

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 52.¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1- ACETOXY-1-METHYLTHIOMETHAN PHOSPHORYLVERBINDUNGEN

Burkhard Costisella^a; Iris Keitel^a

^a Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, Adlershof

To cite this Article Costisella, Burkhard and Keitel, Iris(1988) ' α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 52.¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1- ACETOXY-1-METHYLTHIOMETHAN PHOSPHORYLVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 40: 3, 161 — 165

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072909

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072909>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

α-SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 52.¹ SYNTHESE UND REAKTIONEN VON 1- ACETOXY-1-METHYLTHIOMETHAN PHOSPHORYLVERBINDUNGEN

BURKHARD COSTISELLA und IRIS KEITEL

*Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR,
 119 Berlin–Adlershof, Rudower Chaussee 5*

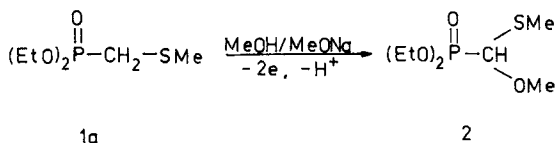
Prof. Hans Gross zum 60. Geburtstag gewidmet.

(Received May 17, 1988)

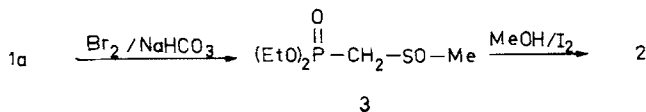
The 1-acetoxy-1-methylthiomethanephosphoryl compounds (4) are prepared from methylthiomethanephosphoryl derivatives (1) by electrolysis in 0.6 molar sodium acetate/acetic acid solution. The reaction of 1-acetoxy compounds (4) with halogen carriers gives the 1-halogen-1-methylthiomethanephosphoryl derivatives 5, 7 and 8. The reaction of 4a under PTC-conditions results in cleavage of the P–C-bond.

Die 1-Acetoxy-1-methylthiomethanphosphoryl-Verbindungen (4) wurden aus Methylthiomethanphosphorylderivaten (1) durch Elektrolyse in 0.6 molarer Na-acetat/Essigsäure-Lösung dargestellt. Die Reaktion der 1-Acetoxyverbindungen mit Halogenüberträgern führt zu den 1-Halogen-1-methylthiomethanphosphorylderivaten 5, 7 und 8. Bei Reaktion von 4a unter PTC-Bedingungen beobachtet man eine Spaltung der P–C-Bindung.

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung berichteten wir über die elektrochemische Methoxylierung von Methylthiomethanphosphonsäurediethylester 1a zum O,S-Acetal des Diethylphosphonoformaldehyds 2.²

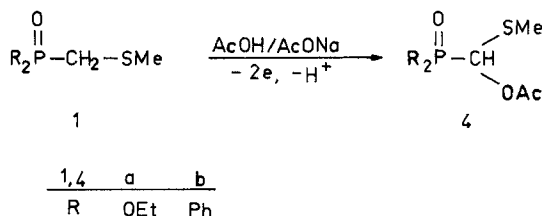


Die gleiche Verbindung konnten wir schon früher aus dem durch Oxidation von 1a zugänglichen Sulfoxid 3 durch eine Pummerer-Reaktion mittels Methanol

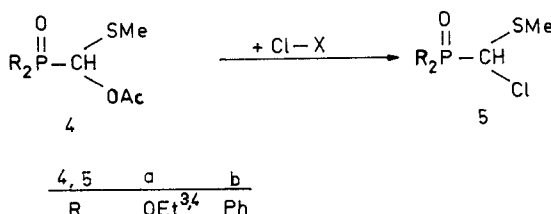


in Gegenwart von Iod darstellen.³ Die bei der oben genannten einstufigen, elektrochemischen Reaktion erzielten guten Ergebnisse veranlaßten uns, auch die elektrochemische Acetoxylierung von 1a zu untersuchen. Wir elektrolysierten 1a in ungeteilter Elektrolysezelle an Pt-Elektroden, wobei eine 0.6 molare Na-Acetat-Essigsäure-Lösung als Leitelektrolyt und Reaktionspartner verwendet

wurde. Nach Aufarbeitung des Elektrolysegemisches konnten wir in 66%iger Ausbeute den 1-Acetoxy-1-methylthiomethanphosphonsäure-diethylester **4a** isolieren. Auch diese Verbindung erhielten wir in einer 2-stufigen Reaktion früher aus **1a** über **3** durch eine Pummerer-Reaktion mit Acetanhydrid.³ In ähnlich guten Ausbeuten wie bei **1a** verlief schließlich auch die elektrochemische Acetoxylierung von Methylthiomethan-diphenylphosphinoxid **1b** zu **4b**.



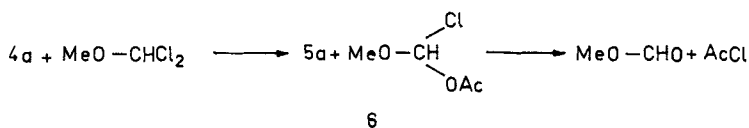
Die auf diese Weise einfach zugänglichen Acetoxyderivate **4** untersuchten wir hinsichtlich der Möglichkeit der Substitution des Acetoxyrestes sowie ihrer Eignung zur Horner-Olefinierung. Mit Chlorüberträgern wie Acetylchlorid, α,α -Dichlormethylmethylether und Thionylchlorid konnten wir bei **4a** und **4b** die Acetoxygruppe gegen Chlor austauschen und erhielten so die 1-Chlor-1-methylthiomethanphosphorylderivate **5**.



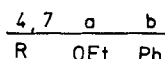
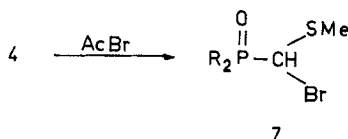
Die hier eingesetzten Chlorüberträger zeigten dabei deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, wie wir am Beispiel von **4a** näher untersuchten (s. Tabelle I). Bei der Umsetzung von **4a** mit asymmetrischem Dichlorether zu **5a** entsteht primär das instabile Acetoxy-chlor-methoxy-methan **6**, das sofort zu Acetylchlorid und Methylformiat zerfällt. Acetylchlorid nimmt dann selbst an der Reaktion teil. Das im Endeffekt entstehende Acetanhydrid sowie Methylformiat konnten NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden.

TABELLE I
Reaktion von **4a** mit überschüssigem Cl—X

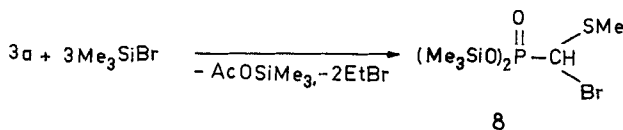
X	Bedingungen	Umsatz von 4a
Ac	3 Stdn. Rückfluß	quantitativ
MeOCHCl	4 Stdn. Rückfluß	quantitativ
	22 Stdn. Rückfluß	90%
	in Toluol	
SOCl	12 Stdn. Rückfluß	10%
	in Toluol	



Mit Acetylbromid konnten aus **4** analog die 1-Brom-1-methylthiomethanphosphorylverbindungen **7** dargestellt werden.

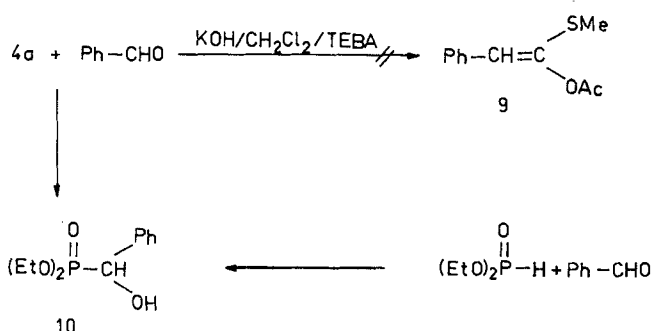


Das Phosphinoxid **7b** erhielten wir schließlich auch bei der Reaktion von **4b** mit Trimethylbromsilan. Bei der Umsetzung des Ethylesters **4a** mit Trimethylbromsilan beobachteten wir neben dem Austausch der Acetoxygruppe auch

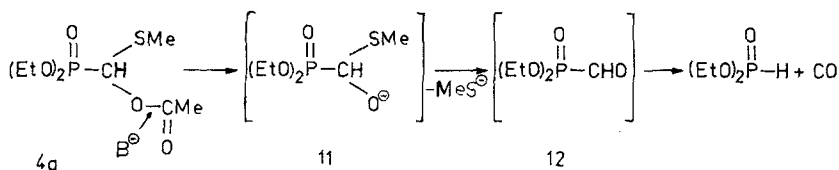


Dealkylierung zum Silyl-ester **8**.⁵ Die Verbindung **8** erwies sich als sehr instabil und ließ sich nur als Rohprodukt mittels NMR-Spektroskopie charakterisieren.

Einen unerwarteten Reaktionsverlauf beobachteten wir beim Versuch der Horner-Reaktion von **4a** mit Benzaldehyd. Unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse erhielten wir anstelle des erwarteten Olefins **9** den 1-Hydroxy-1-phenylmethanphosphonsäurediethylester **10**, der sich leicht durch Addition von Diethylphosphit an Benzaldehyd darstellen läßt.⁶



Danach tritt hier offensichtlich nicht Deprotonierung am α -C-Atom, sondern Angriff der Base am Acetoxyrest ein. Unter Abspaltung der Acetylgruppe entsteht ein Zwischenprodukt **11**, das seinerseits die Methylmercaptogruppe abspaltet.



Hierbei sollte sich der bisher nicht hergestellte, vermutlich sehr instabile Formylphosphonsäurediethylester **12** bilden, der sofort unter P-C-Spaltung zu Diethylphosphit und CO zerfällt. Ein Kontrollversuch macht diese Annahme sehr wahrscheinlich: nach Rühren von **4a** mit KOH/CH₂Cl₂/TEBA ließ sich in der organischen Phase Diethylphosphit eindeutig identifizieren.

EXPERIMENTELLER TEIL

1-Acetoxy-1-methylthiomethanphosphorylverbindungen 4-Allgemeine Vorschrift. Die Reaktion wird in einer Elektrolyseapparatur mit ungeteilter Zelle durchgeführt. Die Zelle enthält 225–450 ml 0,6 molarer Lösung von Na-acetat in Essigsäure als Leitelektrolyt. Als Elektroden wurden zwei Pt-Netzelektroden verwendet. In die Elektrolytlösung gibt man 0,05–0,1 Mol der Phosphorylverbindung **1** und elektrolysiert bei 20–30°C, 30–40 V und 0,18–0,2 A. Die Strommenge beträgt 2,2–2,4 Faraday/mol. Nach dem Ende der Elektrolyse engt man die Lösung am Rotationsverdampfer ein, gibt Wasser (60–70 ml) zu dem Rückstand und extrahiert mit Ether (3 × 60 ml bei **4a**) bzw. mit Methylenchlorid (3 × 60 ml bei **4b**). Die organische Phase wird mit wäßriger Sodalösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand durch Destillation oder Waschen mit Ether gereinigt (Daten s. Tabelle II, III).

1-Chlor-1-methylthiomethanphosphorylverbindungen 5. 0,01–0,02 Mol der Acetoxyverbindung **4** erwärmt man mit überschüssigem Acetylchlorid bzw. α,α-Dichlormethylmethylether 3–4 Stdn. am Rückfluß. Anschließend engt man ein und reinigt den Rückstand durch Destillation oder Waschen mit Ether (Daten s. Tabelle II, III).

1-Brom-1-methylthiomethanphosphorylverbindungen 7. Wie vorstehend aus 0,02 Mol **4** und überschüssigem Acetylbromid in Benzol (bei **4a**) bzw. Chloroform (bei **4b**) (Daten s. Tabelle II, III).

1-Brom-1-methylthiomethyl-diphenylphosphinoxid 7b. 0,01 Mol **4b** werden mit überschüssigem Trimethylbromsilan 4 Stdn. am Rückfluß erwärmt. Nach Abkühlen kristallisiert die Reaktionsmischung durch und wird durch Waschen mit Ethanol und Ether gereinigt. (Daten s. Tabelle II, III).

TABELLE II
Physikalische Daten der dargestellten Verbindungen **4**, **5** und **7**

Nr.	Ausbeute (% d.Th.)	Sdp. °C/0,01 Torr <i>n</i> _D bei 24°C (°C)	Summenformel (Molgewicht)	Analysen Ber.	Gef.
4a	66	98–100 ^a 1.4610	C ₈ H ₁₇ O ₅ PS (256,3)	P 12,08 S 12,51	11,93 12,49
4b	60	(110–112)	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ PS (320,3)	P 9,67 S 10,01	9,61 10,03
5a	50	94–95 ^a 1.4815	C ₆ H ₁₄ ClO ₃ PS (232,7)	Cl 15,24 S 13,78	14,80 13,35
5b	49	(176–179)	C ₁₄ H ₁₄ ClOPS (296,8)	Cl 11,94 S 10,80	11,43 10,44
7a	55	110–120 1.4966	C ₆ H ₁₄ BrO ₃ PS (277,1)	Br 28,83 S 11,57	28,81 11,17
7b	53 (AcBr) 57 (Me ₃ SiBr)	(167–168)	C ₁₄ H ₁₄ BrOPS (341,2)	Br 23,42 S 9,39	23,20 9,22

^a Lit. Daten s.^{3,4}

TABELLE III

Charakteristische NMR-Daten^a von **4**, **5** und **7** (in CDCl₃, δ in ppm, J in Hz)

Nr.	¹ H		¹³ C		³¹ P δ
	δ CH (J_{PCH})	δ SCH ₃ (J_{PCSCH})	δ CH (J_{PC})	δ SCH ₃ (J_{PCSC})	
4a	6.00 (12.0)	2.29 (1.0)	71.17 (185.0)	13.8 (6.0)	14.8
4b	6.47 (5.1)	2.28 —	76.00 (89.56)	15.6 (5.1)	29.6
5a	4.95 (12.4)	2.34 (0.8)	57.4 (168.6)	15.8 (5.9)	14.2
5b	5.41 (5.3)	2.32 —	62.57 (71.44)	15.3 (5.0)	30.8
7a	4.94 (11.8)	2.32 —	46.68 (165.70)	15.6 (5.5)	13.2
7b	5.53 (5.2)	2.33 —	52.95 (70.44)	16.5 (5.3)	30.5

^a Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an folgenden Geräten: ¹H: Tesla BS 567, ¹³C: Bruker MSL 400, ³¹P: Varian CFT 20.

1-Brom-1-methylthio-methanphosphonsäure-bis-trimethylsilyl-ester 8. 0.01 Mol **4a** erwärmt man mit überschüssigem Trimethylbromsilan 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad. Anschließend engt man die Reaktionsmischung ein und untersucht das Rohprodukt NMR-spektroskopisch. ¹H(CDCl₃): $\delta\text{Me}_3\text{Si}$: 0.28s, δSMe : 2.31 d ($J_{\text{PCSCH}} = 1$ Hz) δCH : 4.86 d ($J_{\text{PCH}} = 12.0$ Hz); ³¹P(CHCl₃): 2.15 ppm.

Reaktion von 4a mit Benzaldehyd unter PTC-Bedingungen. 0.01 Mol **4a** und 0.01 Mol Benzaldehyd löst man in 15 ml CH₂Cl₂, setzt 15 ml 50%ige KOH und 0.15 g TEBA zu und rührt 5 Stdn. bei RT, trennt die organische Phase ab, schüttelt mit wäßriger NH₄Cl-Lösung und anschließend mit Wasser aus, trocknet über Natriumsulfat, engt ein und destilliert den Rückstand im Kugelrohr bei einer Badtemperatur von 130–140°C (0.01 Torr). Man erhält 70% 1-Hydroxy-1-phenylmethanphosphonsäurediethyl-ester **10**. m/z (EI) 244 (M^+); ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δOH : 3, 60 s, δCH : 4.94 d (8 Hz)

Umsetzung von 4a unter PTC-Bedingungen ohne Carbonylverb. Wie vorstehend ohne Zusatz von Benzaldehyd. Nach Einengen der organischen Phase konnte im Rohprodukt NMR-spektroskopisch eindeutig Diethylphosphit nachgewiesen werden. ¹H(CDCl₃): $\delta\text{P-H}$ = 4.40 d (670.2 Hz) ³¹P(CHCl₃): 7.1 d (671 Hz).

LITERATUR

1. α -Substituierte Phosphonate, 51. Mitt. B. Costisella und H. Gross, *Z. Chem.* **27**, 143 (1987).
2. B. Costisella und I. Keitel, *Synthesis* **44**, (1987).
3. M. Mikolajczyk, A. Zatorski, S. Grezejszczak, B. Costisella und W. Midura, *J. Org. Chem.* **43**, 2518 (1978).
4. T. H. Kim, D. Y. Oh, *Tetrahedron Lett.*, 3479 (1985).
5. Ch. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung und M. C. McKenna, *Tetrahedron Lett.* 155 (1977); H. Gross, Ch. Böck, B. Costisella und J. Gloede, *J. prakt. Chem.* **320**, 344 (1978).
6. K. Sasse in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII, 1, S. 478, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1963.