

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 66.¹ ZUR REAKTION VON BENZOPYRYLIUM-BZW. FURYLCHLORIDEN MIT TRIVALENTEN PHOSPHORVERBINDUNGEN

Hans Gross^a; Burkhard Costisella^a; Iris Keitel^a; Helmut Sonnenschein^a; Annamarie Kunath^a
^a Zentrum für Selektive Organische Synthese, Berlin

To cite this Article Gross, Hans , Costisella, Burkhard , Keitel, Iris , Sonnenschein, Helmut and Kunath, Annamarie(1993) ' α -SUBSTITUIERTE PHOSPHONATE 66.¹ ZUR REAKTION VON BENZOPYRYLIUM-BZW. FURYLCHLORIDEN MIT TRIVALENTEN PHOSPHORVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 84: 1, 129 — 134

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034323

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034323>

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 66.¹ ZUR REAKTION VON BENZOPYRYLIUM-BZW. FURYLCHLORIDEN MIT TRIVALENTEN PHOSPHORVERBINDUNGEN

HANS GROSS, BURKHARD COSTISELLA, IRIS KEITEL,
HELMUT SONNENSCHEIN und ANNAMARIE KUNATH
*Zentrum für Selektive Organische Synthese, Rudower Chaussee 5,
D-12489 Berlin, Bundesrepublik Deutschland*

Herrn Prof. Dr. Ernst Schmitz mit allen guten Wünschen zum 65. Geburtstag

(Received July 6, 1993)

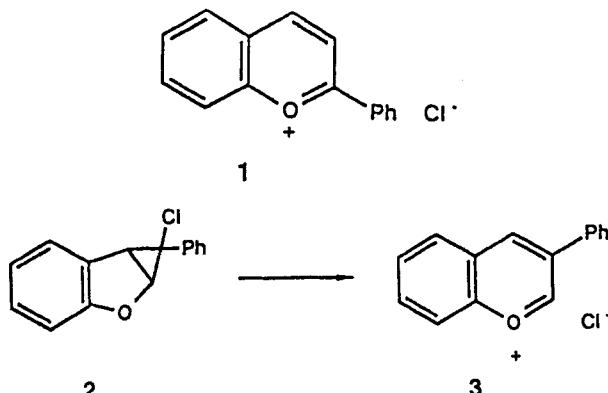
Benzopyryliumchloride reagieren mit Triethylphosphit bzw. mit Diphenylphosphonigsäureisopropylester unabhängig von der Stellung des Substituenten im Pyryliumring ausschließlich in 4-Position. 2-(Chlorodiethylphosphonomethyl)-furan **12** dagegen gibt mit Triethylphosphit ein Gemisch des erwarteten gem. Bisphosphonates **14** und der kernphosphorylierten Verbindung **15**.

Benzopyrylium chlorides and triethylphosphite or diphenylphosphinic acid isopropylester react independent of the position of substituents in the pyrylium ring only in 4-position. On the other hand 2-(chlorodiethylphosphono methyl)-furane **12** with triethylphosphite gives a mixture of the expected gem. bisphosphonate **14** and the product with the second diethylphosphono group in the furane ring (**15**).

Key words: Phosphorylated benzopyranes; bis-diethylphosphono-methylfuranes; ¹³C-, ³¹P-NMR data.

EINLEITUNG

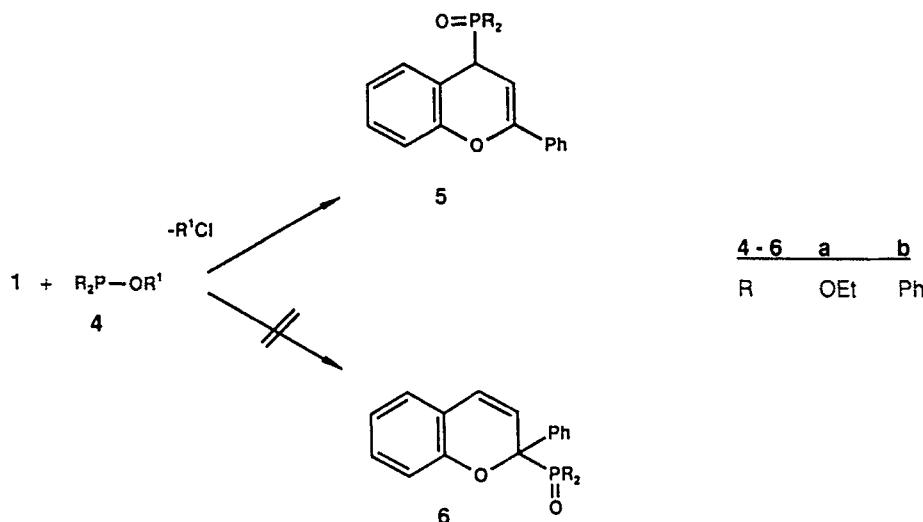
Nucleophile reagieren mit 2-Phenylbenzopyrylium-chlorid² **1** vorwiegend in 2-Stellung. So entstehen, wie kürzlich berichtet,³ aus **1** und Anilinen über einen C-2-Angriff und anschließender Ringtransformation Chinoline. Dagegen reagiert das analoge 3-Phenylbenzopyrylium-chlorid **3**, welches leicht aus der Chlorcyclopropanverbindung **2** freigesetzt werden kann, mit Nucleophilen je nach Substrat und Reaktionsbedingungen in 2- oder in 4-Stellung.⁴



Wir berichten im Folgenden über die Umsetzung der isomeren Phenylbenzopyrylium-chloride **1** bzw. **3** mit trivalenten Phosphorverbindungen, wobei der Eintritt des Substituenten nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden konnte. In die Untersuchungen einbezogen wurde ein 2-Halogenmethylfuran, bei dem ebenfalls nucleophiler Angriff in unterschiedlicher Position erwartet werden konnte.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

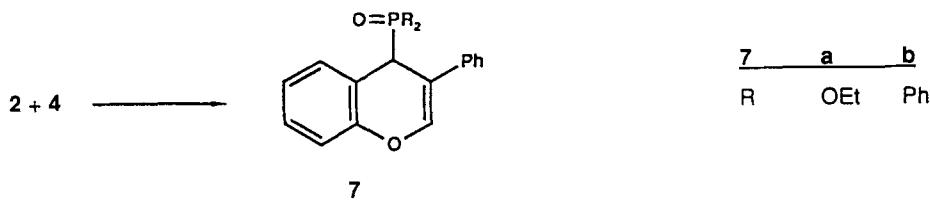
Durch Erwärmen von **1** mit Triethylphosphit **4a** erhielten wir ein Produkt, dem nach Ausweis der ^{13}C -NMR-Daten eindeutig die Struktur des 4-Diethylphosphonoderivates **5a** zuzuordnen war (s. Strukturmöglichkeit).



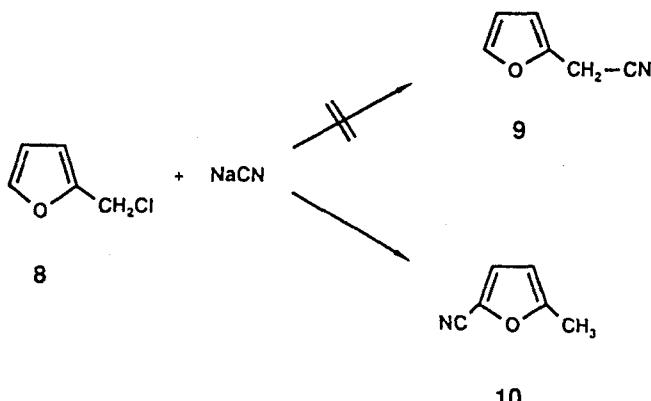
Das Isomere **6a** war auch nicht in Spuren nachweisbar. In gleicher Weise entstand aus Diphenylphosphinigsäure-isopropylester **4b** das Phosphanoxid **5b**, d. h. auch hier war eindeutig Substitution in 4-Position eingetreten. Über eine Synthese von **5b** aus 2-Phenylbenzopyryliumperchlorat und Diphenylphosphinigsäure-methylester/NaJ wurde kürzlich von anderer Seite berichtet.⁵ Zum indirekten Strukturbeweis wurde das Produkt in ein stabiles Phosphorylradikal überführt; die Position der Phosphorylgruppe wurde dann durch EPR-Messungen bestätigt.⁵

Während aus 2-Phenylbenzopyrylium-chlorid und Anilin nur Folgeprodukte eines Angriffs in 2-Stellung zu beobachten sind, wurden bei analoger Umsetzung von **3** Produkte gefunden, die sowohl durch Anlagerung des Nucleophils in 2- als auch in 4-Stellung entstehen.

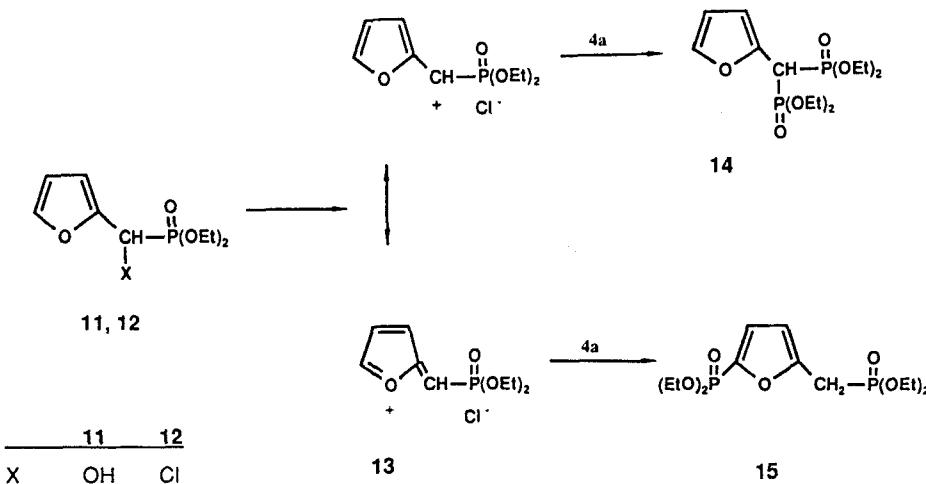
Im Falle einer Umsetzung mit Phosphiten bzw. Phosphoniten ist jedoch auch hier ausschließlich ein Angriff in 4-Position zu beobachten (s. Strukturmöglichkeit). Erwärmten wir das als Vorstufe für **3** einsetzbare Chlorcyclopropanderivat **2** mit Triethylphosphit **4a**, so entstand ausschließlich das 4-Diethylphosphono-4-H-benzopyran **7a**. Sinngemäß erhielten wir aus **2** und **4b** das Diphenylphosphanoxidderivat **7b**.



Unterschiedliche Angriffsmöglichkeiten für Nucleophile bieten auch 2-(Halo-
genmethyl)-furane. So erhielt T. Reichstein⁶ aus 2-(Chlormethyl)-furan **8** und NaCN
nicht das erwartete Furylacetonitril **9**, sondern 1-Methyl-5-cyanofuran **10**.



Nicht einheitlich reagierte das aus dem 2-(Hydroxy-diethylphosphonomethyl)-furan⁷ **11** und SOCl_2 erhaltene 2-(Chlor-diethylphosphonomethyl)-furan⁸ **12** mit Triethylphosphit.



Das gewünschte 2-(Bis-diethylphosphonomethyl)-furan **14** entstand nur in untergeordneter Menge (15%), während als Hauptprodukt das 1-Diethylphosphonomethyl-5-diethylphosphono-furan **15** (85%) erhalten wurde. Vermutlich wird hier aus dem reaktiven **12** Chlorid abgespalten zu dem Carbonium-oxoniumderivat **13**,

das dann mit **4a** bevorzugt in 5-Position des Furanringes reagiert. Protonenverschiebung aus der 5-Position zum Seitenketten-C-Atom gibt schließlich **15**.

STRUKTURERMITTlung

Die Position der eingeführten Phosphorylgruppe bei **5** bzw. **7** lässt sich eindeutig durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen bestimmen. Die C-Atome in 2-bzw. 4-Position zeigen im ^{13}C -Spektrum deutliche Unterschiede in der chem. Verschiebung, durch das benachbarte Sauerstoffatom liegt das C-Atom in 2-Position bei tieferem Feld als das C-Atom in 4-Position (Tabelle I). Bei den dargestellten Verbindungen **5** bzw. **7** ist das C-Atom in 4-Position durch direkte P-C-Kopplung zu einem Dublett mit charakteristischer Kopplungskonstante aufgespalten (Tabelle II). Das C-Atom in 2-Position zeigt im ^{13}C -Spektrum ebenfalls ein Dublett, wobei die Kopplungskonstanten mit 8,5 bis 10,9 Hz typisch für Kopplungen über 3-Bindungen sind (Tabelle I). Am C-2-Atom ist auch deutlich der Substituentenwechsel zu beobachten, während in **5** (Phenylsubstitution) das C-2-Atom bei 150 bzw. 151 ppm erscheint, ist bei **7** das C-2-Atom erwartungsgemäß nach höherem Feld verschoben (Tabelle I). Die chemische Verschiebung des C-8a-Atoms bleibt dagegen in **5** bzw. **7** nahezu konstant und zeigt auch hier jeweils ein Dublett durch Kopplung des Phosphors über 3 Bindungen.

Die Tabelle II enthält die NMR-Daten der Furanderivate, wobei die Daten von **11** und **12** als Vergleichswerte mitaufgeführt sind. Während das ^{31}P -NMR-Spektrum von **14** ein Signal zeigt, beobachten wir bei **15** erwartungsgemäß 2 Signale, die jeweils Dublettstruktur zeigen ($^5\text{J}_{\text{PP}} = 3.1$ Hz). Auch die ^{13}C -NMR-Spektren von **14** und **15** zeigen deutlich unterschiedliche Kopplungsmuster. Die Kopplung der

TABELLE I
 ^{31}P -und ^{13}C -NMR-Daten von **5** bzw. **7** (in CHCl_3 bzw. CDCl_3 , δ in ppm; J in Hz)

Nr.	δ ^{31}P	$\delta_{\text{C}-4}$ (J_{PC})	$\delta_{\text{C}-2}$ (J_{PCCC})	$\delta_{\text{C}-8a}$ (J_{PCCC})
5a	21.06	36.17 (144.4)	150.50 (10.9)	151.81 (5.5)
5b	30.80	40.65 (67.7)	151.01 (9.3)	151.97 (3.6)
7a	21.65	39.17 (144.1)	140.72 (9.8)	152.00 (4.5)
7b	28.93	44.35 (66.5)	141.66 (8.5)	152.60 (3.9)

TABELLE II

³¹P-und ¹³C-NMR-Daten^a von **11**, **12**, **14**, **15** (in CHCl₃ bzw. CDCl₃, δ in ppm, J in Hz)

δ ³¹ P	δMethin-C (J _{PC})	δ _{C-2} (J _{PCC})	δ _{C-3} (J _{PCCC})	δ _{C-4} (J _{PCCCC})	δ _{C-5} (J _{PCCOC})
19.88s	64.47d (168.7)	150.69d (1.4)	109.06d (6.1)	110.66d (1.7)	142.47d (2.6)
14.79s	46.03d (166.8)	146.98d (1.0)	111.61d (5.5)	111.24d (1.5)	143.87d (1.7)
16.25s	39.70t (134.9)	143.75t (8.1)	110.20t (5.6)	111.19t (2.6)	142.49t (2.9)
4.08d (Ringphosphonat)	26.93d (142.6)	152.33dd (10.9)	109.36dd (6.9)	124.06dd (2.7)	143.48dd (3.1)
22.25d (CH ₂ -Phosphonat)		(J _{PCOC} = 8.9)	(J _{PCCC} = 10.8)	(J _{PCC} = 24.4)	(J _{PC} = 242.7)
⁵ J _{PP} = 3.1					

Die Kohlenstoffatome der Estergruppe liegen bei allen Verbindungen im Erwartungsbereich und sind nicht in der Tabelle aufgeführt.

Phosphorkerne ist an allen Kohlenstoffatomen des Moleküls zu beobachten: Für **14** ist das jeweilige Triplettmuster (2 äquivalente P-Kerne) und für **15** das Doppeldoublettmuster (2 nichtäquivalente P-Kerne) charakteristisch. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome und die Kopplungskonstanten liegen in den jeweiligen Erwartungsbereichen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: ¹³C: Bruker WP 200 SY, MSL 400 (Standard: HMDS intern); ³¹P: Tesla 587 A (Standard: 85% iger H₃PO₄ extern).

HPLC-Trennung: Si-60-Säule (250 × 16 mm), Hexan/Ethanoe (8:2; V:V); Detektor: RIDK 701, LP Prag; Fließgeschwindigkeit 6 ml/min; Retentionszeiten: **14**: 18,5 min und **15**: 20,7 min.

(2-Phenyl-4H-benzo[b]pyran-4-yl)-phosphonsäurediethylester **5a** bzw.

(2-Phenyl-4H-benzo[b]pyran-4-yl)-diphenyl-phosphinoxid **5b**.

Eine Mischung aus 0.01 Mol **1** und 0.01 Mol **4a** bzw. **4b** in 10 ml abs. Toluol erwärmt man 1–2 St. am Rückfluß. Anschließend engt man ein, reinigt den Rückstand säulenchromatographisch (Hexan/Aceton 1:1) bzw. kristallisiert aus Essigester um.

5a: Ausbeute: 82% d. Th., Öl

C₁₉H₂₁O₄P (344.35) Ber. C 66.27 H 6.15%
Gef. 65.98 6.37%

5b: Ausbeute: 76% d. Th., Fp. 178/81°C

C₂₇H₂₁O₂P (408.44) Ber. C 79.40 H 5.18%
Gef. 79.41 5.11%

NMR-Daten s. Tabelle I

(3-Phenyl-4H-benzo[b]pyran-4-yl)-phosphonsäurediethylester **7a** bzw. (3-Phenyl-4H-benzo[b]pyran-4-yl)-diphenylphosphinoxid **7b**.

Eine Mischung aus 0.005 Mol **2** und 0.006 Mol **4a** bzw. **4b** in 10 ml abs. Toluol erwärmt man 1 bzw. 3 Std. am Rückfluß. Anschließend engt man die Lösung ein und kristallisiert den Rückstand aus Toluol/Heptan bzw. Essigester um.

7a:	Ausbeute: 62% d. Th., Fp. 118/120°C C ₁₉ H ₂₁ O ₄ P (344.35)	Ber. C 66.27 H 6.15% Gef. 65.91 6.08%
7b:	Ausbeute: 60% d. Th., Fp. 209/210°C C ₂₇ H ₂₁ O ₂ P (408.44)	Ber. C 79.40 H 5.18% Gef. 79.41 5.20%

NMR-Daten s. Tabelle I

Reaktion von 2-(Chlordinethylphosphonomethyl)-furan **12** mit **4a**.

2.52 g (0.01 Mol) **12** werden mit 4.98 g (0.03 Mol) **4a** versetzt und 4 Std. auf 160°C erwärmt. Man destilliert den Rückstand im Kugelrohr und erhält 2.4 g (Kp. 180/85°C (0.01 Torr); n_D²⁰ = 1.4690), das lt. ³¹P-NMR ein Gemisch von **14** und **15** im Verhältnis von 15:85% ist. Das Gemisch wurde mittels HPLC getrennt.

14: C ₁₃ H ₂₄ O ₇ P ₂ (354.28)	Ber. C 44.07 H 6.83% Gef. 43.61 6.87%
15: C ₁₃ H ₂₄ O ₇ P ₂ (354.28)	Ber. C 44.07 H 6.83% Gef. 43.68 6.83%

NMR-Daten s. Tabelle II

DANK

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

LITERATUR

1. 65. Mitteilung: H. Groß, B. Costisella, I. Keitel and S. Ozegowski, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, in press.
2. H. Decker and T. V. Fellenberg, *Liebigs Ann. Chem.*, **356**, 302 (1967).
3. H. Sonnenschein, E. Schmitz and W. Hiller, *Liebigs Ann. Chem.*, **1991**, 581.
4. H. Sonnenschein, E. Schmitz and W. Pritzkow, *Liebigs Ann. Chem.*, **1990**, 277.
5. V. T. Abaev, I. V. Karsanov, Zh. Kh. Urtaeva, A. F. Blinokhartov, A. A. Bumber and O. J. Ochlobistin, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 1012 (1990).
6. T. Reichstein, *Ber. dtscr. Chem. Ges.*, **63**, 751 (1930).
7. P. I. Alimov and I. V. Cheplanova, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk.*, **1956**, 939.
8. E. Castagnino, M. D'Auria, A. De Mico, F. D'Onofrio and G. Piancatelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 907.