

R	n	Acylierungsmittel (mol)	AlCl ₃ (mol)	Lösungsmittel	Ausbeute [a] (%)	Fp (°C)
CH ₃	2	Propionylchlorid	0,1	Nitromethan	35	204–206
CH ₃	1	Propionylchlorid	0,1	Nitrobenzol	70	
	1	Acetylchlorid	0,1	Nitromethan	45	214–216
C ₂ H ₅	1	Acetanhydrid	0,1	Nitromethan	50	175–177
n-C ₃ H ₇	1	Propionylchlorid	0,1	Nitromethan	50	180–182
n-C ₅ H ₉	1	Propionylchlorid	0,1	Nitrobenzol	65	149–151

[a] Ausgehend von jeweils 0,05 mol Ketocarbonsäure.

Acetanhydrid, zu 2-Alkylcyclopentan-1,3-dionen (2), n = 1, cyclisieren lassen. 8-Ketocarbonsäuren (1), n = 2 [2], ergeben analog 2-Alkylcyclohexan-1,3-dione (2), n = 2.

Die Ausbeuten sind, besonders bei den höheren Alkylderivaten, größer als bei allen anderen bisher bekanntgewordenen Verfahren [3].

2-Methylcyclopentan-1,3-dion

6,5 g (0,05 mol) γ-Ketohexansäure, 32 g (0,24 mol) sublimiertes Aluminiumchlorid und 9,3 g (0,1 mol) Propionylchlorid werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 30 ml Nitrobenzol 3 Std. auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf 10 °C wird auf 50 g Eis gegossen, auf 0 °C abgekühlt, das ausgeschiedene rohe 2-Methylcyclopentan-1,3-dion abgesaugt, mit 10 ml kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Eine weitere Fraktion gewinnt man, wenn man die wäßrige Phase des Filtrats mit Aktivkohle aufkocht, filtriert und mit Äther kontinuierlich extrahiert. Gesamtausbeute: 3,9 g (70 %).

Eingegangen am 9. Februar 1967 [Z 449]

[*] Dr. H. Schick, Dr. G. Lehmann und Prof. Dr. G. Hilgetag
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
X 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

[1] A. Takeda, K. Takahashi, S. Torii u. T. Moriwake, J. org. Chemistry 31, 616 (1966).

[2] H. Stetter, Angew. Chem. 67, 769 (1955).

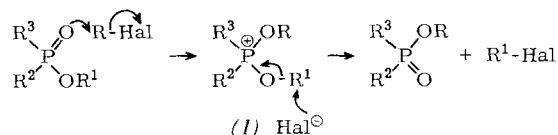
[3] H. Schick, G. Lehmann u. G. Hilgetag, Angew. Chem. 79, 97 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 80 (1967); J. prakt. Chem., im Druck.

Alkoxyphosphonium-Salze durch Alkylierung von Phosphorylverbindungen

Von H. Teichmann, M. Jatkowski und G. Hilgetag [*]

Herrn Professor A. Rieche zum 65. Geburtstag gewidmet

Phosphin- [1], Phospon- [2] und Phosphorsäureester [2, 3] gehen mit Alkylhalogeniden Austauschreaktionen ein. Primärschritt ist dabei offenbar eine nucleophile Substitution durch den Phosphoryl-Sauerstoff:



R², R³ = Alkyl oder Alkoxy

Während die (I) entsprechenden Zwischenstufen bei der Alkylierung von Thiophosphorsäure-estern isoliert werden können [4], gelang die Isolierung der Alkoxyphosphonium-Salze (I) bisher nicht. Lediglich die Alkylierung des Triphenylphosphinoxids zu stabilen Triphenylalkoxyphosphonium-Salzen [5] und die Darstellung von Tetramethoxyphosphonium-hexachloroantimonat (Ig) aus Trimethylphosphit, Methylhypochlorit und Antimon(v)-chlorid [6] wurden kürzlich beschrieben.

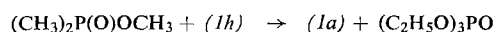
Wir haben durch Alkylierung von Phosphin-, Phospon- und Phosphorsäureestern mit Trialkyloxonium-Salzen in Me-

thylenchlorid die Alkoxyphosphonium-hexachloroantimonate (Ia)–(Ih) in hohen Ausbeuten als unerwartet beständige, gut kristallisierende Substanzen erhalten. Analysenwerte, IR- und ¹H-NMR-Spektren stehen im Einklang mit der angenommenen Struktur.

	R	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)
(Ia)	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	182
(Ib)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	179
(Ic)	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	178
(Id)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	174
(Ie)	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	48
(If)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	144–145
(Ig)	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	135
(Ih)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	125

Die ³¹P-Resonanzlinien der Dialkylphosphinsäuren werden durch die Alkylierung zu (Ia)–(Ie) um ca. 40 ppm nach niederem Feld verschoben. Dagegen liegen die δ-³¹P-Werte der Tetraalkoxyphosphonium-Salze [–5 und –3 (±3) ppm für (Ig) bzw. (Ih)] sehr nahe bei denen der Trialkylphosphate; der für die Tetramethoxy-Verbindung (Ig) angegebene Wert [6] ließ sich nicht reproduzieren. IR- und ¹H-NMR-Spektrum von (Ig) stimmen gut mit publizierten Daten [6] überein.

Alkoxyphosphonium-Salze sind starke Alkylierungsmittel. Besonders ausgeprägt ist das Alkylierungsvermögen der Tetraalkoxy-Verbindungen (Ig) und (Ih), die analog Trialkyloxonium-Salzen z.B. mit Phosphinsäureestern reagieren:



Tetraäthoxyphosphonium-hexachloroantimonat (Ih):

Zu einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von 7,5 g (17,2 mmol) Triäthylxonium-hexachloroantimonat in trocknem Methylenchlorid wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei –78 °C eine Lösung von 4,5 g (24,7 mmol) Triäthylphosphat in 10 ml Methylenchlorid getropft. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine klare Lösung, die nach einstündigem Stehen mit wasserfreiem Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und im CO₂/Aceton-Bad gekühlt wird. Absaugen des in feinen Blättchen kristallisierenden Niederschlags ergibt 7,2 g (77,5 %) der Verbindung (Ih), Fp = 118–120 °C; Fp nach einmaligem Umkristallisieren aus n-Butylchlorid: 125 °C.

Zur Darstellung von (Ia)–(If) ist kein Ester-Überschuß erforderlich; die Aufarbeitung kann unmittelbar nach Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgen; Ausbeuten [bis auf (Ie), das ölig anfällt und schwierig zur Kristallisation zu bringen ist]: 80–90 %.

Eingegangen am 14. März 1967 [Z 471]

[*] Dr. H. Teichmann, Dipl.-Chem. M. Jatkowski und Prof. Dr. G. Hilgetag
Institut für organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften
X 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee

[1] H. J. Harwood u. D. W. Grisley, J. Amer. chem. Soc. 82, 423 (1960).

[2] R. G. Laughlin, J. org. Chemistry 27, 1005 (1962).

[3] J. Maruishi u. S. Tsuda, Osaka Furitsu Kogyo-Shoreikan Hokoku 1962, Nr. 28, S. 86; Chem. Abstr. 61, 15968 (1964).

[4] H. Teichmann u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 96, 1454 (1963).

[5] A. Schmidpeter, B. Wolf u. K. Düll, Angew. Chem. 77, 737 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 712 (1965).

[6] J. S. Cohen, Tetrahedron Letters 1965, 3491.