

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 62.¹ TRIETHOXYPHOSPHONIUM-YLIDE BZW.-BETAINE AUS TRIETHYLPHOSPHIT UND 7-PHOSPHORYLCHINONMETHIDEN, SYNTHES UND REAKTIVITÄT

Hans Gross^a; Iris Keitel^a; Burkhard Costisella^a

^a Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5, Berlin

To cite this Article Gross, Hans , Keitel, Iris and Costisella, Burkhard(1992) ' α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 62.¹ TRIETHOXYPHOSPHONIUM-YLIDE BZW.-BETAINE AUS TRIETHYLPHOSPHIT UND 7-PHOSPHORYLCHINONMETHIDEN, SYNTHES UND REAKTIVITÄT', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 70: 1, 331 – 337

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208049182

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208049182>

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 62.¹ **TRIETHOXYPHOSPHONIUM-YLIDE BZW.-BETAINE** **AUS TRIETHYLPHOSPHIT UND 7-PHOSPHORYL-** **CHINONMETHIDEN, SYNTHESE UND REAKTIVITÄT**

HANS GROSS, IRIS KEITEL und BURKHARD COSTISELLA
Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5,
0-1199 Berlin, BRD

Alfred Rieche in Dankbarkeit zum 90. Geburtstag

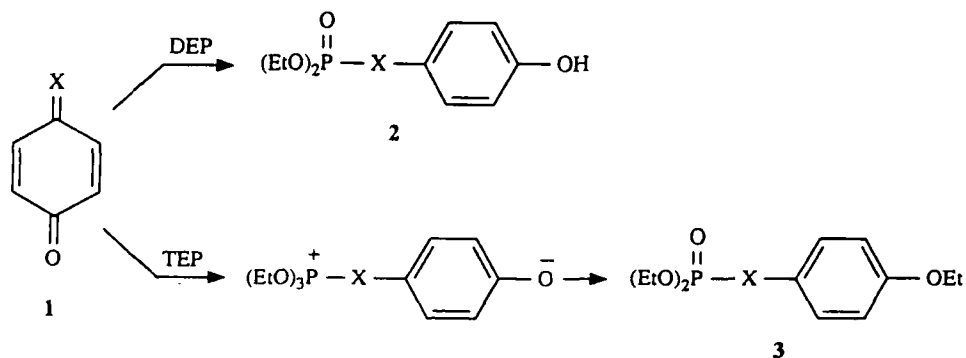
(Received April 7, 1992)

Durch Addition von Triethylphosphit (TEP) an die 7-Diethylphosphono- bzw. 7-Diphenylphosphinyl-3,5-di-tert.-butyl-chinonmethide **4a,b** entstehen nicht die erwarteten Phosphonium-betaine **13a,b** sondern unter Protonenwanderung die überraschend stabilen Triethoxyphosphonium-ylide **14a,b**. Das aus TEP und 7,7-Bisphosphonochinonmethid **6a** erwartete Phosphoniumbetain **18** war instabil und gab sofort unter Ethylenabspaltung und Protonentransfer das 4-Hydroxyaryl-trisphosphonat **7**.

By addition of triethylphosphit (TEP) to the 7-diethylphosphono- or 7-diphenylphosphinyl-3,5-di-tert.-butyl-quinone methides **4a,b** are formed by proton transfer, the surprisingly stable triethoxyphosphonium ylides **14a,b** and not the expected phosphonium-betaines **13a,b**. The phosphonium betain **18**, which was expected from the reaction of TEP and the 7,7-bisphosphono-quinone methide **6a**, was unstable and decomposed by proton transfer and splitting off ethylen to the 4-hydroxyaryl-trisphosphonate **7**.

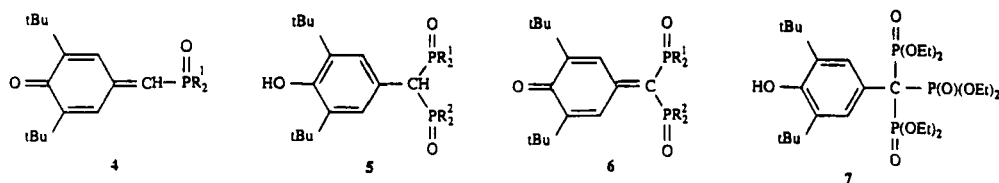
EINLEITUNG

Chinone reagieren mit trivalenten Phosphorverbindungen substratabhängig: so wird Diethylphosphit (DEP) an Benzochinon **1a** zu Diethyl-(p-hydroxyphenyl)phosphat **2a** addiert,^{2a} während Triethylphosphit (TEP) vermutlich über ein Betain nach Alkyltransfer das Diethyl-(p-ethoxyphenyl)phosphat **3a** liefert.^{2b}



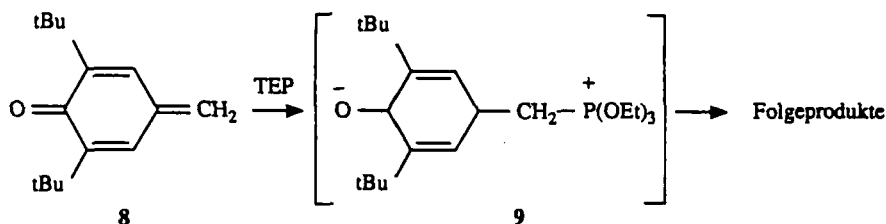
1 - 3	a	b
X	O	CPh ₂

Analog entstand aus dem 7,7-Diphenylchinonmethid **1b** mit DEP das Diethyl-(diphenyl-4-hydroxyphenyl)-methanphosphonat **2b** und mit TEP das analoge O-Ethylderivat **3b**.³ Aus den 7-Phosphono-chinonmethiden **4a** bzw. **6a** erhielten wir mit DEP in hohen Ausbeuten die Bis- bzw. Trisphosphonsäureester **5a** bzw. **7**.⁴

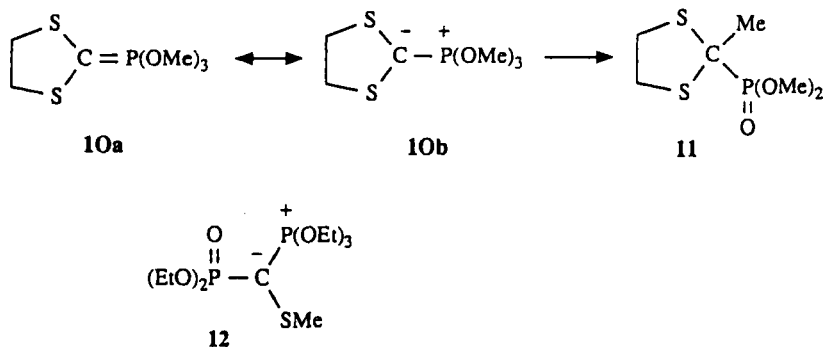


4 - 6	a	b
R ¹	OEt	Ph
R ²	OEt	OEt

Die sehr reaktiven 7-unsubstituierten Chinonmethide, z.B. **8**, lieferten dagegen mit TEP komplexe Reaktionsgemische, wobei als Primäraddukt wiederum ein Betain **9** angenommen wurde.⁵



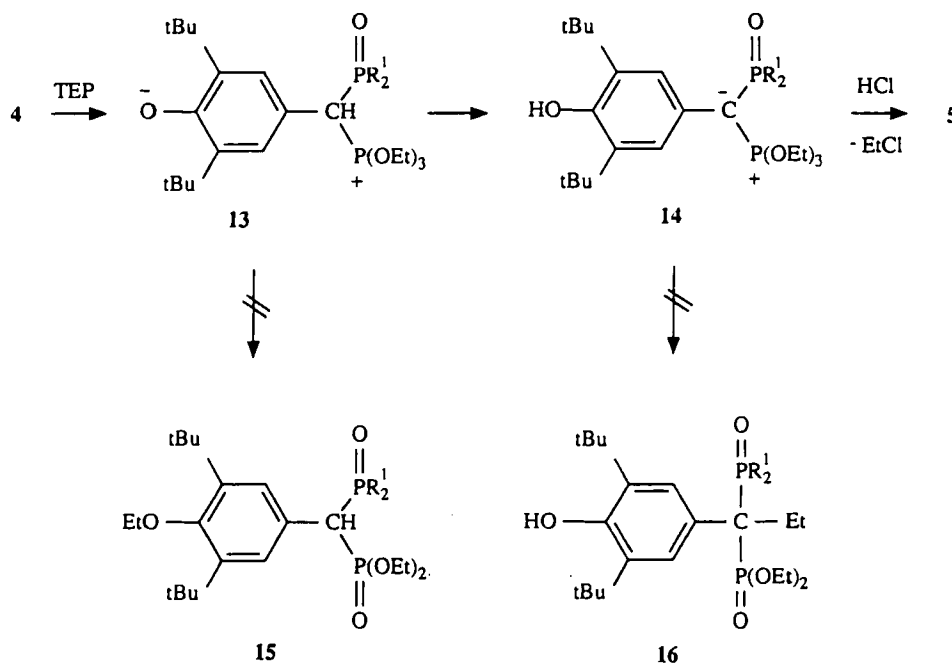
Definierte Verbindungen mit **9**-analoger Trialkoxyphosphoniumstruktur wurden bisher nur in Einzelfällen beschrieben. So entstand durch Desulfurierung des entsprechenden Trithiocarbonats mit Trimethylphosphit ein wenig stabiles Produkt—dort als Trimethoxyphosphoran **10a** formuliert,^{6,7} das bei 70–80°C unter Alkyltransfer in **11** überging und mit Aldehyden in exothermer Reaktion Ketenmercaptale lieferte.⁶ Demgegenüber erwies sich das aus Methyl-di-ethyl-dithiophosphonoformiat und TEP erhältliche Phosphoniumylid **12**⁸ als stabil. Beim Erwärmen trat keine Transmethylierung ein und die Verbindung erwies sich auch bei Erwärmen als inert gegenüber Carbonylverbindungen.⁹



Wir berichten im folgenden über die Umsetzung der kürzlich erhaltenen stabilen Phosphono-chinonmethide **4** bzw. **6**⁴ mit Triethylphosphit, wobei ebenfalls definierte und stabile Produkte erwartet werden konnten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Beim Erwärmen von **4a** mit TEP entstand in 81%iger Ausbeute ein kristallines Addukt, das als 9-analoges Betain **13a** vorliegen sollte. Aus ¹H-NMR-Daten folgte jedoch eindeutig eine Struktur als resonanzstabilisiertes Ylid **14a**: bei **13a** sollte das Methinproton durch Kopplung mit den unterschiedlichen Phosphorkernen als Doppeldublett vorliegen, gefunden wurde jedoch ein Singulett bei 4,8 ppm, was auf ein phenolisches Proton hinwies (s. Strukturermittlung). Das Produkt erwies sich als thermostabil: auch beim Erwärmen auf 140°C trat keine Transalkylierung zu **15a** oder **16a** ein, wie dies den Reaktionen **1** \rightarrow **3**^{2b,3} bzw. **10** \rightarrow **11**⁶ entspräche.

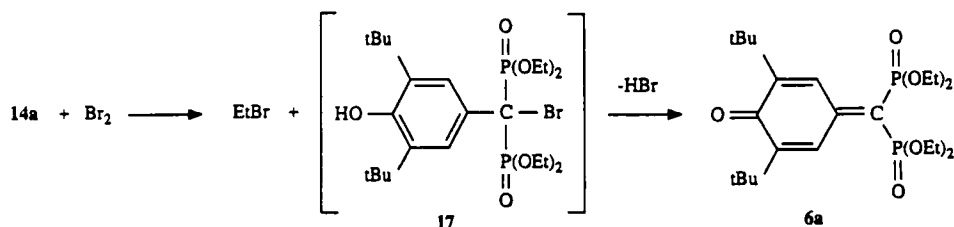


13 - 16	a	b
R ¹	OEt	Ph

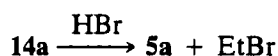
Auch gegenüber Carbonylverbindungen erwies sich **14a** im Gegensatz zu **10** sogar beim Erwärmen als inert. Im schwach sauren Medium ließ sich **14a** glatt in den Bisphosphonsäureester **5a** überführen.

Analog reagierte das Phosphinoxidderivat **4b** mit TEP zu dem kristallinen, stabilen Phosphoniumylid **14b**, das mit verd. Salzsäure zum Phosphono-phosphinoxid **5b** reagierte. Mit Brom entstand aus **14a** nicht das gewünschte Bromderivat **17**,

sondern unter Eliminierung von Ethylbromid ein komplexes Reaktionsgemisch, in dem sich durch ^{31}P -NMR-Messungen nur das Bisphosphono-chinonmethid **6a** und das Bisphosphonat **5a** eindeutig sicherstellen ließen.

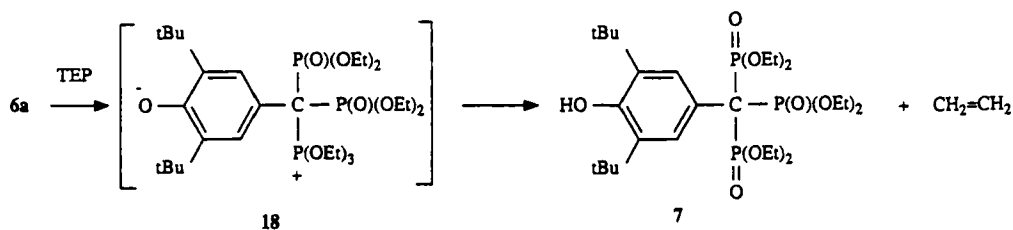


Die Bildung von **6a** kann durch Dehydrobromierung von **17** erklärt werden, der hierbei



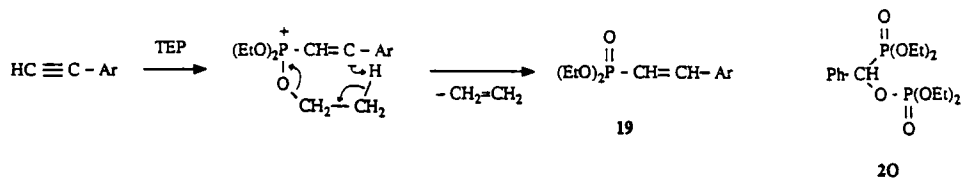
abgespaltene Bromwasserstoff dürfte noch unumgesetztes **14a** sofort in **5a** und weiteres Ethylbromid umwandeln.

Bei Umsetzung des Bisphosphono-chinonmethids **6a** mit TEP sollte primär ein Phosphonium-betain **18** entstehen. Wir erhielten jedoch stets nur das Trisphosphonat **7**.



Hydrolyse von **18** zu **7** schied aus, da wir auch beim Arbeiten unter streng wasserfreien Bedingungen das gleiche Reaktionsprodukt erhielten.

Eine direkte Umwandlung analoger Alkoxyphosphonium-Zwischenstufen in Phosphonate bzw. Phosphate unter Protonentransfer wurde auch bei anderen Systemen beobachtet. So reagieren z.B. Arylacetylene mit TEP zu Aryl-phosphonoethylenen **19**. Der Reaktionsablauf wurde durch primäre Bildung eines Phosphoniumbetains erklärt, das im Sinne der Pfeile unter Ethen-Eliminierung zu **19** weiter reagiert.¹⁰ Ähnlich gab Benzoylphosphonat mit TEP das Phosphat-Phosphonat **20**, dessen Benzylproton nach Aussagen von Deuterierungsexperimenten eindeutig aus einer der Ethylgruppen des Phosphits stammt.¹¹



Ein analoger Reaktionsablauf wäre auch im vorliegenden Fall zu diskutieren: Abspaltung von Ethen aus einer der stark positivierten Phosphonium-ethylgrup-

pen von **18**, wobei das Proton in inter- oder intramolekularer Reaktion von dem stark basischem Phenolatanion übernommen würde. Ein Kontrollversuch bestätigte diese Annahme: Beim Erwärmen von **6a** mit TEP konnte eindeutig Ethylen nachgewiesen werden.

STRUKTURERMITTLUNG

Die Struktur der Ylide **14a** and **14b** ließ sich mittels ^{31}P - und ^{13}C -NMR Untersuchungen eindeutig sichern.

In den ^{31}P -NMR-Spektren werden zwei Dubletts (Kopplung der beiden unterschiedlichen P-Kerne) beobachtet, jeweils für das Phosphonium-P-Atom und für das Phosphonat- bzw. Phosphinoxid-P-Atom. Die chemischen Verschiebungen für das Phosphonium-P-Atom liegen im Erwartungsbereich und stimmen gut mit den von uns ermittelten Werten der Vergleichsylyde **10b** bzw. **12** überein (s. Tabelle I).

Auch die Werte des Phosphonat bzw. Phosphinoxid-P-Atoms liegen in den typischen Bereichen.

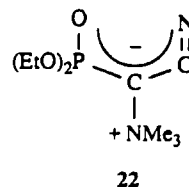
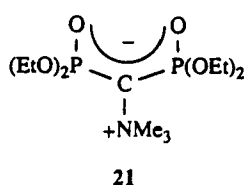
In den ^{13}C -Spektren beweist das Kopplungsmuster des Ylidkohlenstoffs eindeutig die Struktur der Ylide **14**. Es wurden Doppeldubletts (Kopplung mit zwei unterschiedlichen P-Kernen) beobachtet (Werte s. Tabelle I). Die in der Tabelle mit aufgeführten Vergleichsverbindungen **12**, **21** und **22** haben geminale P-C-Kopplungskonstanten, deren Werte in der gleichen Größenordnung liegen wie bei den neu dargestellten Yliden **14**. Die großen Werte der geminalen Kopplungskonstanten ($J_{\text{PC}} = 220,7 \text{ Hz}$ bzw. $122,8 \text{ Hz}$) weisen auf eine Delokalisierung der negativen Ladung bis in den Phosphorylsauerstoff hin, wie das bei den Yliden **21** und **22** von uns früher beobachtet wurde.^{12,13}

TABELLE I
 ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten der Ylide **14** und der Vergleichsprodukte **10**, **21**, **22** (δ in ppm; J in Hz; Lsgm. ^{31}P : CHCl_3 , ^{13}C : CDCl_3)

Nr.	$\delta_{\text{P}}^{\text{a}}$	$\delta_{\text{P}}^{\text{b}}$	J_{PP}	$\delta_{\text{C}}^{\text{c}}$	J_{PC}^{a} (J_{PC}^{b})
14a	50,51	29,28	96,4	30,02	210,0 (220,7)
14b	47,40	28,70	65,1	36,26	212,5 (122,8)
10	50,30				
12	50,76	30,68	145,8		
	51,09 ^d	28,50 ^d	146,8 ^d	20,62 ^d	220 ^d
21 ¹²		27,60		69,10	(223,4)
22 ¹³		24,20		65,80	(261,8)

^aPhosphonium-Phosphor; ^bPhosphonat- bzw. Phosphinoxid-Phosphor;

^cYlid-C-Atom; ^dLsgm. $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{D}_6$ ⁸



EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: ^1H -NMR: Tesla 587 A, Bruker WP 200 SY, Standard HMDS intern; ^{31}P -NMR: Bruker MSL 400, Standard 85%ige H_3PO_4 extern; ^{13}C -NMR: Varian Gemini 300, Standard HMDS intern (1,92 ppm); Gaschromatograph: Varian 1400.

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-diethylphosphono-triethoxyphosphonium-methylid **14a**. Zu einer Lösung von 3,54 g (0,01 mol) **4a** in 40 ml Benzol gibt man 1,66 g (0,01 mol) Triethylphosphit und erwärmt 2,5 Std. am Rückfluß. Man engt i. Vak. ein und versetzt den öligen Rückstand mit Petrolether. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute 4.1 g (79%) **14a**, Fp. 133/35°C

$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{P}_2$ (520,59) ber. C 57,68 H 8,91; gef. C 57,65 H 9,11

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-bis-(diethylphosphono)-methan **5a** aus **14a**. 0,52 g **14a** wurden mit 10 ml verd. Salzsäure geschüttelt. Der nach kurzer Zeit ausgeschiedene Festkörper wurde aus Essigester/Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 0,4 g (81%) **5a**, Fp. 138/39°C, Lit.*Fp. 141°C

3,5-Di-tert.-butyl-7-diphenylphosphinyl-1,4-benzochinon-1-methid **4b**. Eine Lösung von 4,2 g (0,01 mol) (4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-diphenylphosphinyl-methan in 120 ml Toluol wird mit 5,98 g (0,025 mol) PbO_2 versetzt und 3 Std. bei RT gerührt. Man saugt über Kieselgur ab, engt die Lösung i. Vak. ein und wäscht die ausgeschiedenen gelben Kristalle mit Petrolether.

Ausbeute: 3,6 g (80%) **4b**, Fp. 219/20°C

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$ (418,52) ber. C 77,49 H 7,47; gef. C 77,52 H 7,50

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-diphenylphosphinyl-triethoxyphosphonium-methylid **14b**. Zu einer Lösung von 4,18 g (0,01 mol) **4b** in 50 ml Benzol gibt man 1,66 g (0,01 mol) Triethylphosphit und erwärmt 2,5 Std. am Rückfluß. Man engt die Lösung i. Vak. ein, wäscht die ausgeschiedenen Kristalle mit Petrolether und kristallisiert aus Essigester um.

Ausbeute: 5,3 g (91%) **14b**, Fp. 152/54°C

$\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{P}_2$ (584,67) ber. C 67,79 H 7,93; gef. C 67,38 H 7,96

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-diethylphosphono-diphenylphosphinyl-methan **5b** aus **14b**. 0,58 g **14b** wurden mit 10 ml verd. Salzsäure geschüttelt. Das nach kurzer Zeit erhaltene sirupöse Produkt wurde in Essigester aufgenommen. Nach Zusatz von Petrolether trat Kristallisation ein.

Ausbeute: 0,46 g (84%) **5b**, Fp. 159/160°C, Lit.¹⁴ Fp. 160°C

Versuch zur Bromierung von **14a**. 0,52 g (0,001 mol) **14a** wurden in 2 ml abs. Methylenchlorid gelöst und unter Rühren bei RT mit 0,16 g (0,001 mol) Brom, in 2 ml abs. Methylenchlorid gelöst, versetzt. Man erwärmt 30 Min. am Rückfluß und engt die Lösung i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wurde mit Petrolether behandelt; in dem kristallinen Produkt ließen sich auf ^{31}P -NMR-spektroskopischem Wege eindeutig **5a** sowie **6a** nachweisen.

(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butyl-phenyl)-tris-diethylphosphono-methan **7** aus **6a**. Zu 1,0 g **6a** gibt man 3 ml Triethylphosphit und erwärmt 4 Std. am Rückfluß. Nach Stehen über Nacht wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Petrolether gewaschen.

Ausbeute 0,5 g (40%) **7**, Fp. 162/63°C, Lit.* Fp. 162/63°C

In einer nach 40 Min. aus dem Gasraum entnommenen Probe ließ sich gaschromatographisch Ethylen nachweisen.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR UND FUSSNOTEN

1. 61. Mitteilung: G. Röhr, M. Schnell und A. Köckritz, *Synthesis* im Druck.
2. (a) K. J. M. Andrews und F. R. Atherton, *J. Chem. Soc. (London)*, **1960**, 4682; B. A. Arbusow, N. A. Poleshaeva und V. S. Vinogradova, *Izv. Akad. SSSR* 1219, (1961); *C. A.* **55**, 470^a (1961). s. a. F. Ramirez und S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, **22**, 1282 (1957); (b) F. Ramirez, E. H. Chen und S. Dershowitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 587, 4338 (1959).
3. Y. G. Shermolovich, L. N. Markovski, Y. A. Kopeltsiv und V. T. Kolesnikov, *Zh. Obshch. Khim.*, **50**, 811 (1980).
4. H. Groß, S. Ozegowski und B. Costisella, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **47**, 7 (1990).
5. W. H. Stearnes Jr., J. A. Myers und J. J. Lauft, *J. Org. Chem.*, **44**, 3404 (1969).
6. E. J. Corey und G. Märkl, *Tetrahedron Letters*, 3201 (1967).
7. Die Verbindung **10** liegt sicherlich nicht als Trimethoxyphosphoran **10a**⁶ sondern also Ylid **10b** vor. Die von uns gefundene chemische Verschiebung von 50,30 ppm entspricht dem lt. Lit.⁸ referiertem Wert von 51,09 ppm für das Ylid **12** und stimmt mit dem Wert von 50,51 ppm für das Ylid **14a** überein. Auch die bei **10** beobachteten Reaktionen⁶ sind von einer Struktur **10b** her leichter verständlich.
8. A. B. Bulpin, S. Masson und A. Sene, *Tetrahedron Letters*, 1157 (1990).
9. Unveröffentlichte Resultate H. Groß und S. Ozegowski.
10. C. E. Griffin und T. D. Mitchell, *J. Org. Chem.*, **30**, 1935 (1965).
11. K. M. Higgins und M. Murray, *Phosphorus and Sulfur*, **18**, 408 (1983).
12. H. Groß und B. Costisella, *Angew. Chem.*, **80**, 545 (1968); B. Costisella, Habilitationsschrift 1985, Akademie d. Wissenschaften Berlin.
13. B. Costisella und H. Groß, *J. Prakt. Chem.*, **324**, 545 (1982).
14. H. Groß, I. Keitel und B. Costisella, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **62**, 35 (1991).