

This article was downloaded by:

On: 30 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 50.¹ Elektrochemisch generierte Basen als Reagenz für die Horner-Reaktion

Burkhard Costisella^a; Hans Gross^a; Paul Jeroschewski^b; Iris Keitel^a; Karl-Heinz Schwarz^a

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

^b Sektion Chemie der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Rostock, Buchbinderstraße

To cite this Article Costisella, Burkhard , Gross, Hans , Jeroschewski, Paul , Keitel, Iris and Schwarz, Karl-Heinz(1987) ' α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 50.¹ Elektrochemisch generierte Basen als Reagenz für die Horner-Reaktion', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 29: 2, 159 — 164

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708080498

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708080498>

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 50.¹ Elektrochemisch generierte Basen als Reagenz für die Horner-Reaktion

BURKHARD COSTISELLA, HANS GROSS,*
PAUL JEROSCHEWSKI,**
IRIS KEITEL und KARL-HEINZ SCHWARZ

*Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der
DDR, 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5 und Sektion Chemie der
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock,** 2500 Rostock, Buchbinderstraße*

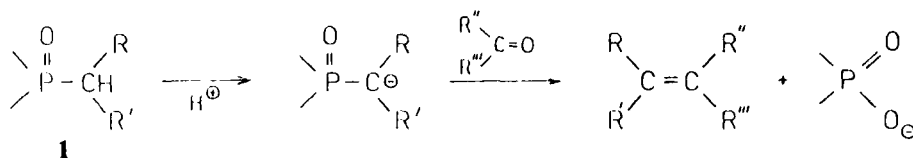
Leopold Horner zum 75. Geburtstag

(Received March 4, 1986)

The radical anion **2** (electrochemically generated base), formed by electrochemical reduction of azobenzene (probase), is suitable for deprotonation of differently substituted phosphonates **4**. α -Phosphonyl aniones **5**, obtained by such approach, reacted in situ with carbonyl compounds to give α -substituted olefines **6**. Similar reaction took place with stilbene as probase.—Side reactions with the solvent were observed with less acidic phosphonates, e.g. **4h**.

Das bei kathodischer Reduktion von Azobenzen (Probase) entstehende Radikalanion **2** (elektrochemisch generierte Base) eignet sich zur Deprotonierung unterschiedlich substituierter Phosphonsäureester **4**. Die so erhaltenen α -Phosphonylanionen **5** wurden in situ mit Carbonylverbindungen zu α -substituierten Olefinen **6** umgesetzt. Gleiche Reaktion trat mit Stilben als Probase ein.—Bei wenig aciden Phosphonaten wie **4h** wurden Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel beobachtet.

Nach L. Horner² reagieren Phosphorylverbindungen des Typs **1** nach Deprotonierung und Reaktion mit Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Olefinen. Enthalten die Phosphorylderivate in α -Position (R' , R) funktionelle Gruppen, so entstehen heterosubstituierte Olefine wie z.B. Vinylether, Vinylthioether, Enamine oder Ketenderivate.³



Zur Generierung des Phosphorylcarbanions aus **1** lassen sich die unterschiedlichsten Basen einsetzen, wie z.B. NaH, BuLi, LiN(i-Pr)₂, Alkoholate, Dimsyl-Na oder wäßrige KOH/CH₂Cl₂ unter Phasentransferbedingungen.

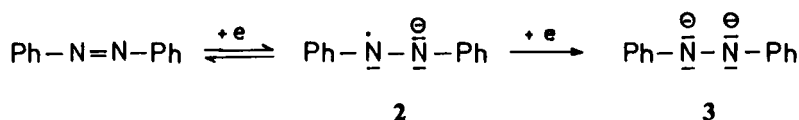
Eine einfache und billige, sehr variable Methode zur Gewinnung auch starker organischer Basen stellt die kathodische Reduktion geeigneter organischer Verbin-

*Author to whom all correspondence should be addressed.

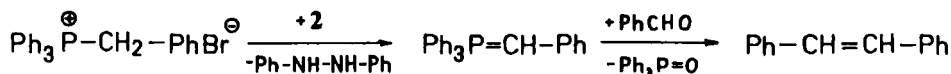
dungen (Probasen) dar.^{4,5,6} Die primären Reaktionsprodukte, die von sehr unterschiedlicher Natur sein können (electrochemisch generierte Basen, EGB), sind dann in der Lage, methylenaktive Verbindungen zu deprotonieren.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Synthese heterosubstituierter Olefine mittels Horner-Reaktion überprüften wir die Möglichkeit der Deprotonierung von Phosphonsäureestern unter Verwendung elektrochemisch generierter Basen. Die hierbei entstehenden Phosphorylcarbanionen sollten unmittelbar mit Carbonylverbindungen in ungesättigte Verbindungen überführt werden.

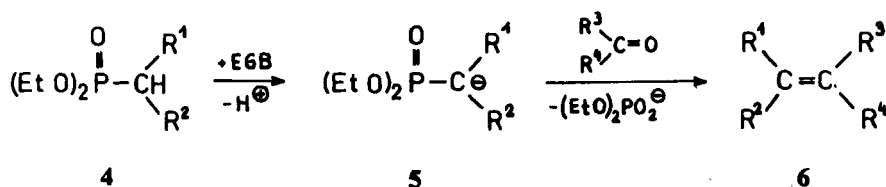
Zur Deprotonierung methylenaktiver Verbindungen unterschiedlicher Struktur wurde als elektrochemisch generierte Base (EGB) z.B. das Azobenzen-Radikalanion **2** eingesetzt, das in situ durch kathodische Reduktion von Azobenzen in aprotischen Lösungsmitteln an Hg-Elektroden in erster Stufe entsteht. Weitere Reduktion führt zum Dianion **3**:⁶



Ein Beispiel für diese Arbeitsweise ist die von P. Iversen und H. Lund⁷ beschriebene Deprotonierung von Triphenyl-benzylphosphoniumbromid mit **2** zum entsprechenden Ylid, das seinerseits sofort mit Benzaldehyd in einer Wittig-Reaktion zu Stilben umgesetzt wurde:



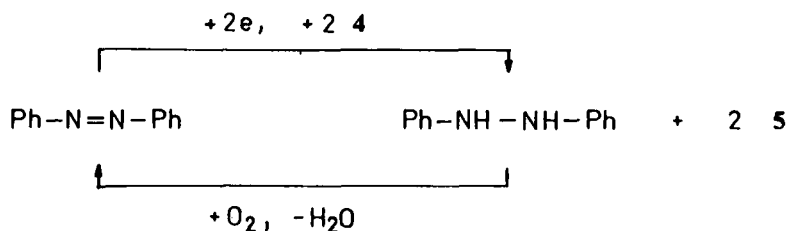
Wir führten unsere Untersuchungen zur Horner-Olefinierung ebenfalls mit Azobenzen als Probase durch. Die Elektrolyse erfolgte in einer geteilten Zelle in abs. Acetonitril, wobei als Leitsalz Tetraethylammoniumchlorid verwendet wurde. Als Elektroden dienten eine großflächige Hg-Kathode und eine Pt-Netzanode, wobei im Grenzstrombereich der ersten Azobenzenstufe (−1.2 bis −1.4 V gegen SCE) gearbeitet wurde. Als CH-acide Phosphorylverbindungen setzten wir α-mono- bzw. α-disubstituierte Phosphonsäureester **4** ein. Nach Aufnahme der berechneten Strommenge wurde die entsprechende Menge Carbonylverbindung zugesetzt und nach Beendigung der Reaktion zur Isolierung des Olefins **6** wie üblich aufgearbeitet.



4-6	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	COOEt	COOEt	COOEt	CN	(EtO) ₂ P(O)	CN	SEt	OEt
R ²	H	H	H	H	H	NMe ₂	SEt	OEt
R ³	Ph	Me		Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
R ⁴	H	H	>(CH ₂) ₅	H	H	H	H	H

Als Carbonylverbindungen ließen sich aromatische und aliphatische Aldehyde sowie Ketone einsetzen. Die Olefine mit einer oder zwei funktionellen Gruppen am ungesättigten C-Atom, wie z.B. Vinylcarbonsäurederivate, Vinylphosphonate, Enamine und Ketenmercaptale wurden in Ausbeuten von 41–86% erhalten.

Das bei der Reaktion gebildete Hydrazobenzen wird im Verlaufe der Aufarbeitung durch Luftoxydation zu Azobenzen oxidiert, das man nahezu quantitativ zurückerhält.



Den Ablauf der Reaktion untersuchten wir am Beispiel der Reaktion von **4a** mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie.

Die chemische Verschiebung von **4a** in Acetonitril beträgt 19.6 ppm. 10 Minuten nach Elektrolysebeginn wurde eine Probe aus dem Kathodenraum entnommen und vermessen. Neben dem Signal von **4a** trat ein zweites Signal bei 38.1 ppm auf, das dem Phosphor des Phosphorylcarbanions **5a** entspricht. Nach Aufnahme der berechneten Strommenge war nur noch das Signal des Anions **5a** nachweisbar. Ein Spektrum nach Zugabe von Benzaldehyd und 15minütigem Rühren bei Raumtemperatur zeigte kein Signal des Anions **5a** mehr, sondern nur noch das Signal des bei der Olefinierung als Coprodukt auftretenden Diethylphosphatanions bei –0.7 ppm.

Aliphatische Aldehyde und Ketone reagierten mit **5** wesentlich langsamer, so daß hier die Reaktionsmischungen 1–2 Stdn. am Rückfluß erwärmt werden mußten.

Aus den chemischen Verschiebungen der olefinischen Protonen sowie aus der Größe der H—H-Kopplungskonstanten ergab sich für die Olefine **6a**, **b** und **d**, daß vorzugsweise das E-Isomere entstanden war. Die Z-Isomeren waren NMR-spektroskopisch gerade nachweisbar. Die ungesättigte Verbindung **6e** lag nur in der E-Form vor, während **6f** als E/Z-Gemisch isoliert wurde (Daten s. Tabelle I).

Anstelle von Azobenzen ließ sich auch Stilben als Probase einsetzen, wobei in Acetonitril oder DMF ein Potential von –2 V bis –2.1 V SCE eingehalten wurde, "Reduktionsprodukt" war in diesem Falle Dibenzyl.

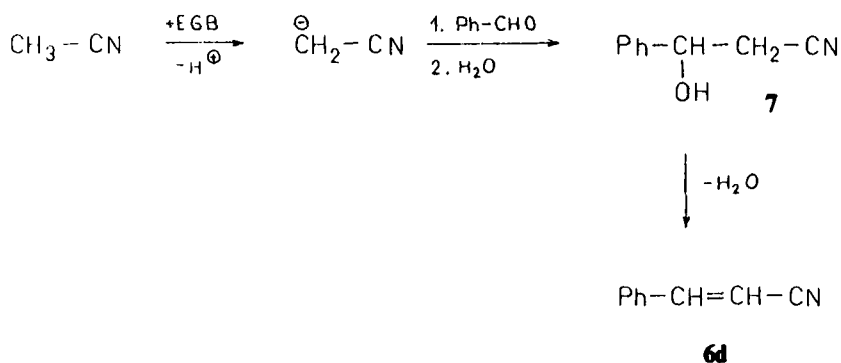
Einen unerwarteten Verlauf nahm die Reaktion des Diethoxymethanphosphonsäurediethylesters **4h** unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen. Nach Aufnahme der berechneten Strommenge, Zugabe von Benzaldehyd und säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde ein Produkt erhalten, das bei 100°C bei 0.5 mm Hg siedet und in Benzol unlöslich ist.

TABELLE I
Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten der olefinischen
Protonen von **6a-g** (in CDCl₃)

6		δ_{H^2} (ppm) ^a	δ_{H^4} (ppm) ^a	$^3J_{H^2H^4}$ (Hz)
a	E	6.42	7.68	16
	Z	5.92	6.92	12
b	E	5.78	6.92	16
	Z	5.72	6.28	8
c	—	5.52	—	—
d	E	5.76	7.30	17
	Z	5.34	7.04	12
e	E	6.16	überlagert	15
	Z	nicht nachweisbar	—	—
f	E	—	5.84	—
	Z	—	6.20	—
g	—	—	6.93	—

^aR² = H², R⁴ = H⁴.

matographischer Trennung der Reaktionsmischung isolierten wir neben Azobenzen drei weitere Verbindungen. Hierbei handelte es sich einmal um das Startphosphonat **4h**, um das Hydroxynitril **7**, sowie um Zimtsäurenitril **6d**. Danach ist offenbar die Acidität von **4h** so gering, daß durch das Radikalanion **2** nicht das Phosphonat **4h**, sondern das Lösungsmittel deprotoniert wird. Dessen Anion reagiert dann sofort mit Benzaldehyd zum Hydroxynitril **7**, das unter Wasserabspaltung das Olefin **6d** gibt.



Die Struktur des Hydroxynitrils **7** konnten wir durch ¹³C-NMR-Spektroskopie eindeutig sichern.

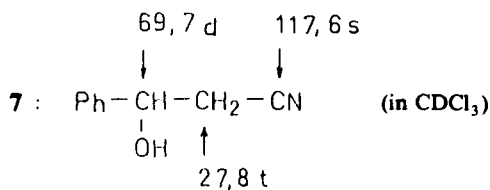


TABELLE II

 α -Mono- bzw. di-heterosubstituierte Olefine 6

6	Reaktionszeit (Std.) ^a	Ausbeute (% d.Th.) ^b	Sdp. °C(Torr) n_D (°C)	Summenformel (Molgew.)	Literaturdaten Sdp. °C (Torr) n_D (°C)
a	1 RT	86 (GC) 83 (S) 63 (D)	150 (12) 1.5596(21)	$C_{11}H_{12}O_2$ (186.2)	271 (760) ⁹ 1.5598(20) E-Form
b	1 RT	42 (GC) 41 (D)	130–135 1.4177(22)	$C_6H_{10}O_2$ (114.2)	130 (742) ¹⁰ 1.4245(20)
c	1 RÜ	41 (S)	1.4768(22)	$C_{10}H_{16}O_2$ (168.2)	1.4785(20) ¹¹
d	1 RT	88 (S)	1.5980(22)	C_9H_7N (129.2)	130–32 (12) ¹² 1.6032(20) E-Form
e	2 RÜ	71 (GC) 65 (S)	1.5216(22)	$C_{12}H_{17}O_3P$ (240.2)	1.5208(25) ¹³
f	1 RT	51 (GC) 49 (S)	1.6030(22)	$C_{11}H_{12}N_2$ (172.2)	1.6010(23) ¹⁴ E/Z-Gemisch
g	2 RÜ	61 (GC) 43 (S) 41 (D)	92–96 (0.01) 1.6009(22)	$C_{12}H_{16}S_2$ (224.4)	Ber. Gef. S 28.58 28.60

^aRT = Raumtemperatur, RÜ = Rückfluß;^bGC = durch Gaschromatographie im Rohprodukt, S = durch Säulenchromatographie, D = durch Destillation.

Die Tatsache, daß Diethoxymethanphosphonsäurediethylester **4h** durch die EGB **2** nicht deprotoniert wurde, überrascht nicht, da sich die Verbindung schon bei früheren Versuchen als auffallend inert gegenüber deprotonierenden Agentien erwies. Dagegen steht die Reaktion des als Lösungsmittel eingesetzten Acetonitrils im Gegensatz zur Beobachtung von E. Laviron und Y. Mugnier,⁸ wonach durch das Azobenzennradikalanion **2** Acetonitril nicht deprotoniert werden soll.

EXPERIMENTELLER TEIL

Synthese der Olefine 6—Allgemeine Vorschrift. Die Reaktion wird in einer Elektrolyseapparatur mit geteilter Zelle durchgeführt. Die Zelle enthält eine 0.2 molare Lösung von Tetraethylammoniumchlorid in Acetonitril als Leitelektrolyt. Als Kathode dient eine großflächige Hg-Elektrode, als Anode eine Pt-Netzelektrode. Zur Bindung des an der Anode gebildeten Chlors gibt man in den Anodenraum Cyclohexen. Zur Entfernung von Luft wird der Kathodenraum 15–30 Min. mit Reinststickstoff gespült. Anschließend gibt man 0.035 Mol Azobenzene und 0.03 Mol Phosphonat **3** in den Kathodenraum und elektrolysiert bei –1.2 bis –1.4 V SCE unter Rühren bis zur Aufnahme der berechneten Strommenge (Coulometer). Der Verlauf der Reaktion läßt sich auch rein optisch gut verfolgen, weil die tiefdunkle Farbe des überschüssigen Radikalanions das Ende der Carbanionenbildung anzeigt. Danach entfernt man die Spannungsquelle und gibt in den Kathodenraum die äquivalente Menge Carbonylverbindung, rührt 2 Std. bei Raumtemperatur oder erwärmt die Reaktionsmischung 1–2 Std. am Rückfluß. Zur Aufarbeitung destilliert man das Acetonitril ab, löst den Rückstand in Methylchlorid und schüttelt mit Wasser aus. Nach Trocknen der Methylchloridlösung engt man ein und saugt das ausgefallene Azobenzene ab. Das Filtrat wird destillativ oder säulenchromatographisch gereinigt (Daten s. Tabelle II).

LITERATUR

1. α -substituierte Phosphonate 49. Mitt.: B. Costisella und I. Keitel, *Synthesis*, im Druck.
2. L. Horner, H. Hoffmann, W. Klink, H. Ertel und V. G. Toscano, *Chem. Ber.*, **95**, 581 (1962); L.

- Horner, *Fortschr. Chem. Forschung*, **7**, 1 (1966); J. Boutagy und R. Thomas, *Chem. Rev.*, **74**, 87 (1974); S. F. Martin, *Synthesis*, 633 (1979).
3. H. Groß und I. Keitel, *Z. Chem.*, **22**, 117 (1982).
 4. R. C. Hallcher und M. M. Baizer, *Liebigs Ann. Chem.*, 737 (1977).
 5. M. N. Baizer und H. Lund, (Editors) *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1983.
 6. J. L. Sadler und A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1979 (1968); F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße 1974.
 7. P. Iversen und H. Lund, *Tetrahedron Lett.*, 3523 (1969).
 8. E. Laviron und Y. Mugnier, *J. Electroanal. Chem.*, **93**, 69 (1978).
 9. H. U. von Vogel, *Chemikerkalender*, Springer-Verlag Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 374.
 10. l.c. 9, S. 216.
 11. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 2.E. **9**, 33.
 12. l.c. 11, 3.E. **9**, 2721.
 13. W. S. Wadsworth Jr. und W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733 (1961).
 14. B. Costisella und H. Groß, *Tetrahedron*, **38**, 139 (1982).