

## REAKTIONEN MIT PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN—XV<sup>1</sup>

### OXYDATIONEN VON $\beta$ -OXOALKYLENPHOSPHORANEN MIT $\text{KMnO}_4$ UND $\text{OsO}_4$ —EINE NEUARTIGE SYNTHESE VON 1,2-DIKETONEN

E. ZBIRAL und M. RASBERGER

Aus dem Organisch Chemischen Institut der Universität Wien

(Received in Germany 18 August 1967; accepted for publication 10 September 1967)

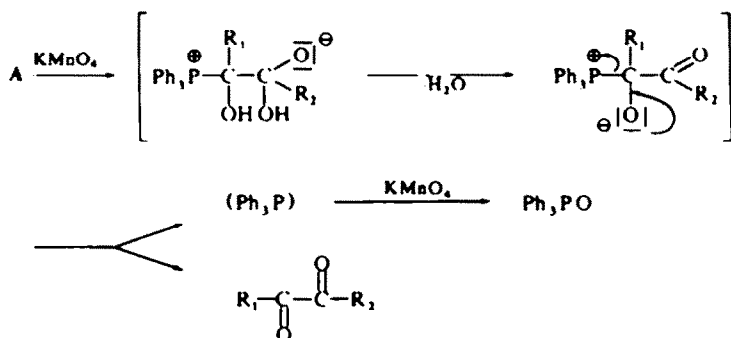
**Zusammenfassung**—In der vorliegenden Arbeit wird eine auf breiter Basis anwendbare Synthese von 1,2-Dicarbonylverbindungen  $\text{R}_1\text{COCOR}_2$  beschrieben. Man erhält sie durch Oxydation von Alkylphosphoranen des Type  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COR}_2)$  mit  $\text{KMnO}_4$ .

**Abstract** A generally applicable synthesis of 1,2 dicarbonyl compounds,  $\text{R}_1\text{COCOR}_2$ , via the  $\text{KMnO}_4$  oxidation of their respective alkylenphosphoranes of the general type  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{R}_1)(\text{COR}_2)$ , is presented

DIE von Speziale und Ratts publizierte Röntgenstrukturanalyse<sup>2</sup> von  $\beta$ -Oxoalkylenphosphoranen zeigt, dass der Valenzzustand dieser Verbindungsklasse eher durch die Enolphosphoniumbetainstruktur A wiederzugeben ist.

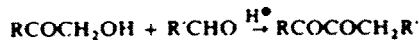


Dieser Gesichtspunkt veranlasste uns, das Verhalten von  $\beta$ -Oxoalkylenphosphoranen gegenüber  $\text{KMnO}_4$  näher zu studieren. Unter der Annahme, dass hier ein ähnlicher Angriff auf die Doppelbindung wie in anderen Fällen erfolgt, war die Bildung von 1,2-Dicarbonylverbindungen gemäss dem nachstehend formulierten Reaktionsschema zu erwarten:



Im übrigen sei erwähnt, dass vereinzelt Versuche zur Darstellung von 1,2-Dicarbonylverbindungen auf phosphororganischer Basis beschrieben sind. So erhielt beispielsweise Ramirez durch Ozonolyse von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOPh}$  Phenylglyoxal<sup>3</sup> und Denney Benzil bei der Oxydation von  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}(\text{COPh})$  mit Peressigsäure.<sup>4</sup> In einem anderen Fall, bei dem 1,2-Cyclohexandion zu erwarten war, lief die Oxydation infolge der Labilität von 1,2-Diketonen gegenüber Persäuren über das Ziel hinaus. Es wurde nur Adipinsäure isoliert.<sup>5</sup>

Es gelang uns, mit  $\text{KMnO}_4$  unter geeigneten Reaktionsbedingungen (vgl. Exp. Teil) in zum Teil guten Ausbeuten, eine Reihe von 1,2-Diketonen herzustellen. Die durch blosse Kugelrohrdestillation gereinigten Produkte erwiesen sich bereits in der überwiegenden Zahl der Fälle als gaschromatographisch rein. Ebenso erwiesen sich unsere Produkte bei der Überprüfung im Dünnschichtchromatogramm als einheitlich. Nur das Diketon 6 zeigte ca. 10% eines Begleitstoffes. Dass tatsächlich 1,2-Diketone vorliegen, zeigten wir bei Verbindung 1; denn diese erwies sich in allen von uns überprüften Eigenschaften (Gaschromatogramm, Dünnschichtchromatogramm, IR-Spektrum, NMR-Spektrum und Brechungsindex<sup>6</sup> identisch mit dem in der Literatur beschriebenen Produkt.<sup>7</sup> Die meisten bekannten Synthesen von 1,2-Diketonen führen im wesentlichen zu symmetrischen Produkten.<sup>8</sup> Nur im Falle ganz bestimmter struktureller Merkmale<sup>9</sup> (z.B. Arylalkyl-diketone) erhält man unsymmetrisch aufgebaute 1,2-Diketone. Eine allgemein anwendbare Darstellungsmethode für unsymmetrische 1,2-Diketone ist unseres Wissens bisher nur in einer Patentvorschrift von Dermer angegeben worden.<sup>10</sup> Sie besteht in der Umsetzung von  $\alpha$ -Ketolen mit Aldehyden, gemäss der nachstehend formulierten Reaktionsgleichung:



Da in unserem Fall beliebige Kohlenstoffgerüste, wie sie in den zur Oxydation gelangenden  $\beta$ -Oxoalkylenphosphoranen zur Anwendung gelangen, durch Acylierung



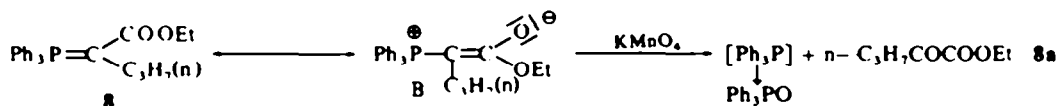
von Alkylenphosphoranen in übersichtlicher Art und Weise aufgebaut werden können,<sup>11</sup> eröffnet sich hier eine breite Ausgangsbasis zur Präparierung verschiedenster 1,2-Diketone. Bemerkenswert erscheint uns, wie ein Blick auf die Verbindung 6 zeigt, auch die Möglichkeit zur Gewinnung von 1,2-Diketonen mit definierter Position des Halogens im Molekül zu sein. Allerdings liegt hier die Ausbeute am tiefsten. Die Abtrennung der Begleitstoffe (ca. 20%) erfolgte mittels präparativer Gaschromatographie. Es gelang jedoch nicht, ein 1,2-Diketon mit konjugierter

$\diagdown \text{C}=\text{C} \diagup$  - Bindung durch Oxydation von 7 herzustellen.

Interessant erscheint uns auch die Synthesemöglichkeit des Diketons 4a. Diese Verbindung ist beispielsweise so empfindlich, dass wir anfänglich bei der Entfernung des  $\text{MnO}_2$  mittels  $\text{NaHSO}_3$  bereits eine weitere Veränderung feststellen mussten. Nur bei rascher Extraktion mit Äther gelingt die Isolierung von reinem 4a. Dass die –"Enolbetaindoppelbindung", wie dies oben formuliert wurde, für den Primärangriff des Oxydationsmittels von Bedeutung sein dürfte, glauben wir daraus ableiten zu dürfen, dass die Oxydation des Carbäthoxymethylenphosphorans 8, in welchem die Enolbetainstruktur B sicherlich viel weniger am Valenzzustand beteiligt ist, nur

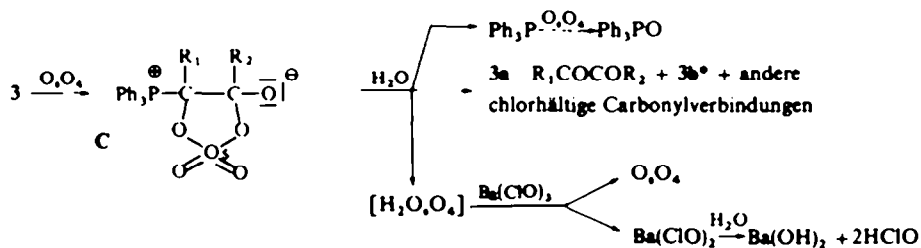
TABELLE I

β-Oxoalkylenphosphoran		1,2 Diketon	
$\text{Ph}_3\text{P}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_1 \\ \diagdown \text{COR}_2 \end{array}$	Fp	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{R}_1\text{C}-\text{C}-\text{R}_2 \\   \\ \text{O} \end{array}$	
R <sub>1</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R <sub>2</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1	97-99°	1a 60%
R <sub>1</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R <sub>2</sub> = -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	139-42°	2a 60%
R <sub>1</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R <sub>2</sub> = -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Ph	3	142°	3a 75%
R <sub>1</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R <sub>2</sub> = $\text{V}$	4	124-26°	4a 43%
R <sub>1</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R <sub>2</sub> = $\text{V}$	5	172°	5a 50%
R <sub>1</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R <sub>2</sub> = -CH(Cl)Et	6	173 76°	6a 18%
R <sub>1</sub> = n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , R <sub>2</sub> = trans-CH=CHCH <sub>3</sub>	7	168-70°	—



sehr zögernd erfolgt. Erst nach 1-2 Stunden ist das Oxydationsmittel verbraucht. Als Hauptprodukt der Oxydation entsteht der α-Ketosäureester 8a.

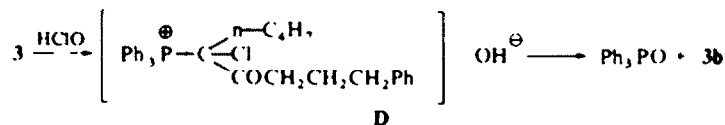
Oxydation von β-Oxoalkylenphosphoranen mit OsO<sub>4</sub>. Das Ergebnis der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> veranlasste uns, die Oxoalkylenphosphorane auch auf ihr Verhalten gegenüber OsO<sub>4</sub> zu untersuchen. Wir führten unsere Untersuchungen mit katalytischen Mengen OsO<sub>4</sub> in Gegenwart von Ba (ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch. Schon bei der ersten Zugabe einer Lösung von 3 zur vorgegebenen Oxydationslösung verfärbt sich diese tiefviolett (sehr wahrscheinlich hängt dies mit der Bildung des Adduktes C zusammen).



Erst bei einer Temperatur von 60-70° zerfällt C ziemlich rasch unter vollkommener Aufhellung, wobei durch das Ba (ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wieder OsO<sub>4</sub> regeneriert wird. Die eingehendere Untersuchung unserer Reaktionsprodukte liess erkennen, dass das 1,2-Diketon 3a entstanden war, dessen Bildung aus der Zwischenstufe C durch eine hydrolytische Spaltung, gefolgt von einem Hofmannartigen Zerfall ohne Schwierigkeiten interpretiert werden kann. Daneben liegen chlorierte Carbonylverbindungen vor, die ihre Entstehung der Einwirkung der bei Reaktion freiwerdenden unter-

\* siehe weiter unten.

chlorigen Säure verdanken. Chlorierungsreaktionen bei Oxydationen mit  $\text{OsO}_4$  in Gegenwart von Chloraten wurden im übrigen auch von Brown beschrieben.<sup>12</sup> Eine von uns aufgeklärte Monochlorketonverbindung der Konstitution  $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{Cl})\text{Et}$  (**3b**) lag ebenfalls im Reaktionsgemisch vor. Diese Verbindung wurde bereits von dem einen von uns<sup>13</sup> früher erhalten. Die Entstehung der Monochlorcarbonylverbindung lässt sich leicht deuten.



Die unterchlorige Säure greift konkurrierend zum  $\text{OsO}_4$  **3** unter Bildung von **D** an, welches dann im Phosphinoxyd und **3b** zerfällt. Ein ganz ähnliches Bild bot sich uns bei der Oxydation von **2** dar. Auch hier war das erwartete 1,2-Diketon **2a** von Chlorketonen verunreinigt.

Diese ausgeprägte konkurrierende Chlorierungsreaktion macht eine synthetische Verwertbarkeit unter Verwendung katalytischer Mengen  $\text{OsO}_4$  nicht möglich.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Analysen wurden von Herrn Dr. J. Zak (Phys. Chem. Inst. d. Univ. Wien) und Herrn H. Bieler (Org. Chem. Inst. d. Univ. Wien) durchgeführt.

Für die gaschromatographischen Analysen danken wir den Herren Dr. W. Streicher und Begutter.

Die Aufnahme der NMR-Spektren besorgte Frau Dr. I. Schuster.

**A Darstellung der  $\beta$ -Oxoalkylenphosphorane.** Zur kräftig gerührten Suspension des Triphenyl-n-Butylphosphoniumbromids\* in Äther gibt man tropfenweise die stöchiometrische Menge ätherischer Phenyllithium-Lösung zu. Der so präparierten Ylidlösung wird pro Mol Phosphoniumsalz 0,5 Mol Säurechlorid oder Ester, ebenfalls in absolutem Äther gelöst, zugefügt. Die Lösung beginnt sich unter Abscheiden eines hellen Niederschlages zu entfärben und zeigt nach beendeter Reaktion einen blassgelben Farbton. Nach 15-minütigem Rühren setzt man dem Reaktionsgemisch die zweifache Menge an Benzol zu, rührt eine weitere halbe Stunde und fügt dann soviel Wasser hinzu, dass es zur Abscheidung eines emulsionsartigen Niederschlages kommt; diesen entfernt man durch Filtration über eine Glasfritte (G3). Die beiden Phasen werden getrennt, wobei die wässrige verworfen und die ätherisch-benzolische über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet wird. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man in den meisten Fällen einen öligen Rückstand, der nach Zugabe von 1–2 ml Essigester, gefolgt von 7–8 ml Petroläther-Äther (2:1) zur Kristallisation zu bringen war.

Die Alkylenphosphorane **1**, **2**, **4**, **5**, **6**, **7** überführt man durch Zugabe der stöchiometrischen Menge 10%  $\text{HCl}$  und Verdünnen mit Wasser unter Erwärmen in die entsprechenden Phosphoniumchloride und entfernt nicht gelöste Anteile durch Ausschütteln mit Benzol und Äther. Das Alkylenphosphoran wird anschliessend durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgefällt, in Benzol aufgenommen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das aus dieser Lösung gewonnene Produkt erweist sich für die nachfolgende Oxydation als rein genug.

**B Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ .** Dem in Benzol gelösten Phosphoran wird  $\text{MgSO}_4$  und etwas Wasser beigegeben; und zur gut gerührten Lösung bei Raumtemperatur die berechnete Menge einer wässrigen  $\text{KMnO}_4$  Lösung zutropft. Nach beendeter Reaktion trennt man den gebildeten Braunstein durch Filtration über eine Glasfritte ab, wobei dieser Rückstand gut mit Äther zu waschen ist, ohne dabei ganz auszutrocknen. Die Äther-Benzolphase wird einmal mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, zweimal mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert das Triphenylphosphinoxyd aus, das durch wiederholtes Digerieren mit Äther und Petroläther vom Diketon abgetrennt wird. Die gesamten Äther- und Petrolätherfraktionen werden eingeeengt und das verbleibende Diketon im Kugelrohr destilliert.

\* Obiges Salz wurde vorher mehrere Stunden bei ungefähr 100° im Vakuum über Silicagel getrocknet.

*Spezielles*

*Darstellung von 1 nach A.* Das bei der Aufarbeitung dünnflüssig anfallende **1** wird wie bei **A** angegeben, durch Überführen in das Phosphoniumchlorid gereinigt und das daraus zurückgewonnene **1** zur Kristallisation gebracht. Fp = 97–99° (Cyclohexan). (C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>P; Ber: C, 80.4; H, 7.47; Gef: C, 79.8; H, 7.52%).

*Darstellung von 1a nach B.* Nach der Oxydation von 35 g (0.09 Mol) **1**, gelöst in 350 cm<sup>3</sup> Benzol unter Hinzufügen von 100 ml Wasser und 20 g MgSO<sub>4</sub>, mit 19 g KMnO<sub>4</sub> (0.12 Mol) in 600 ml Wasser, erhielt man nach Destillation im Widmerkölbchen 6.8 g **1a** (Kp 19<sup>mm</sup> = 51°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4188. (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; Ber: C, 67.6; H, 9.8; Gef: C, 66.93; H, 9.68%). Die Oxydation kann auch mit Äther als Lösungsmittel und einem dreifachen Überschuss der theoretischen Menge an KMnO<sub>4</sub> durchgeführt werden.

Das entsprechende Gaschromatogramm (Varian Aerograph 1525 B; Trennsäule SE 30) zeigte keine Verunreinigung. Im IR-Spektrum fallen die beiden CO-Banden in 1720 (cm<sup>-1</sup>) zusammen.

*Darstellung von 2 nach A.* Das anfallende nicht kristallisierende Rohprodukt **2** wurde über das Phosphoniumchlorid gereinigt und in üblicher Weise daraus **2** gewonnen. Fp = 139–142° (Cyclohexan). (C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>PO Ber: C, 80.4; H, 7.47; Gef: C, 80.0; H, 7.41%).

*Darstellung von 2a nach B.* 7.4 g (0.02 Mol) werden mit 4.1 g KMnO<sub>4</sub> oxydiert. Nach der Kugelrohrdestillation (12 Torr; Badtemperatur 60–70°) erhält man 1.6 g **2a**. (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; Ber: C, 67.6; H, 9.87; Gef: C, 66.96; H, 9.59%). Auch hier kann die Oxydation wieder Äther als Lösungsmittel durchgeführt werden.

Das entsprechende Gaschromatogramm zeigte keine nennenswerten Verunreinigungen.

*Darstellung von 3a nach B.* Die Oxydation von **3** mit KMnO<sub>4</sub> ergab nach Kugelrohrdestillation im Hochvakuum (0.001 Torr) bei einer Badtemperatur von 70–80° das Diketon **3a** in einer Ausbeute von 75%. Während der Oxydation stieg die Temperatur von 16 auf 26° (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>; Ber: C, 77.15; H, 8.26; Gef: C, 77.16; H, 8.05%). Die Substanz zeigte im Gaschromatogramm keine Verunreinigungen.

Die Darstellung von **4** erfolgte nach der Methode **A**. Fp = 124–126 (Cyclohexan). (C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>PO Ber: C, 80.8; H, 6.99; Gef: C, 80.4; H, 7.2%).

*Darstellung von 4a nach B.* C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> Ber: C, 68.6; H, 8.57; Gef: C, 69.27; H, 8.58%). Das IR-Spektrum zeigt hier eine charakteristische Aufspaltung der sonst zusammenfallenden CO-Banden; die Carbonylgruppe in unmittelbarer Nachbarstellung zum Cyclopropanssystem wird aufgrund der Konjugationsfähigkeit dieses Substituenten um ca 25 cm<sup>-1</sup> nach niedrigeren Wellenlängen verschoben. Die zweite Carbonyl-Bande liegt bei 1710 cm<sup>-1</sup>. Das Gaschromatogramm zeigte keinerlei Begleiter.

*Darstellung von 5a nach B.* Kp<sub>9<sup>mm</sup></sub> = 50–55°. (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; Ber: C, 70.2; H, 9.09; Gef: C, 69.31; H, 9.02%). Die CO-Banden im IR-Spektrum liegen hier bei 1710 cm<sup>-1</sup>.

*Darstellung von 6 nach A.* Fp = 173–176 (Cyclohexan) (C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>PClO Ber: C, 73.8; H, 6.62; Gef: C, 73.51; H, 6.91%).

*Darstellung von 6 nach B.* Hier lag die Ausbeute nach einer präoperativen gaschromatographischen Reinigung (Varian Aerograph 1525 B; FID Split 1:75) bei 18°. (C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub>; Ber: C, 54.2; H, 7.34; Gef: C, 55.18; H, 7.74%).

*Darstellung von 7 nach A.* Fp = 168–120 (Cyclohexan) (C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>PO Ber: C, 80.83; H, 6.99; Gef: C, 80.22; H, 7.02%).

## REFERENCES

- <sup>1</sup> XIV Mitt. E. Zbiral und L. Berner-Fenz, *Tetrahedron* **24**, 1363 (1968).
- <sup>2</sup> A. J. Speziale und K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5603 (1965).
- <sup>3</sup> F. Ramirez, R. B. Mitra und N. B. Desai, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5763 (1960).
- <sup>4</sup> D. B. Denney, L. C. Smith, J. Song, C. S. Rossi und C. D. Hall, *J. Org. Chem.* **28**, 778 (1963).
- <sup>5</sup> H. O. House und H. Babad, *Ibid.* **28**, 90 (1963).
- <sup>6</sup> W. H. Urry und D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 118 (1962).
- <sup>7</sup> W. Rigby, *J. Chem. Soc.* 793 (1951).
- <sup>8</sup> DP.-Anm. B. 19896 (120) (1952), BASF, Erf. W. Braun, J. Kollonitsch (Merck & Co., Inc.) U.S.3, 065,259 (Cl.260 483), 1962.
- <sup>9</sup> K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.* 945 (1946).
- <sup>10</sup> O. C. Dermer (Dow Chemical Co), U.S.2, 799,707 July 16 (1957).
- <sup>11</sup> H. J. Bestmann und B. Anarson, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).
- <sup>12</sup> G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 228 (1929).
- <sup>13</sup> E. Zbiral, *Monatsh* **97**, 180 (1966).