{R}_1) - \text{CH} = \text{C}(\text{R}_2) - \text{COR}_3 \text{X}^{\ominus}$ ↓↑ $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \text{C}(\text{R}_1) = \text{CH} - \text{CH}(\text{R}_2) - \text{COR}_3 \text{X}^{\ominus}$
1a $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{OMe}^4$	1⁴
2a $R_1 = \text{Me}, R_2 = R_3 = \text{OMe}^4$	2⁴
3a $R_1 = \text{H}, R_2 = R_3 = \text{Me}$ Schmp. 123–129° (58%)	3 Schmp. 111–114°
4a $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = \text{Me}$ Schmp. 155–163° (67.5%)	4 Schmp. Br^{\ominus} : 185–189° (Zers) Cl^{\ominus} : 163–168° (Zers)
5a $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = -\text{CHMe}_2$ nicht kristallin	5 Br^{\ominus} : Schmp. 83–87° (enthält 1 Mol CH_2Cl_2) 132–137° (aus H_2O) (59%)
6a $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = n\text{-Pr}$ nicht kristallin	6 Br^{\ominus} : Schmp. 99–101° (58%)
7a $R_1 = R_2 = \text{H}, R_3 = n\text{-Bu}$ nicht kristallin	7 Cl^{\ominus} : Schmp. 163–165° (50%)

Die extreme Struktur A konnte für 2 sichergestellt werden. In der Literatur wurde hierfür naheliegenderweise aufgrund der Synthese aus Ph_3P und $\text{BrCH}(\text{Me})\text{CH}=\text{CHCOOMe}$ der nicht zutreffende Formeltyp B vorgeschlagen.⁴ Der Strukturtyp B ist einerseits für 1 und andererseits für 3 realisiert. Diese Befunde

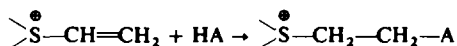
sind von erheblichem Interesse für die Frage der Wechselwirkung zwischen den verfügbaren d-Orbitalen von Phosphoniumphosphor und den π -Elektronen der benachbarten $\text{>C=C}<$ -Bindung in Analogie zur Resonanzenergie in einer kon-

jugierten Carbonylverbindung >C=C-C=O . Dass im System $\text{>P}^{\oplus}\text{-C=C-}$

eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den d-Orbitalen des Phosphoniumphosphors und den benachbarten π -Elektronen besteht, wird durch die auffallend leicht erfolgende Michaelartige Addition⁵ gemäss



nahegelegt. Doering zeigte das erstmals für Vinylsulfoniumverbindungen auf,⁶ wies auf die Analogie der Reaktion zur Michael-Addition hin und zog zur Interpretation dieser auffallenden Parallelität der genannten Additionsreaktion die Beteiligung der d-Orbitale des S im Übergangszustand heran.



Unsere Strukturbefunde scheinen deshalb von besonderem Interesse zu sein, weil sich hier jeweils die Balance in der Delokalisationsenergie zwischen den beiden möglichen Systemen A und B widerspiegelt. Gerade der Befund, dass 4 tatsächlich ein Gleichgewichtsgemisch zwischen den beiden Formen A und B darstellt (vgl. dazu weiter unten), weist darauf hin, dass keine bedeutende Differenz in den Delokalisationsenergien besteht.

Dass es sich bei 4 um ein echtes Gleichgewicht handelt, leiten wir daraus ab, dass dieses Salz aus wässriger Lösung gewonnen wurde (vgl. experimenteller Teil). In einer solchen Lösung erfolgt sicher ein rascher Protonenaustausch der α - bzw. γ -CH₂-Gruppierung. Damit ist die Voraussetzung für eine rasche Äquilibrierung zwischen A und B gegeben. In einem anderen Fall konnten wir nämlich feststellen, dass beispielsweise beim Lösen von 3 in CD₃OD bereits nach 30 Minuten vollkommener Austausch der beiden zum Phosphor α -ständigen Protonen durch Deuterium eingetreten ist.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für die Verbindungen 5, 6 und 7. Auch hier liegen jeweils konjugierte und isolierte Carbonylbanden nebeneinander vor, wie man den IR-Spektren entnehmen kann. Nur können wir zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Aussagen über das Mengenverhältnis der Typen A und B machen. Grundsätzlich ist auch daran zu denken, dass noch *cis-trans* Isomeriemöglichkeiten bei A und B bestehen. Das eben skizzierte Problem des Wechselspiels zwischen der

Delokalisationsenergie von $\text{>P}^{\oplus}\text{-C=C-}$ und >C=C-C=O dürfte davon

aber nicht wesentlich berührt werden. Bemerkenswert erscheint uns auch, dass die Schmelzpunkte der einzelnen Salze scharf sind (vgl. Tabelle 1). Allerdings muss man bedenken, dass sich das Verhältnis der Isomerentypen A und B beim Überstreichen des Temperaturintervalls von Zimmertemperatur bis zum Schmelzpunkt sehr zugunsten des einen oder anderen Isomeren verschieben kann.

Wie den angeführten Beispielen zu entnehmen ist, genügen schon geringfügige Strukturänderungen—Einführung einer Me-Gruppe in entsprechender Position—um jeweils einen Strukturtyp ausschliesslich in Erscheinung treten zu lassen. Dies ist einerseits der Fall für 2 (Struktur A) und andererseits zeigt 1 die extreme Struktur B. Möglicherweise hängt dies mit dem zusätzlich in Rechnung zu stellenden Hyperkonjugationseffekt zusammen.

Sowohl IR- als auch NMR-Spektren unterstreichen die eben formulierten Strukturen in überzeugender Weise. So liegt beispielsweise die scharf ausgeprägte Ester-CO-Bande für 1 bei 1725 cm^{-1} , während die analoge Bande für 2 bei 1745 cm^{-1} einer isolierten Ester-CO-Bande entspricht. Auch die NMR-Spektren bestätigen die Strukturen A und B für 1 und 2 in augenscheinlicher Weise. (vgl. Abb. 1, 2 und 3). So erscheint das Signal der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppierung in 1 als zweimaliges Dublett (P—H-Kopplung einerseits und Kopplung der vinylichen Protonen andererseits) bei $\delta = 5.33\text{ ppm}$ auf. Eine etwaige allylische 1,3-H—H-Kopplung dürfte in den

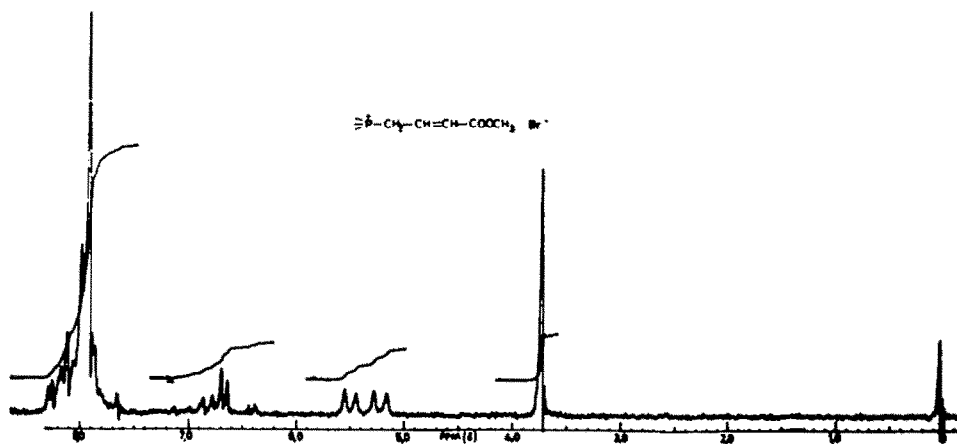


ABB. 1. NMR-Spektrum von 1 in CDCl_3 .

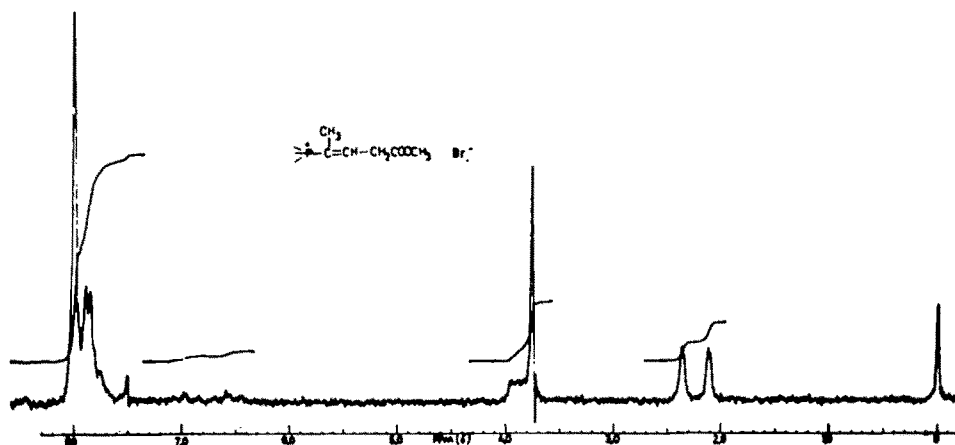


ABB. 2. NMR-Spektrum von 2 in CDCl_3 .

breiten Signalen nicht mehr sichtbar werden. Die beiden vinylichen Protonen werden durch ein Spektrenbild höherer Ordnung repräsentiert. Sie sind um $\delta = 6.64$ ppm zentriert.

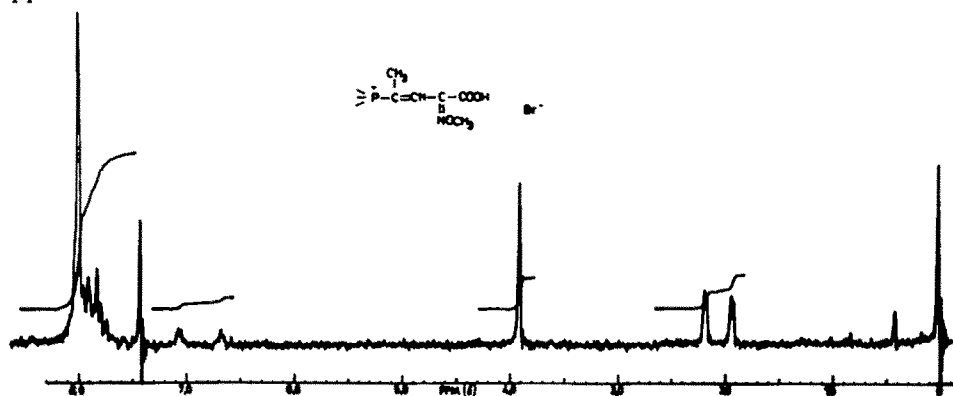


ABB. 3. NMR-Spektrum von 2c in CDCl_3 .

Das Signal der γ -ständigen CH_2 -Gruppierung in 2 (Abb. 2) findet sich hingegen erwartungsgemäss bei bedeutend höherem Feld ($\delta = 3.89$ ppm) als schwer auflösbares Multiplett. Weiters zeigt sich das zum groben Dublett aufgespaltene Signal der α -Me-Gruppe (Aufspaltung der β -Protonen durch P), welches noch eine weitere Feindublettierung durch das vinyliche β -C-Proton erfährt (1,3-Kopplung von 1 Herz⁷).

Die an sich eindeutige Ableitung des Strukturelements $\text{>P}^{\oplus}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ in 2 erfährt ihre letzte Bestätigung noch anhand des NMR-Spektrums von 2c (vgl. Abb. 6 und Abb. 3), in welchem die γ - CH_2 -Gruppierung mittels $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ zu $-\text{C}=\text{N}-$ oxydiert wurde. In 2c ist aber die Lage der $\text{>C=C}<$ -Bindung in eindeutiger Weise festgelegt. Wie man aus den beiden Abbildungen entnehmen kann, liegen fast völlig analoge Spektrenbilder vor.

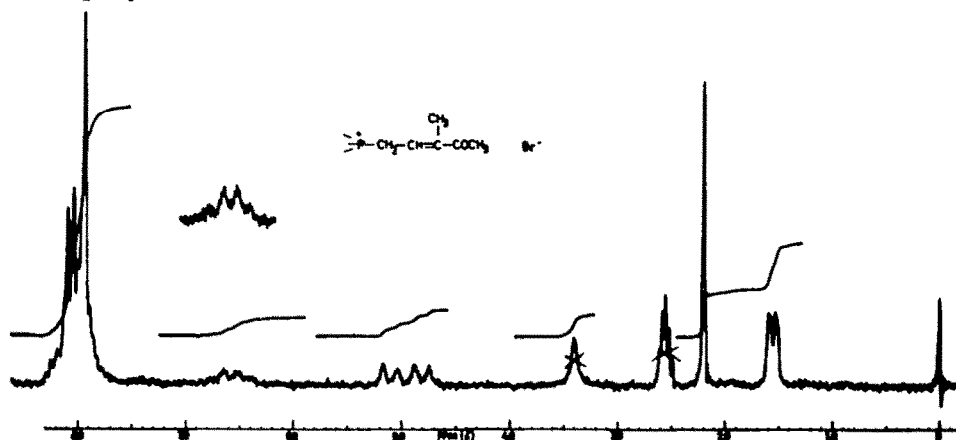


ABB. 4. NMR-Spektrum von 3 in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}_4$.

Als zweites Beispiel für den extremen Strukturtyp B wurde schon oben 3 angeführt. Auch dies folgt aus dem IR- und NMR-Spektrum. So zeichnet sich das IR-Spektrum durch eine scharf ausgeprägte Bande bei 1690 cm^{-1} aus. Im NMR-Spektrum (Abb. 4) sind vor allem die beiden H der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppierung (dublettisches Dublett bei $\delta = 4.97\text{ ppm}$) zu erwähnen. Die Protonen der Me-Gruppe erscheinen noch durch eine long-range P-H-Kopplung⁸ von 4.5 Herz zu einem Dublett aufgespalten. Das Dublett selbst zeichnet sich noch durch die erwartungsgemäße Feinaufspaltung (1 Herz) aus (1,3-H—H-Kopplung).

Die an den extremen Strukturen A und B gefundenen spektroskopischen Daten lassen sich nun zur Analyse des Gleichgewichtsgemisches A und B in 4 heranziehen. Man findet hier einerseits Protonen, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebung als diejenigen einer $\gamma\text{-CH}_2$ -Gruppierung anzusprechen sind (man vergleiche hiezu die Signallage der Protonen der CH_2 -Gruppierungen in 2 und 3), und andererseits Protonen, die aufgrund ihrer Lage bei bedeutend tieferem Feld als diejenigen einer $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe agnosziert werden können. (Man vergleiche hiezu das analoge Signal von 1). Weiters weist das Auftreten zweier Me-Signale für COMe auf die beiden Typen A und B hin. (vergl. Abb. 5).

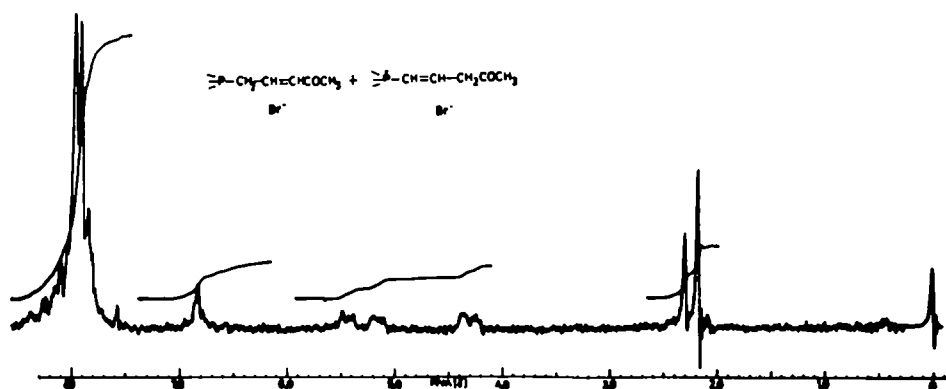
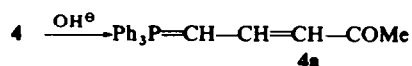


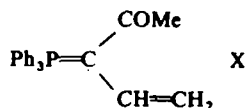
ABB. 5. NMR-Spektrum von 4 in CDCl_3 .

Behandelt man dieses Gleichgewichtsgemisch mit Alkali, so erhält man das einheitliche gelb-orange gefärbte Phosphorylen 4a.



Das NMR-Spektrum von 4a zeigt ein einziges Signal für COMe. Die vinyllischen Protonen sind nicht leicht auflösbar. Hervorzuheben wäre vielleicht noch das Signal des Protons am $\alpha\text{-C}$ -Atom. Es stimmt in seiner Lage ($\delta = 4.05\text{ ppm}$) gut mit demjenigen für das Proton am $\alpha\text{-C}$ -Atom in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})\text{COMe}$ überein ($\delta = 5.0\text{ ppm}$). In letzter Verbindung ist diese eindeutige Zuordnung aufgrund der typischen 1,3-Kopplung des vinyllischen Protons am $\beta\text{-C}$ -Atom mit den Protonen der Methylgruppe möglich.

Die Tatsache, dass nur ein Signal für COMe aufscheint, lässt sich schwer mit der gleichzeitigen Anwesenheit von X in Einklang bringen, welches seine Entstehung einer α -Acylierung verdanken würde.



Auch das Vorliegen des Protons am α -C-Atom ist mit einer Verzweigung an diesem C-Atom unvereinbar.

Wir nehmen aus Analogiegründen an, dass auch die anderen oben erwähnten Salze 5, 6 und 7 ihre Entstehung einer γ -Acylierung verdanken. Wir müssen allerdings einschränkend vermerken, dass es uns hier nicht gelang, die zugehörigen Phosphorylene 5a, 6a und 7a in kristallisierter Form zu erhalten und damit ein Kriterium über deren Einheitlichkeit in die Hand zu bekommen. Es wäre also denkbar, dass noch Anteile an Salzen in 5, 6 und 7 enthalten sind, die aus einer α -Acylierung stammen. Da sich aber unsere bisherigen Diskussion über die Konstitution der γ -Acypropenylphosphoniumsalze und die sich daraus ergebenden Konsequenzen ausschliesslich an den Verbindungen 1, 2, 3 und 4 abgewickelt hat, ändert sich prinzipiell nichts an den dort gemachten Aussagen. Dass bei 5, 6 und 7, die sich übrigens auch durch scharfe Schmelzpunkte auszeichnen, zumindest in überwiegendem Masse γ -Acypropenylphosphoniumsalze vorliegen, folgt aus den Ergebnissen der Oxydation mit NOCl, EtONO und C₅H₁₁ONO, welche nun anschliessend behandelt werden.

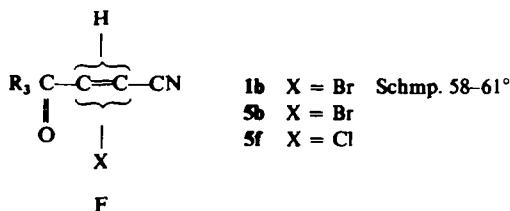
II. Oxydationen der γ -Acypropenylphosphoniumsalze mit EtONO, C₅H₁₁ONO und NOCl

Im Lichte der eben dargestellten Strukturbefunde für γ -Acypropenylphosphoniumsalze lassen sich die Ergebnisse der Oxydation in übersichtlicher Weise interpretieren. Es kommt nämlich jeweils zur Oxydation am α -C-Atom bzw. am γ -C-Atom. Zusätzlich besteht eine Abhängigkeit vom eingesetzten Oxydationsmittel. Auch hier erhält man, wie noch weiter unten im Detail angeführt wird, einen sehr deutlichen Hinweis für das Bestehen eines Gleichgewichtes zwischen den Typen A und B.

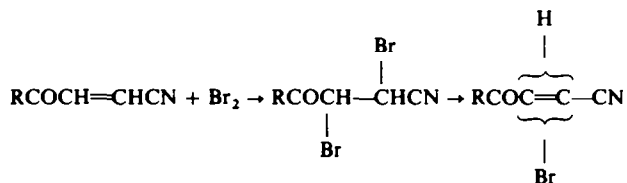
(1) *Oxydation am α -C-Atom.* Durch Oxydation des Strukturtyps B (R₁ = H, R₂ und R₃ beliebige Substituenten) entstehen intermediär Nitrile des Typs E



Bei der Oxydation von Verbindung 3 mit EtONO kann man das stabile Nitril 3b des Typs E (R₃ = Me, R₂ = Me) isolieren, während die Oxydation von 1 mit EtONO und 5 mit NOCl offenbar über diese Zwischenstufe hinausführt. Hier konnten von



uns nur die Nitrile des Typs F gefasst werden, in denen jeweils ein vinylisches Proton durch Halogen substituiert ist. Prinzipiell lässt sich das Vorhandensein von Halogen in den Verbindungen gut deuten, indem man primär eine Addition von Br_2 an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Verbindungstyps E annimmt; dieser Anlagerung schliesst sich



eine Eliminierung von HBr an. Da sich der Verlauf der Eliminierung nicht mit Sicherheit voraussagen lässt, bleibt die Position des Halogens unbestimmt. Die Bildung des Br_2 kann ohne weiters durch die Oxydationswirkung des NOCl auf das Br^\ominus des Phosphoniumsalzes erklärt werden. Auch die Deutung des Austausches von Br gegen Cl in **5f** bringt keine prinzipiellen Schwierigkeiten mit sich. Analysen, Massenspektren, IR- und NMR-Spektren stehen in guter Übereinstimmung mit der formulierten Struktur in **1b**, **5b** und **5f**. Jedoch erlauben auch diese Daten keine Zuordnung. Wie wir noch feststellen konnten, scheint der Verbindungstyp E auch bei Oxydationen mit EtONO auf, allerdings in sehr untergeordneten Mengen (10–15%, dieser Wert wurde von uns aufgrund der isolierten Menge $(\text{Ph}_3\text{P})=\text{O}$ abgeleitet). Bei Verwendung von Alkylnitriten tritt jedoch als Hauptreaktion die Oxydation am γ -C-Atom in den Vordergrund.

(2) *Zur Oxydation am γ -C-Atom.* Durch Oxydation am Strukturtyp A ($\text{R}_2 = \text{H}$, R_1 und R_3 beliebige Substituenten) erhält man die Oximinophosphoniumsalze des Typs C (Vergleiche Tabelle 2).

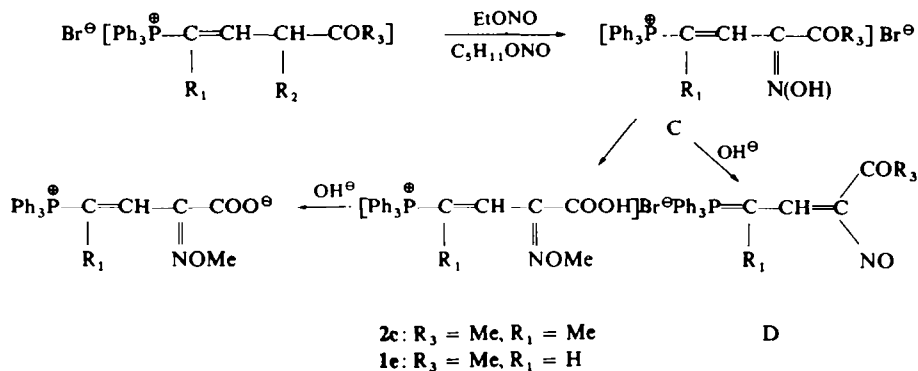
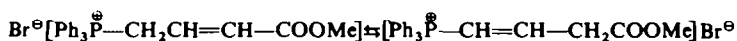


ABB. 6.

Bemerkenswert erscheint, dass selbst das Phosphoniumsalz **1**, welches den extremen Strukturtyp B repräsentiert, am γ -C-Atom angegriffen wird.



Auch hier manifestiert sich sehr augenscheinlich die Flexibilität der Strukturen A und B.

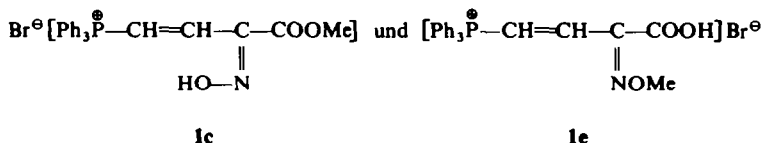
TABELLE 2

Oximinophosphoniumsalze des Typs C ($R_2 = H$)	Nitrosophosphorylene des Typs D
<p>1c $R_1 = H, R_3 = Me$ Amylnitrit: 64 % Schmp. 182–184° (Zers)</p>	<p>1d Schmp. 148–151° (Zers)</p>
<p>4c $R_1 = H, R_3 = Me$ Amylnitrit: 59 % Äthylnitrit: 71.5 % Schmp. 232–234°</p>	<p>4d Schmp. 191–192° (Zers)</p>
<p>5c $R_1 = H, R_3 = -CHMe_2$ Amylnitrit: 62 % Äthylnitrit: 60 % Schmp. Br^-: 210–214° Cl^-: 210–214°</p>	<p>5d Schmp. 181–183° (Zers)</p>
<p>6c $R_1 = H, R_3 = n-Pr$ Amylnitrit: 50 % Schmp. 209–213° (Zers)</p>	<p>6d Schmp. 159–160° (Zers)</p>
<p>7c $R_1 = H, R_3 = n-Bu$ Amylnitrit: 84 % Schmp. Cl^-: 208–210° (Zers)</p>	<p>7d Schmp. 121–124°</p>

Die oben angeführte Oxydation eines γ -Carbomethoxyphosphoniumsalzes liess noch, wie man aus der Abb. 6 entnehmen kann, eine Umalkylierungsreaktion sichtbar werden, die uns etwas überraschte. Danach wandert die Me-Gruppe der Carbomethoxygruppe an den O der benachbarten Oximgruppe unter Bildung einer freien Carboxylgruppe. Diese lässt sich ohne weiters titrimetrisch feststellen. Dass die —OMe-Gruppe nicht einfach durch Verseifung verloren gegangen ist, zeigt das NMR-Spektrum. Wir finden ein Singulett bei $\delta = 3.90$ ppm für die OMe-Gruppierung. Das Spektrum der Verbindung 2c (Vergl. Abb. 3) lässt sich leicht mit dem Spektrum von 2 korrelieren. Man findet auch wieder die typischen Signale und Aufspaltungen der α -Me-Gruppe (siehe Abb. 2). Dies kann als weiterer Strukturbeweis für den Typ B in 2 angesehen werden.

Aus der Tatsache der Umalkylierung wird auch verständlich, dass 1e und 2c kein Nitrosophosphorylen bei der Behandlung mit Alkali liefern können. Aus der eben erwähnten Umalkylierung kann abgeleitet werden, dass die OH-Gruppe sich

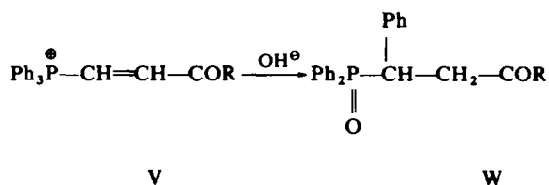
auf derselben Seite wie die COOH-Gruppe befindet. Diese Ableitung ist als exakt anzusehen, wenn man eine intermolekulare Austauschreaktion der Me-Gruppen ausschliessen kann. Die Annahme wird insofern gestützt, als es durch eine geringfügige Änderung der Oxydationsbedingungen an 1 gelang, beide Oxydationsprodukte zu isolieren (*syn*- und *anti*-Form)



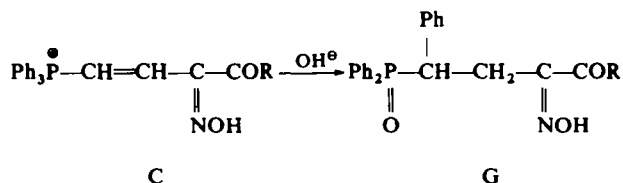
Während natürlich 1e der intramolekularen Umalkylierung unterliegen kann, ist dies für 1c unmöglich. Aus letzterem erhält man auch durch Deprotonierung mit Alkali in erwarteter Weise das Nitrosophosphorylen 1d des Typs D. Auch die Salze 5a, 6c und 7c liefern die blau-violett gefärbten Nitrosophosphorylene 5d, 6d und 7d. Mit diesen Verbindungen lässt sich keine Wittig'sche Olefinierungsreaktion durchführen, selbst nicht bei Einsatz des äusserst reaktionsfähigen Phenylglyoxals.⁹ In weiteren Untersuchungen wollen wir noch die möglichen Reaktionen an der NO-Gruppe selbst studieren.

III. Umlagerung von Verbindungen des Typs C im alkalischen Milieu

Als wir den Versuch unternahmen, Verbindungen des Typs C, nämlich 4c und 5c, einer alkalischen Hydrolyse zu unterwerfen, stiessen wir auf eine Umlagerung, die ganz analog einer Reaktion ist, über welche wir erst kürzlich berichtet haben.¹



Demnach entsteht aus einem β -Acylvinylphosphoniumsalz bei der Einwirkung von Alkali unter Phenylwanderung auf das α -C-Atom ein Phosphinoxid des Typs W.



Oximinophosphoniumsalze C weisen, wie ersichtlich, eine beachtliche strukturelle Verwandtschaft zu obigem β -Acylvinylphosphoniumsalz auf. Es entspricht daher den Erwartungen, dass eine analoge Phenylwanderung abläuft. Verfolgen lässt sich dieselbe sehr anschaulich anhand der vergleichenden Betrachtung der NMR-Spektren. Während die vinyllischen Protonen von C ganz ähnlich denen von V zu beiden Seiten des Phenylprotonensignals sich zu erkennen geben (ein dublettisches

Dublett bei $\delta = 6.17$ ppm und eines bei $\delta = 8.20$ ppm), verschwinden diese in augenscheinlicher Weise bei der Umwandlung in das Phosphinoxid G. An Stelle der Vinylprotonen scheinen nun Multiplette für das α -CH-Ph- und das β -ständige CH_2 in G auf ($\delta = 4.25$ ppm und $\delta = 3.2$ ppm). Das Aufspaltungsbild sowie die Lage derselben ist genau dasselbe wie bei W. Diese alkalisch bedingte Umlagerungsreaktion wurden von uns an den Salzen **4c** und **5c** festgestellt. Es entstehen die Phosphinoxide **4e** und **5e**.

EXPERIMENTELLER TEIL

(1) Darstellung der γ -Acylpropenyltriphenylphosphorane (**3a–7a**)

Wir hielten uns weitgehend an die Vorschrift von Bestmann.³ Eine Aufschlämmung von 0.06 Mol Triphenylallylphosphoniumbromid in abs. Äther wurde mit der berechneten Menge Ph-Li-Lösung in das Triphenylallylenphosphoran überführt. Dann fügten wir die halbe stöchiometrische Menge Säurechlorid tropfenweise zu. Nach beendeter Zugabe wurde ca. $\frac{1}{2}$ Stunde zu Vervollständigung der Reaktion gerührt, anschließend ca. 300 ccm Benzol zugegeben und wieder ca. $\frac{1}{2}$ Stunde gerührt. Anschließend zersetzt man mit Wasser, trennt die org. Phase ab und trocknet mit Na_2SO_4 . Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein dunkelbraunes bis schwarzes Öl zurück, welches nur für **3a** und **4a** durch Befeuchten mit Äther zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Zur Darstellung von **3a** wurde nach demselben Schema verfahren, nur setzten wir Triphenylcrotylphosphoniumbromid ein.

(2) Überführen in die γ -Acylpropenylphosphoniumsalze (**3–7**)

Die nach (1) präparierten Phosphorylene wurden in ca. 5%iger HBr gelöst (ca. 500–800 ccm) und durch Ausschütteln mit Benzol und Äther von nichtsalzartigen Anteilen befreit. Aus der schwach gelbgefärbten, klaren Lösung wurde das Phosphoniumsalz mit CHCl_3 extrahiert. Nach dem Trocknen der org. Phase mit Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abgedampft und die Salze mit Essigester und Äther zur Kristallisation gebracht.

(3) Oxydation der γ -Acylpropenylphosphoniumsalze mit Amyl- bzw. Äthylnitrit

(a) *Darstellung der γ -Oximinophosphoniumsalze (1c, 2c, 4c–7c).* Die γ -Acylpropenylphosphoniumsalze **1**, **2**, **4–7** wurden in abs. CH_2Cl_2 gelöst und mit der berechneten Menge Amyl- bzw. Äthylnitrit in CH_2Cl_2 versetzt. Es trat jeweils ein Temperaturanstieg von 2–3° ein. Nach einigen Stunden wurde das Lösungsmittel i.V. abgedampft und der Rückstand mit einigen Tropfen Essigester zur Kristallisation gebracht. Um die γ -Oximinophosphoniumsalze reiner zu erhalten und etwaiges Triphenylphosphinoxid abzutrennen, lösten wir den Rückstand nach der CH_2Cl_2 -Entfernung in H_2O auf und schüttelten vorerst mit Benzol und Äther aus. In dieser organischen Phase fanden wir jeweils ca. 10–15% an Triphenylphosphinoxid. Aus der wässrigen Phase wurden die Salze wie üblich mit CHCl_3 extrahiert.

(b) *Überführen der γ -Oximinophosphoniumsalze in die zugehörigen Nitrosophosphorylene (1d, 4d–7d).* Die γ -Oximinophosphoniumsalze wurden in H_2O gelöst und mit 10%iger Na_2CO_3 -Lösung versetzt. Dabei fielen die Nitrosophosphorylene in Form eines nichtkristallinen, rosagefärbten Niederschlages aus. Bei der anschließenden Extraktion mit Benzol ging der Niederschlag in Lösung und die Benzolphase färbte sich grün bis blau. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 dampften wir das Benzol ab; die Nitrosophosphorylene fielen sofort kristallin an. Sie konnten alle (bis auf **7d**) aus Essigester umkristallisiert werden.

Über die Oxydationen am α -C-Atom wird im speziellen Teil berichtet.

(4) Umlagerung der γ -Oximinophosphoniumsalze **4c** und **5c** im alkalischen Milieu

Die γ -Oximinophosphoniumsalze **4c** und **5c** wurden jeweils in methanolisch-wässrigem Alkali (ca. 5%ig) 3 Stunden auf Rückfluss erhitzt. Dann destillierten wir das Lösungsmittel ab und säuerten den Rückstand mit etwas verd. HCl an. Dabei fiel ein hellbrauner Niederschlag aus, welcher sich in Benzol nicht löste (also kein Ph_3PO sein konnte). Wir filtrierten das Reaktionsgemisch durch ein Faltenfilter und kristallisierten den Rückstand aus Acetonitril um. Die Produkte sind in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich.

Darstellung von 1b. 1/100 Mol von **1** wurde in abs. CH_2Cl_2 mit der 5-fachen Menge Äthylnitrit oxydiert, wobei 2.5 Stunden auf Rückfluss gekocht wurde. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden die

ätherlöslichen Bestandteile im Kugelrohr destilliert. Sdp.₁₂ 80–140°, Rohausbeute: 1.15 g, gelbes Öl, welches bald erstarrte; nach Abpressen auf der Tonplatte 0.65 g, weisse Kristalle, welche nach Umkristallisieren aus PÄ bei 58–61° schmelzen. (C₅H₆NO₂Br, Ber: C, 31.57; H, 2.22; N, 7.29. Gef: C, 31.71; H, 2.26; N, 7.27%); IR-Spektrum: CO-Bande bei 1725 cm⁻¹, CN-Bande bei 2220 cm⁻¹, C=C-Bande bei 1600 cm⁻¹. NMR-Spektrum: Singulett bei $\delta = 4.0$ ppm (OCH₃-Gruppe); Singulett bei $\gamma = 7.28$ ppm (vinylisches Proton).

Darstellung von 1c. Nach (3a). Oxydans: Amylnitrit, 64% Ausbeute. Schmp. 182–184° (Zers) aus CH₂Cl₂/Essigester. (C₂₃H₂₁PO₃NBr, Ber: C, 58.70; H, 4.46; N, 2.97. Gef: C, 58.01; H, 4.35; N, 2.88%.)

Darstellung von 1d. Nach (3b). Schmp. 148–151°, violette Kristalle, 60% Ausbeute (bez. auf 1c). (C₂₃H₂₀PO₃N, Ber: C, 70.95; H, 5.14; N, 3.59. Gef: C, 70.17; H, 5.13; N, 3.24%.)

Darstellung von 1e. Die Oxydation wurde wie unter (3a) mit Äthylnitrit durchgeführt, das verwendete CH₂Cl₂ war aber mit HBr gesättigt. Schmp. aus CH₂Cl₂/Essigester: 179–180°. Neutralisationsäquiv: 5.9 ml n/100 NaOH, Einwaage 27.47 mg. (C₂₃H₂₁PO₃NBr, Ber: OMe 6.59. Gef: OMe 6.72%.)

Darstellung von 2c. Nach (3a). Oxydationsmittel: Amylnitrit, Ausbeute 57%. Schmp. 171–174° (Zers), aus CH₂Cl₂/Essigester. (C₂₄H₂₃PO₃NBr, Ber: C, 59.50; H, 4.74; N, 2.89. Gef: C, 60.20; H, 4.58; N, 2.84%.) Neutralisationsäquiv: 5.16 ml n/100 NaOH, Einwaage: 20.57 mg. NMR-Spektrum: siehe Abb. 3 und Erläuterungen im Text.

Darstellung von 3a. Nach (1). Schmp. 123–129° (Aceton/Äther, Petroläther). (C₂₄H₂₃PO, Ber: C, 80.44; H, 6.42. Gef: C, 80.11; H, 6.63%.) NMR-Spektrum: Singulett für COMe bei $\delta = 2.23$ ppm, γ -Me-Gruppe: dublettisches Dublett bei $\delta = 1.15$ (I_{H-H} = 1.5 Hz, I_{P-H} = 5 Hz), β -C-Atom-Proton bei $\delta = 5.7$ ppm, α -C-Proton bei $\delta = 5.0$ ppm.

Darstellung von 3. Nach (2). Schmp. 111–114°. (C₂₄H₂₄POBr, Ber: C, 65.60; H, 5.46. Gef: C, 65.02; H, 5.26%.)

Darstellung von 3b. 5 Millimol von 3 wurden in abs. CH₂Cl₂ mit Äthylnitrit (geringer Überschuss) oxidiert. Die Temp. stieg von 21–24°. Nach einigen Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt. Das Triphenylphosphinoxid kristallisierte nicht. Die ätherlöslichen Bestandteile wurden ins Kugelrohr gebracht und zweimal bei 10 mm destilliert. Ausbeute: 0.25 g (46% d.Th.) Sdp.₁₀ 70–80°, gelbes Öl. 100 mg des Öles wurden auf Kieselgel HF dünnenschichtchromatographisch aufgetrennt. Als Laufmittel diente Benzol, eluiert wurde mit Äther. Das so erhaltene Produkt war gaschromatographisch einheitlich und analysenrein. (C₆H₇NO, Ber: C, 66.05; H, 6.42; N, 12.84. Gef: C, 66.32; H, 6.68; N, 13.06%.) IR-Spektrum: CN-Bande bei 2220 cm⁻¹. CO-Bande bei 1695 cm⁻¹, C=C-Bande 1610 cm⁻¹. NMR-Spektrum: Singulett für COCH₃ bei $\delta = 2.39$ ppm. Dublett für CH₃ bei $\delta = 2.19$ ppm, Dublett für vinylisches Proton bei $\delta = 6.26$ ppm (I_{H-H} = 1.5 Hz).

Darstellung von 4a. Nach (1). Schmp. 155–163° (Aceton/Äther). (C₂₃H₂₂PO, Ber: C, 80.00; H, 6.37. Gef: C, 79.55; H, 6.16%.) Ausbeute: 67.5%. NMR-Spektrum: COMe-Gruppe bei $\delta = 1.98$ ppm (Singulett), vinylische Protonen bei $\delta = 5.74$ und $\delta = 4.00$ ppm. α -C-Atom-proton liegt bei $\delta = 4.05$ ppm als Multiplett.

Darstellung von 4. Nach (2), die Extraktion mit CHCl₃ aus der wässrigen Phase verlief nicht quantitativ. Als wir statt verd. HBr verd. HCl verwendeten, konnten wir das Phosphoniumchlorid wegen seiner guten Löslichkeit in H₂O nicht mit CHCl₃ extrahieren. Schmp. 185–189°, aus CHCl₃/Essigester. (C₂₃H₂₂POBr, Ber: C, 64.94; H, 5.17. Gef: C, 64.67; H, 5.26%.) IR-Spektrum: 3 CO-Banden von 1725–1690 cm⁻¹. NMR-Spektrum: siehe Abb. 5 und Erläuterungen im Text.

Darstellung von 4c. Nach (3a). Oxydationsmittel: Amylnitrit mit 59% Ausbeute, Äthylnitrit mit 71.5% Ausbeute. Schmp. 232–234° (CHCl₃/Essigester). (C₂₃H₂₂PO₃NBr, Ber: C, 60.68; H, 4.84; N, 3.07. Gef: C, 60.20; H, 5.05; N, 2.80%.) NMR-Spektrum im Text erläutert.

Darstellung von 4d. Nach (3b), 85% Ausbeute (bez. auf 4b). (C₂₃H₂₀PO₂N, Schmp. 191–192° (Zers), Ber: C, 74.19; H, 5.37; N, 3.76. Gef: C, 73.47; H, 5.79; N, 3.37%.)

Darstellung von 4e. Nach (4). (C₂₃H₂₂PO₃N, Ber: C, 70.58; H, 5.62; N, 3.55. Gef: C, 70.53; H, 5.38; N, 3.28%.) Schmp. 241–243° (Zers) aus Acetonitril.

Darstellung von 5a. Nach (1), nicht kristallisiert.

Darstellung von 5. Nach (2), Ausbeute 59% d.Th., Schmp. 83–87° (CH₂Cl₂/Essigester). (C₂₂H₂₆POBr (berechnet mit 1 Mol CH₂Cl₂), Ber: C, 57.99; H, 5.20. Gef: C, 58.90; H, 5.20%.) Schmp. aus H₂O: 132–137°. IR-Spektrum: mehrere CO-Banden von 1680–1740 cm⁻¹.

Darstellung von 5c. Nach (3a). Oxydationsmittel: Amylnitrit, 62% Ausbeute, Äthylnitrit mit 60% Ausbeute. Cl⁻: Schmp. 210–214° (Zers), aus CH₂Cl₂/Essigester. (C₂₅H₂₅PO₂NCl, Ber: C, 68.33; H, 5.94; N, 3.19. Gef: C, 68.60; H, 5.42; N, 3.18%.) Br⁻: Schmp. 210–214° (Zers), gibt mit dem Chlorid keine

Schmelzpunktsdepression. ($C_{25}H_{25}PO_2NBr$, Ber: C, 62.25; H, 5.18; N, 2.90. Gef: C, 62.22; H, 5.04; N, 2.88%) NMR-Spektrum: vinyliche Protonen bei $\delta = 7.33$ ppm und $\delta = 8.28$ ppm. ($I_{\text{P-H}} = 18$ Hz), ($I_{\text{P-H}} = 25.5$ Hz bzw. 25 Hz).

Darstellung von 5d. Nach (3b), Schmp. 181–183° (Zers), blaue Kristalle. ($C_{25}H_{24}PO_2N$, Ber: C, 74.81; H, 5.98; N, 3.49. Gef: C, 74.71; H, 4.73; N, 3.03%) IR-Spektrum: CO-Bande bei 1560 cm^{-1} , NO-Bande bei 1640 cm^{-1} .

Darstellung von 5b und 5f. 1/100 mol von **5** wurde mit 1.75/100 mol NOCl in abs. CH_2Cl_2 oxydiert. Die Temp. stieg von 19–25°. Es wurde 12 Stunden stehen lassen und anschliessend das Lösungsmittel i.V. abgedampft. Die ätherlöslichen Bestandteile wurden im Kugelrohr destilliert. Sdp.₁₂ 75–105°. Rohausbeute: 1.05 g. Es wurden nochmals i.V. destilliert und anschliessend im Gaschromatographen präparativ aufgetrennt. Instrument Varian Aerograph. Modell 1525 B. Detektor FID, Empfindlichkeit 100/l. Säule: 10 ft, 30% SE 30 auf Anaprep 50/60. Temp.: Injector 275°, Detektor 275°, Ausheizen auf 300°, Temp. Programm: 12 min mit 2°/min, 6 min mit 10°/min. Wir untersuchten die 2 Hauptfraktionen:

(a) **5b**: Sdp.₁₂ 100–110°. IR-Spektrum: CN-Bande bei 2220 cm^{-1} , CO-Bande bei 1705 cm^{-1} , C=C-Bande bei 1600 cm^{-1} . NMR-Spektrum: vinyliches Proton bei $\delta = 7.08$ ppm. (C_7H_8NOBr , Ber: C, 41.58; H, 3.96; N, 6.93. Gef: C, 41.89; H, 4.05; N, 7.06%)

(b) **5f**. Sdp.₁₂ 85–95°. IR-Spektrum gleicht dem von **5b**. NMR-Spektrum gleicht dem von **5b**, das vinyliche Proton liegt bei $\delta = 6.71$ ppm. (C_7H_8NOCl , Ber: C, 53.50; H, 5.09; N, 8.91. Gef: C, 53.40; H, 5.26; N, 8.94%)

Darstellung von 5e. Nach (4), Schmp. 232–238° (Acetonitril). ($C_{25}H_{26}PO_3N$, Ber: C, 71.58; H, 6.20; N, 3.34. Gef: C, 72.07; H, 5.94; N, 3.14%) NMR-Spektrum: Computerspektrum. Multipletts für

—CH—Ph und CH_2 bei $\delta = 4.25$ ppm und 3.2 ppm.

Darstellung von 6a. Nach (1), nicht kristallin.

Darstellung von 6. Nach (2), Ausbeute 58%. Schmp. 99–101° aus $CHCl_3$ /Essigester. ($C_{25}H_{26}POBr$, Ber: C, 66.22; H, 5.73. Gef: C, 66.30; H, 5.83%) Im IR-Spektrum haben wir wieder mehrere CO-Banden von 1740 – 1690 cm^{-1} .

Darstellung von 6c. Nach (3a), Oxydationsmittel war Amylnitrit mit 50%iger Ausbeute. Schmp. 209–213° (Zers). ($C_{25}H_{25}PO_2NBr$, Ber: C, 62.25; H, 5.18; N, 2.90. Gef: C, 61.82; H, 4.99; N, 2.73%)

Darstellung von 6d. Nach (3b), blaue Kristalle vom Schmp. 159–160°. ($C_{25}H_{24}PO_2N$, Ber: C, 74.81; H, 5.98; N, 3.49. Gef: C, 74.66; H, 5.66; N, 3.15%)

Darstellung von 7a. Nach (1), nicht kristallisiert.

Darstellung von 7. Nach (2), Ausbeute 50%. ($C_{26}H_{28}POCl$, Ber: C, 73.75; H, 6.62. Gef: C, 73.45; H, 6.26%) Schmp. 163–165° aus CH_2Cl_2 /Essigester, Äther. IR-Spektrum: zeigt wieder mehrere CO-Banden von 1740 – 1680 cm^{-1} .

Darstellung von 7c. Nach (3a), als Oxydationsmittel diente Amylnitrit. Ausbeute 84%. Schmp. 208–210° (Zers). ($C_{26}H_{27}PO_2NCl$, Ber: C, 69.02; H, 5.97; N, 3.09. Gef: C, 68.74; H, 5.83; N, 3.13%)

Darstellung von 7d. Nach (3b), blaue Kristalle vom Schmp. 121–124° (Zers), aus Äther. ($C_{26}H_{26}PO_2N$, Ber: N, 3.37. Gef: N, 3.48%)

Dank—Die Aufnahme der NMR-Spektren am Varian A-60—A Gerät verdanken wir Frau Dr. I. Schuster. Die Analysen wurden von Herrn H. Bieler im Mikroanalytischen Lab. des Org. Chem. Institut der Universität Wien durchgeführt. Der BASF Ludwigshafen danken wir für die Bereitstellung des Triphenylphosphins.

LITERATUR

- ¹ XIII. Mitt., E. Zbiral und Elisabeth Werner, *Liebigs Ann.* im Druck.
- ² E. Zbiral und L. Fenz, *Mh. Chem.* **96**, 11 (1965).
- ³ H. Bestmann und H. Schulz, *Liebigs Ann.* **674**, 11 (1964).
- ⁴ E. Buchta und F. Andree, *Chem. Ber.* **92**, 3111 (1959).
- ⁵ P. T. Keough und M. Grayson, *J. Org. Chem.* **29**, 631 (1964);
- ⁶ E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2744 (1964).

- ⁶ W. von Doering und K. C. Schreiber, *Ibid.* **77**, 514 (1955).
- ⁷ J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie* p. 739. Pergamon, London (1966).
- ⁸ K. Khaleeluddin und J. M. W. Scott, *Chem. Commun.* 511 (1966).
- ⁹ D. B. Denney, L. C. Smith, J. Song, C. J. Rossi und C. D. Hall, *J. Org. Chem.* **28**, 778 (1963).