

20

**Fortschritte der chemischen Forschung
Topics in Current Chemistry**

The Chemistry of Organophosphorus Compounds II



**Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York 1971**

ISBN 3-540-05459-6 Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-05459-6 Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Bei Vervielfältigungen für gewerbliche Zwecke ist gemäß § 54 UrhG eine Vergütung an den Verlag zu zahlen, deren Höhe mit dem Verlag zu vereinbaren ist. © by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1971. Library of Congress Catalog Card Number 51-5497. Printed in Germany. Satz, Offsetdruck und Bindearbeiten: Hans Meister KG, Kassel

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Contents

Phosphinalkylene und ihre präparativen Aspekte

H. J. Bestmann und R. Zimmermann 1

Herausgeber:

- Prof. Dr. A. Davison** Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA
- Prof. Dr. M. J. S. Dewar** Department of Chemistry, The University of Texas Austin, TX 7812, USA
- Prof. Dr. K. Hafner** Institut für Organische Chemie der TH 6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2
- Prof. Dr. E. Heilbronner** Physikalisch-Chemisches Institut der Universität CH-4000 Basel, Klingelbergstraße 80
- Prof. Dr. U. Hofmann** Institut für Anorganische Chemie der Universität 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße
- Prof. Dr. K. Niedenzu** University of Kentucky, College of Arts and Sciences Department of Chemistry, Lexington, KY 40506, USA
- Prof. Dr. Kl. Schäfer** Institut für Physikalische Chemie der Universität 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße
- Prof. Dr. G. Wittig** Institut für Organische Chemie der Universität 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße

Schriftleitung:

- Dipl.-Chem. F. Boschke** Springer-Verlag, 6900 Heidelberg 1, Postfach 1780

Springer-Verlag 6900 Heidelberg 1 · Postfach 1780
Telefon (06221) 49101 · Telex 04-61723
1000 Berlin 33 · Heidelberger Platz 3
Telefon (0311) 822001 · Telex 01-83319

Springer-Verlag New York, NY 10010 · 175, Fifth Avenue
New York Inc. Telefon 673-2660

Neuere Reaktionen von Phosphinalkylenen und ihre präparativen Aspekte

Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dr. R. Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Inhalt

A. Einleitung	5
B. Zur Umylidierung	6
C. Darstellung von Phosphoniumsalzen	8
D. Darstellung von Phosphinalkylenen	10
E. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Halogenverbindungen	14
I. Einleitung	14
II. Umsetzung von Phosphinalkylenen mit organischen Halogenverbindungen vom Typ $R^1R^2R^3C-X$, $R-CO-X$ und $[R_3O] BF_4$..	15
1. Synthese von 1.2 Diaryläthanen und Stilbenen	15
2. Synthese phenylsubstituierter Olefine	16
3. Reaktionen mit α -Halogen-carbonsäureestern	17
4. Reaktionen mit β -Chlorvinylketonen	24
5. Reaktionen mit α -Halogenaminen	25
6. O-Alkylierung von Alkoxy-carbonyl-alkylden-triphenylphosphoranen	27
7. Umsetzung mit Acylierungsreagenzien (Säurechloriden und Anhydriden)	28
8. Ringschlußreaktionen	40
III. Synthese von α -Chlor-acyl-methylen- und α -Chlor-alkoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoranen	51
IV. Umsetzung von Acyl-alkylden-triphenylphosphoranen mit Phenyljodidchlorid. Synthese unsymmetrischer α -Chlorketone	52
V. Cyanylierung von Phosphinalkylenen mit Bromcyan und Cyansäureestern	53
1. Cyanylierung stabiler Phosphinalkylene	53
2. Synthese α -verzweigter α,β -ungesättigter Nitrile	54

Inhalt

VI.	Reaktion von Phosphinalkylenen sowie β -Keto- und γ -Acylpropenylphosphoniumsalzen mit Nitrosylchlorid und Alkylnitriten	56
1.	Synthese von Nitrilen	56
2.	Synthese von α -Ketonitrilen	57
3.	Umsetzung von γ -Acylpropenylphosphoniumsalzen mit Nitrosylchlorid und Äthylnitrit	57
VII.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Elementhalogeniden der 4., 5. und 6. Hauptgruppe des periodischen Systems	59
1.	Reaktionen mit Verbindungen, die eine S—X bzw. Se—X Bindung enthalten	59
2.	Reaktionen mit Verbindungen, die Si—X Bindungen enthalten	61
3.	Reaktionen mit Verbindungen, die Ge—Cl oder Sn—Cl Bindungen enthalten	63
4.	Reaktionen mit Verbindungen, die P—Cl Bindungen enthalten	65
F.	Reaktionen von Yliden mit Dirhodan	69
I.	Synthese von α -Acyl- α -rhodan-methylen-triphenylphosphoranen	69
II.	Synthese von Rhodanallen	69
III.	Synthese von α,β -ungesättigten-trans-Rhodansenfölen	70
G.	Reaktionen stabiler Ylide mit Mannichbasen	72
I.	Synthese α -verzweigter α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen	72
II.	Synthese von Benzopyranderivaten	73
H.	Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit Reagenzien, die Mehrfachbindungen enthalten	75
I.	Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit der Carbonylgruppe (Wittig-Reaktion)	75
1.	Zur Stereochemie der Wittig-Reaktion	75
2.	Partielle asymmetrische Synthese substituierter Benzyliden-cycloalkane	77
3.	Säurekatalysierte Wittig-Reaktion	78
4.	Synthese bishomologer Carbonsäuren	78
5.	Ringschlüsse durch Additionen an Vinyl-triphenylphosphoniumbromid und anschließende intramolekulare Wittig-Reaktion	79
6.	Reaktion mit CO_2	81
7.	Reaktionen mit Betainyliden	83
II.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=S-Doppelbindung	84
1.	Reaktion mit COS. Synthese α,β -ungesättigter Thiocarbonsäure-S-ester	84
2.	Reaktion mit CS_2	85
3.	Reaktion mit Isothiocyanaten. Synthesen von α,β -ungesättigten Thiocarbonsäureamiden und Thioimidsäurederivaten	87
III.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=C-Doppelbindung	88
1.	Allgemeines Reaktionsschema	88
2.	Bildung von Cyclopropanderivaten (Weg a)	89
3.	Michael-Addition (Weg b)	95
4.	Hofmann-Abbau. Synthese von Aryl- und Alkylidenbernsteinsäureestern (Weg c)	99
5.	Reaktionen, die über einen Phosphacyclobutan-Übergangszustand verlaufen (Weg d)	99

IV.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=N-Doppelbindung. Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Carbodiimiden	101
V.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der N=O-Doppelbindung	102
	1. Synthese von Schiff'schen Basen und Olefinen	102
	2. Synthese von Nitrilen	103
VI.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der N=N-Doppelbindung	103
	1. Bildung von Amidinen und Folgeprodukten	103
	2. Synthese von Tetrazinderivaten	106
VII.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitrilen	107
	1. Synthese von Ketonen	107
	2. Bildung von Phosphinimininen	108
VIII.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitriloxiden. Synthesemöglichkeiten für Azirine, Ketenimine und α,β -ungesättigte Oxime	109
IX.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitronen	110
X.	Reaktionen von α -Acyl- und α -Alkoxy-carbonyl-alkyliden-triphenylphosphoranen mit Aziden	111
	1. Synthese von 1.2.3-Triazolderivaten	111
	2. Synthese von α -Diazocarbonsäureestern	112
	3. Bildung von Azidoolefinen	113
XI.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitrilimininen. Synthese von Pyrazolderivaten	113
XII.	Umsetzung von 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxid mit Benzyliden-triphenylphosphoran	114
I.	Reaktionen von Phosphinalkylenen mit leicht zu öffnenden cyclischen Verbindungen	116
I.	Reaktion mit Epoxiden	116
II.	Reaktionen mit Aziridinen	118
	1. Synthese von γ -Aminosäurederivaten	118
	2. Synthese von Pyrrolinderivaten	119
III.	Reaktion mit Enol-lactonen. Synthese α,β -ungesättigter cyclischer Ketone	119
J.	Oxydation von Phosphinalkylenen und β -Ketophosphoniumsalzen	121
I.	Synthese von Cyclo-polyolefinen durch Autoxydation von Bisphosphinalkylenen	121
II.	Synthese von 1.2-Dicarbonylverbindungen durch Oxidation von β -Carbonyllyden mit verschiedenen Oxydationsmitteln	123
	1. Synthese von α -Ketocarbonsäureestern und α -Ketothiocarbonsäure-S-phenylester	123
	2. Synthese von α,β -Diketonen	124
III.	Synthese von Olefinen durch Oxydation mit JO_4^-	124
IV.	Synthese polycyclischer Verbindungen durch Oxydation von Bisyliden mit JO_4^-	126
V.	Oxydation von β -Carbonyl-phosphoniumsalzen mit Bleitetraacetat	127
	1. Synthese α -substituierter Acylmethylen-triphenylphosphorane .	127
	2. Synthese von α -Chlorcarbonylverbindungen	128
	3. Synthese von Rhodanallen und β -Acetylen-senfülen	129

Inhalt

K. Darstellung und Reaktionen kumulierter Phosphinalkylene	130
I. Einleitung	130
II. Darstellung weiterer kumulierter Phosphinalkylene	130
III. Reaktionen kumulierter Phosphinalkylene	131
1. Synthese von Kumulenen und deren Dimeren	131
2. Synthese von γ,δ -ungesättigten-1,3-Dicarbonylverbindungen ..	132
3. Reaktionen des 2,2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphorans mit Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten	133
L. Literatur	136

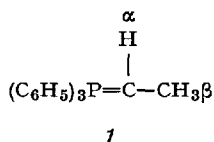
A. Einleitung

Vor einigen Jahren wurde über neue Reaktionen von Phosphinalkylenen und ihre präparativen Möglichkeiten ausführlich berichtet ¹⁾. Am Schluß dieser Zusammenfassung wurde schon darauf hingewiesen, daß die Entwicklung der Chemie der Phosphinalkylene noch nicht ihren Höhepunkt überschritten hätte. Die in der Zwischenzeit erschienenen Publikationen auf diesem Gebiet haben diese Annahme voll bestätigt. Es erscheint daher angebracht, erneut einen zusammenfassenden Überblick über die jüngsten Entwicklungen der präparativen Anwendbarkeit der Phosphinalkylene zu geben, wobei eine enge Anlehnung an die Gliederung der früheren Übersicht erfolgen soll.

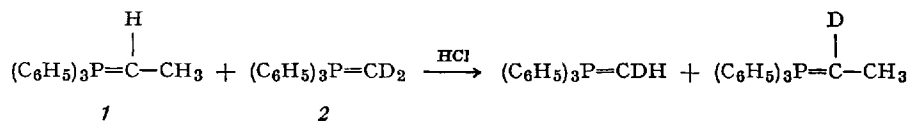
B. Zur Umylidierung

Die Grundlage vieler Synthesemöglichkeiten, insbesondere solcher, die sich aus der Reaktion von Halogenverbindungen mit Phosphinalkylenen herleiten ¹⁾, ist die von uns 1960 gefundene Umylidierung ²⁾, die auf einem Protonenübergang zwischen Yliden und Phosphoniumsalzen beruht. Sie wurde schon früher ausführlich diskutiert ^{1,2)}. Dieser sehr schnell erfolgende Protonenaustausch konnte inzwischen durch H-NMR-Untersuchungen vollauf bestätigt werden ³⁾.

So zeigt z.B. das H-NMR-Spektrum des Äthyliden-triphenylphosphorans **1** eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit ^{3b,f)}. Bei Raumtemperatur erscheint das α -H-Atom als doppeltes Quartett, das bei erhöhter Temperatur in ein breites Singulett übergeht. Die Protonen der CH₃-Gruppe ergeben bei Zimmertemperatur ein zweifaches Dublett, aus dem bei 70–80 °C ein einfaches Dublett, hervorgerufen durch die Kopplung mit dem Phosphor, wird. Dieses Ergebnis zeigt, daß bei erhöhter Temperatur keine Kopplung zwischen dem α -H-Atom und der CH₃-Gruppe erfolgt.



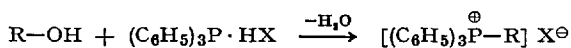
Daß dieser Effekt auf einem schnellen Protonenaustausch (Umylidierung) zwischen **1** und wenig als Verunreinigung vorhandenem korrespondierendem Phosphoniumsalz beruht, konnte durch Zugabe eben jenes Phosphoniumsalzes oder Spuren von Säuren zu **1** bewiesen werden. Unter diesen Bedingungen erscheint das α -Proton schon bei niedriger Temperatur als breites Singulett und die CH₃-Gruppe als einzelnes Dublett. Weiter konnte mittels der H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, daß in einer Mischung äquimolarer Mengen des Ylides **1** und des in der Methylengruppe deuterierten Methylentriphenylphosphorans **2** durch Spuren von Säuren oder Phosphoniumsalzen ein Deuteriumaustausch erfolgt ^{3b,f,g)}.



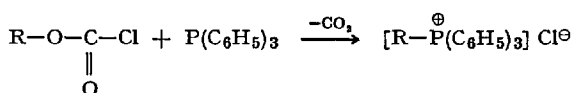
Zum Problem, ob die Protonenwanderung in gewissen Fällen ^{3c)} intra- oder intermolekular verläuft, sei auf theoretische Überlegungen von Hoffmann und Boyd verwiesen ⁴⁾.

C. Darstellung von Phosphoniumsalzen

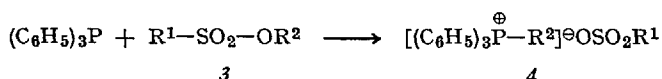
H. Freyschlag et al. berichten zusammenfassend über die Bildung von Phosphoniumsalzen der Vitamin A-Reihe, die nach folgendem Schema verläuft⁵⁾:



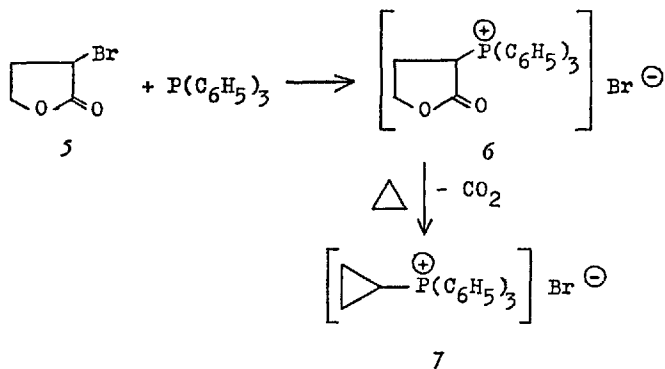
Phosphoniumsalze enthält man weiter bei der Umsetzung von Chlorameisensäureestern mit Triphenylphosphin⁶⁾.



Sulfonsäureester **3** und Triphenylphosphin reagieren in inerten Lösungsmitteln zu Phosphoniumsulfonaten **4**, aus denen sich mit Basen die korrespondierenden Ylide gewinnen lassen⁷⁾.

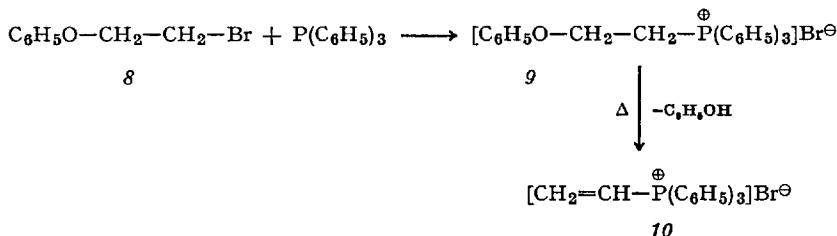


Aus α -Brom- γ -butyrolacton **5** erhält man mit Triphenylphosphin leicht das Phosphoniumsalz **6**⁸⁾. Die Thermolyse von **6** ergibt unter CO_2 -Entwicklung quantitativ Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid **7**⁹⁾,

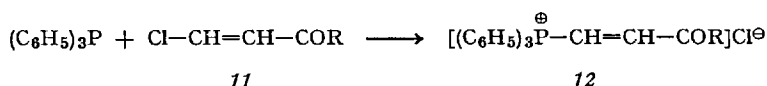


das als Ausgangssubstanz für die Synthese mannigfaltigster Cyclopropan-derivate präparative Bedeutung hat ^{10,11,12}).

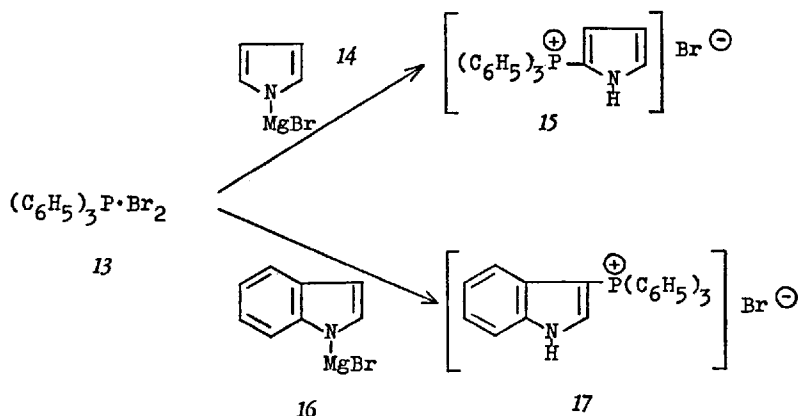
Setzt man 2-Bromphenaethol **8** mit Triphenylphosphin um, so erhält man das Phosphoniumsalz **9**, das beim Erhitzen in Essigester das präparativ interessante Vinyltriphenyl-phosphoniumbromid **10** liefert ¹³).



β -Chlorvinylketone **11** reagieren mit Triphenylphosphin glatt zu β -Acyl-vinylphosphoniumsalzen **12**, deren Reaktionen studiert wurden ¹⁴).



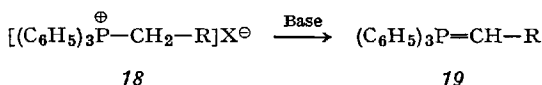
Aus Triphenylphosphin-dibromid **13** und N-metallierten Pyrrolen **14** oder Indolen **16** erhält man Phosphoniumsalze **15** und **17**, über deren Umsetzungsmöglichkeiten berichtet wird ¹⁵).



Auf die Bildung von Phosphoniumsalzen, die aus der Reaktion von Phosphinalkylenen mit Halogenverbindungen resultieren, wird weiter unten eingegangen werden.

D. Darstellung von Phosphinalkylenen

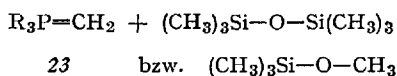
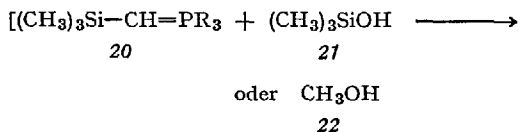
Als Basen für die Freisetzung von Yliden **19** aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen **18** nach folgendem allgemeinen Schema:



haben sich in letzter Zeit Na-*t*-Amylat ¹⁶⁾ und das durch Lösen von Kalium in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) entstehende Basengemisch $\text{O}=\text{P}^{\ominus}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ und $\text{N}^{\ominus}(\text{CH}_3)_2$ sehr bewährt ¹⁷⁾. HMPT als Lösungsmittel hat den Vorteil, daß es eine Reihe von Ylidreaktionen besonders beschleunigt und in bestimmte Richtungen lenkt ¹⁷⁾.

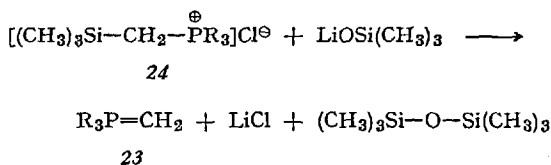
Salzfreie, kristalline Alkylidetriphenylphosphorane **19** lassen sich durch Umsetzung der Phosphoniumsalze **18** mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak, Abdampfen des NH_3 , Aufnehmen des Rückstandes in Benzol, Filtrieren und Einengen der benzolischen Lösung bis zur Kristallisation leicht gewinnen ^{3f,18)}.

Die Darstellung reiner Trialkyl-phosphinalkylene **23** gelang erstmalig durch Entsylierung entsprechender silylsubstituierter Ylide **20** mit Trimethylsilanol **21** oder Methanol **22** ¹⁹⁾.

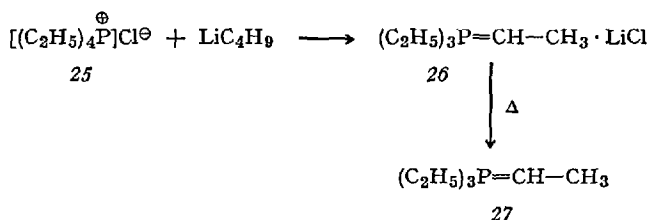


Trialkyl-(trimethyl-silyl-methyl)-phosphoniumchlorid **24**, aus dem entsprechenden Phosphin und Trimethylchlorsilan gewonnen, kann auch

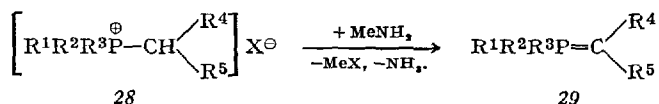
direkt mit Alkalisilanolat umgesetzt werden. Primär bildet sich 20. Das dabei freiwerdende 21 bewirkt dann die Entsilylierung.



Es gelingt weiter, reine Trialkyl-phosphinalkylene, z. B. 27, zu gewinnen, wenn man nach der Umsetzung von Phosphoniumsalzen (z. B. 25) mit Butyl-lithium die primär entstehenden LiCl-Addukte der Ylide (z. B. 26) erhitzt, wobei 27 abdestilliert.



Über eine einfache Methode, auf einer breiten Basis Trialkylphosphinalkylene salzfrei darzustellen, berichteten jüngst R. Köster et al. ²¹⁾. Die Autoren fanden, daß man Tetraalkyl-phosphonium-chloride 28 in siedendem Tetrahydrofuran mit Natrium- oder Kaliumamid zu den Yliden 29 deprotonisieren kann. Nach Entwicklung der theoretischen Menge NH_3 wird das ausgefallene NaCl und überschüssiges Natrium- bzw. Kaliumamid abgesaugt und nach Abdampfen des Lösungsmittels 29 gewonnen.

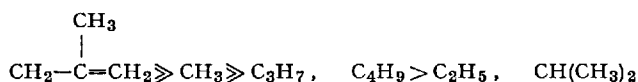


$\text{X} = \text{Cl, Br.}$
 $\text{Me} = \text{K, Na}$

Phosphoniumjodide (28 $\text{X}=\text{J}$) sind wenig geeignet, da die Ylide 29 mit NaJ , bzw. KJ thermisch weitgehend stabile Komplexe ergeben. Während also für die Alkyldentriphenylphosphorane NaNH_2 in flüssigem

Ammoniak genügt, um sie aus ihren korrespondierenden Phosphoniumsalzen darzustellen, muß man für die Trialkylderivate siedendes Tetrahydrofuran benutzen.

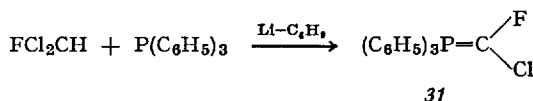
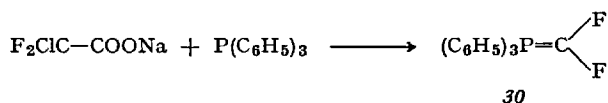
Wie oben erwähnt, können Ylide beim Vorliegen von Spuren protonaktiver Verbindungen bei mehr oder weniger hohen Temperaturen Umylidierungsreaktionen eingehen ³⁾, d. h. in 29 können die Liganden am Phosphor sowohl als Alkyl als auch als Alkylidenreste vorliegen. Für die Tendenz der Alkylreste, ein Proton abzugeben, wurde von Köster et al. ²¹⁾ folgende Reihe aufgestellt ²⁰⁾.



Es zeigt sich jedoch, daß auch beim Vorliegen weitgehend reiner Ylide 29 bei Reaktionen, z. B. mit der Carbonylgruppe, durch rasche Umylidierung auch die Alkylreste R¹, R² oder R³ als Alkylidenreste übertragen werden können ^{21,22)}.

Ylidsynthesen ohne eine Hilfsbase beschreibt Schiemenz ²³⁾. Im Falle von Phosphoniumsalzen, deren Anion stark nucleophil ist, übernimmt dieses die Rolle der Base. Mit Phosphoniumfluoriden (diese müssen nicht isoliert werden, sondern können aus Phosphoniumchloriden und KF erhalten werden) sind z. B. Wittig-Reaktionen in nicht basischem Medium möglich.

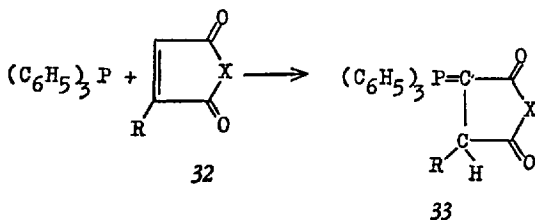
Die für präparative Zwecke interessanten Verbindungen Difluor- und Chlor-fluor-methylen-triphenylphosphoran 30 und 31 wurden durch Reaktionen von Triphenylphosphin mit den entsprechenden Carbenen dargestellt ^{24,25)}.



Auch Bis-alkylmercapto-carbene können mit Triphenylphosphin unter Bildung der entsprechenden Ylide abgefangen und dann weiter umgesetzt werden ²⁶⁾.

Substituierte Cyclopentadienyliden-triphenylphosphorane erhält man aus den entsprechenden Diazocyclopentadienen in geschmolzenem Triphenylphosphin ²⁷⁾.

Triphenylphosphin reagiert mit Maleinsäureanhydrid und Maleinimiden ²⁸⁾ 32 zu Yliden 33, die in mannigfaltiger Weise umgesetzt werden können.



R=H, X=O
 R=H, X=NH
 R=H, X=NC₆H₅
 R=H, X=N-NC₄H₈O
 R=CH₃, X=O
 R=CH₃, X=NC₆H₅

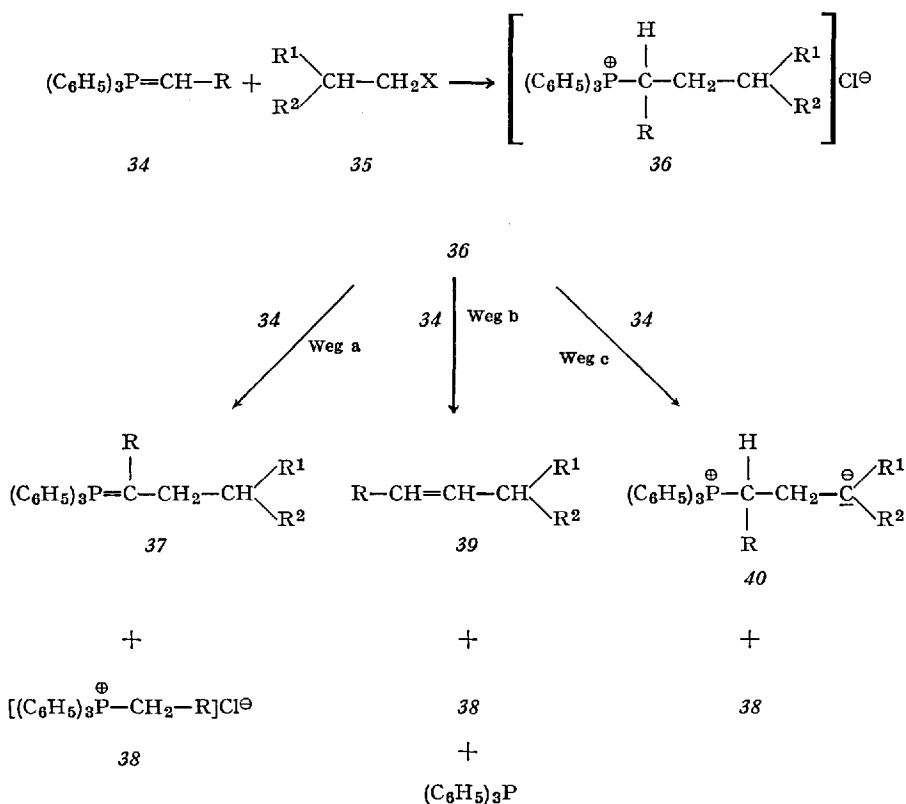
Diese und ähnliche Additionen von Triphenylphosphin an aktivierte Doppelbindungen ^{1,29)} unter 1.2-Wasserstoffverschiebung stellen die Umkehrreaktion des von uns studierten Zerfalls von Yliden in Triphenylphosphin und Olefin dar ³⁰⁾.

Über die Bildung auch instabiler Triphenylphosphinalkylene bei der Elektrolyse an Phosphoniumsalzen wurde in jüngster Zeit berichtet ³¹⁾. Die Ylide lassen sich in *statu nascendi* durch Wittig-Reaktion mit Carbonylverbindungen umsetzen.

E. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Halogenverbindungen

I. Einleitung

Phosphinalkylene reagieren als nucleophile Reaktionspartner mit Halogenverbindungen mannigfaltigster Art, wie dies in der ersten Zusammenfassung ¹⁾ ausführlich dargestellt wurde. Das in unserem Arbeitskreis entwickelte allgemeine Reaktionsschema mit seinen verschiedenen möglichen Reaktionsabläufen sei zum allgemeinen Verständnis an den Anfang dieses Abschnittes gestellt:



Die Reaktionen beginnen mit einer nucleophilen Substitution des Halogenatoms in **35** durch das Ylid **34** unter Bildung eines Phosphoniumsalzes **36**. Die Reaktion kann in gewissen Fällen auf dieser Stufe beendet sein. In einer Vielzahl von Fällen beobachtet man jedoch, daß sich **36** spontan mit einem zweiten Mol Ylid **34** als Base umsetzt, wobei der Angriff von **34** auf das neugebildete Phosphoniumsalz **36**, von den induktiven Effekten der Reste R, R¹ und R² abhängt. Ist R elektronenanziehend, so tritt zwischen **34** und **36** Umylidierung ein, d. h. durch Eliminierung des Protons in α -Stellung zum P-Atom von **36** erhält man das neue Ylid **37** und das zu **34** korrespondierende Phosphoniumsalz **38** (Weg a). Sind in **36** die Protonen in β -Stellung z.B. durch starken -I-Effekt von R¹ und R² stark aktiviert, so tritt eine β -Eliminierung, d. h. Hofmann-Abbau ein. Man erhält ein Olefin **39** neben Triphenylphosphin und dem Phosphoniumsalz **38** (Weg b). Ist durch R¹ und R² das Proton in γ -Stellung in **36** bevorzugt aktiviert, dies ist besonders dann der Fall, wenn die H-Atome in α - und β -Stellung durch andere Gruppierungen ersetzt sind, so beobachtet man eine γ -Eliminierung, hervorgerufen durch **34**, unter Bildung eines Betains **40**, das dann Folgeaktionen eingeht (Weg c).

Wie weiter unten gezeigt wird, kann das Reaktionsgeschehen auch durch das Halogenatom X beeinflusst werden. **34** kann z.B. aus **35** in α -Stellung zu X ein Proton eliminieren. Es entsteht dann ein sehr reaktionsfähiges Anion, das Sekundärreaktionen auslöst.

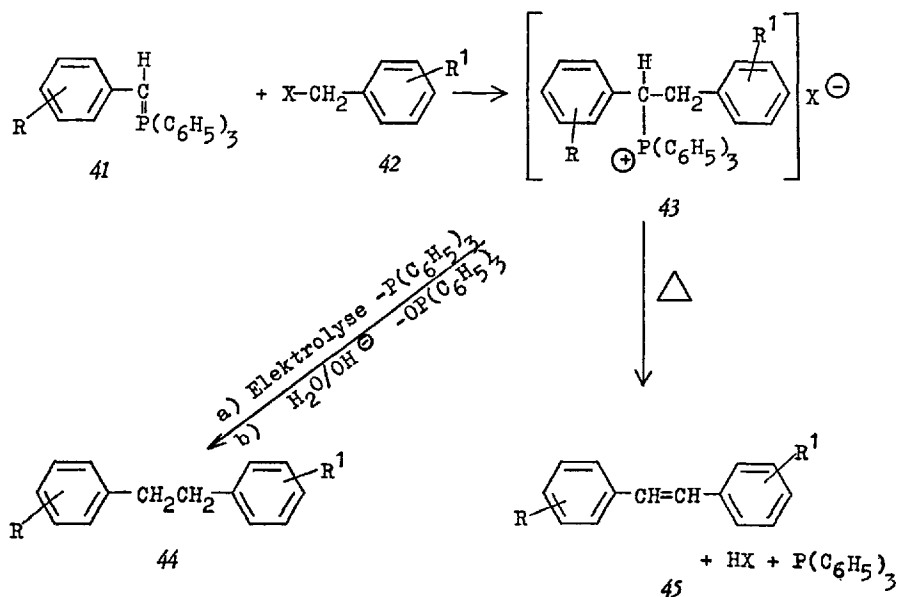
Im Folgenden seien die in den letzten Jahren untersuchten Umsetzungen von Yliden mit Halogenverbindungen, die weitgehend einem der besprochenen Wege folgen, im einzelnen beschrieben:

II. Umsetzung von Phosphinalkylenen mit organischen Halogenverbindungen vom Typ R¹R²R³C-X, R-CO-X und [R₃O]BF₄

1. Synthese von 1.2-Diaryläthanen und Stilbenen

Benzyliden-triphenylphosphorane **41** setzen sich mit Benzylhalogeniden **42** zu Phosphoniumsalzen **43** um ³²⁾.

Eine Umylidierung von **43** mit einem zweiten Mol **41** wurde bei zweistündigem Kochen der Reaktionspartner im Molverhältnis 1:1 in Benzol nur in sehr geringem Maße beobachtet. In **43** ist das H-Atom in α -Stellung zum Phosphor nicht so stark acidifiziert, daß es zu einer spontanen Reaktion mit dem durch den Arylrest in seiner Basizität geschwächten Ylid **41** kommen kann. Erst wenn man **41** mit **42** im Molverhältnis 2:1 lange kocht, tritt langsam Umylidierung neben Hofmann-Abbau ein.



Aus den Salzen 43 lassen sich 1,2-Diaryläthane 44 mit verschiedenen Substituenten R und R¹ auf zwei Wegen erhalten:

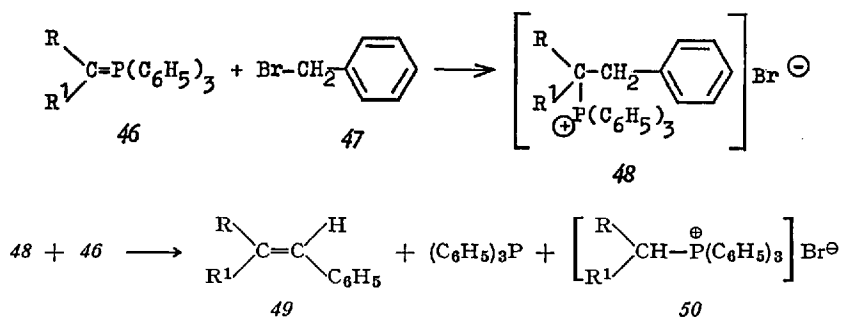
a) Durch Elektrolyse der wäßrigen Lösung unter Verwendung einer Quecksilberelektrode ³³⁾ unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylphosphin.

b) Durch alkalische Hydrolyse unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid ³⁴⁾.

Bei der Pyrolyse der Salze 43 erhält man in sehr guten Ausbeuten Stilbene 45 neben Triphenylphosphin und HX ³⁵⁾.

2. Synthese phenylsubstituierter Olefine

Setzt man Benzylbromid 47 mit stark basischen Yliden 46 im Molverhältnis 2:1 um, so bildet sich primär ein Phosphoniumsalz 48, in dem die H-Atome in β-Stellung zum P-Atom aktiviert sind, so daß 48 mit einem zweiten Mol Ylid als Base sofort einem Hofmann-Abbau ³⁶⁾ unterliegt (Weg b). Man erhält neben dem Phosphoniumsalz 50 und Triphenylphosphin phenylsubstituierte Olefine 49 ³⁵⁾. Die Ausbeuten an 49 betragen in den angeführten Beispielen a–c 65–75%.



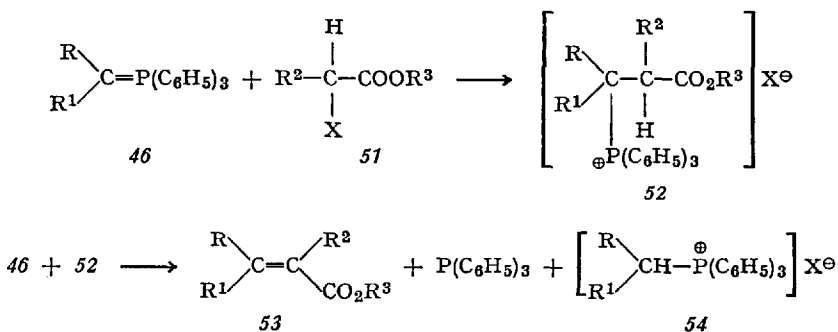
- a) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$
 b) $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{Cyclo}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
 c) $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$

3. Reaktionen mit α -Halogencarbonsäureestern

Die Reaktionen organischer Halogenverbindungen mit nucleophilen Verbindungen werden nicht nur durch die Polarität der Kohlenstoff-Halogenverbindung bestimmt, sondern auch durch den induktiven Effekt, den das Halogenatom auf das gesamte Molekül ausübt. Dies zeigt sich deutlich an den Befunden unserer Untersuchungen über die Umsetzung von Halogenessigsäureestern mit Triphenylphosphinalkylen ³⁷.

a) Synthese von α,β -ungesättigten Carbonsäuren

Setzt man salzfreie Lösungen ¹⁾ von 2 Mol eines Phosphinalkylens 46 mit 1 Mol α -Brom bzw. α -Jod-carbonsäureester 51 ($\text{X}=\text{Br}$ oder J) um, so erhält man in glatter Reaktion α,β -ungesättigte Carbonsäureester 53, Triphenylphosphin und das Phosphoniumsalz 54 ³⁸.

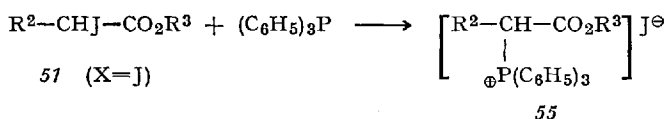


Die Polarität der C-Br bzw. C-J-Bindung erlaubt eine nucleophile Substitution des Halogens durch das Ylid 46 unter intermediärer Bildung des Phosphoniumsalzes 52, das infolge des induktiven Effektes

der Estergruppe mit einem zweiten Mol Ylid durch Hofmann-Abbau (Weg b) in die Endprodukte zerfällt.

Sind die verwendeten Phosphinalkylene stark basisch ¹⁾, so werden mit α -Jod-Carbonsäureestern höhere Ausbeuten erzielt als mit den Bromderivaten. Sind R und R¹ $\neq$ H, so ist beim Einsatz von α -Jodestern die Geschwindigkeit der Reaktion der Halogenverbindungen 51 (X=J) mit dem durch Hofmann-Abbau entstandenen Triphenylphosphin größer als mit dem Ylid 46. In diesem Fall sind 46 und 51 im Molverhältnis 1:1 umzusetzen.

Man isoliert als Endprodukte 53 und 54 und das Phosphoniumsalz 55.

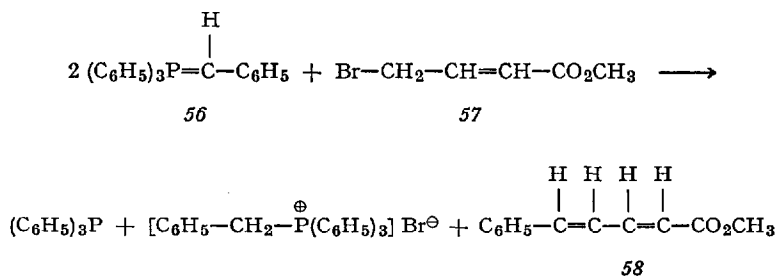


Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über so dargestellte α,β -ungesättigte Carbonsäureester 53.

Tabelle 1. α,β -ungesättigte Carbonsäureester $\text{RR}^1\text{C}=\text{CR}^2\text{---CO}_2\text{R}^3$ durch Umsetzung von Yliden $\text{RR}^1\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit α -Halogen-carbonsäureestern $\text{R}^2\text{---CHX---CO}_2\text{R}^3$

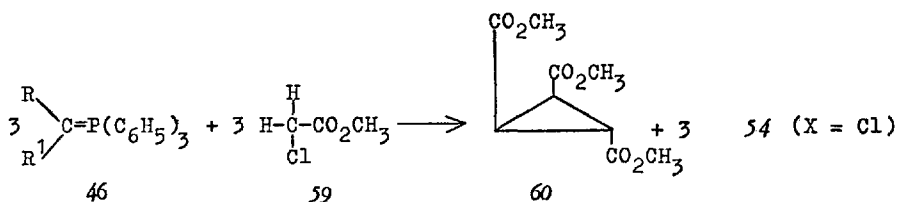
R	R ¹	R ²	R ³	X	Isolierte Carbonsäureester	Ausbeute (%)
C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	Br	Zimtsäure-methylester	74
p-Cl-C ₆ H ₄	H	H	CH ₃	Br	p-Chlor-zimtsäure-methylester	82
n-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	Br	Hexen-(2)-säure-methylester	50
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	H	H	CH ₃	Br	5-Phenyl-penten-(2)-säure-methylester	60
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	H	CH ₃	J	3-Cyclohexyl-acrylsäure-methylester	71
				J		60
C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	Br	β -Methyl-zimtsäure-methylester	59
CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	J	3,3-Dimethyl-acrylsäure-äthylester	63
CH ₃	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	J	3-Methyl-3-äthyl-acrylsäure-äthylester	51
C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	α -Methyl-zimtsäure-äthylester	59
n-C ₃ H ₇	H	CH ₃	C ₂ H ₅	J	2-Methyl-hexen-(2)-säure-äthylester	55

In die Reaktion können auch vinyloge Halogencarbonsäureester eingesetzt werden. So erhält man z.B. aus 2 Mol Benzyliden-triphenylphosphoran **56** und 1 Mol γ -Bromcroton-säuremethylester **57** in 85% Ausbeute 5-Phenyl-pentadien-(2.4)-säuremethylester **58**.



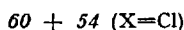
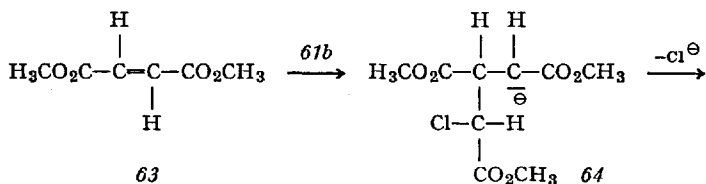
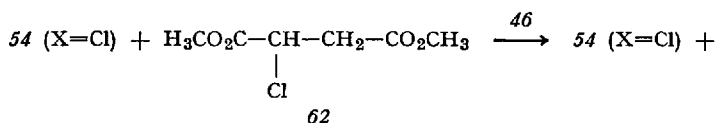
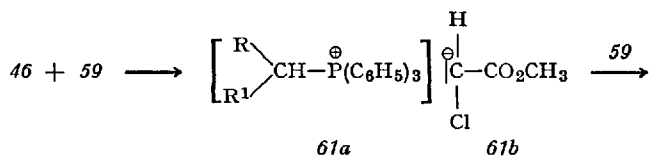
b) Bildung von *trans*-Cyclopropan-tricarbonsäuremethylester

Setzt man Chloressigsäuremethylester **59** mit Yliden **46** um, so isoliert man in 40–50%iger Ausbeute *trans*-Cyclopropantricarbonsäuremethylester **60** und das Phosphoniumchlorid **54** (X=Cl) ³⁹⁾.



Der größere -I-Effekt des Chlors gegenüber dem Brom sowie die geringe Polarität der C-Cl- gegenüber der C-Br-Bindung führt bei der Umsetzung von **46** mit **59** nicht mehr zu einer Substitution sondern zu einer Protonen-Eliminierung in **59** durch das Ylid als Base. Es bildet sich das Phosphoniumion **61a** und das zugehörige Carbanion **61b**, welches seinerseits mit einem weiteren Mol **59** zum Chlorbernsteinsäuremethylester **62** reagiert, wobei ein Mol des Phosphoniumsalzes **54** (X=Cl) entsteht. **62** unterliegt bei Einwirkung der Base **46** einer β -Eliminierung. Dabei bildet sich ein weiteres Mol **54** (X=Cl) und Fumarsäuremethylester **63**, der von **61b** angegriffen wird. Das so entstehende Carbanion **64** geht durch intramolekulare Substitution in das Cyclopropanderivat **60** über, wobei sich gleichzeitig ein drittes Mol **54** (X=Cl) bildet.

Umsetzung von Phosphinalkylidenen mit organischen Halogenverbindungen

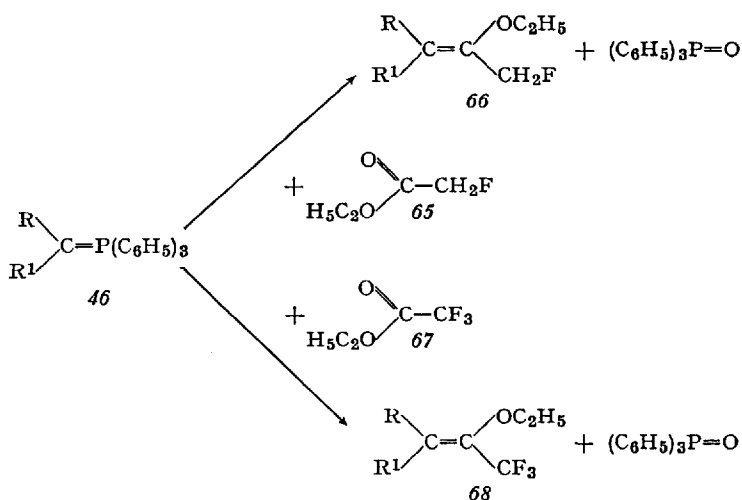


Der diskutierte Mechanismus wurde durch verschiedene Reaktionen, u. a. durch Isotopenmarkierung gestützt ³⁹⁾.

c) Synthese von Enoläthern α -fluorierter Ketone

Der starke $-I$ -Effekt in α -Fluoressigsäureäthylester 65 ermöglicht nunmehr einen nucleophilen Angriff der Ylide 46 auf die Carbonylgruppe des Esters. In einer Wittig-Reaktion erhält man neben Triphenylphosphinoxid Enoläther 66 von α -Fluorketonen ⁴⁰⁾. Diese Umsetzung, an der das Halogenatom nicht beteiligt ist, sollte aus systematischen Gründen unter der Wittig-Reaktion abgehandelt werden, wird aber hier schon aufgeführt, um den großen Einfluß des Halogenatoms auf den Ablauf des Reaktionsgeschehens zwischen Halogenverbindungen und Yliden aufzuzeigen.

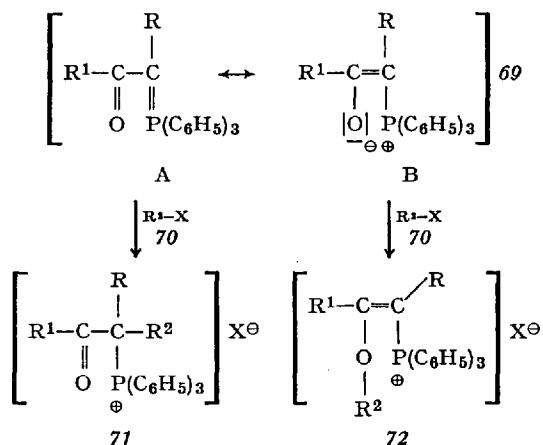
Analog reagiert Trifluoressigsäureäthylester 67 mit 46 zu den Enoläthern 68 von α, α, α -Trifluorketonen ⁴⁰⁾. Erwartungsgemäß reagiert 67 aufgrund des induktiven Effekts von nunmehr drei Fluoratomen schneller mit 46 als 65. Die Ausbeuten an 66 und 68 liegen zwischen 45 und 75%.



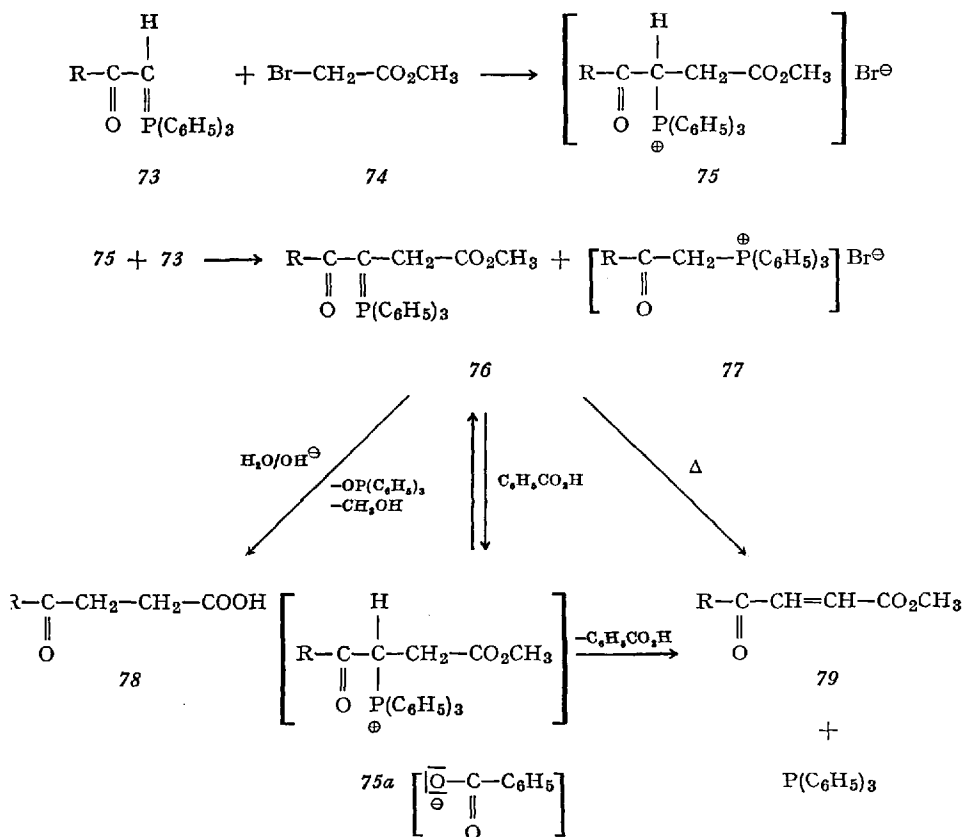
Es sei darauf hingewiesen, daß Ester im allgemeinen durch Phosphin-alkylene nicht olefiniert werden. Eine Ausnahme bildet der Oxalsäure-diäthylester ⁴¹).

d) Synthese von γ -Ketosäuren und β -Acyl-acrylsäureestern

Triphenylphosphin-acyl-alkylene 69 lassen sich durch die mesomeren Formen A und B beschreiben. Sie haben ambidenten Charakter und können von Halogenverbindungen 70 sowohl am O-Atom ^{42,43,44} als auch am C-Atom ^{43,44,45,46,47} alkyliert bzw. acyliert werden. Dabei entstehen entweder die als Enoläther- bzw. -ester aufzufassenden Phosphoniumsalze 72 oder die Ketophosphoniumsalze 71.



Setzt man Triphenylphosphin-acyl-methylene der allgemeinen Struktur 73 mit Bromessigsäuremethylester 74 um, so tritt C-Alkylierung unter Bildung des Salzes 75 ein, das sofort mit einem zweiten Molekül des Ylides 73 unter Umylidierung (Weg a) zum neuen Phosphinalkyliden 76 und dem Phosphoniumsalz 77 reagiert ⁴⁸⁾.



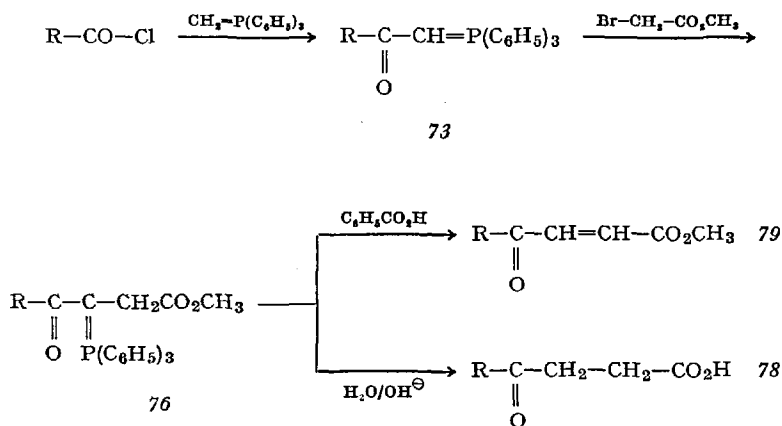
- a) $\text{R}=\text{CH}_3$
- b) $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$
- c) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2$
- d) $\text{R}=\text{Cyclo}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
- e) $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$
- f) $\text{R}=4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$

Die alkalische Hydrolyse der so gewonnenen Ylide 76 in wäbrigem Methanol führt unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Methanol glatt zu γ -Ketocarbonsäuren 78 ⁴⁸⁾.

In den Yliden **76** sind die H-Atome der Methylengruppe durch die benachbarte Estergruppe aktiviert. Beim Erhitzen auf 150–180 °C zerfallen sie daher in Triphenylphosphin und β -Acylacrylester **79** ⁴⁸⁾, die jedoch bei der Zerfallstemperatur Sekundärreaktionen eingehen können. Der Hofmann-Abbau zu **79** läßt sich jedoch, wie wir fanden, durch katalytische Mengen Benzoesäure in siedendem Benzol unter wesentlich milderen Bedingungen erreichen. Aus **76** und der Benzoesäure bildet sich das Phosphoniumbenzoat **75a**. Das Benzoatanion greift das Phosphoniumkation in β -Stellung zum P-Atom an. Unter Eliminierung von Benzoesäure entstehen der β -Acylacrylsäureester **79** und Triphenylphosphin. Die Benzoesäure reagiert dann mit noch nicht umgesetztem Ylid **76**.

Diese neue Synthesemöglichkeit für die Verbindungen **79** ergänzt die früher von uns entwickelte Darstellungsmethode aus α -Bromketonen und Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphoranen ⁴⁹⁾, die inzwischen mit Erfolg auch in der Steroidreihe angewandt wurde ⁵⁰⁾.

Da die Triphenylphosphinacylmethylene **73** leicht aus Säurechloriden oder Thiolesteren und Methylen-triphenylphosphoran zu erhalten sind ^{1,51)}, ergibt sich nun folgendes allgemeines Aufbauprinzip für γ -Ketosäuren **78** und β -Acylacrylsäureester **79**:



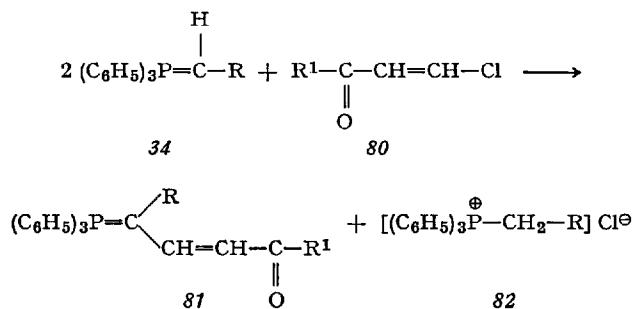
Auf die Reindarstellung bzw. auf die Isolierung von **76** kann bei dieser Reaktionsfolge verzichtet werden. Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über Ausbeuten.

Tabelle 2. γ -Ketocarbonsäuren 78 und β -Acylacrylsäuremethylester 79 durch Verseifung oder Hofmann-Abbau von Yliden 76, die aus Acyl-triphenylphosphinalkylenen 73 und Bromessigsäuremethylester 74 gewonnen wurden

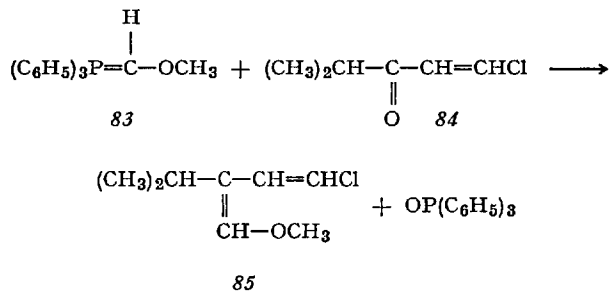
Eingesetztes Ylid 73 und gebildetes Ylid 76	Ausbeute an 78 in % d. Th. bezogen auf 76	Ausbeute an 79 in % d. Th. bezogen auf 76
a	69	30
b	45	62
c	92	80
d	96	90
e	94	85
f	79	27

4. Reaktion mit β -Chlorvinylketonen

Phosphinalkylene 34 reagieren nach Weg a mit β -Chlorvinylketonen 80 unter Umylidierung zu den Yliden 81 und Phosphoniumchloriden 82 ⁵².



Bei Acylphosphinalkylenen 73 erfolgt neben der C-Alkylierung, die zur Bildung von 81 ($\text{R}=\text{R}^2-\text{CO}$) führt, offensichtlich in überwiegendem Maße eine O-Alkylierung. Die Reaktion scheint ihre Grenzen zu haben. So reagiert Methoxymethylen-triphenylphosphoran 83 mit dem Chlorvinylketon 84 unter Wittig-Reaktion zu 85.

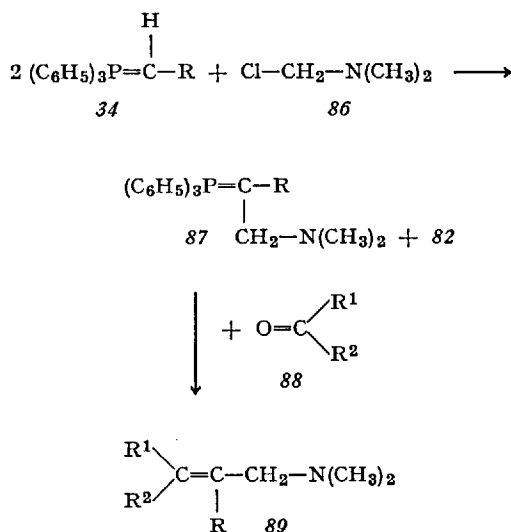


Die Verbindungen 81 dürften in Zukunft bei weiteren Umsetzungen von präparativem Interesse sein.

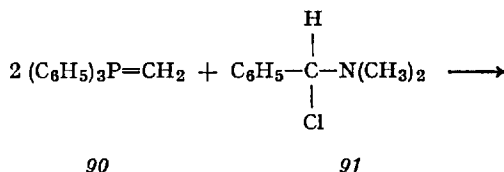
5. Reaktionen mit α -Halogenaminen

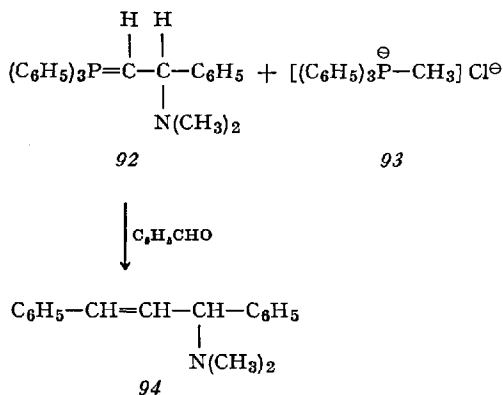
a) Synthese substituierter Alkyl-N,N-dimethylamine

Aus 2 Mol eines Ylides 34 und 1 Mol α -Chlor-methyl-dimethylamin 86 bilden sich nach Weg a unter Umylidierung Phosphoniumchloride 82 und die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen aminomethylierten Phosphinalkylene 87, die sich mit Carbonylverbindungen 88 zu substituierten Alkyl-N,N-dimethylaminen 89 umsetzen lassen ⁵³⁾.



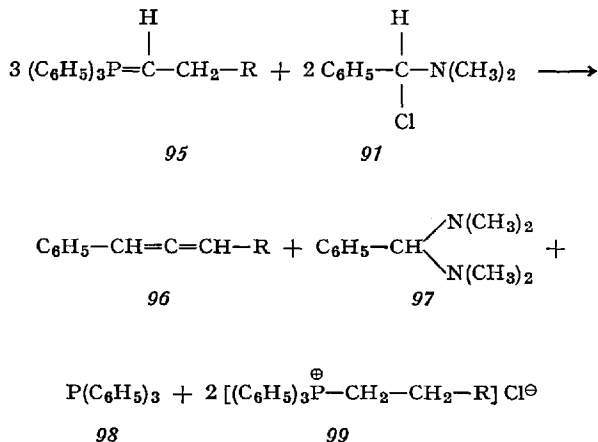
Analog bildet sich aus 2 Mol Methylen-triphenylphosphoran 90 und 1 Mol α -Chlorbenzyl-dimethylamin 91 neben dem Triphenyl-methyl-phosphoniumchlorid 93 ein Ylid 92, das z. B. mit Benzaldehyd zum 1,3-Diphenyl-alkyl-N,N-dimethylamin 94 umgesetzt werden kann ⁵³⁾.





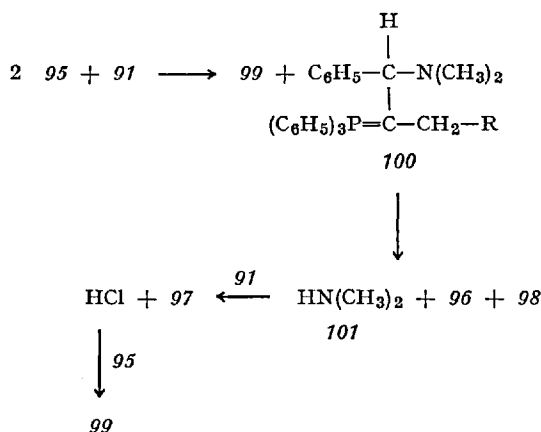
b) *Synthese phenylsubstituierter Allene*

Das Aminoalchlorid 97 setzt sich mit Yliden 95, die in β -Stellung zum Phosphoratom eine CH_2 -Gruppe tragen, nach folgender Bruttoreaktionsgleichung um ^{54,55}):



Man isoliert also phenylsubstituierte Allene 96 (Ausbeuten 56–76% d. Th. für $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$), neben dem Benzaldehydaminal 97, Triphenylphosphin 98 und dem Phosphoniumchlorid 99.

Zunächst bildet sich aus 2 Mol 95 und 1 Mol 97 unter Umylidierung das Ylid 100 und 1 Mol 99.

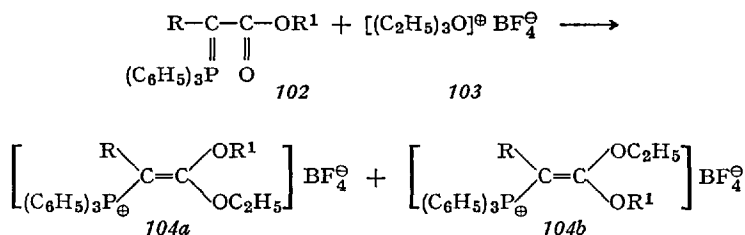


100 zerfällt nach Art eines Hofmann-Abbaues in das Allen 96, das Phosphin 98 und Dimethylamin 101. Letzteres reagiert mit noch nicht umgesetztem 91 zum Aminoal 97. Die dabei freiwerdende HCl addiert sich an 95 unter Bildung des dritten Mols 99.

Über den Mechanismus und die Ursache des Zerfalls des Ylides 100 sowie ähnliche Reaktionen ⁵⁶⁾ werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

6. O-Alkylierung von Alkoxy-carbonyl-alkyiden-triphenyl-phosphoranen

Alkoxy-carbonyl-alkyiden-triphenyl-phosphorane 102 werden von Halogenverbindungen C-alkyliert ^{49,52,57)}. Setzt man diese Ylide jedoch mit Triäthylxoniumtetrafluorborat 103 um, so tritt O-Alkylierung zu den 1-substituierten 2-Äthoxy-2-alkoxy-vinyl-triphenyl-tetrafluorboraten 104 ein ⁵⁸⁾. Ist R¹ ≠ C₂H₅, so erhält man ein Gemisch der geometrischen Isomeren 104a und 104b.

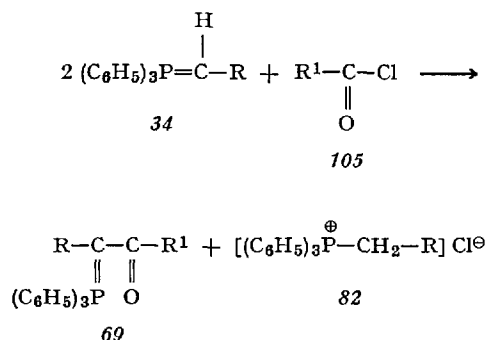


Die Reaktionen der interessanten neuen Phosphoniumsalze 104, die der Ketenacetalreihe angehören, werden in unserem Arbeitskreis zur Zeit eingehend untersucht.

7. Umsetzung mit Acylierungsreagenzien (Säurechloriden und Anhydriden)

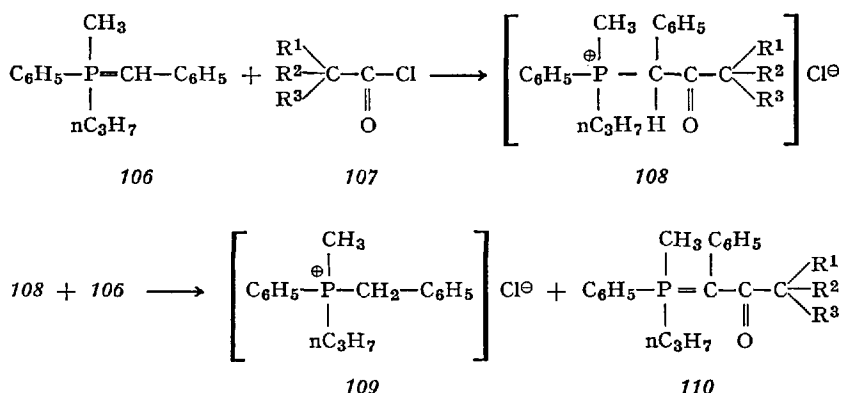
a) Kinetische Racematspaltung und Bestimmung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren

Triphenylphosphinalkylene **34** werden von Säurechloriden **105** nach Weg a (Molverhältnis 2:1, Umylidierung) acyliert ^{1,51}).



Man erhält so die Acylylide **69** und die Phosphoniumchloride **82**.

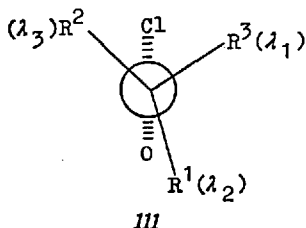
Bei der Umsetzung von 2 Mol des Racemats eines chiralen Ylides, z.B. des Benzyliden-methyl-phenyl-n-propylphosphorans **106**, mit einem Mol eines optisch aktiven Säurechlorids **107** tritt partielle kinetische Racematspaltung ein ⁵⁹⁾.



Aus 106 und 107 bildet sich das acylierte Phosphoniumsalz 108. Da sich das optisch aktive Säurechlorid 107 mit einem Enantiomeren von 106 bevorzugt umsetzt, reichert sich das andere an, das nunmehr unter

Umylidierung mit **108** reagiert. Es bildet sich das optisch aktive Phosphoniumchlorid **109**, das aus der Lösung ausfällt, während das diastereoisomere Acylylid **110** in Lösung bleibt. Wir konnten mit Hilfe dieser Reaktion eine Methode aufbauen, die es gestattet, die absolute Konfiguration von zentrochiralen Carbonsäuren zu bestimmen ⁶⁰⁾, und zwar ohne konformationsabhängige Modellbetrachtung, unter qualitativer Verwendung des stereochemischen Strukturmodelles von Ugi ⁶¹⁾ und Ruch ^{62,63)}. Dieses Verfahren basiert weiterhin auf einer Arbeit von Ruch ⁶⁴⁾ über „Homochiralität als Klassifizierungsprinzip von Molekülen spezieller Molekülklassen“.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren mit asymmetrischen C-Atomen setzt man deren Säurechloride **107** mit 2 Mol des Racemates von **106** um und mißt das Vorzeichen der optischen Drehung $[\alpha]_D$ des ausgefallenen Phosphoniumsalzes, dessen absolute Konfiguration bekannt ist ⁶⁵⁾. Das gemessene Vorzeichen des $[\alpha]_D$ von **109** bezeichnen wir als Chiralitätsbeobachtung. Nun ordnet man den Liganden des Säurechlorids **107** Ligandenkonstanten λ_i zu, die man mit beliebigem Anfang im Uhrzeigersinn nummeriert. Wichtig ist, daß in der Newman-Projektion die reagierende Säurechloridgruppierung hinter der Projektionsebene liegt. Als Beispiel diene **111**.



Die asymmetrische Induktion und damit das Vorzeichen und die Größe von $[\alpha]_D$ wird durch ein Chiralitätsprodukt χ bestimmt, für das folgende Gleichung gilt:

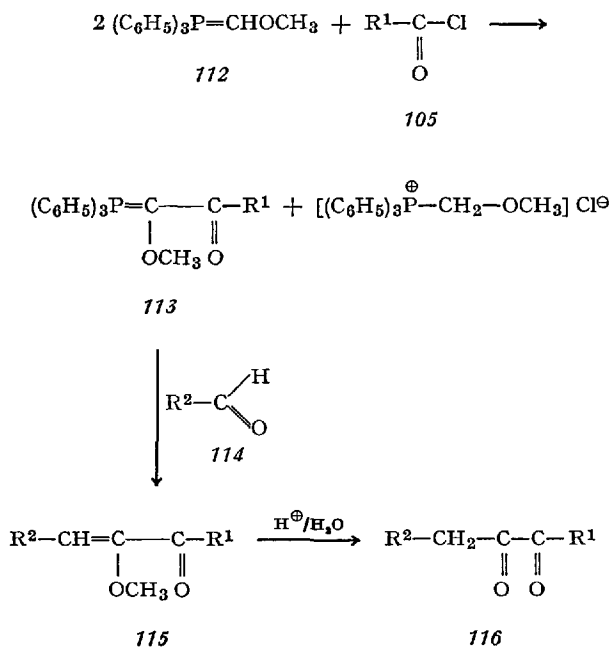
$$\chi = (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_2 - \lambda_3) (\lambda_3 - \lambda_1)$$

Nach Ruch ⁶⁴⁾ muß für homochirale Molekülklassen, zu denen Verbindungen mit einem asymmetrischen C-Atom, z.B. die Säurechloride **107** bzw. **111** gehören, das Chiralitätsprodukt χ dann 0 werden, wenn das Molekül achiral und damit die Chiralitätsbeobachtung 0 wird. Desgleichen muß sich das Vorzeichen χ sowie das Vorzeichen unserer Chiralitätsbeobachtung (d. h. $[\alpha]_D$ von **109**) umkehren, wenn man anstelle des einen Enantiomeren von **107** das andere einsetzt. Dies wurde von

uns an 20 Beispielen gefunden ⁶⁰). Dabei ergab sich folgende Regel: das Vorzeichen des Chiralitätsproduktes des optisch aktiven Säurechlorides 107 hat immer dann das gleiche Vorzeichen wie die spezifische Drehung des ausgefallenen Phosphoniumsalzes 109 (gemessen in Methanol bei 589 nm), wenn man für 107 die richtige absolute Konfiguration aufzeichnet hat ⁶⁰). Es ist das Ziel weiterer Arbeiten, eine längere, qualitative Sequenz von λ -Werten möglichst vieler Liganden zu bestimmen.

b) Synthese von 1.2-Diketonen und α -Ketosäuren

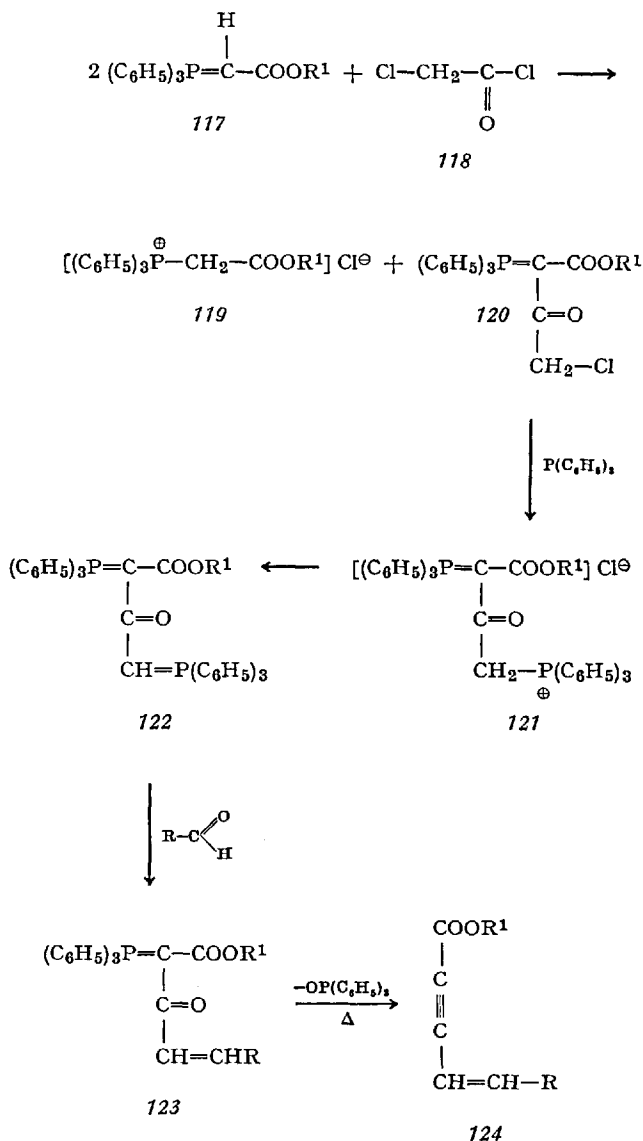
Durch Acylierung des Methoxymethylen-triphenylphosphorans 112 mit Säurechloriden 105 erhält man die Ylide 113, die vornehmlich mit mesomeriefähigen Aldehyden 114 Wittig-Reaktionen zu den Enol-äthern 115 eingehen, deren saure Hydrolyse 1.2-Diketone 116 ergibt. Für $R^1 = OR$ erhält man bei gleichzeitiger Verseifung der Estergruppe α -Ketosäuren ⁶⁰).



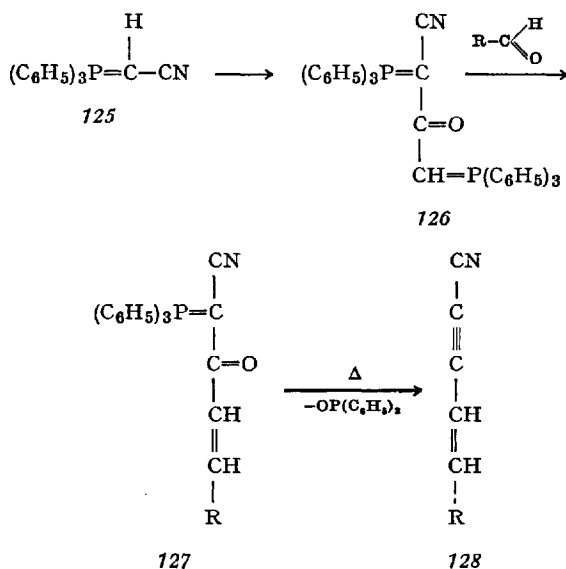
c) Synthese stabiler 1.3-Bisphosphinalkylene

Alkoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphorane 117 lassen sich mit α -Chlor- oder α -Bromessigsäurechlorid 118 acylieren:

Umsetzung mit Acylierungsreagenzien (Säurechloriden und Anhydriden)

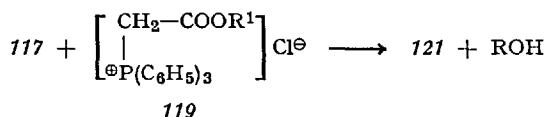


Man erhält das Ylid 120, das sich mit Triphenylphosphin zum Salz 121 umsetzen läßt, das seinerseits mit 2%iger NaOH in das stabile Bisylid 122 übergeht ⁶⁷⁾. Ausgehend vom Cyanmethylen-triphenylphosphoran 125, kommt man in gleicher Reaktionsfolge zum Bisylid 126 ⁶⁷⁾.

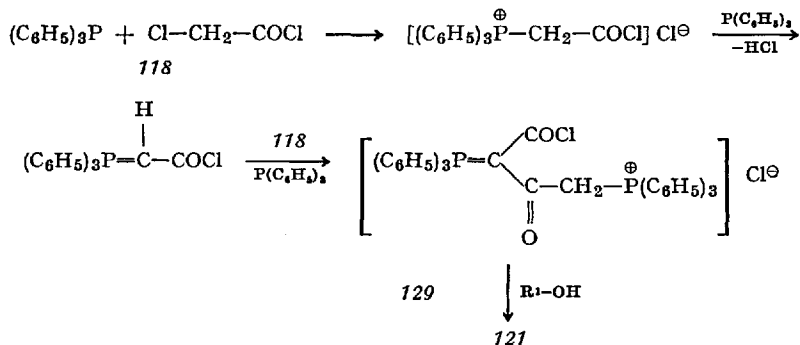


Chopard erhielt früher die Verbindung 121 auf zwei verschiedenen Wegen ⁶⁸⁾:

a) Durch Alkylierung von 117 mit dem als aktivierten Ester aufzufassenden Phosphoniumsalz 119:

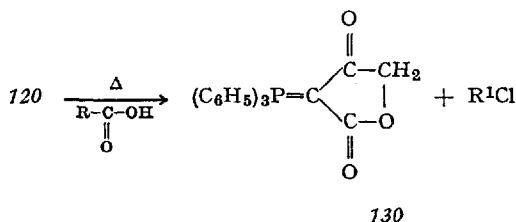


b) Durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Chloracetylchlorid 118 und anschließende Umsetzung der entstandenen Verbindung 129 mit Alkoholen R^1OH nach folgendem, im Ganzen noch nicht exakt aufgeklärten Reaktionsweg:



Wittig-Reaktion von 122 mit Aldehyden ergab die Monoylide 123 ⁶⁸⁾. Analog dürften die Verbindungen 126 in die Cyanylide 127 zu überführen sein. Erstaunlicherweise wurden weder die Ylide 123 noch 127 pyrolysiert. Dabei sollten nach bisherigen Erfahrungen ⁶⁹⁾ die Acetylderivate 124 und 128 gebildet werden.

Bei der Pyrolyse von 120 in Gegenwart katalytischer Mengen einer Carbonsäure entsteht ein sehr stabiles Ylid 130 und die Chlorverbindung R¹Cl ⁷⁰⁾.



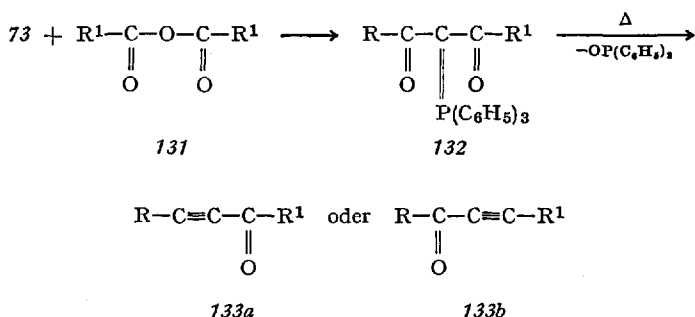
Der Mechanismus dieser und ähnlicher Reaktionen, die in Zusammenhang mit l. c. 9 stehen, werden wir an anderer Stelle diskutieren ⁷¹⁾.

d) Synthese von Acetylderivaten

Möglichkeiten, Acetylderivate aus Acylyliden zu synthetisieren, wurden schon früher besprochen ¹⁾. Neuere Variationen seien hier mitgeteilt:

α) Acetylenketone

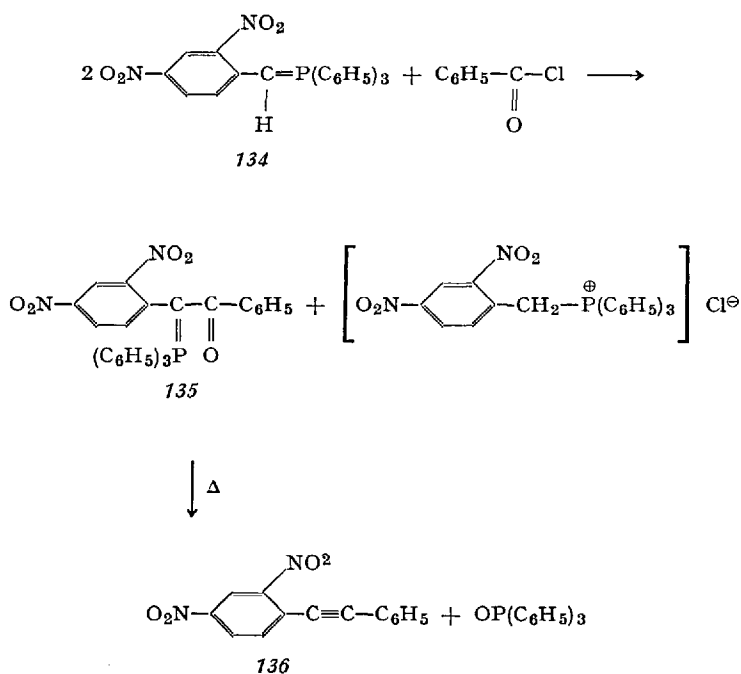
Setzt man Acylphosphinalkylene 73 mit Carbonsäureanhydriden 131 um, so findet C-Acylierung zu den gegen Wittig-Reaktionen inerten Yliden 132 statt, deren Thermolyse erwartungsgemäß ⁶⁹⁾ Acetylenketone 133a und 133b liefert ⁷²⁾.



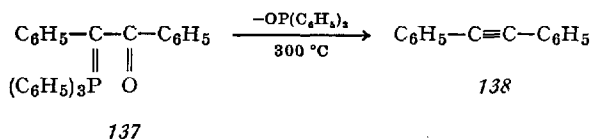
Eine Abhängigkeit der Entstehung von *133a* und *133b* von R und R¹ ist bisher nicht publiziert.

β) *Diarylacetylene*

Nach der Umsetzung des Ylides *134* mit Benzoylchlorid bei 60 °C isoliert man neben dem aus *134* entstandenen Phosphoniumchlorid und Triphenylphosphinoxid das Acetylderivat *136* ⁷³⁾.

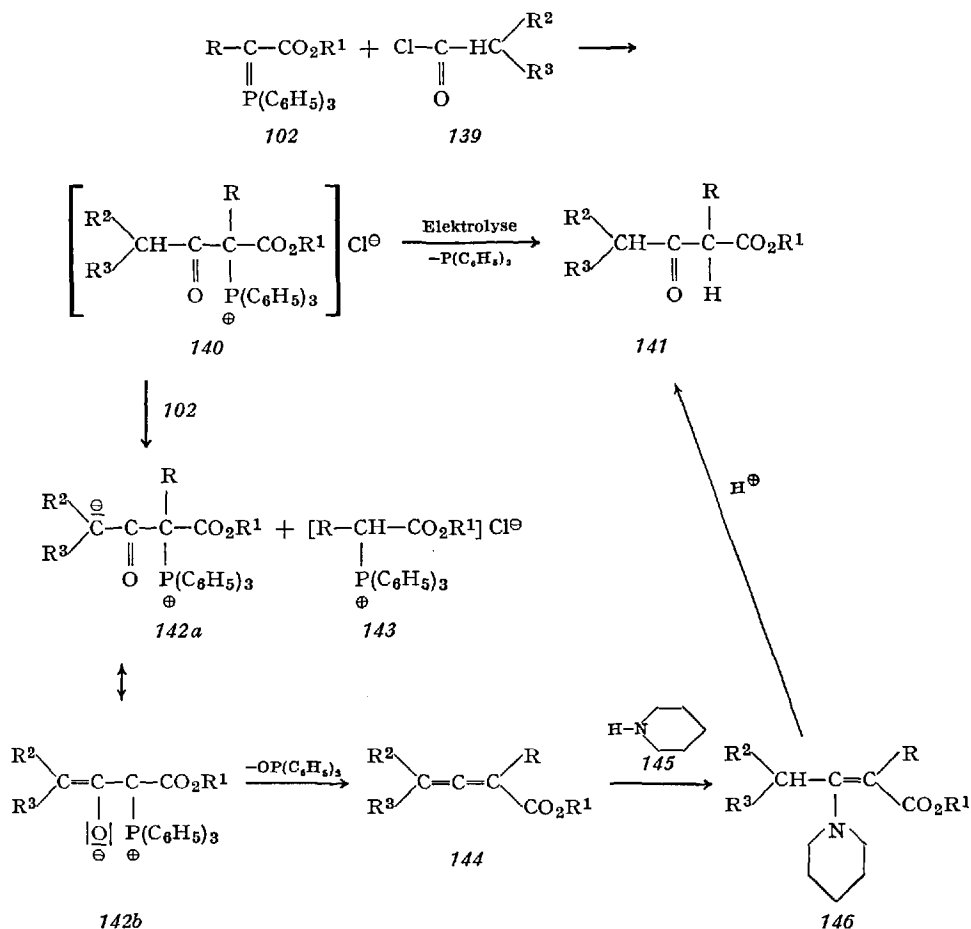


Das zunächst gebildete Acylylid *135* zerfällt sofort in Triphenylphosphinoxid und *136*. Schon früher wurde aus dem Benzoylylid *137* beim Erhitzen auf 300 °C Tolan *138* erhalten ⁷⁴⁾.



e) Synthese α -verzweigter β -Ketocarbonsäureester

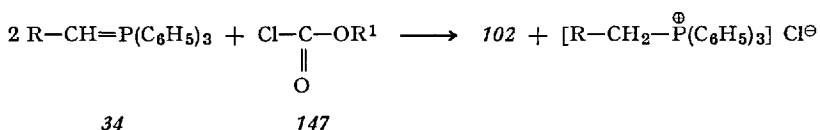
Wie früher beschrieben ^{1,75}), reagieren Ylide 102 ($R \neq H$) mit Säurechloriden 139 zu Phosphoniumsalzen 140, die mit einem zweiten Mol Ylid 102 als Base unter γ -Eliminierung (Weg c) weiterreagieren können. Dabei bilden sich ein Phosphoniumsalz 143 und ein durch zwei mesomere Formen beschreibbares Betain 142, das sofort in Triphenylphosphinoxid und einen Allencarbonsäureester 144 zerfällt.



Setzt man 102 und 139 im Molverhältnis 2:1 um, so isoliert man neben Triphenylphosphinoxid die Verbindungen 143 und 144 ⁷⁵). Bei der Reaktion von 102 und 139 im Molverhältnis 1:1 bei 0–20° lassen

sich jedoch die primär gebildeten Phosphoniumsalze 140 isolieren. Die Elektrolyse der Salze 140 in wäßriger Lösung unter Verwendung einer Quecksilberelektrode liefert neben Triphenylphosphin α -verzweigte β -Ketocarbonsäureester 141 ^{76,77)}. Die Ausbeuten an 140 fallen jedoch stark ab, wenn man von Yliden 102 ausgeht, in denen R größer als CH₃ ist. In diesen Fällen konnte die Entstehung großer Mengen Allencarbonsäureester 144 nachgewiesen werden. Durch sterische Hinderung wird also für R > CH₃ die Reaktionsgeschwindigkeit $102 + 139 \rightarrow 140$ von der gleichen Größenordnung oder kleiner als die Geschwindigkeit der Reaktion $140 + 102 \rightarrow 142 + 143$, wobei 142 gleich in 144 übergeht. Diese Schwierigkeit zur Synthese von 141 läßt sich dadurch umgehen, daß man aus 2 Mol 102 und 1 Mol 139 den Allencarbonsäureester 144 herstellt. Dieser setzt sich mit Piperidin 145 zum Enamin 146 um, das sich mit 2 nH₂SO₄ zu den β -Ketoestern 141 verseifen läßt.

Da man die Ylide 102 leicht aus den Phosphinalkylenen 34 und Chlorameisensäureestern 147 gewinnen kann ^{1,78,49)}, eröffnen die aufgezeigten Wege eine variationsreiche Methode zum Aufbau der Verbindungen 141.

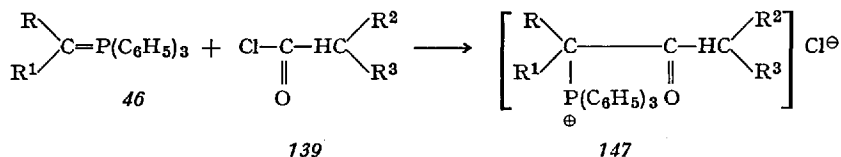


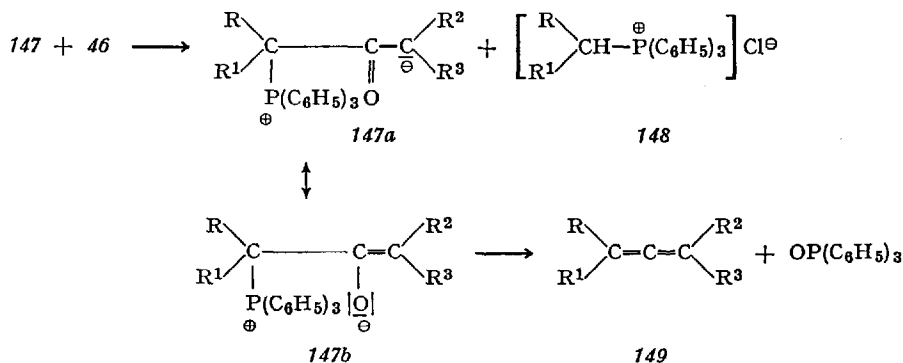
f) Synthese von Allenen

Die von uns entwickelte Synthese von Allencarbonsäureestern wurde schon in l. c. 1 und im vorigen Abschnitt S. 35 besprochen. Ist R^1 in 102 chiral und optisch aktiv, d. h. man hat 147 aus einem optisch aktiven Alkohol und Phosgen hergestellt, dann führt die Umsetzung von 2 Mol 102 mit 1 Mol 139 zu einer Verbindung 144, die nach der Verseifung eine optisch aktive Allencarbonsäure liefert ⁷⁹⁾.

Setzt man chirale, optisch aktive Säurechloride 139 mit achiralen Yliden 102 um, so ist der entstehende Ester 144 ebenfalls optisch aktiv.⁵⁹⁾

Wir haben inzwischen geprüft, inwieweit man ganz allgemein aus 2 Mol Yliden 46 und 1 Mol Säurechloriden 139 auf folgendem Wege Allene 149 erhalten kann.





Zunächst bildet sich aus dem Ylid 46 und dem Säurechlorid 139 ein Phosphoniumsalz 147. Das zweite Mol Ylid eliminiert in 147 ein Proton in γ -Stellung zum Phosphor (Weg c), unter Bildung des Betains 147 (Mesomere Formen 147a und 147b) und des Phosphoniumsalzes 148. 147 zerfällt dann in das Allen 149 und Triphenylphosphinoxid.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse unserer Untersuchungen diskutiert werden ^{31,81}). Die Tabelle 3 gibt zunächst einen Überblick über gelungene Allensynthesen.

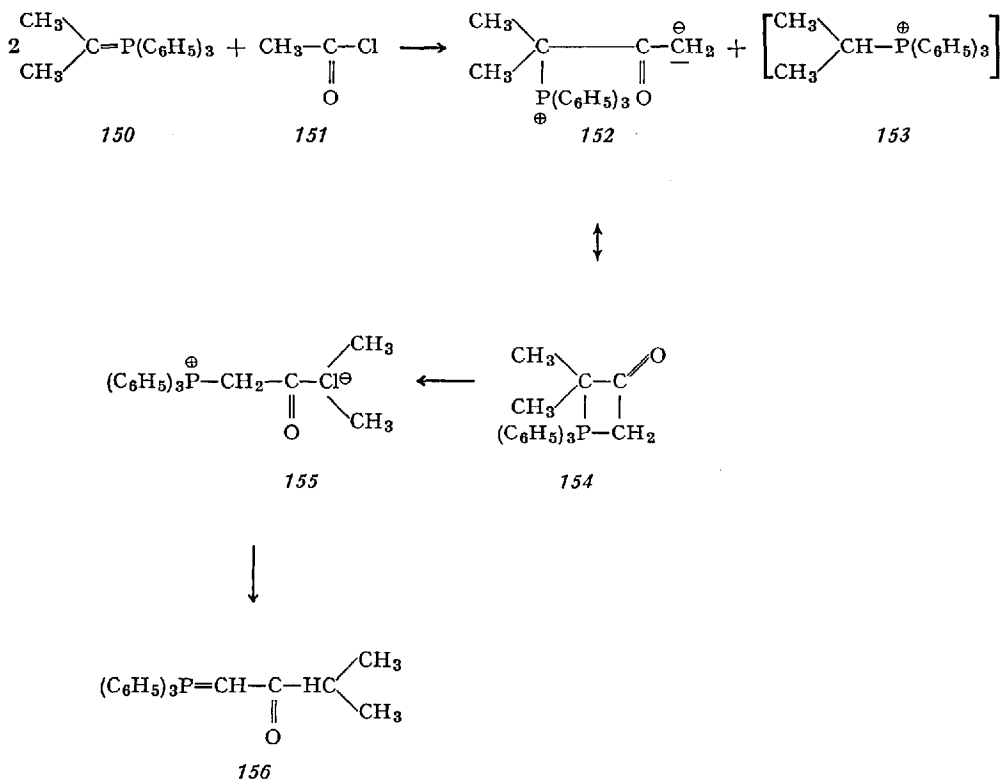
Tabelle 3. Allene 149 aus der Reaktion von 2 Mol Ylid $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \diagdown \\ \text{R}^1 \end{array}$ 46 mit einem Mol Säurechlorid $\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagup \\ \text{CHCOCl} \\ \diagdown \\ \text{R}^3 \end{array}$ 139

Nr.	R	R ¹	R ²	R ³	isoliertes Allen 149	Ausbeute an 149 in % d. Th.
1	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	66
2	CH ₃	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	63
3	CH ₃	C ₆ H ₅	cycl-C ₆ H ₁₁		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cyclohexyl} \end{array}$	61
4	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40
5	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	64

Die Tabelle zeigt, daß es leicht gelingt, Allene darzustellen, wenn im Ylid **46** R aromatisch und R¹ aliphatisch ist. Die Substituenten R² und R³ im Säurechlorid **139** können beliebig variiert werden. Im Versuch Nr. 5 der Tabelle 3 isolierten wir das Betain **147** (R=R¹=CH₃; R²=R³=C₆H₅), das Wittig ⁸⁰⁾ aus dem gleichen Ylid und Diphenylketen ebenfalls erhielt, und das erst beim Erhitzen auf 150 °C in das entsprechende Allen und Triphenylphosphinoxid zerfällt.

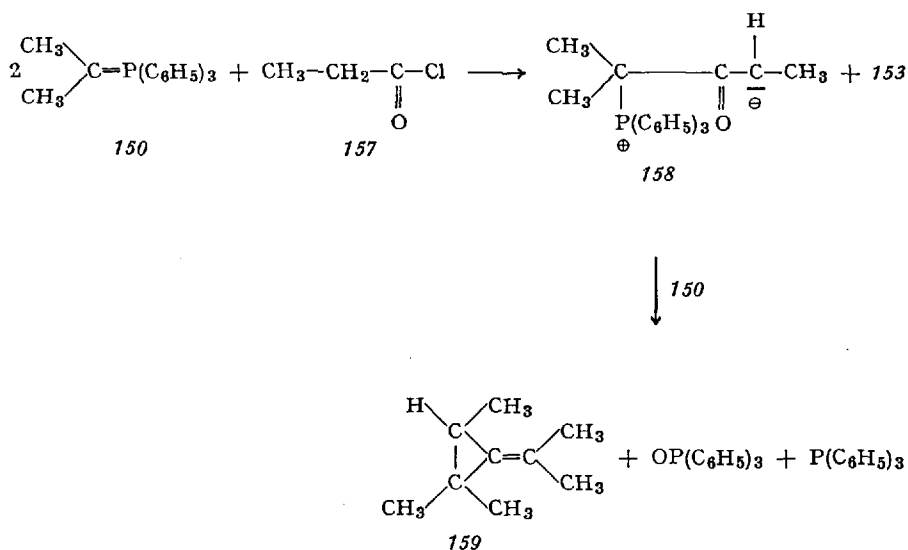
Wir konnten eine Reihe weiterer Betaine **147**, ausgehend von Yliden mit aliphatischen Resten R und R¹ und Säurechloriden mit mindestens einem aromatischen Rest R² oder R³ isolieren, bei deren Thermolyse jedoch nur polymere Produkte entstanden. Die Struktur und die Reaktionen dieser „Betaine“ **147** werden zur Zeit untersucht.

Aus dem Isopropyliden-triphenylphosphoran **150** und Acetylchlorid **151** bildet sich bei Raumtemperatur neben dem Salz **153** das isolierbare Betain **152**.



Das Betain **152** lagert sich beim Erwärmen in das Ylid **156** um ⁸¹⁾. Wir nehmen dabei an, daß zunächst der viergliedrige Übergangszustand **154** mit fünfbindigem Phosphor durchlaufen wird, der sich zum neuen Betain **155** öffnet, das dann durch Protonenwanderung das stabile Acylylid **156** ergibt. Ähnliche Umlagerungen beobachten wir bei Betainen, die aus der Umsetzung von Yliden **46** mit 2 aliphatischen Resten R und R¹ mit Acetylchlorid **151** resultierten ⁸¹⁾.

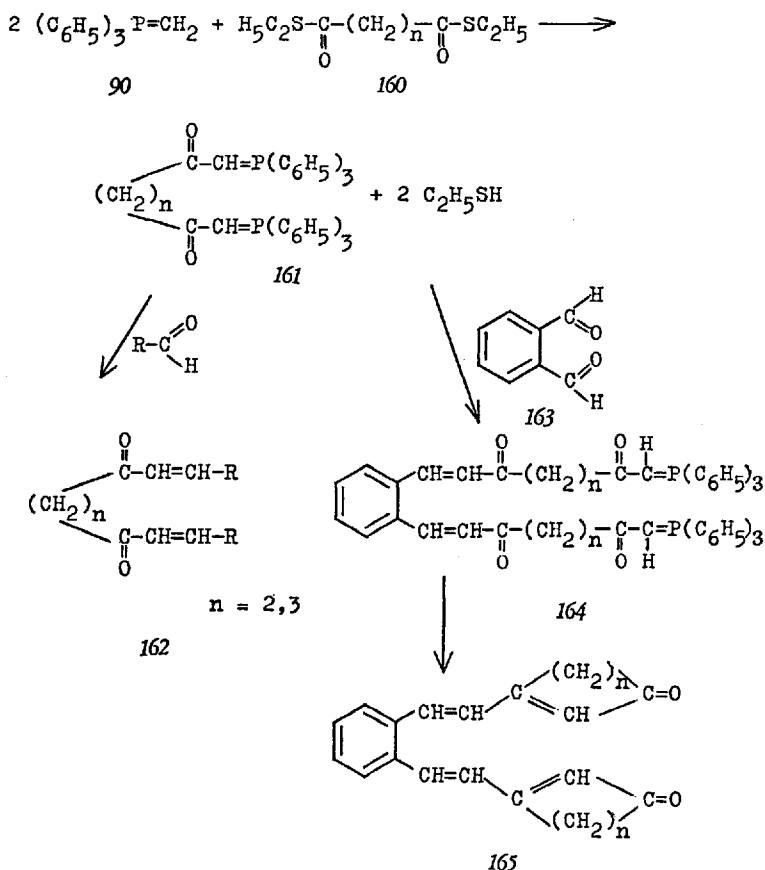
Setzt man das Ylid **150** mit Propionylchlorid **157** um, so fällt das Salz **153** aus. Die Bildung des Betains **158** läßt sich nachweisen. Es lagert sich jedoch nicht wie **152** um, sondern reagiert in noch ungeklärter Weise mit einem weiteren Mol **150** unter Abspaltung von Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid zum Cyclopropanderivat **159** ⁸²⁾.



Zur Zeit wird der Mechanismus dieser Reaktion und ihre Allgemeingültigkeit als Methode zur Darstellung von Cyclopropanderivaten mit exocyclischer Doppelbindung geprüft.

g) Synthese von Bisacyl-bisyliden und Folgereaktionen

Bis-thiocarbonsäure-S-diäthylester **160** reagieren mit Methyltriphenylphosphoran **90** zu den Bisacyl-bisyliden **161** ⁸³⁾.

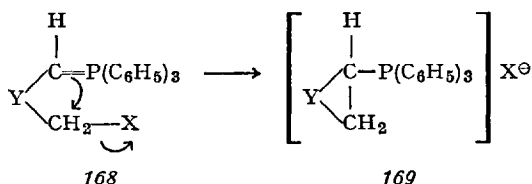
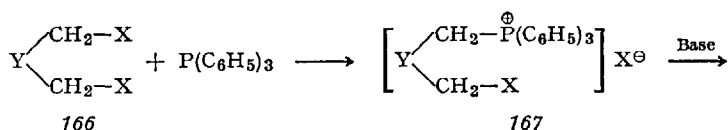


Die Bisylide 161 reagieren mit Aldehyden zu den Bis- α,β -ungesättigten bis-ketonen 162. Mit Phthalaldehyd 163 entstehen intermediär die Bisylide 164, die durch intramolekulare Wittig-Reaktion in die interessanten Verbindungen 165 übergehen ⁸³⁾.

8. Ringschlußreaktionen

a) Ringschlußreaktionen durch intramolekulare C-Alkylierung

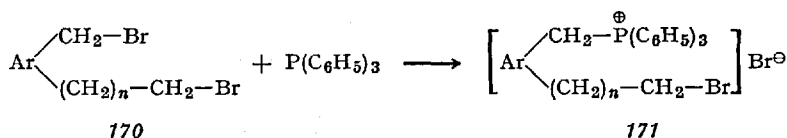
Die bisher behandelten Reaktionen organischer Halogenverbindungen mit Yliden waren intermolekulare Reaktionen. Bei intramolekularem Reaktionsverlauf sollte man nach folgendem Schema Ringschlüsse erzielen können:

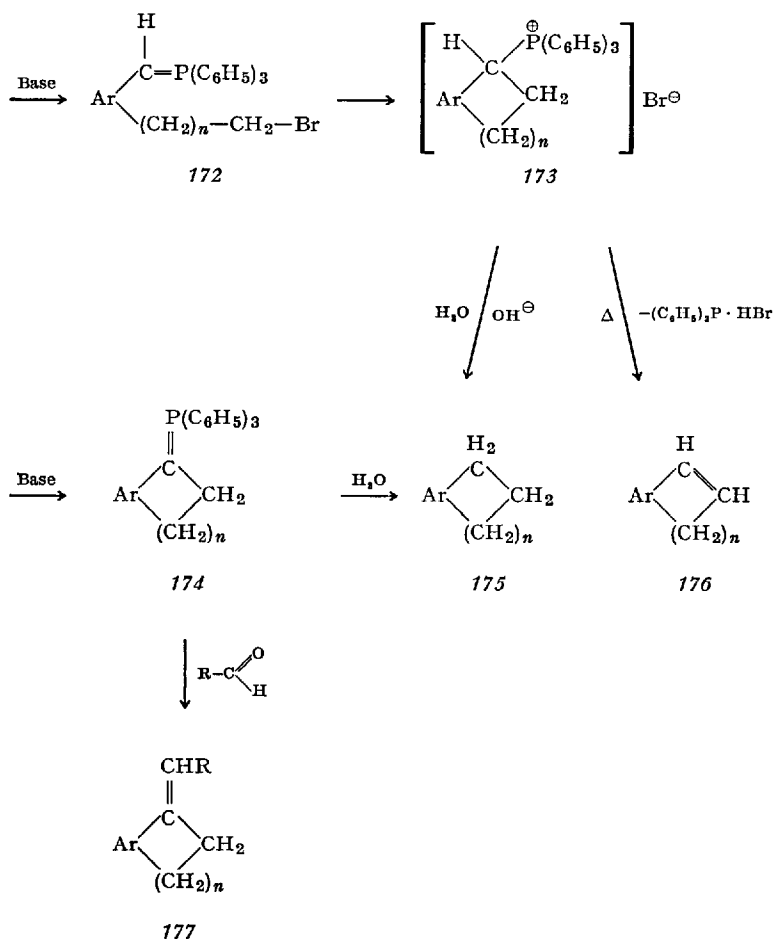


Aus einer Dihalogenverbindung 166 stellt man mit 1 Mol Triphenylphosphin das Monophosphoniumsalz 167 her, das mit einer Base in das korrespondierende Ylid 168 überführt wird und das dann durch intramolekulare nucleophile Substitution das cyclische Phosphoniumsalz 169 ergibt.

Voraussetzung ist, daß man aus 166 und 1 Mol Triphenylphosphin eindeutig das Monophosphoniumsalz bekommt. Dies ist in der rein aliphatischen Reihe mit $\text{Y} = (\text{CH}_2)_n$ jedoch nur für $n = 1$ und 2 der Fall ^{1,12,84,87}), da man für $n > 2$ nicht trennbare Gemische der Mono- und Bisphosphoniumsalze erhält ^{1,87}).

Gezielte Ringschlußreaktion durch intramolekulare C-Alkylierungen von Phosphinalkylenen sind also nur ausgehend von Bishalogenverbindungen möglich, die entweder zwei gleichwertige C-Halogenbindungen aufweisen, jedoch mit 1 Mol Triphenylphosphin ein Monophosphoniumsalz bilden, oder die zwei verschiedene reaktionsfähige C-Halogenbindungen besitzen, von denen sich eine bevorzugt mit dem Phosphin umsetzt. Zur ersten Gruppe gehören — wie wir fanden — ⁸⁶⁻⁸⁸) die Bisbrommethylarylverbindungen vom Typ 170 mit $n = 0$. Für 170 mit $n > 0$ ist die am aromatischen Kern (Ar) befindliche Brommethylgruppe wesentlich reaktionsfähiger als das am Ende der aliphatischen Gruppe sitzende Bromatom, so daß in unpolaren Lösungsmitteln die Bildung der Monophosphoniumsalze 171 rasch erfolgt. Mit 1 Mol Base bildet sich aus 171 das Ylid 172, das man durch intramolekulare nucleophile Substitution (intramolekulare C-Alkylierung) in das cyclische Phosphoniumsalz 173 überführen kann.

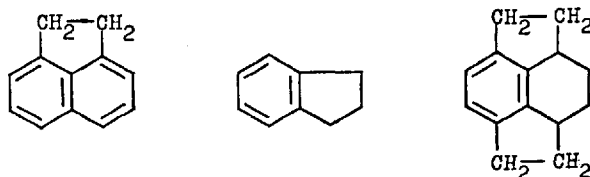




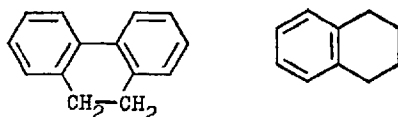
Die so entstandenen Phosphoniumsalze **173** können mit einem weiteren Mol Base in die Ylide **174** überführt werden. Mit Wasser erhält man aus **174** neben Triphenylphosphinoxid Kohlenwasserstoffe **175**, die auch bei der alkalischen Hydrolyse von **173** entstehen. Wittig-Reaktion von **174** mit Aldehyden führt zu Verbindungen **177** mit exocyclischer Doppelbindung. Bei der thermischen Zersetzung der Phosphoniumsalze **173** entstehen neben Triphenylphosphinhydrobromid die Cycloolefine **176**. Da man von Dihalogenverbindungen **170** ausgeht, bei denen sich die Halogenatome an Substituenten von Aromaten befinden, sind die Verbindungen **173** bis **177** polycyclisch. Im Folgenden seien die jeweiligen Kohlenwasserstoffe **175** aufgeführt, die nach diesem Prinzip synthetisiert

wurden; dabei erfolgt der Ringschluß unter Ausbildung eines 5-, 6- oder 7-Ringes. In den meisten Fällen wurden auch die Verbindungen vom Typ 176 und 177 dargestellt ^{87,88}).

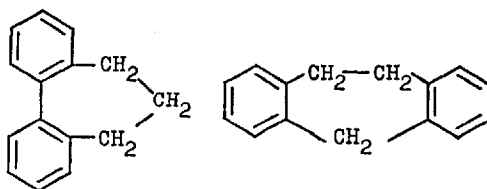
Ausbildung eines 5-Ringes



Ausbildung eines 6-Ringes

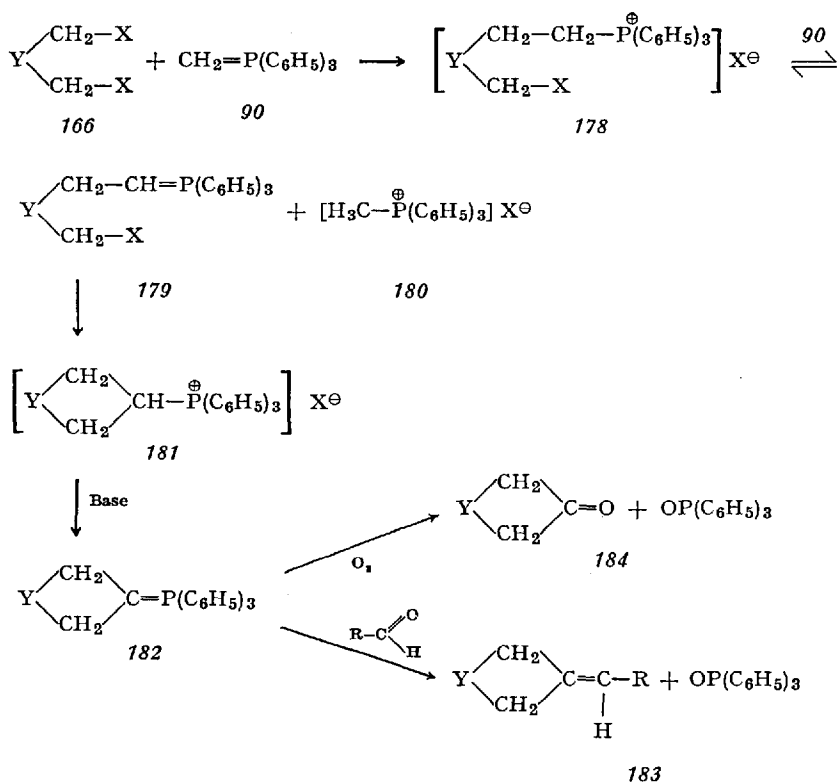


Ausbildung eines 7-Ringes



b) Ringschlüsse durch kombinierte intra- und intermolekulare C-Alkylierung

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß die Synthese monocyclischer Verbindungen durch intramolekulare C-Alkylierung weitgehend daran scheitert, daß man die notwendigen Monophosphoniumsalze mit ω -ständigem Halogenatom bis auf wenige Ausnahmen nicht darstellen kann. Wir haben nun gefunden, daß man durch Kombination der intermolekularen mit der intramolekularen C-Alkylierung von Phosphinalkylenen diese Schwierigkeiten umgehen kann. Die neue, variationsreiche Ringschlußmethode verläuft nach folgendem allgemeinen Schema ⁸⁹:

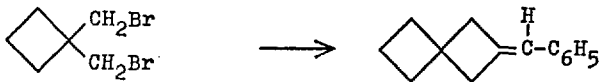
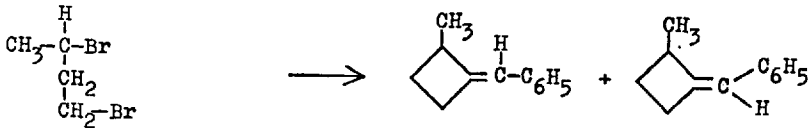
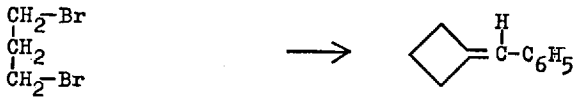


Man setzt 1 Mol einer Dihalogenverbindung 166 mit 2 Mol Methylen-triphenylphosphoran 90 um. Aus 166 und 90 bildet sich durch intermolekulare C-Alkylierung ein Phosphoniumsalz 178, das zusammen mit dem zweiten Molekül Ylid 90 im Umylidierungsgleichgewicht mit dem Methyl-triphenylphosphoniumhalogenid 180 und dem halogenhaltigen Phosphinalkylen 179 steht. 179 geht durch intramolekulare C-Alkylierung in das cyclische Phosphoniumsalz 181 über. Dadurch wird das Umylidierungsgleichgewicht ständig gestört, so daß die Reaktion vollständig unter Bildung von 180 und 181 abläuft. Die beiden Salze können durch Umkristallisieren aus wenig Wasser, in dem 180 gut löslich ist, getrennt werden. Als Reste X haben sich Brom, Jod und der Tosyloxystrest am besten bewährt.

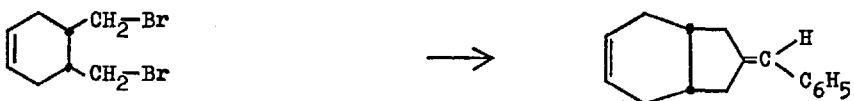
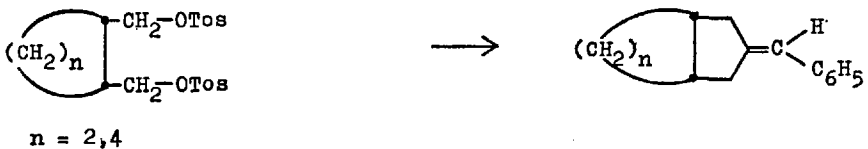
Aus 181 läßt sich mit Basen das „cyclische“ Ylid 182 darstellen, das in viele Ylidreaktionen eingesetzt werden kann. Mit Aldehyden erhält man z. B. die cyclischen Verbindungen 183 mit exocyclischer Doppelbindung und durch Autoxydation ⁹⁰⁾ mit Sauerstoff cyclische Ketone 184.

Bei dieser neuen Ringschlußmethode wird also zur C-Atomkette, die auch durch Heteroatome unterbrochen sein kann, ein C-Atom bei der Cyclisierung zugefügt. Im Folgenden sind Verbindungen aufgeführt, die so synthetisiert wurden, wobei nur das Ausgangsbishalogenid 166 und das Endprodukt 183 oder 184 aufgeführt sind ^{89b}).

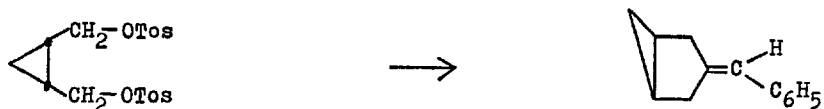
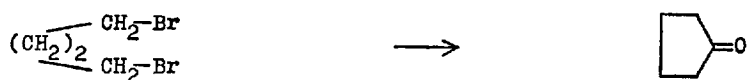
Ausbildung eines 4-Ringes



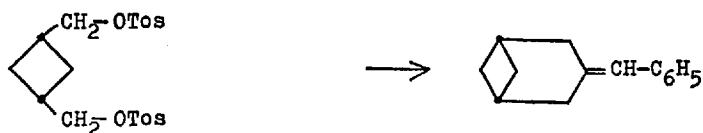
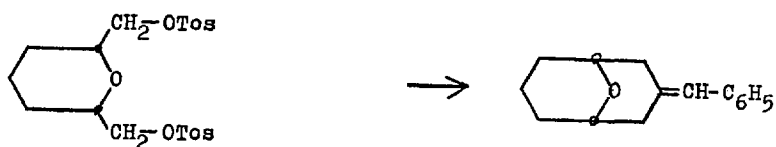
Ausbildung eines 5-Ringes



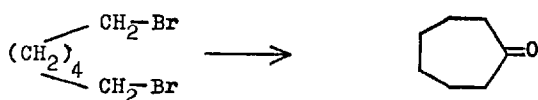
Umsetzung von Phosphinalkylenen mit organischen Halogenverbindungen



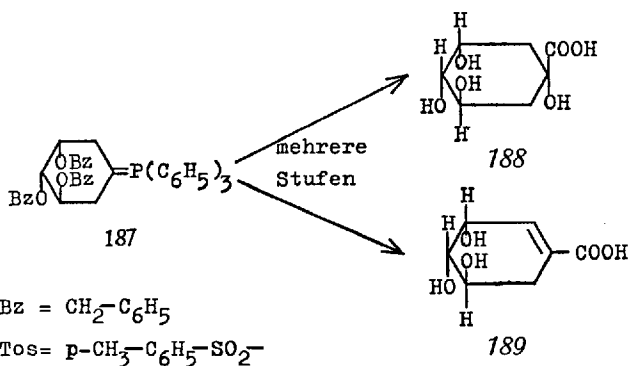
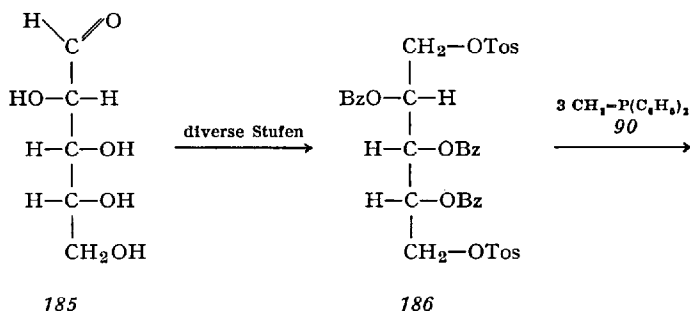
Ausbildung eines 6-Ringes



Ausbildung eines 7-Ringes



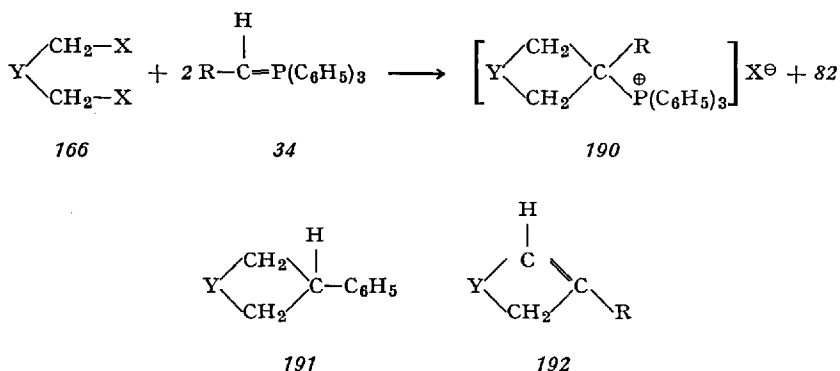
Die Leistungsfähigkeit dieser Methode zeigt sich daran, daß es mit ihrer Hilfe erstmalig gelang, ausgehend von einem Zucker, nämlich Arabinose **185**, in stereoselektiver Reaktion optisch reine Chinasäure **188** und Shikimisäure **189** zu synthetisieren, was hier schematisch skizziert sei ⁹¹⁾.



Aus Arabinose **185** wird in mehreren Stufen der 2.3.4-Tribenzyl-1.5-ditosylarabit **186** hergestellt und dieser mit 3 Mol des Ylides **90** umgesetzt. Das 3. Mol **90** bewirkt durch Umylidierung die sofortige Bildung des cyclischen Ylides **187** aus dem primär gebildeten korrespondierenden

Phosphoniumsalz. In mehreren Stufen erhält man ausgehend von 187 in stereoselektiver Reaktion Chinasäure 188 und Shikimisäure 189.

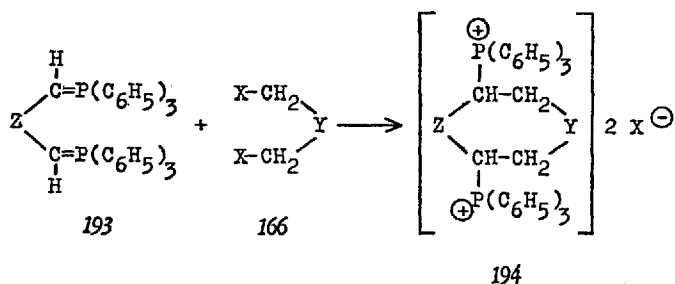
Ringschlüsse von Dihalogenverbindungen 166 mit Yliden 34 ergeben in gleicher Reaktionsfolge cyclische Phosphoniumsalze 190, die sich nicht mehr in neue Ylide überführen lassen ⁹²⁾.



Ist R = C₆H₅, so führt die alkalische Hydrolyse von 190 zu den Verbindungen 191. Ist R aliphatisch, so erhält man durch Thermolyse von 190 substituierte Cycloolefine 192, wobei auch Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung am gesättigten Ring entstehen können.

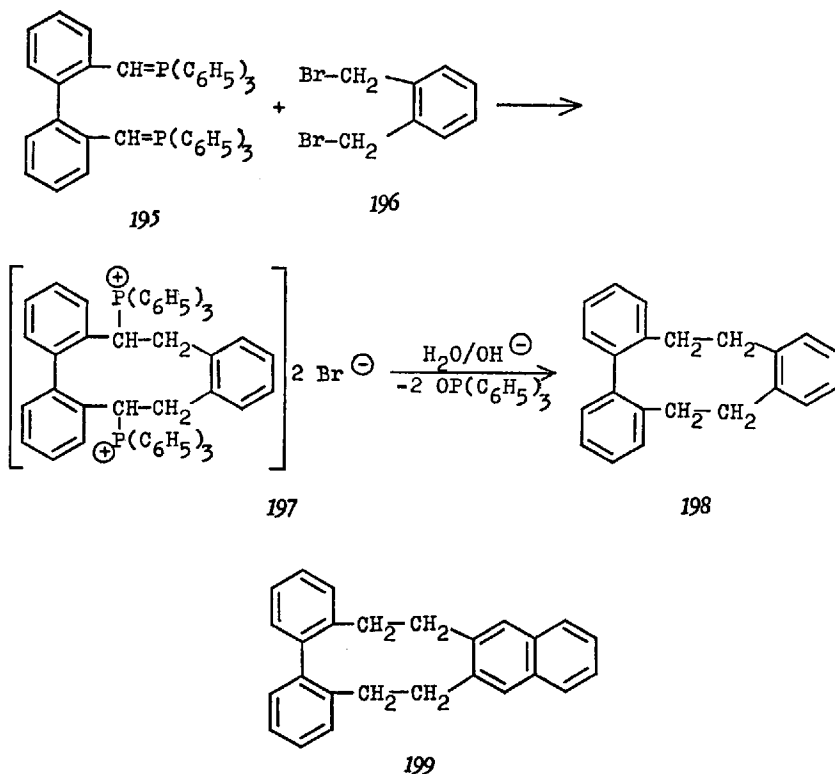
c) Ringschlüsse durch doppelte intermolekulare C-Alkylierung

Die doppelte intermolekulare C-Alkylierung von Bisyliden 193 mit Bishalogenverbindungen 166 sollte unter Ausbildung der cyclischen Bisphosphoniumsalze 194 eine weitere Ringschlußreaktion ermöglichen.

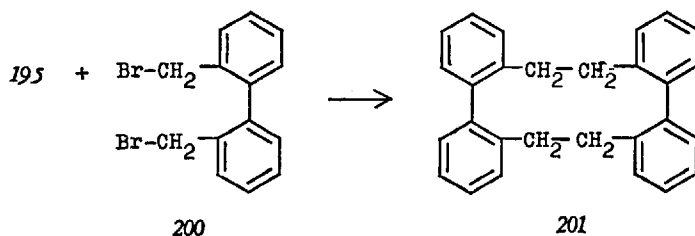


Dieses Aufbauprinzip wurde bisher mit Erfolg für neue Synthesen von Benzocycloalkenen herangezogen ⁹³⁾.

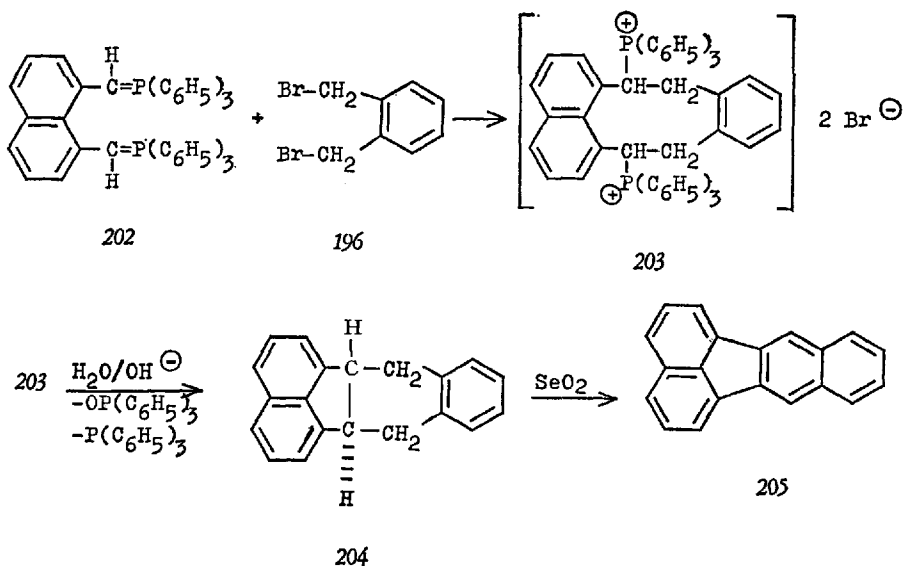
Aus dem Bisphosphinalkylen **195** und o-Xylylendibromid **196** entsteht das Bisphosphoniumsalz **197**, das bei der alkalischen Hydrolyse in 44%iger Ausbeute (bezogen auf **195**) das 9,10,15,16-Tetrahydrotribenzo [a,c,g]-cyclodecen **198** neben Triphenylphosphinoxid ergibt. Analog erhält man die Verbindung **199**.



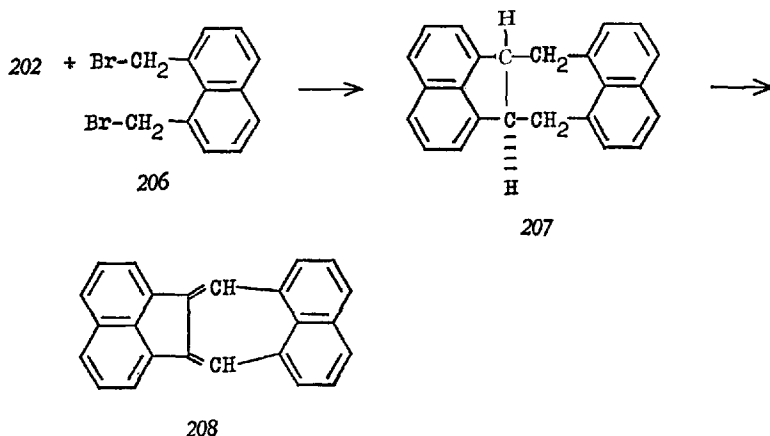
Aus **195** und dem Dibromid **200** entsteht in gleicher Reaktionsfolge über das entsprechende Bisphosphoniumsalz der 12-gliedrige Kohlenwasserstoff **201**.



Das Bisylid **202** reagiert mit **196** zum Bisphosphoniumsalz **203**, dessen alkalische Hydrolyse von einer transannularen Reaktion begleitet ist. Unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin gewinnt man in 44%iger Ausbeute den Kohlenwasserstoff **204**, der sich mit SeO_2 zum Benzo [k] fluoranthen **205** dehydrieren läßt.



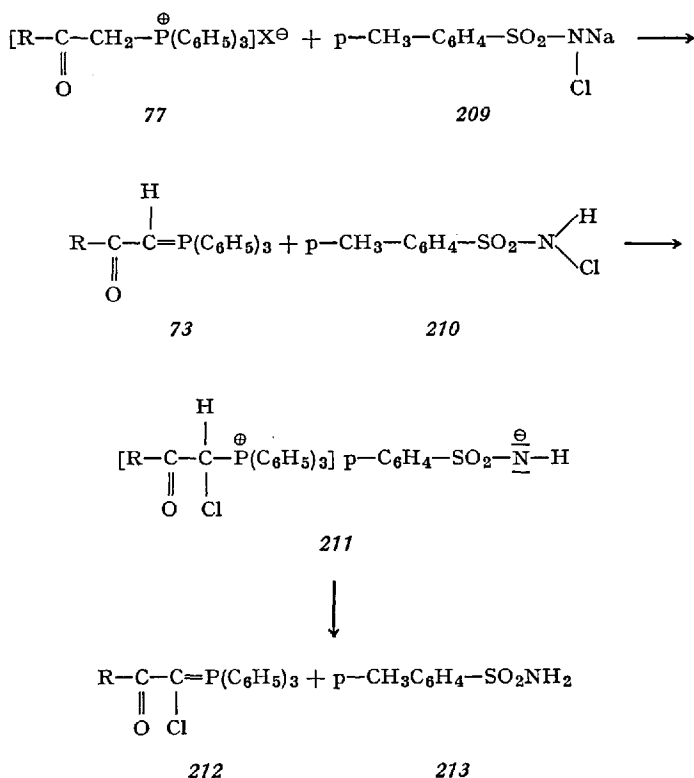
Die analoge Reaktion von **202** mit dem Dibromid **206** führt über das entsprechende Bisphosphoniumsalz zum polycyclischen Kohlenwasserstoff **207**, dessen Dehydrierung mit Dicyandichlorchinon das tiefrote Dinaphthoazulen **208** liefert.



III. Synthese von α -Chlor-acyl-methylen- und α -Chlor-alkoxy-carbonylmethylenphosphoranen

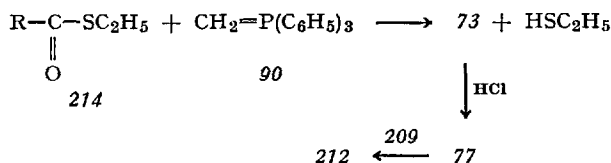
Die Chlorierung von Acylmethylen-triphenylphosphoranen 73 oder Alkoxy-carbonylmethylen-triphenylphosphoranen 73 mit $R = OR^1$ wurde bisher mit Chlor bei -70°C ^{1,94)} oder mit Phenyljodidchlorid ^{1,95)} durchgeführt ⁹⁶⁾.

Ein besonders einfaches Verfahren zur Gewinnung der Chloracylylide 212 ($R = \text{Alkyl, Aryl und } OR^1$) ist die Umsetzung der Phosphoniumsalze vom Typ 77 mit Chloramin T 209 in heißer, wäßriger Lösung, die nach folgendem Mechanismus verläuft ⁹⁷⁾:



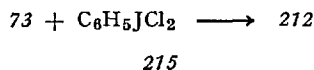
Aus 77 und 209 bildet sich das Acylylid 73 und die Verbindung 210, von der das Ylid nucleophil das Chloratom unter Bildung des Salzes 211 übernimmt, das in das chlorierte Acylylid 212 und p-Toluolsulfonsäureamid 213 zerfällt.

Folgendes allgemeines Aufbauverfahren hat sich sehr bewährt: aus dem Ylid 90 und einem Thiolester 214 stellt man die Verbindung 73 her^{1,51)}, löst diese in der äquivalenten Menge 2n HCl zum Salz 77 und versetzt die auf 70–80°C erwärmte Lösung mit 209. Die Verbindungen 212 fallen dann ölig aus und kristallisieren später.

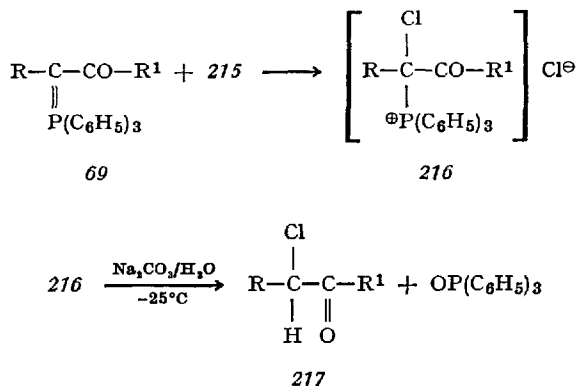


IV. Umsetzung von Acyl-alkylidentriphenylphosphoranen mit Phenyljodidchlorid. Synthese unsymmetrischer α -Chlorketone

Acylmethylen-triphenylphosphorane 73 werden von Phenyljodidchlorid 215 in Gegenwart von Triäthylamin in die α -Chloracylylide 212 überführt^{1,95)}.



Setzt man Acyl-alkyiden-triphenylphosphorane 69 $R \neq H$ mit 215 μm , so isoliert man die Phosphoniumchloride 216, die beim Behandeln mit verdünnter Na_2CO_3 -Lösung in der Kälte (0–25°C) in die Chlorketone 217 (50–90% Ausbeute) und Triphenylphosphinoxid übergehen⁹⁸⁾.

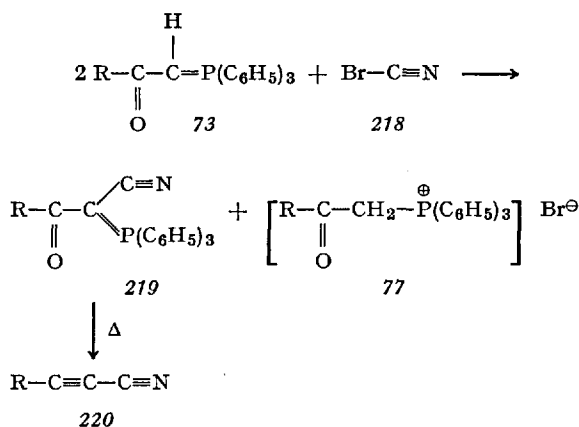


Da man, wie berichtet, die Acylylide leicht aus Yliden 34 und Säurechloriden oder Thioestern darstellen kann ^{1,51}), ergibt sich somit ein allgemeines Aufbauverfahren für unsymmetrische α -Chlorketone 217.

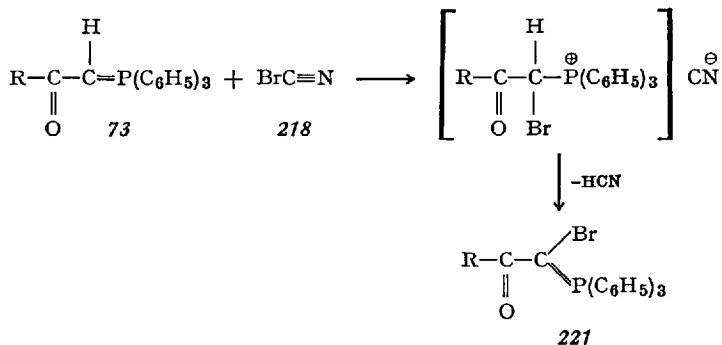
V. Cyanylierung von Phosphinalkylenen mit Bromcyan und Cyansäureestern

1. Cyanylierung stabiler Phosphinalkylene

Acyl- und Alkoxy-carbonyl-methylentriphenylphosphorane 73 ($R = \text{Aryl, Alkyl oder OR}^1$) reagieren mit Bromcyan 218 im Molverhältnis 2:1 unter Umylidierung und Angriff am C-Atom zu den Acyl- bzw. Alkoxy-carbonyl-cyan-methylentriphenylphosphoranen 219 und den Phosphoniumsalzen 77 ^{99,100}).

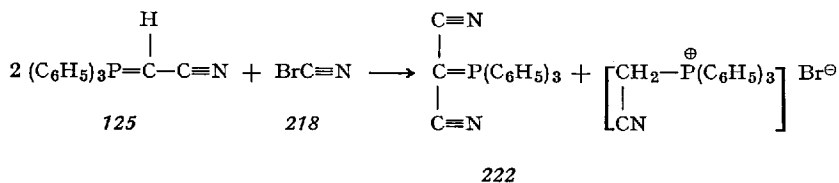


Daneben findet man auch die bromierten Ylide 221, die auf folgendem Wege entstanden sind ¹⁰⁰):

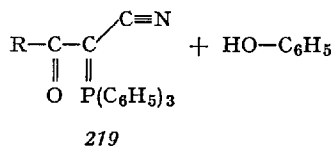
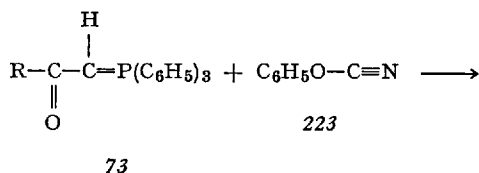


Das Verhältnis der Bildung von 219 und 221 ist vom Lösungsmittel abhängig und läßt sich durch Zugabe von Triäthylamin ganz in die Richtung der Bildung von 221 lenken.

Aus dem Cyanylid 125 und 218 entsteht analog die Dicyanverbindung 222.



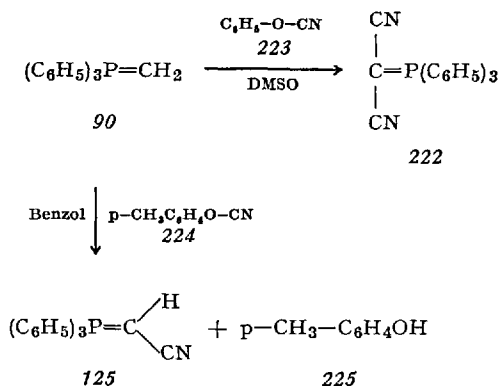
Die Verbindungen 219 und 222 erhält man auch bei der Reaktion von Cyansäurearylestern 223 mit den Yliden 73 und 125 z.B. ¹⁰⁰⁾:



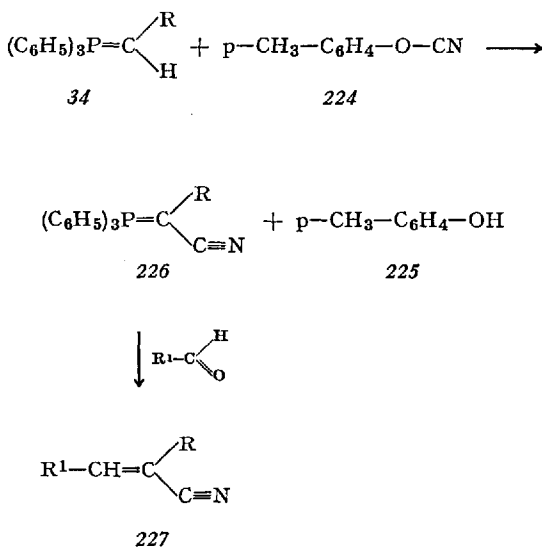
Die Verbindungen 219 und 222 gehen keine Wittig-Reaktion mehr ein. Die Thermolyse von 219 mit R = Aryl- oder Alkylrest zu den Cyanacetylenen 220 ist jedoch bekannt ^{69b)}.

2. Synthese α -verzweigter, α,β -ungesättigter Nitrile

Martin und Niclas ¹⁰⁰⁾ erhielten aus Methyltriphenylphosphoran 90 und Cyansäure-phenylester 223 in Dimethylsulfoxid nur das Dicyanlid 222. Das Monocyanprodukt 125 wurde nicht gefunden.



Wir setzten unabhängig davon ¹⁰¹⁾ 90 mit Cyansäurekresylester 224 in Benzol um und isolierten neben Kresol 225 in 75%iger Ausbeute das Monocyanylid 125. Unter gleichen Bedingungen konnten wir ganz allgemein aus Yliden 34 mit R = Aryl- oder Alkylrest und 224 Cyanylide 226 erhalten, die sich mit Aldehyden zu α -verzweigten, α,β -ungesättigten Nitrilen 227 umsetzen lassen ¹⁰¹⁾.

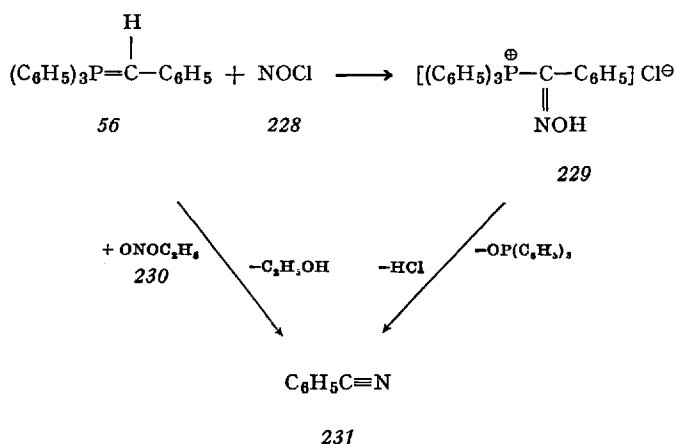


R = Aryl, Alkyl

VI. Reaktion von Phosphinalkylidenen sowie β -Keto- und γ -Acylpropenylphosphoniumsalzen mit Nitrosylchlorid und Alkylnitriten

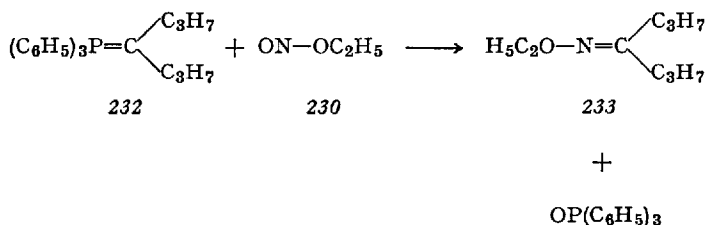
1. Synthese von Nitrilen

Ylide, z.B. das Benzylidetriphenylphosphoran **56**, reagieren mit Nitrosylchlorid **228** zu α -Hydroxyimino-phosphoniumchloriden, z.B. **229**, die in der Hitze in Phosphinoxid, HCl und Nitrile, im besprochenen Fall in Benzonitril **231**, zerfallen ¹⁰²).



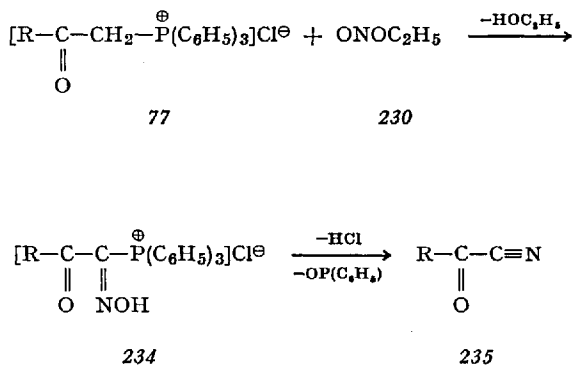
E. Zbiral und L. Fenz ¹⁰³) erhielten aus **56** und Äthylnitrit **230** unter Abspaltung von Äthanol ebenfalls **231**. Nürrenbach und Pommer ¹⁰⁴) berichten ohne weitere Angaben ¹⁰⁵), daß aus Yliden und Nitrosylchlorid oder Äthylnitrit Nitrile entstehen.

Das Ylid **232**, das am Ylid-C-Atom kein H-Atom mehr trägt, gibt mit Äthylnitrit **230** den Äthyläther **233** des Di-n-propylketoxims ¹⁰³).



2. Synthese von α -Ketonitrilen

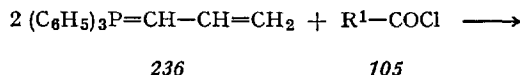
Setzt man β -Ketophosphoniumchloride 77 mit Äthylnitrit 230 um, so bildet sich unter Abspaltung von Äthanol ein 229 analoges α -Hydroxi-mino-phosphoniumchlorid 234, das sofort in ein α -Ketonitril 235, HCl und Phosphinoxid zerfällt ¹⁰³).



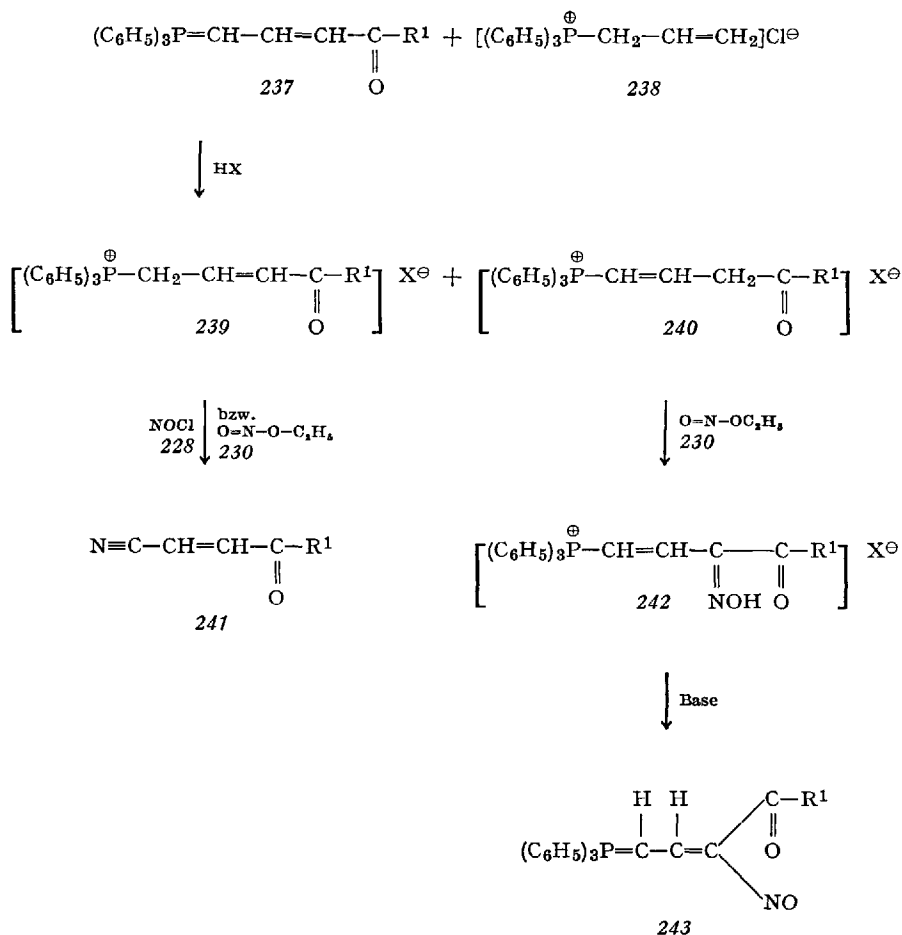
Die Isolierung der Verbindungen 235 gelingt nur für R = aromatisch, heteroaromatisch, α,β -ungesättigt, Cyclopropyl und Cyclobutyl. Für gesättigte Reste R (z. B. Alkyl) reagiert 235 mit dem im ersten Reaktionsschritt abgespaltenen Alkohol sofort zum entsprechenden Carbonsäure-äthylester und HCN weiter.

 3. Umsetzung von γ -Acylpropenylphosphoniumsalzen mit Nitrosylchlorid und Äthylnitrit

In unserem Arbeitskreis wurde früher festgestellt, daß das Allyliden-triphenylphosphoran 236 von Chlorameisensäureester in γ -Stellung carboalkoxyliert wird ^{1,78}). Analog erhielten Zbiral et al. ¹⁰⁶) aus 2 Mol 236 und 1 Mol Säurechlorid 105 die Ylide 237 und die Phosphoniumchloride 238:



Reaktion von Phosphinalkylenen



Die Ylide 237 können bei der Protonisierung mit HX in zwei verschiedene Phosphoniumsalze 239 (α -Protonisierung) und 240 (γ -Protonisierung vgl. l. c. 78) übergehen, die auch im Gleichgewicht miteinander vorliegen ¹⁰⁵). Aus 239 erhält man mit Nitrosylchlorid 228 bzw. Alkylnitrit 230 die Nitrile 241. Dabei kann es zu Halogensubstitution an der Doppelbindung kommen. Aus 240 entstehen mit Äthylnitrit 230 γ -Hydroximino-phosphoniumsalze 242, die mit Basen die kristallinen blau-violettgefärbten γ -Acyl- γ -nitroso-ylide 243 ergeben, die keine Wittig-Reaktion eingehen und deren Eigenschaften noch studiert werden ¹⁰⁶).

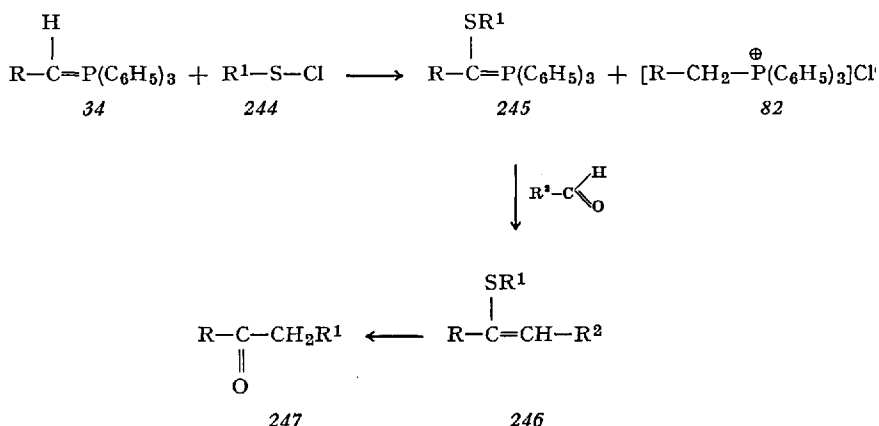
VII. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Element-halogeniden der 4., 5. und 6. Hauptgruppe des periodischen Systems

1. Reaktionen mit Verbindungen, die eine S—X bzw. Se—X-Bindung enthalten

a) *Reaktion mit Sulfenylchloriden und Selenylbromid.*

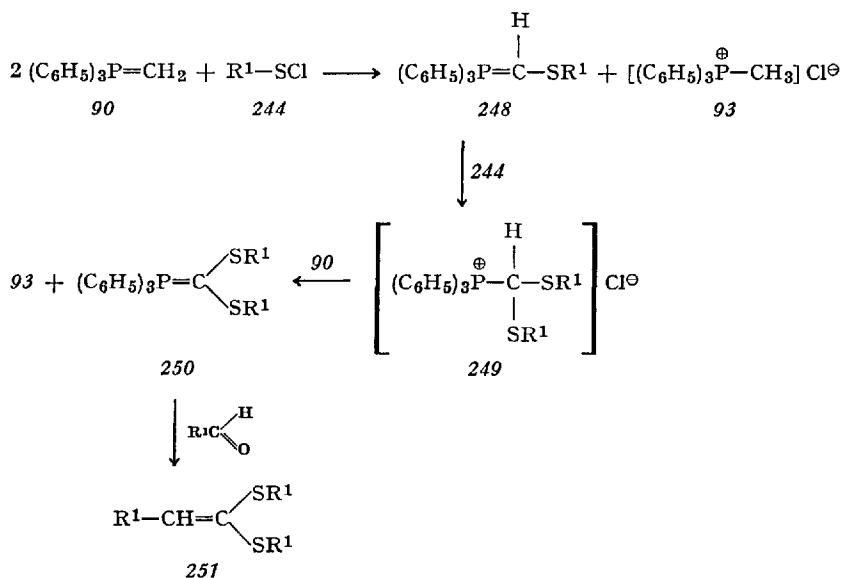
Synthese von Thiovinyläthern und Ketonen

Sulfenylchloride 244 reagieren mit Yliden 34 unter Umylidierung zu den Phosphinalkylenen 245 ^{107,108}, die sich mit Aldehyden zu den Thiovinyläthern 246 umsetzen lassen. Letztere können in Ketone 247 überführt werden ¹⁰⁷.



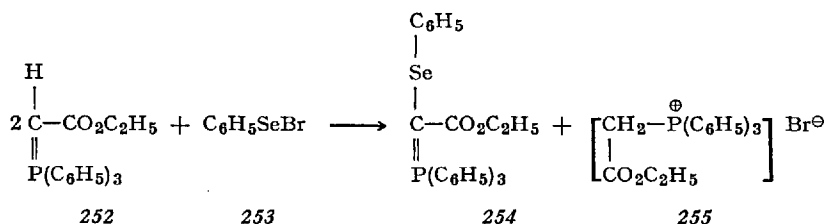
Acylylide 73 ($34 \text{ R} = \text{C}-\text{R}$) werden von 244 am C-Atom unter Bildung der Verbindungen 246 mit $\text{R} = \text{C}-\text{R}$ angegriffen ¹⁰⁸.

Es wird berichtet, daß aus 3 Mol Methylentriphenylphosphoran 90 und 2 Mol Phenylsulfenylchlorid 244 ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) das Ylid 250 entsteht. Zunächst wird 248 gebildet, das unter Umylidierung erneut mit 244 reagiert, wobei das intermediär auftretende Phosphoniumsalz 249 die Umylidierungsreaktion mit dem 3. Mol 90 eingeht.



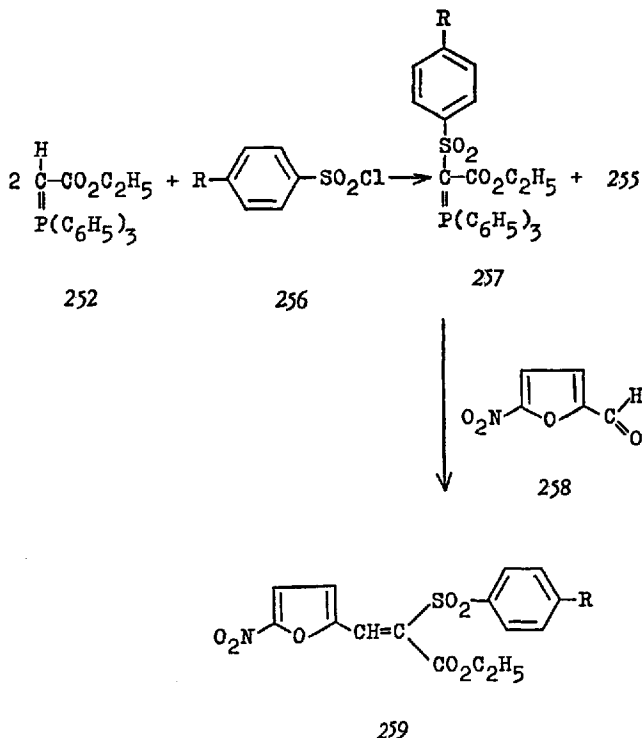
Es zeigte sich, daß für $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ das Ylid 250 nicht mit Carbonylverbindungen umgesetzt werden kann ¹⁰⁷⁾. Man darf jedoch annehmen, daß die Reaktion auch für $\text{R} = \text{aliphatisch}$ glatt verläuft. Die entsprechenden Ylide 250 wurden aus Bisalkylmercaptocarbenen mit Triphenylphosphin hergestellt und lassen sich mit Aldehyden zu Keten-mercaptalen 251 umsetzen ²⁶⁾.

Phenylselenenylbromid 253 reagiert mit Äthoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran 252 zum Ylid 254, das sich nur noch mit sehr reaktiven Aldehyden umsetzt ¹⁰⁹⁾.



b) Reaktion mit Sulfonylchloriden

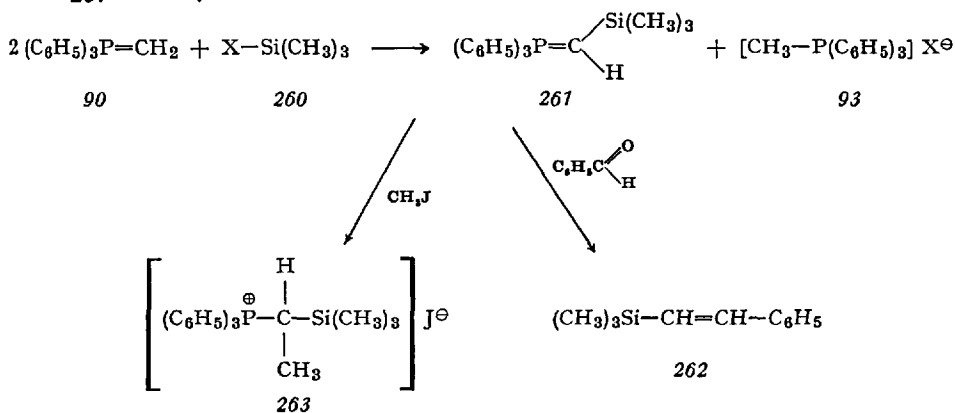
Das Ylid 252 reagiert mit Sulfonylchloriden 256 unter Umylidierung zu den Phosphinalkylenen 257 ^{109,110)} und dem Salz 255. Die Verbindungen 257 lassen sich mit Aldehyden z.B. 258 zu arylsulfonierten Olefinen 259 umsetzen.



2. Reaktionen mit Verbindungen, die Si—X-Bindungen enthalten

a) Synthese offenkettiger silylierter Ylide

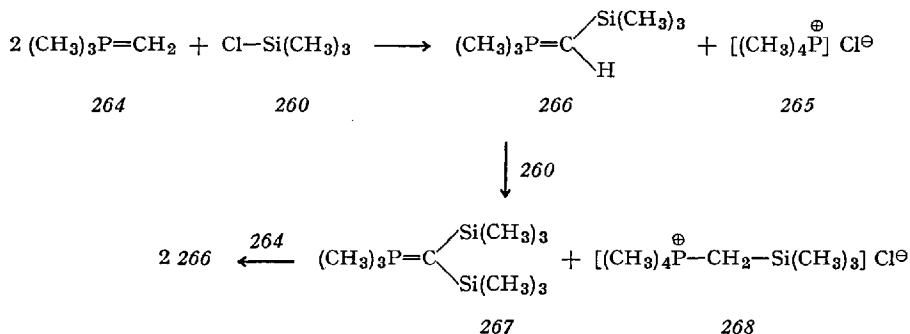
2 Mol Triphenylphosphinmethylen 90 reagieren mit 1 Mol Trimethylsilylhalogenid 260 zum Mono-trimethylsilyl-methylentriphenylphosphoran 261^{111,112}.



Aus 261 entsteht mit Benzaldehyd β -Trimethylsilyl-styrol 262 (cis- und trans-Form) ¹¹²⁾ und mit Methyljodid das Phosphoniumsalz 263.

Eine Weiterreaktion von 261 mit 260 wurde nicht beobachtet.

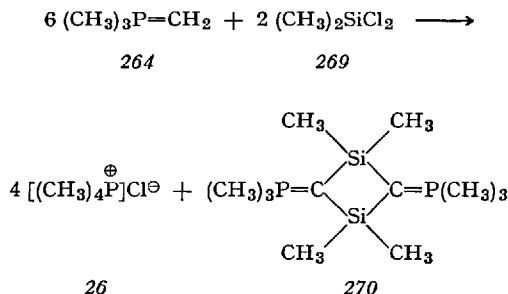
Man findet diese Umsetzung jedoch bei der Reaktion von Trimethylphosphinmethylen 264 mit Trimethylsilylchlorid 260 ^{112,113)}. Zunächst erhält man aus 264 und 260 das Silylylid 266 und das Phosphoniumsalz 265.



266 kann dann mit einem 2. Molekül 260 zur Reaktion gebracht werden, wobei das Salz 268 und das Bis-(trimethyl)-silylylid 267 entstehen. Setzt man reines 267 mit dem Ylid 264 um, so tritt eine Silylübertragung unter Bildung von 2 Mol 266 ein ^{114,115)}.

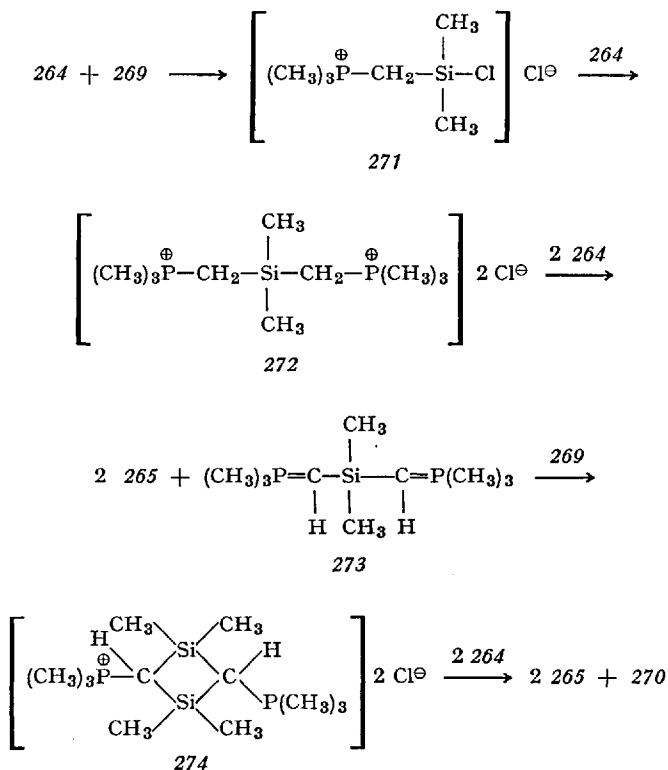
b) Synthese cyclischer Silyl-alkyiden-phosphorane

Setzt man Trimethylphosphinmethylen 264 mit Dimethyldichlorsilan 269 im Molverhältnis 6:2 um, so erhält man nach folgender Summen-gleichung Tetramethylphosphoniumchlorid 265 und das cyclische Bis-ylid 1.1.3.3.-Tetramethyl-2.4-bis-trimethylphosphoranylid-1.3-disila-cyclobutan 270 ¹¹⁶⁾.



Reaktionen mit Verbindungen, die Ge—Cl oder Sn—Cl Bindungen enthalten

Der Bildungsmechanismus von 270 wird wie folgt plausibel erklärt:

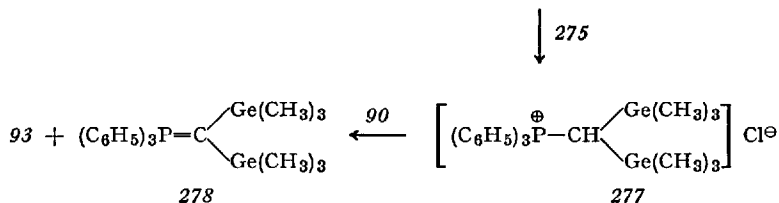
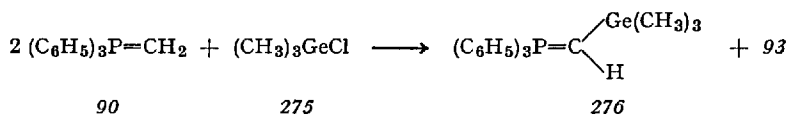


Aus dem Ylid 264 und der Dihalogenverbindung 269 bildet sich das Monophosphoniumsalz 271, das mit einem zweiten Mol 264 das Bisphosphoniumsalz 272 ergibt, das nun seinerseits durch doppelseitige Umylidierung mit 2 Mol 264 2 Mol Phosphoniumsalz 265 und das Bisylid 273 ergibt. 273 reagiert mit dem Bissilylchlorid 269 zum cyclischen Bisphosphoniumsalz 274, das durch erneute Umylidierung mit 2 Mol 264 2 Mol 265 und das cyclische Bisylid 270 ergibt.

3. Reaktionen mit Verbindungen die Ge—Cl und SnCl-Bindungen enthalten

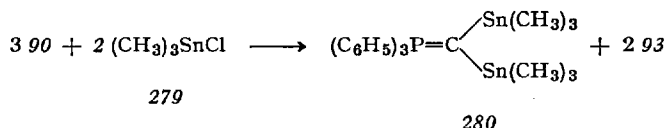
Setzt man Triphenylphosphinmethylen 90 mit Trimethyl-chlorgerman 275 oder Trimethylchlorstannan 279 um, so erhält man — nicht wie in der Si-Reihe die Monosubstitutionsprodukte — sondern die Disubstitutionsprodukte ¹¹²⁾, z. B.

Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Elementhalogeniden

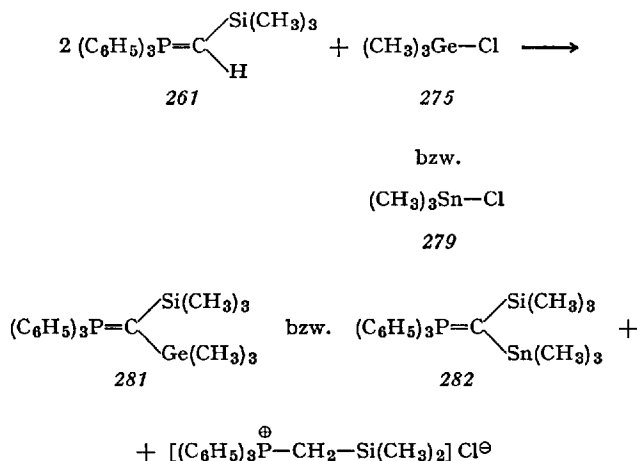


Aus 2 Mol 90 und 1 Mol 275 bildet sich neben dem Salz 93 das Monosubstitutionsprodukt 276, das sofort mit einem 2. Mol 275 das Phosphoniumsalz 277 ergibt. 277 unterliegt mit 90 der Umylidierung zu 93 und dem Bis-trimethylgermyl-ylid 278.

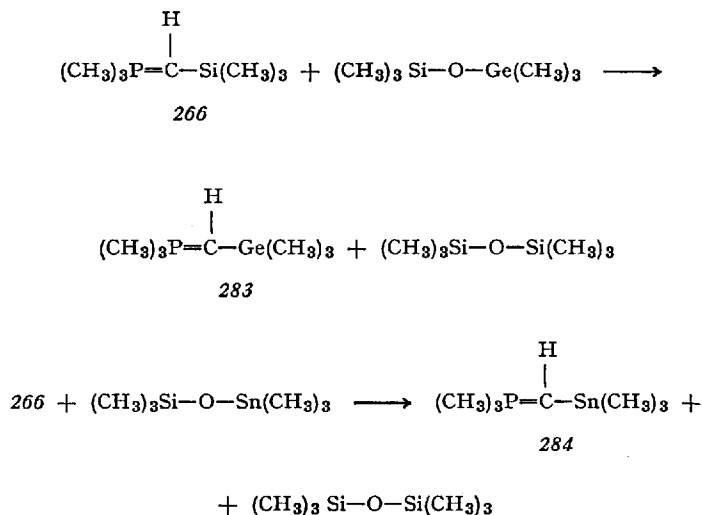
Analog entsteht im Molverhältnis 3:2 aus 90 und 279 das Bis-trimethylstanyl-ylid 280.



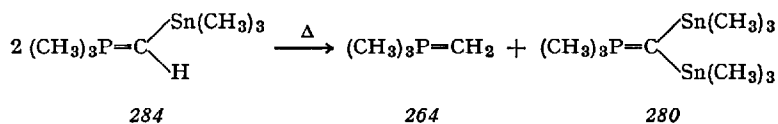
Auch das silylierte Ylid 261 reagiert mit 275 bzw. 279 unter Umylidierung zu den gemischt disubstituierten Yliden 281 und 282.



Monosubstitutionsprodukte 283 und 284 dieser Reihe erhält man auf folgende Weise ¹¹⁴⁾:



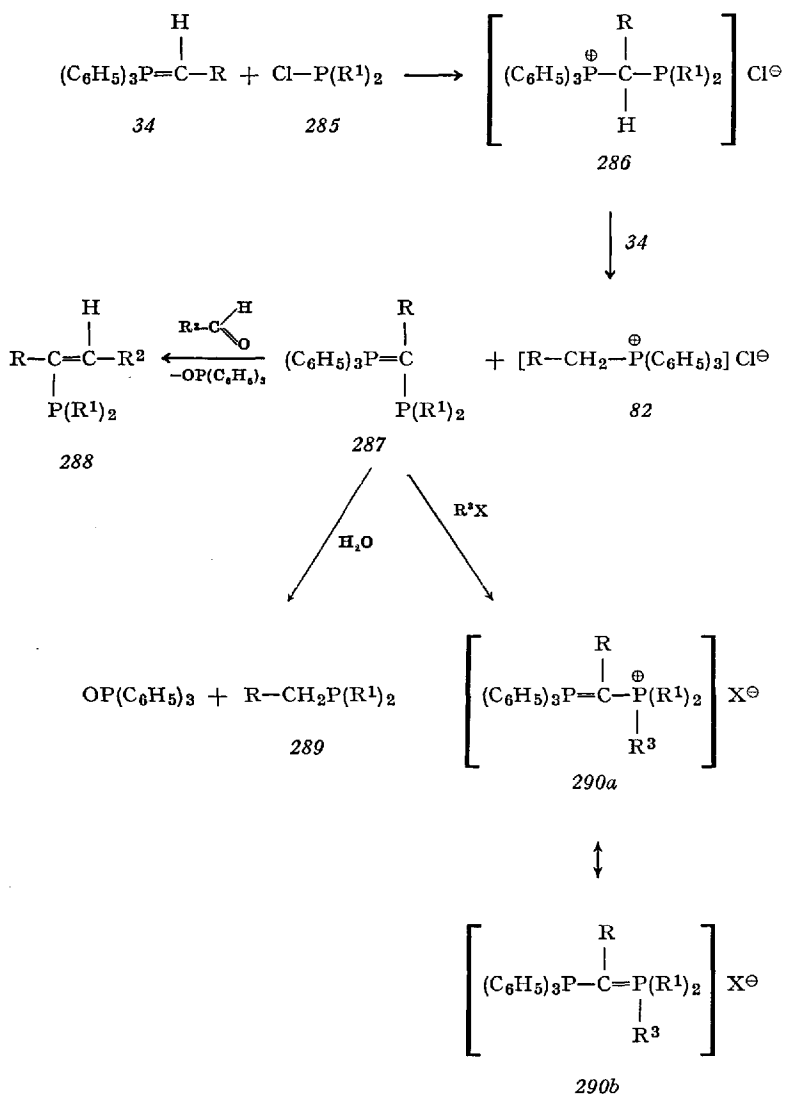
Beim Erhitzen disproportionieren die Verbindungen 283 und 284 spontan zu unsubstituiertem 264 und dem disubstituierten 278 bzw. 280 ¹¹⁴⁾ z. B.



4. Reaktionen mit Verbindungen die P—Cl-Bindungen enthalten

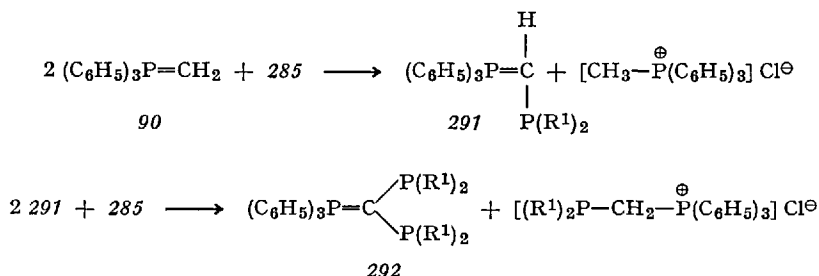
Phosphinalkylene 34 reagieren mit Dialkyl- oder -diarylchlorphosphinen 285 je nach Reaktionsführung zu Phosphoniumsalzen 286 oder unter Umylidierung zu den phosphorsubstituierten Yliden 287. Gibt man zur Lösung von 285 langsam 34, so bleibt die Reaktion auf der Stufe der Bildung von 286 stehen. Verfährt man jedoch umgekehrt, d. h. gibt man zur Lösung von 34 die Verbindung 285, so tritt zwischen dem gebildeten 286 und 34 sofort Umylidierung unter Bildung der Salze 82 und der Ylide 287 ein ¹¹⁷⁾.

Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Elementhalogeniden

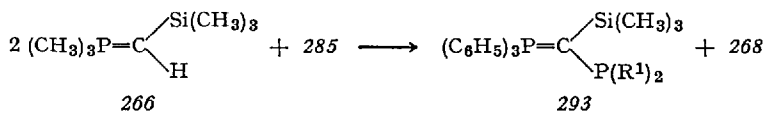


Die oft von Nebenreaktion begleitete Wittig-Reaktion der Ylide 287 macht die Phosphine 288 mit einem olefinischen Liganden zugänglich, durch Hydrolyse werden unter Abspaltung von Triphenylphosphin-oxid Phosphine 289 erhalten und bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden entstehen die interessanten, durch zwei mesomere Formen beschreibbaren Phosphoniumsalze 290 mit Ylidcharakter 118).

Triphenylphosphinmethylen **90** geht bei der Reaktion mit **285** in das Ylid **291** über, das erneut mit **285** reagiert und in das disubstituierte Ylid **292** überführt wird ¹¹⁷⁾.

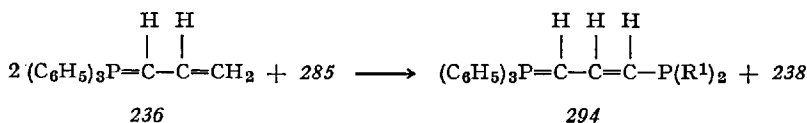


In analoger Weise reagieren Alkyliden-tricyclohexylphosphorane ¹¹⁰⁾ und Alkyliden-trialkylphosphorane, z.B. **264** ¹¹⁴⁾. Auch Ylide, die sowohl durch Si als auch durch P substituiert sind, z.B. **293**, wurden dargestellt ¹¹⁴⁾.

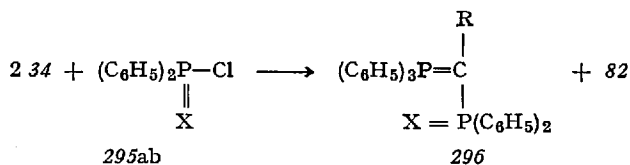


Acylalkyliden-triphenylphosphoran (**34** mit R = C—R¹) werden von **285** am O-Atom angegriffen ¹¹⁷⁾.

Das Allyliden-ylid **236** reagiert mit **285** in γ-Stellung zur Verbindung **294** ¹¹⁹⁾.

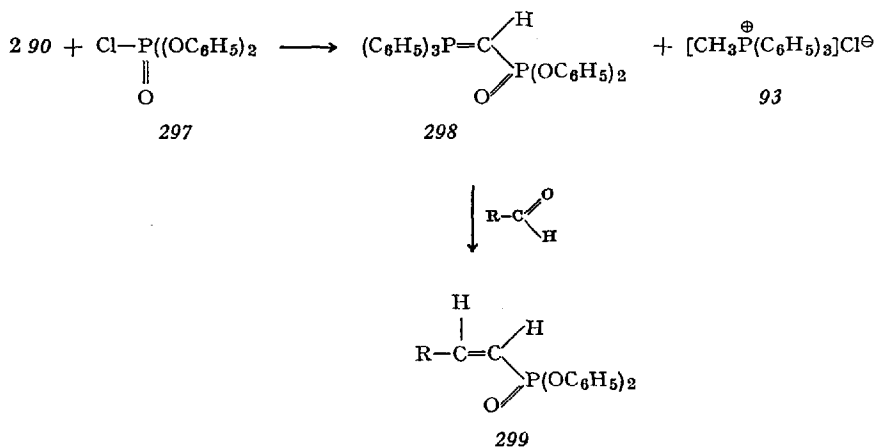


Aus Yliden **34** und Diphenylphosphinsäurechlorid **295a** und Thio-phosphinsäurechlorid **295b** entstehen die substituierten Phosphinalkylene **296** ¹²⁰⁾.

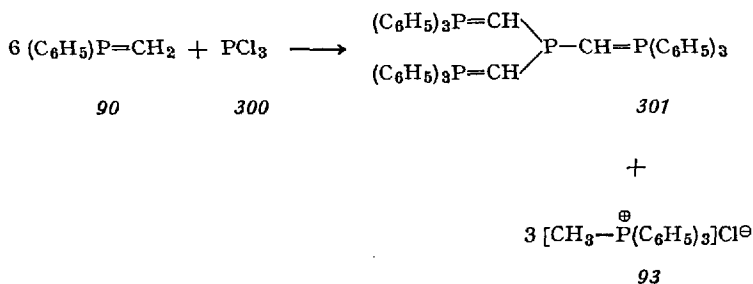


- a) X = O
b) X = S

Analog reagiert die Verbindung 297 mit 90 zum Ylid 298, dessen Umsetzung mit Aldehyden die Vinylphosphonate 299 zugänglich macht. Anstelle der Phenylgruppen in 90 können auch n-Butylgruppen treten 121).



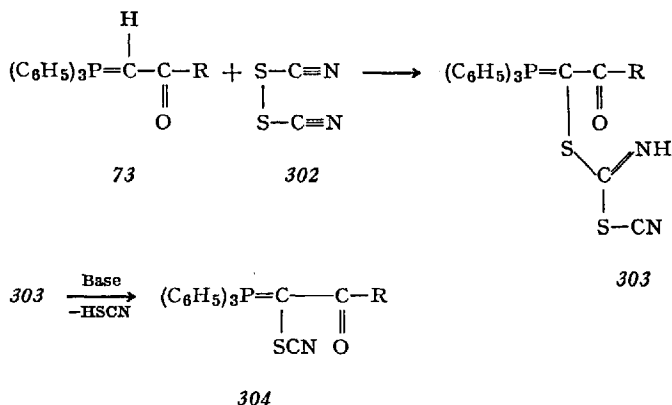
Die Umsetzung von 6 Mol 90 mit 1 Mol Phosphortrichlorid 300 läßt das Tri-ylid 301 entstehen. Analoge Reaktionen ergeben Phosphoroxichlorid und -thiooxichlorid 119).



F. Reaktionen von Yliden mit Dirhodan

I. Synthese von α -Acyl- α -rhodan-methylen-triphenylphosphoranen

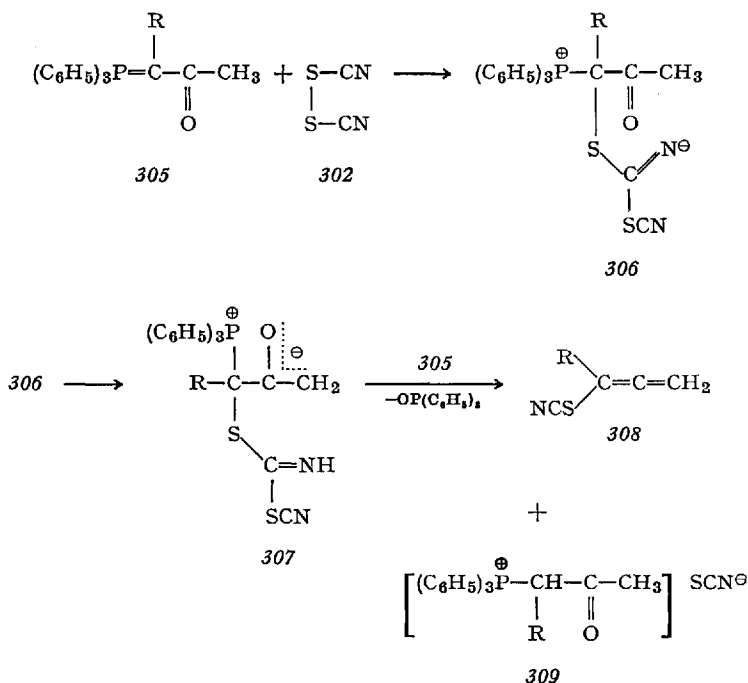
Acylylide 73 und Dirhodan 302 reagieren zunächst zu den Yliden 303, die durch schwache Basen in die Acyl-rhodan-methylen-triphenylphosphorane 304 überführt werden ¹²²).



II. Synthese von Rhodanallen

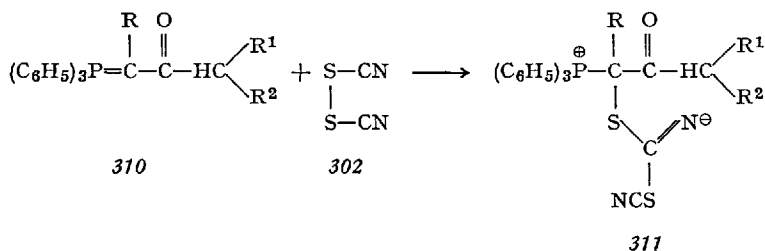
Acetyl-methylen-triphenylphosphorane 305 reagieren mit 302 zunächst zu Betainen 306, die durch intramolekulare γ -Eliminierung in die Betaine 307 übergehen. Aus 307 spaltet sich Triphenylphosphinoxid ab, wobei gleichzeitig durch den Einfluß eines 2. Mol 305 HSCN eliminiert wird. Man isoliert Rhodanallene 308 und Phosphoniumrhodanide 309 ¹²²).

Synthese von α,β -ungesättigten-trans-Rhodansenfölen



III. Synthese von α,β -ungesättigten-trans-Rhodansenfölen

Acyclylide vom Typ 310 (R^1 und $\text{R}^2 \neq \text{H}$) bilden mit 302 zunächst ebenfalls Betaine. Aus sterischen Gründen kommt es jetzt nicht zur intramolekularen Eliminierung eines Protons in γ -Stellung, sondern der negative Stickstoff greift die Carbonylgruppe an. Das dadurch entstehende Betain 312 lagert sich in 313 um, das nun seinerseits Triphenylphosphinoxid abspaltet und in das α,β -ungesättigte-trans-Rhodansenföhl 314 übergeht ¹²²). Die Verbindungen 314 lassen sich auf verschiedene Weisen in Thiazolderivate überführen.

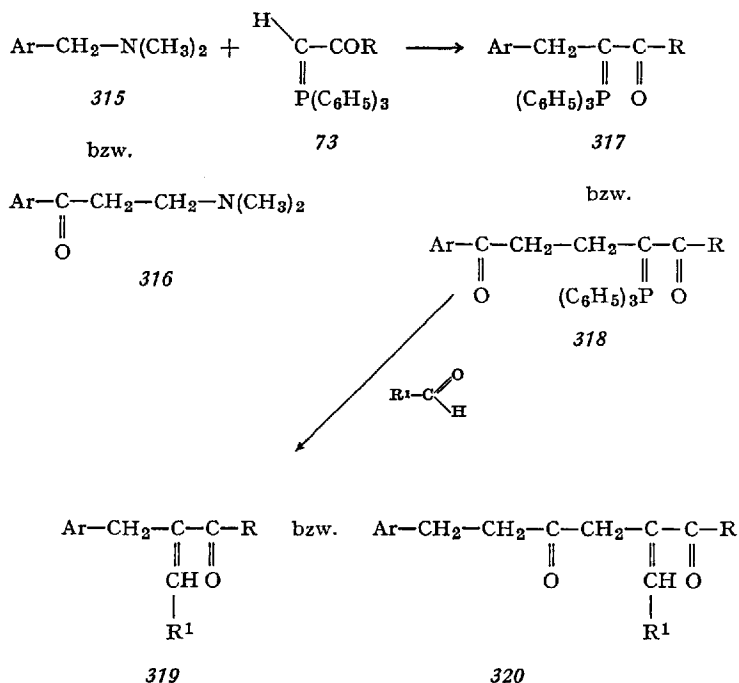


G. Reaktionen stabiler Ylide mit Mannichbasen

I. Synthese α -verzweigter α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen

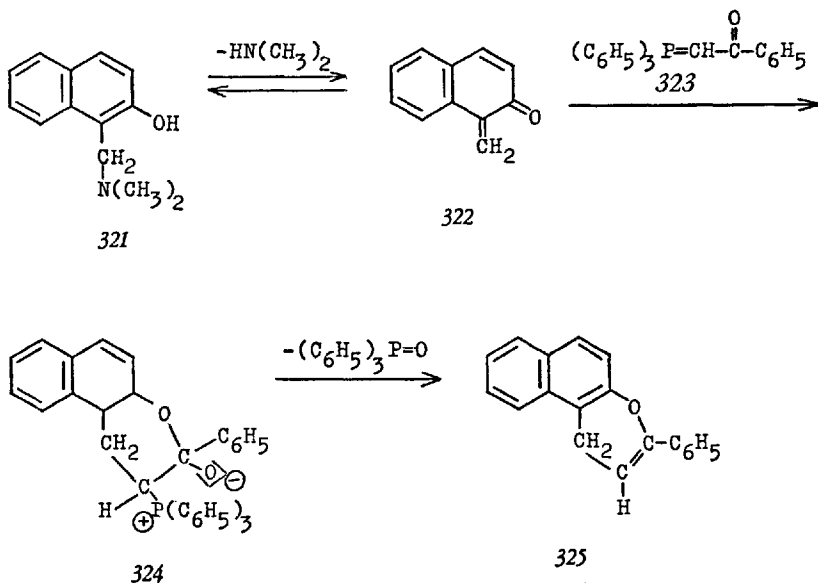
Aclylylide 73 (mit R = aryl oder OR¹) lassen sich mit Mannichbasen vom Typ Ar-CH₂-N(CH₃)₂ 315 oder Ar-CO-CH₂-CH₂-N(CH₃)₂ 316 alkylieren.

Die entstehenden, sonst schwer zugänglichen Phosphinalkylene 317 bzw. 318 reagieren mit Aldehyden zu α -verzweigten α,β -ungesättigten Dicarbonylverbindungen 319 bzw. 320¹²³⁾.



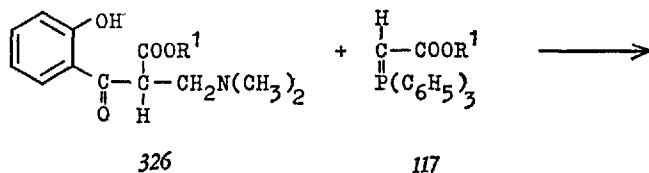
II. Synthese von Benzopyranderivaten

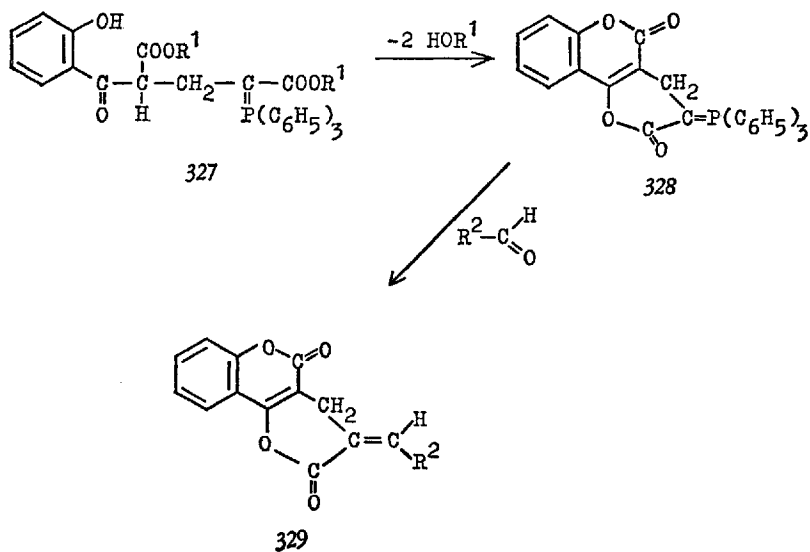
O-Hydroxy-aryl-mannichbasen, z.B. 321, reagieren mit Benzoyl-methylen-triphenylphosphoran 323 zu Benzopyranderivaten, z.B. 325¹²³⁾.



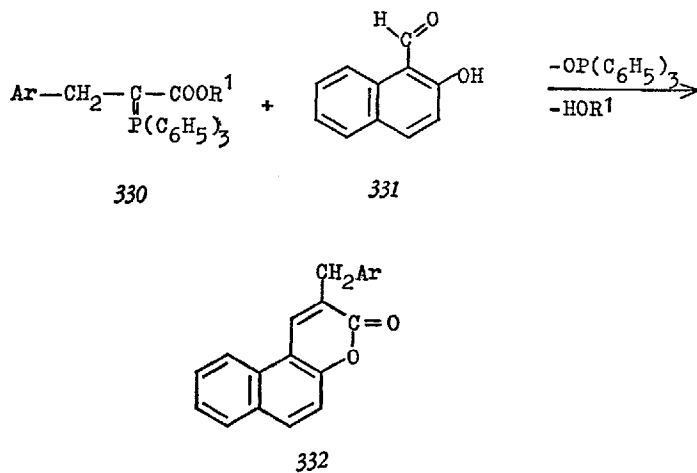
Der Mechanismus der Entstehung von 325 wird wie folgt interpretiert¹²³⁾. 321 steht unter Abspaltung von $\text{HN}(\text{CH}_3)_3$ im Gleichgewicht mit dem Naphtochinonmethid 322, das durch Cycloaddition mit 323 zum Betain 324 reagiert, welches Triphenylphosphinoxid unter Bildung von 325 absaltet.

Alkoxy-carbonyl-methylen-triphenylphosphorane 117 reagieren mit der Mannichbase 326 zum Ylid 327, das aus seiner Enolform heraus 2 Mol R^1OH abspaltet. Man isoliert das Ylid 328, das mit Aldehyden die Verbindungen 329 ergibt¹²³⁾.





Setzt man die aus 117 und 315 erhaltenen Ylide 330 mit O-Hydroxyaldehyden, z.B. 331 um, so tritt neben der Wittig-Reaktion Abspaltung von Alkohol unter Bildung der Verbindungen 332 ein ¹²³⁾.



H. Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit Reagenzien, die Mehrfachbindungen enthalten

I. Umsetzungen von Phosphinalkylenen mit der Carbonylgruppe (Wittig-Reaktion)

Die Wittig-Reaktion ist nach wie vor die am meisten durchgeführte Umsetzung der Phosphinalkylene. Die Zahl der Publikationen, in der ihre Anwendung zur Synthese von Olefinen beschrieben wird, ist Legion. Es würde den Rahmen dieser Zusammenfassung sprengen, würde man all diese Arbeiten, die zum Teil Varianten der Wittig-Reaktion aufzeigen, anführen. Eine zusätzliche Übersicht über den heutigen Stand der Anwendungsbreite der Wittig-Reaktion scheint angebracht zu sein. An dieser Stelle soll nur auf einzelne Entwicklungen der letzten Zeit eingegangen werden:

1. Zur Stereochemie der Wittig-Reaktion

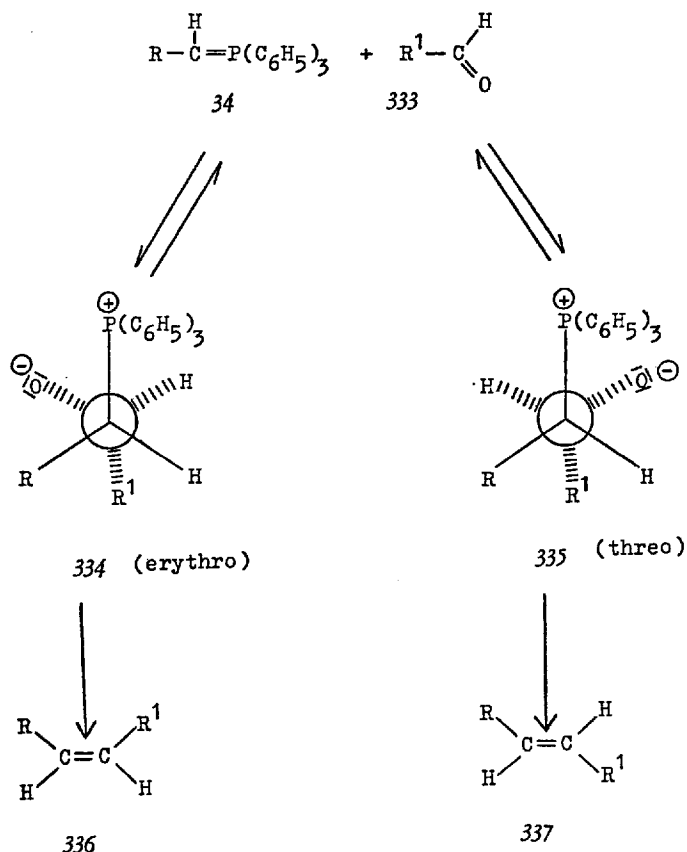
Wesentliche Beiträge zur Stereochemie der Wittig-Reaktion stammen von M. Schlosser. Sie sind in einer Arbeit mit vielen diesbezüglichen Literaturangaben zusammengefaßt ¹²⁴).

Aldehyde **333** und Ylide **34** können sich zu den diastereoisomeren Betainen **334** (erythro) und **335** (threo) zusammenlagern. Aus **334** entsteht nach Abspaltung von Triphenylphosphinoxid das cis-Olefin **336** und aus dem Betain **335** die trans-Verbindung **337**. Die Betainbildung ist prinzipiell reversibel.

34 und **333** vereinigen sich unter kinetischer Kontrolle zum erythro-Betain **334**. Sorgt man dafür, daß die Betainbildung praktisch irreversibel verläuft, d. h. daß die Geschwindigkeit $334 \rightarrow 336$ größer ist als die der Rückreaktion $334 \rightarrow 34 + 333$, dann erhält man in Ausbeuten bis zu über 90% das cis-Olefin **336**. Dies ist der Fall, wenn man stark basische salzfreie Ylide ¹⁾ **34** (z.B. R = Alkylrest), die man z.B. nach der Natriumamidmethode hergestellt hat, mit Aldehyden umsetzt ^{124,125}).

Eine gleichgroße cis-selektive Olefinierung beobachtet man beim Arbeiten mit dem eingangs erwähnten aus Kalium und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) erhaltenen Basengemisch in HMPT ¹⁷).

Umsetzung von Phosphinalkylenen mit der Carbonylgruppe



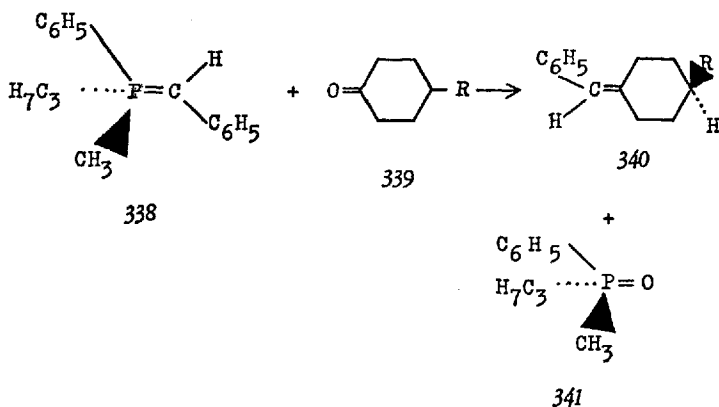
Thermodynamisch sind die threo-Betaine 335 stabiler. Ist der Zerfall $334 \rightarrow 34 + 333$ schneller als der Zerfall $334 \rightarrow 336$ und Phosphinoxid, so kann sich das Gleichgewicht zugunsten des threo-Betains 335 einstellen und man erhält überwiegend das trans-Olefin 337. Dies ist der Fall beim Arbeiten mit schwach nucleophilen Yliden (z. B. 34 mit $\text{R}=\text{C}-\text{R}^1$).

Eine Gleichgewichtseinstellung zugunsten von 335 und damit trans-selektive Olefinierung unter Bildung der trans-Olefine 337 erreicht man bei Verwendung basischer d. h. stark nucleophiler Phosphinalkylene dann, wenn man diese aus den Phosphoniumsalzen mit Li-Organen herstellt und nach Zugabe des Aldehyds ein zweites Mol der metallorganischen Verbindung zugibt. Die sich dann bildenden sogenannten Betainylide gestatten die Einstellung des Gleichgewichtes zur Seite der entsprechenden Threoverbindung, die bei Zugabe von Protonendonato-

ren, z.B. $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, in 335 übergeht, das dann in das trans-Olefin 337^{124,126}) zerfällt.

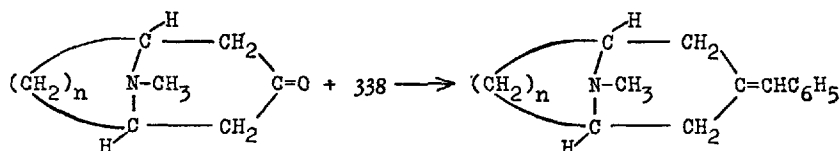
2. Partielle asymmetrische Synthese substituierter Benzylidencycloalkane

Setzt man 4-substituierte Cyclohexanone 339 mit chiralen, optisch aktiven Yliden, z.B. 338, um, so erhält man die axial chiralen, optisch aktiven 4-substituierten Benzyliden-cyclohexane 340¹²⁷). Die optische Ausbeute beträgt 70–75%.



Es zeigt sich, daß man ausgehend vom R-Ylid (Konfiguration wie in 338 angegeben) die Verbindungen 340 der S-Reihe erhält.

Aus Tropinon 342 und Pseudopelletierin 343 erhält man mit 338 in etwa gleicher optischer Ausbeute die aktiven chiralen Verbindungen 344 und 345¹²⁷).



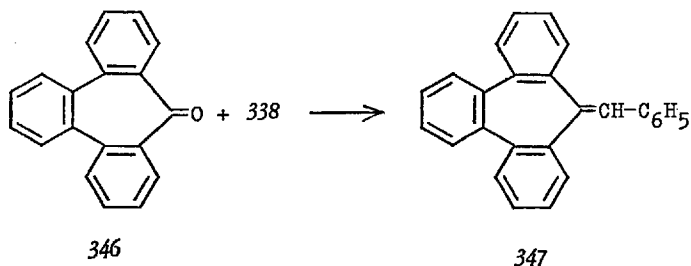
342 $n = 2$

344 $n = 2$

343 $n = 3$

345 $n = 3$

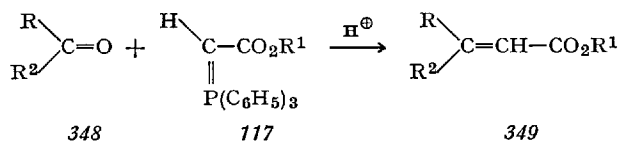
Das Tribenzocycloheptatrienon 346 setzt sich mit 338 zum optisch aktiven Benzylidenderivat 347 um¹²⁷).



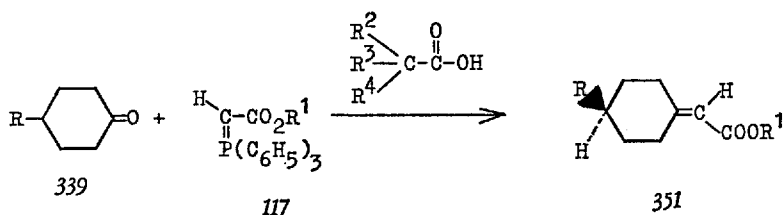
Die absolute Konfiguration der Verbindungen 344, 345 und 347 ist bisher nicht bekannt.

3. Säurekatalysierte Wittig-Reaktion

Alkoxycarbonylmethyltriphenylphosphorane 117 reagieren nur unter extremen Bedingungen mit Ketonen 348 ¹⁾. Man erreicht die gewünschte Reaktion zum α,β -ungesättigten Carbonsäureester 349 jedoch durch eine Säurekatalyse mit organischen Säuren, z.B. Benzoesäure ¹²⁸⁾.



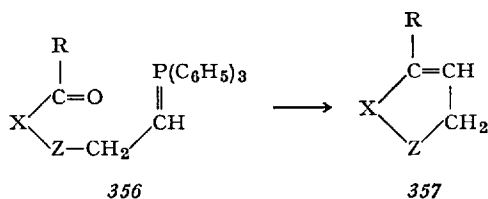
Setzt man 4-substituierte Cyclohexanone 339 mit 117 in Gegenwart optisch aktiver organischer Säuren 350 um, so erhält man durch partielle asymmetrische Säurekatalyse optisch aktive Cyclohexyldienessigsäureester 351, die sich zu den entsprechenden optisch aktiven Carbonsäuren verseifen lassen ¹²⁹⁾.



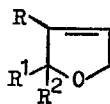
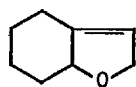
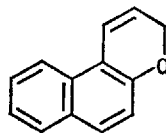
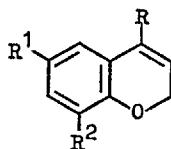
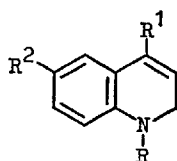
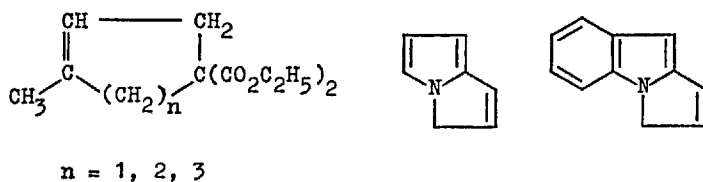
4. Synthese bishomologer Carbonsäuren

Setzt man die leicht darstellbaren Thiosäure-S-äthylester 214 ¹³⁰⁾ mit aktivem Raney-Nickel in Gegenwart von Yliden 117 um, so reagiert der aus dem Thiolester und Raney-Nickel bei 0 °C intermediär entstehende Aldehyd 352 mit 117 zum ungesättigten Ester 353 ¹³¹⁾, der zum Teil

Umsetzung von Phosphinalkylenen mit der Carbonylgruppe



Eine Z-H aktive Verbindung (Z z.B. = C, O, N, S), die gleichzeitig eine Carbonylgruppe enthält, wird als Natriumsalz 355 mit Vinyltriphenylphosphoniumbromid 10 zur Reaktion gebracht. Unter Bildung von NaBr und Addition des Anions von 355 an 10 entsteht das Yild 356, das durch intramolekulare Wittig-Reaktion in die cyclischen Verbindungen 357 übergeht. Nach diesem Verfahren wurden u. a. folgende Ringsysteme synthetisiert:



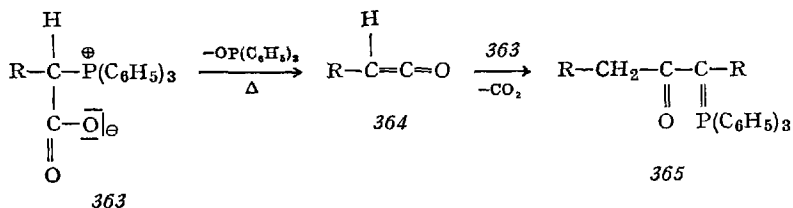
Umsetzung von Phosphinalkylenen mit der Carbonylgruppe

Tabelle 4. Carbonsäuren $R^1RCH-COOH$ 360 durch Carboxylierung von Yliden $R^1RC=P(C_6H_5)_3$ 46 mit CO_2 und anschließende alkalische Verseifung

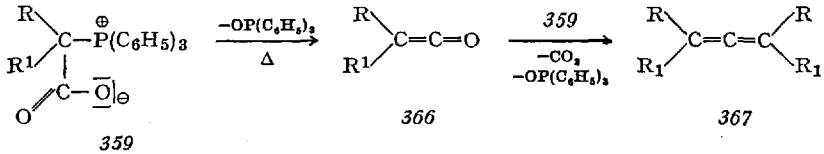
Eingesetztes Ylid	Isoliertes Produkt nach der Carboxylierung (Ausb. d. Th.)	Isolierte Carbonsäure	Ausbeute an Carbonsäure in % d. Th.
CH_2-CH_2	$\left[\begin{array}{c} \text{Cyclopropyl-}P^+(C_6H_5)_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right] Br^-$ (94)	Cyclopropyl-COOH	90
$CH_2-CH_2-CH_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{Cyclobutyl-}P^+(C_6H_5)_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right] Br^-$ (91)	Cyclobutyl-COOH	89
$CH_2-CH_2-CH_3$	$\left[\begin{array}{c} CH_3-CH_2-C^+P^+(C_6H_5)_3 \\ \text{CH}_3 \quad \text{COOH} \end{array} \right] Br^-$ (90)	$CH_3-CH_2-C(H)(CH_3)COOH$	90
C_3H_7	$\begin{array}{c} C_3H_7-P^+(C_6H_5)_3 \\ \\ H-C-COO^- \\ (68) \end{array}$	C_4H_9-COOH	83
C_6H_5	$\begin{array}{c} C_6H_5-P^+(C_6H_5)_3 \\ \\ H-C-COO^- \end{array}$	$C_6H_5-CH_2-COOH$	80

b) Bildung von Acylalkylen-triphenylphosphoranen und Allenen

Die Betaine vom Typ 363 gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und CO_2 in Acylalkylen-triphenylphosphorane der allgemeinen Formel 365 über. Primär entsteht ein Keten 364, das in noch nicht vollständig geklärter Weise mit einem 2. Mol 363 unter CO_2 -Abgabe 365 ergibt.

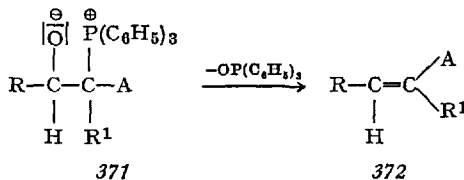
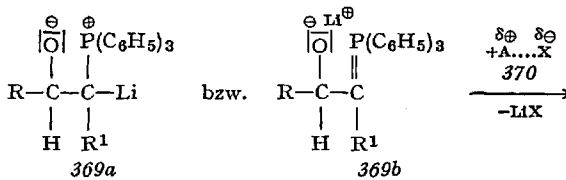
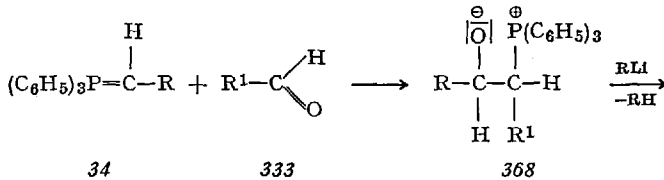


Betaine der Struktur 359 (R und $R^1 \neq H$) liefern bei der Pyrolyse Allene 367. Auch hier bildet sich intermediär ein Keten 366, das mit einem 2. Mol Betain 359 unter CO_2 - und Triphenylphosphinoxid-Abspaltung das Allen 367 bildet. Die Ausbeuten an 367 liegen zwischen 30 und 40%. Es treten Nebenreaktionen ein, die zur Zeit untersucht werden ¹³⁵.



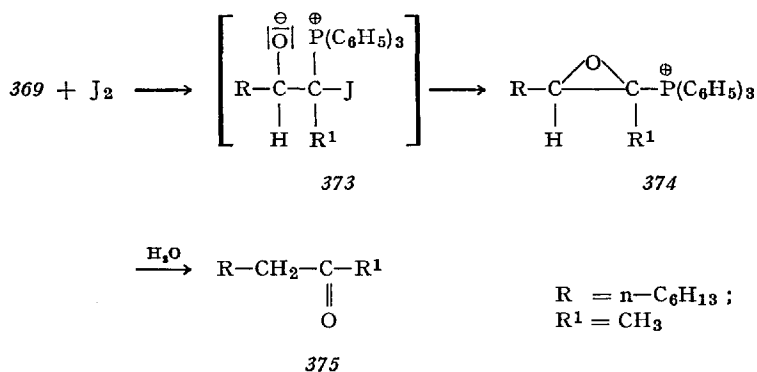
7. Reaktionen mit Betainyliden

Die aus Yliden 34 und Aldehyden 333 entstehenden Betaine 368 lassen sich vorzugsweise bei tiefen Temperaturen mit Li-Organylen umsetzen. Dabei entstehen die sogenannten „Betain-ylide“ ¹²⁴, die u. a. durch die beiden Grenzformeln 369a und 369b zu beschreiben sind:



Wie aufgrund der bekannten Reaktionen der Ylide ¹⁾ nicht anders zu erwarten, reagieren die Verbindungen 369 als nucleophile Reaktionspartner mit Verbindungen, die einen nucleophilen Angriff zulassen, z.B. mit solchen der allgemeinen Formel 370. Man erhält dabei Betaine 371, die unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in Olefine 372 zerfallen ^{137,138}).

Da für Betainylide das Gleichgewicht auf der Seite der threo-Form liegt ¹²⁴), verläuft die Olefinbildung weitgehend stereospezifisch. Als Reaktionspartner für die Verbindungen 369 wurden beschrieben: DCl, FClO₃, Br₂ ¹³⁷), Cl₂JC₆H₅, CH₃J ^{137,138a}) Aldehyde ^{138a}), N-Chlorsuccinimid ^{138b}) sowie Hg(OAr)₂ gefolgt von Zugabe von J₂ · LiJ ^{138b}). Bei der Umsetzung von 369 mit R = nC₆H₁₃ und R¹ = CH₃ und J₂ erhält man das entsprechende Keton 375 ^{138b}).

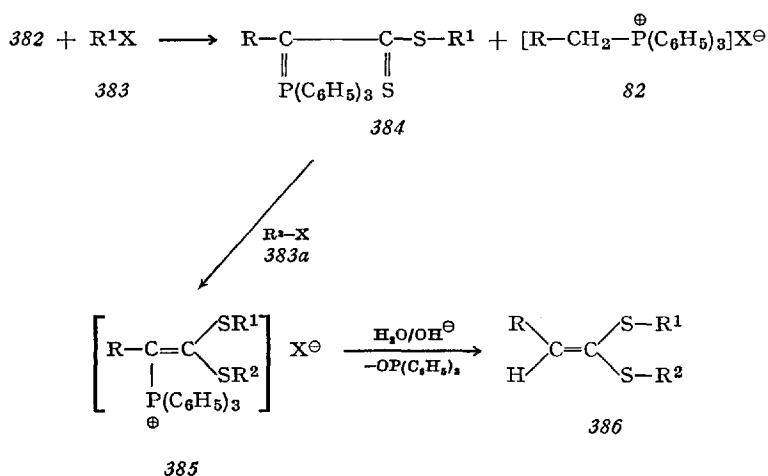


Als Intermediärprodukte bei der Entstehung von 375 wird die Bildung von 373 angenommen, das dann in 374 übergehen und aus dem durch Hydrolyse 375 gebildet werden soll. Der Mechanismus ist jedoch nicht bewiesen. Es bleibt weiter zu prüfen, ob es sich hier um eine allgemeingültige Ketonsynthese handelt.

II. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=S-Doppelbindung

1. Reaktion mit COS. Synthese von α,β-ungesättigten Thiocarbonsäure-S-estern

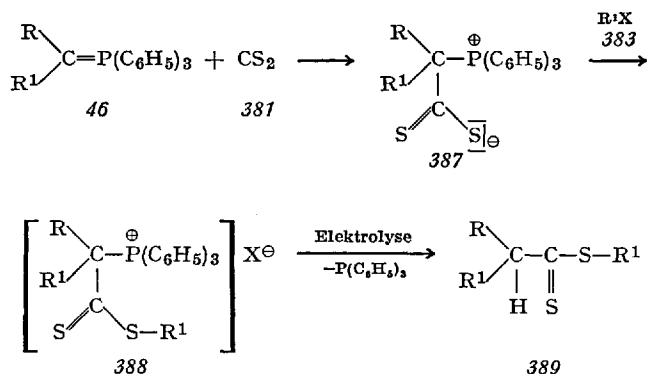
Ylide 34 reagieren mit Kohlenoxysulfid 376 unter Bildung von Betainen 377, die sich mit Alkylhalogeniden zu den Phosphoniumsalzen 378 umsetzen lassen ¹³⁶).



Aus den Verbindungen **382** erhält man mit Alkylhalogeniden **383** die in Benzol unlöslichen Phosphoniumsalze **82** und die löslichen stabilen Ylide **384**, die keine Wittig-Reaktion mehr eingehen, jedoch mit einem weiteren Alkylhalogenid **383a**, das von **383** verschieden sein kann, zu den Phosphoniumsalzen **385** reagieren, deren alkalische Hydrolyse Ketenmercaptale **386** liefert. Auf diesem Wege lassen sich leicht Ketenmercaptale mit verschiedenen SR-Resten aufbauen ¹³⁹⁾.

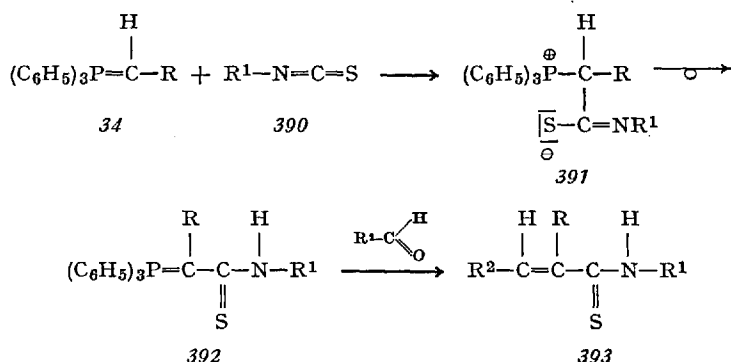
b) Synthese von Dithiocarbonsäureestern

Ylide der Struktur 46 (R und R¹ ≠ H) reagieren mit CS₂ zu Betainen 387, die mit Alkylhalogeniden 383 Phosphoniumsalze 388 ergeben, deren Elektrolyse Dithiocarbonsäureester 389 liefert ¹⁴⁰).



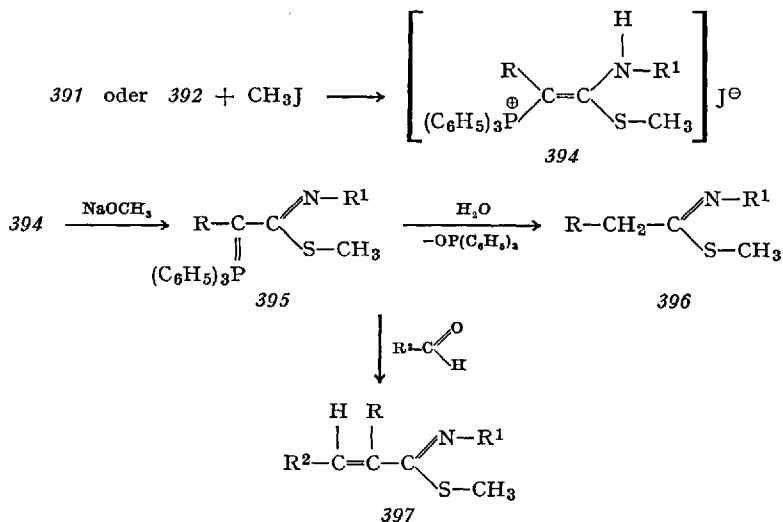
3. Reaktion mit Isothiocyanaten. Synthese von α,β -ungesättigten Thiocarbonsäureamiden und Thioimidsäurederivaten

Aus Phosphinalkylenen **34** und Isothiocyanaten **390** bilden sich Betaine **391**, die sich für $R=H$ oder einen Rest R mit $-I$ -Effekt in die Ylide **392** umlagern, deren Wittig-Reaktion einen Zugang zu α,β -ungesättigten N -substituierten Thiocarbonsäureamiden **393** eröffnet (**141**).



Sowohl die Betaine **391** als auch die Ylide **392** werden von Methyljodid S -methyliert. Man erhält Phosphoniumsalze **394**, die sich mit N-methanolat in die Ylide **395** überführen lassen.

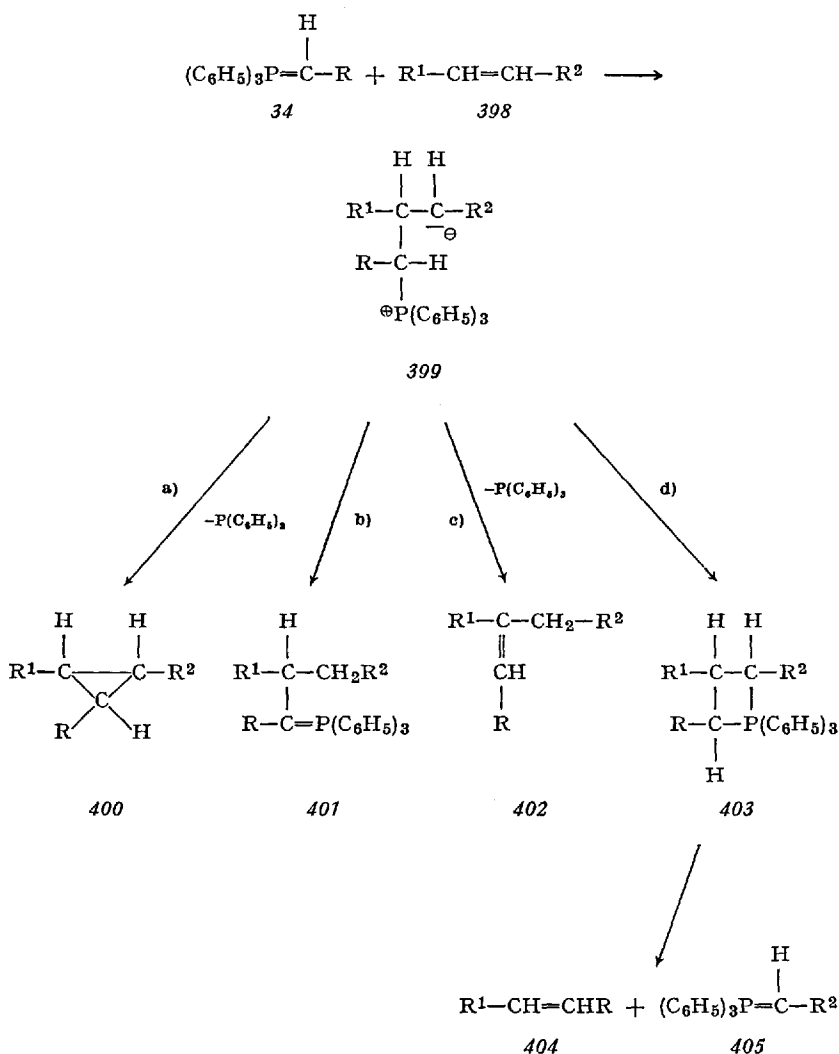
Ausgehend von **395** erhält man durch Hydrolyse Thioimidsäurederivate **396** und durch Wittig-Reaktion derartige Derivate **397** α,β -ungesättigter Säuren (**141**).



III. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=C-Doppelbindung

1. Allgemeines Reaktionsschema

Schon früher wurde gezeigt ^{1,142}), daß Ylide **34** mit elektronenarmen C=C-Doppelbindungen **398** (R¹ oder R² mit -I oder -M-Effekt) primär Betaine **399** bilden, die dann Sekundärreaktionen eingehen. Zunächst waren zwei solche Sekundärreaktionen bekannt.



Weg a: Übt R einen +I- oder +M-Effekt aus, so kommt es durch intramolekulare Substitution unter Austritt von Triphenylphosphin zur Bildung von Cyclopropanderivaten 400.

Weg b: Übt R einen erheblichen -I-Effekt aus, so tritt unter Wanderung des Protons vom α -C-Atom des Phosphors an das anionische γ -C-Atom eine „Michael-Addition“ unter Bildung des Ylids 401 ein.

Inzwischen wurden noch zwei weitere Sekundärreaktionen gefunden.

Weg c: Wenn R¹- und R²-Gruppierungen mit -I- bzw. -M-Effekt sind, erfolgt eine Art Hofmann-Abbau unter Eliminierung von Triphenylphosphin und Wanderung eines Protons von der β - in die γ -Stellung. Man erhält ein Olefin 402 ¹⁴³).

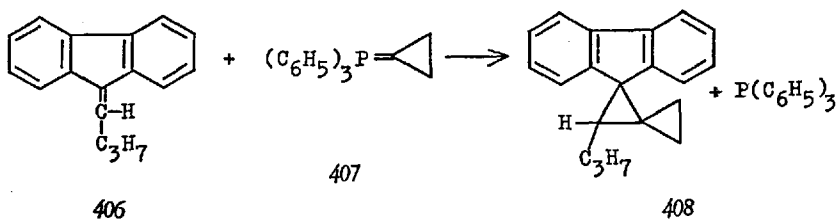
Weg d: Das Betain geht intermediär in ein Phosphacyclobutanderivat 403 über, das in ein Olefin 404 und ein Ylid 405 zerfällt ¹⁴⁴).

Im Folgenden soll jeweils auf die verschiedenen Sekundärreaktionen eingegangen werden.

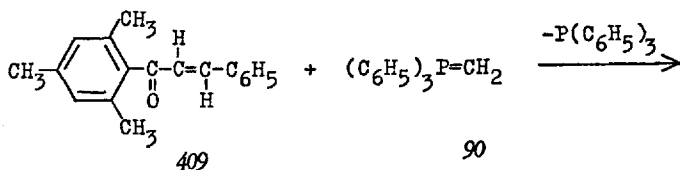
2. Bildung von Cyclopropanderivaten (Weg a)

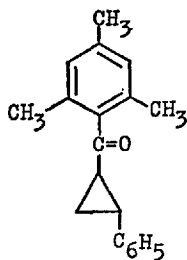
a) Spezielle Beispiele

Aus dem für die Cyclopropanbildung besonders geeigneten Butyldenfluoren 406 ¹⁴⁵) und Cyclopropylidentriphenylphosphoran 407 ¹⁰) bildet sich die Trispiroverbindung 408 ¹⁰).



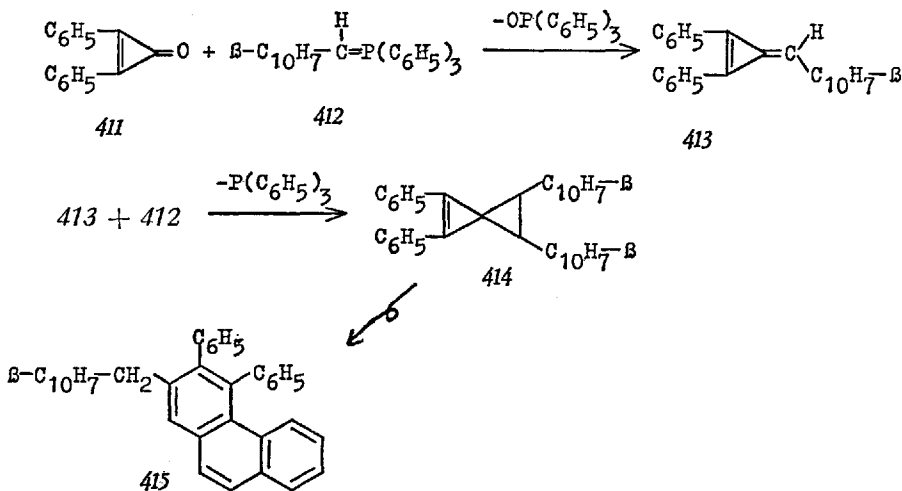
Das schon in einer vorläufigen Mitteilung als Cyclopropanderivat 410 angegebene Umsetzungsprodukt des sterisch gehinderten Ketons 409 mit dem Ylid 90 konnte in seiner Struktur als die in 410 angegebene trans-Verbindung gesichert werden ¹⁴⁶).





410

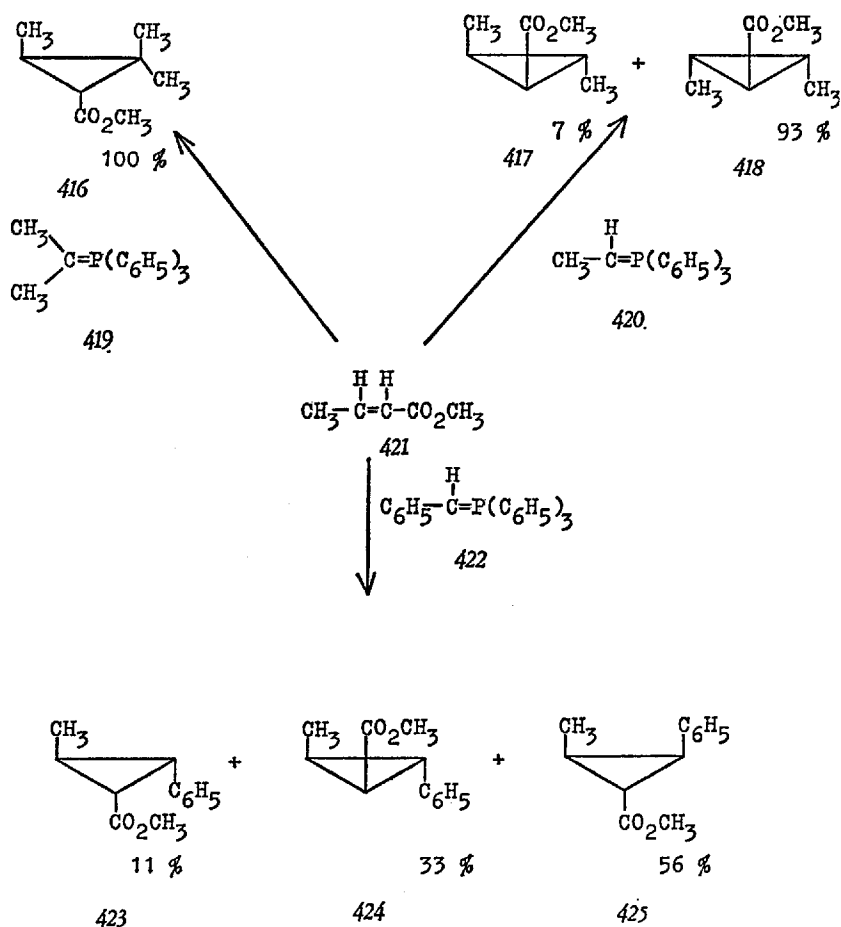
Diphenylcyclopropanon 411 reagiert mit dem β -Naphtyliden-triphenyl-phosphoran 412 primär zum Triäthylenderivat 413, das sich sofort mit einem weiteren Mol 412 zur Spirocyclopentenverbindung 414 umsetzt, welche ihrerseits eine Umlagerung zum Kohlenwasserstoff 415 erleidet ¹⁴⁷.



b) Zur Stereochemie der Cyclopropanbildung ¹⁴⁸⁾

Setzt man das Isopropyliden-triphenylphosphoran 419 mit Crotonsäuremethylester 421 um, so erhält man nur das Cyclopropanderivat 416. Die all-cis-Verbindung, in der zwei Methylgruppen und die Estergruppe auf

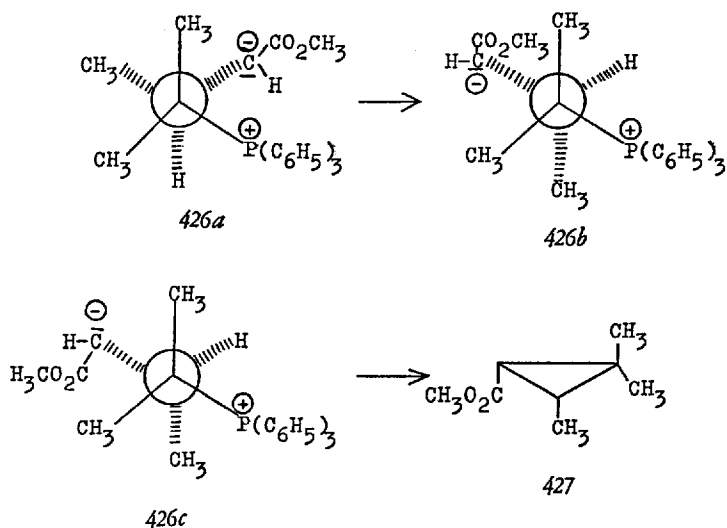
einer Seite des Ringes stehen, tritt nicht auf. Aus 421 und dem Ylid 420 gewinnt man ein Gemisch, das aus 93% der cis-Verbindung 418 und 7% der trans-Verbindung 417 besteht. Aus dem Benzyliden-triphenyl-phosphoran 422 und 421 isoliert man eine Mischung der Verbindungen 423 (11%), 424 (33%) und 425 (56%). Die jeweils denkbare all-cis-Verbindung wird auch in den beiden letztgenannten Beispielen nicht gefunden. Die angegebene Zusammensetzung der jeweils angeführten Cyclopropanderivate ist unabhängig davon, ob man von reinem cis- oder trans-Carbonsäureester ausgeht. Verwendet man einen Überschuß an jeweils reinem cis- oder trans-Ester 421, so wird nach der Reaktion eine Mischung von cis- und trans-421 isoliert.



Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=C-Doppelbindung

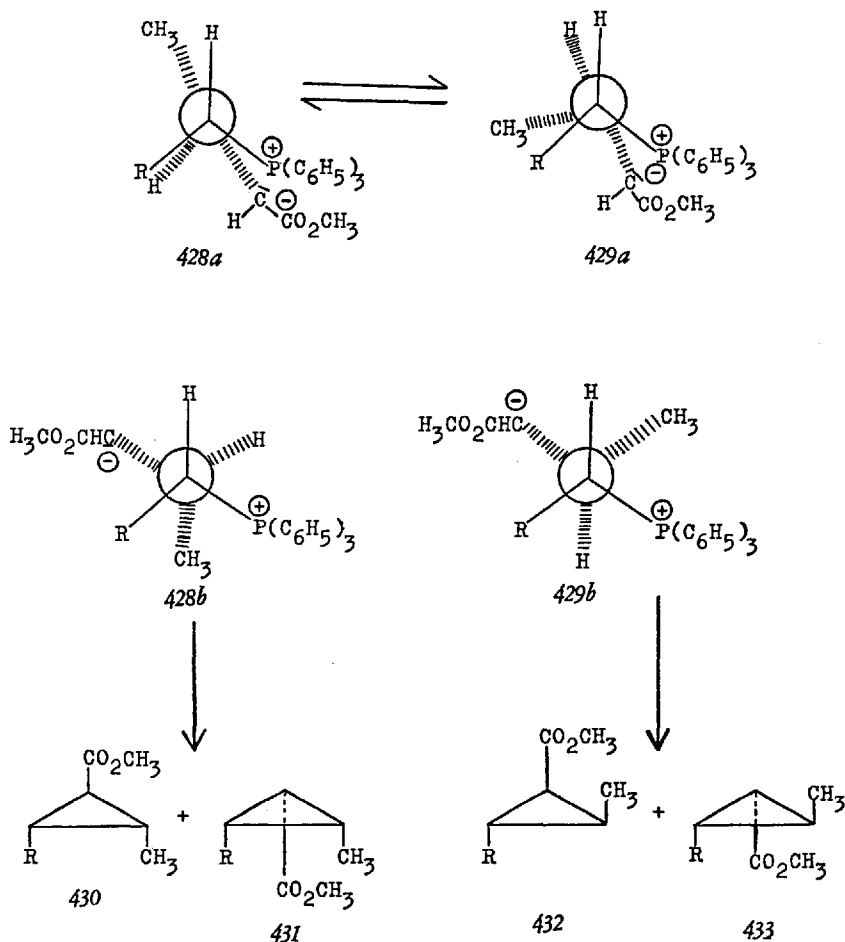
Die %-Angaben unter den Formeln beziehen sich auf Anteile des jeweiligen Isomeren im isolierten Reaktionsprodukt und stellen keine Ausbeuten dar.

Diese Befunde können wie folgt interpretiert werden: aus dem Ylid **419** und Crotonsäuremethylester **421** bildet sich das Betain **426**, von dem wir annehmen, daß es wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen dem Carbanion und dem positiven Phosphor in der Konformation **426a** vorliegt. Die Bildung des Cyclopropanringes ist sicherlich eine intramolekulare nucleophile Substitution, d.h. **426a** muß durch Rotation um die in der Newmanprojektion nicht sichtbare C—C-Achse in die Konformation **426b** übergehen, damit das Carbanion das C-Atom, das den zu substituierenden Phosphinrest trägt, von der Rückseite her angreifen kann. Durch Rotation um diejenige C—C-Achse, die die Estergruppe trägt, ist auch die zu **426b** rotamere Form **426c** möglich. **426b** geht in **416** über, während man ausgehend von **426c** zur all-cis-Form **427** des Cyclopropanderivates kommt.



Im Moment des Ringschlusses liegt **426c** offensichtlich aus sterischen Gründen nicht vor, da **427** nicht im Reaktionsprodukt gefunden wird. Daß jedoch die Betainbildung reversibel ist und daß während der Lebenszeit von **426** eine Rotation um die ehemalige Doppelbindung von **421** stattfindet, zeigt der Befund, daß bei Einsatz von überschüssigem reinem trans-Crotonester **421** nach der Reaktion ein Gemisch von cis- und trans-**421** gefunden wird.

Bei der Umsetzung von 421 mit den Yliden 420 und 422 bilden sich die diastereoisomeren Betaine 428a und 429a, die wegen der Reversibilität ihrer Bildung im Gleichgewicht miteinander stehen. Zur Cyclopropanbildung müssen sie in den Konformationen 428b und 429b vorliegen.

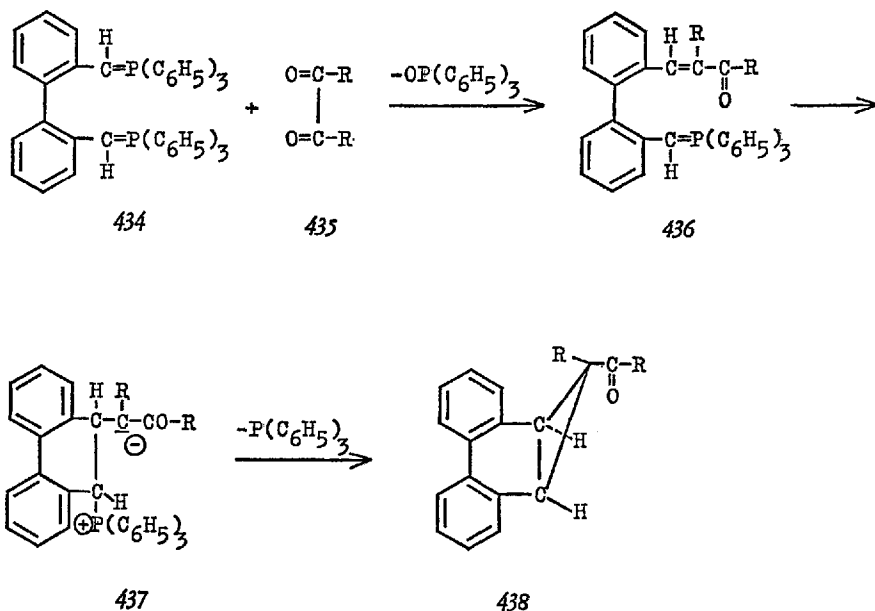


Dabei gibt es wiederum die zu 426b und 426c analogen Rotameren. Aus 428b können Cyclopropanderivate 430 und 431 (cis-Isomere) entstehen und aus 429b die Verbindungen 432 und 433 (trans-Isomere). Bei Verwendung des Ylids 420 ($\text{R}=\text{CH}_3$) sind 432 und 433 gleich. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß wiederum eine all-cis-Verbindung 431

nicht entsteht. Weiter zeigt die Betrachtung der Newmanprojektion und der Dreiding-Modelle, daß das Diastereoisomere **428a** sterisch gegenüber **429a** bevorzugt ist. In den zum Ringschluß führenden Konformationen sollte jedoch **429b** aus sterischen Gründen gegenüber **428b** im Vorteil sein. Bei $R=CH_3$ ist unseren Versuchen zu entnehmen, daß **428a** ganz offensichtlich ausschlaggebend ist, da das cis-Isomere **430** ($R=CH_3=418$) zu 93% im Gemisch vorliegt. Wird der Rest R größer, z.B. bei Verwendung von **422** ($R=C_6H_5$), scheinen die sterischen Verhältnisse im Übergangszustand b mehr zum Zuge zu kommen. Das „trans-Produkt“ **423** und **424** (zusammen 44%) steigt im Verhältnis zur cis-Verbindung **425** (56%) jetzt stark an. Weiter zeigen die Versuche, daß wenn $R \neq CH_3$ ist, sich die Estergruppe bevorzugt so einstellt, daß im Endprodukt die geringste sterische Hinderung zwischen der Estergruppe und R auftritt (11% **423** und 33% **424**).

c) Synthese von Dibenzonorcaradienderivaten

Alle bisher beschriebenen Reaktionen, in denen ein Ringschluß zum Cyclopropanring stattfand, beruhten auf einer intermolekularen Betainbildung. Die gleiche Reaktion auf intramolekularer Basis sollte Anlaß zu einer „Doppelcyclisierung“ geben, wie sie in folgendem Beispiel verifiziert wurde ¹⁴⁸:

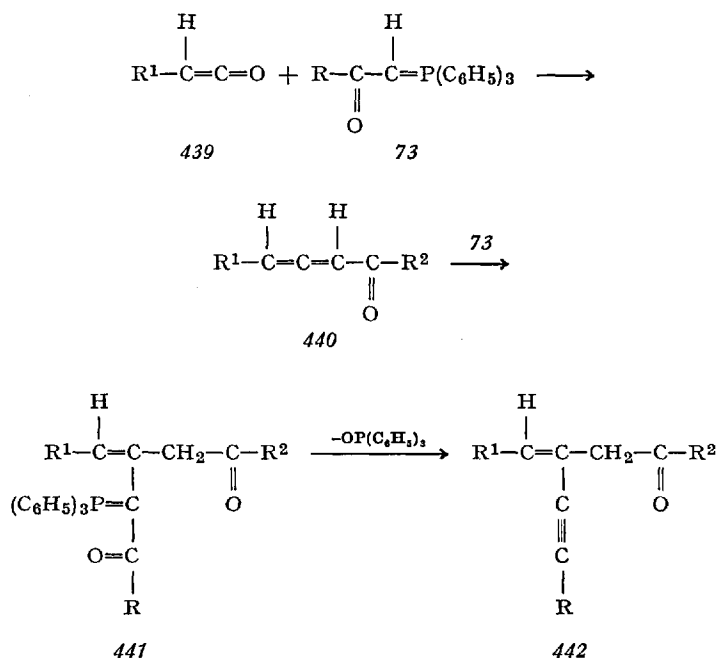


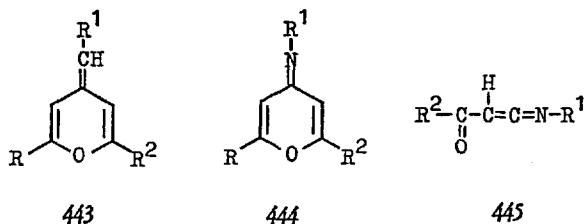
Das Bisylid **434** reagiert mit 1.2-Diketonen **435** primär unter Wittig-Reaktion zur Verbindung **436**. Eine zweite Carbonyl-olefinierung würde einen 8-gliedrigen Übergangszustand erfordern. Energetisch günstiger ist der nucleophile Angriff der Ylidgruppe in **436** auf die im gleichen Molekül befindliche „elektronenarme“ Doppelbindung, wobei ein 6-Ring geschlossen wird. Das so entstandene Betain **437** schließt nun noch unter Eliminierung von Triphenylphosphin den Cyclopropanring. Als Endprodukt der Reaktion zwischen **434** und **435** isoliert man daher neben Triphenylphosphin und dessen Oxid ein Dibenzonorcaradienderivat **438**. Die Reaktion ist stereoselektiv. Es entsteht ausschließlich die Verbindung **438**, die die R-CO-Gruppierung in Exostellung trägt (**149**).

3. Michael-Addition (Weg b)

a) Synthese von Pyrandervaten

Schon in der ersten Zusammenfassung ¹⁾ wurde kurz erwähnt, daß Acylallene **440** Ylide vom Typ **73** unter Michael-Addition anlagern. Die entstehenden Phosphinalkylene **441** spalten spontan Triphenylphosphinoxid unter Bildung der Acetylenderivate **442** ab. Aus der Enolform von **442** erfolgt dann Cyclisierung zum Pyrandervat **443**.

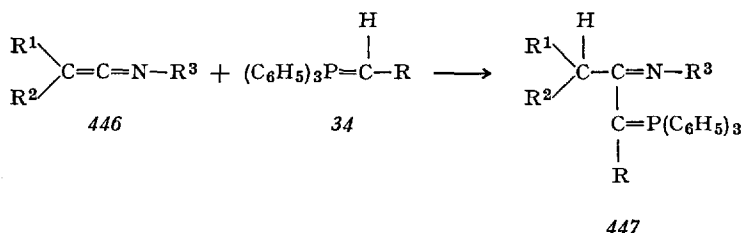




440 entsteht durch Wittig-Reaktion eines Ketens 439 mit 73. Durch eingehende Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß 73 intermediär gebildetes 439, auch wenn es sich im Gleichgewicht mit anderen Komponenten befindet, unter Bildung von 440 abfangen kann ¹⁵⁰⁾. Durch Michael-Addition von 73 an Acetylketenimine 445 bilden sich in analoger Reaktionsfolge die Pyranerivate 444 ^{150a,151)}.

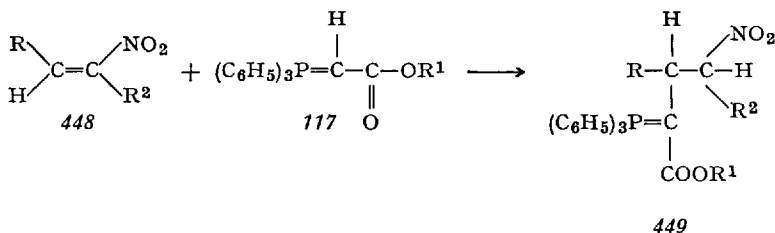
b) Synthese von N-Aryl- α -imino-alkyliden-triphenyl-phosphoranen

Ketenimine 446 lagern Ylide 34 unter Bildung der stabilen N-Aryl- α -imino-alkyliden-triphenylphosphorane 447 an ¹⁵²⁾.



c) Addition an Nitroolefine

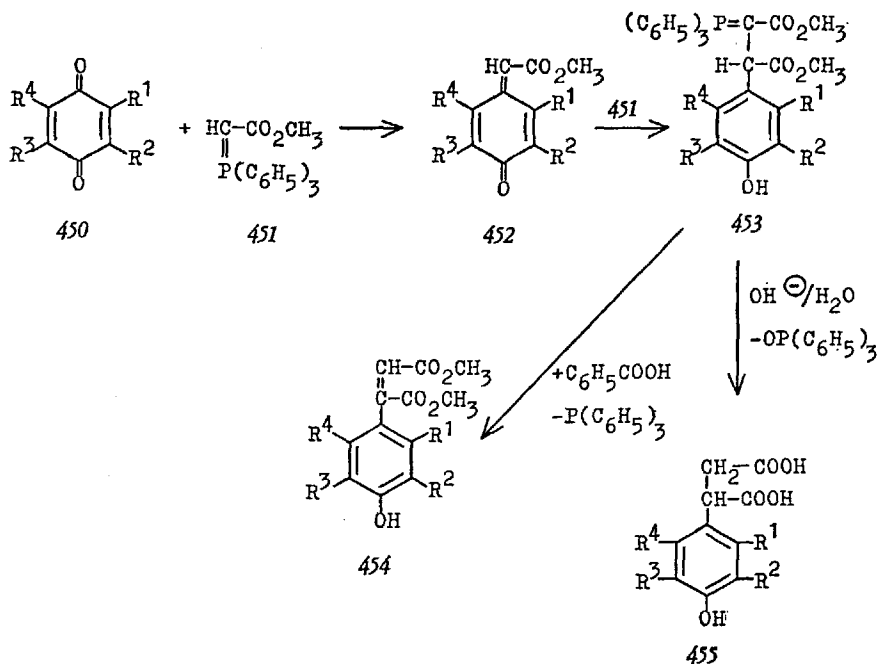
Nitroolefine 448 reagieren mit den Yliden 117 unter Michael-Addition. Es entstehen die sehr stabilen, Nitrogruppen enthaltenden Phosphinalkylene 449, die keine Wittig-Reaktion mehr eingehen ¹⁵³⁾.



d) Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Chinonen

 α) Reaktion mit *p*-Chinonen. Synthese von *p*-Hydroxyaryl-fumar-malein- und bernsteinsäuren

Setzt man das Ylid 451 mit *p*-Chinonen 450 um, so findet zunächst eine Wittig-Reaktion zum *p*-Chinonmethid 452 statt. 452 lagert sofort ein zweites Mol 451 an seine stark aktivierte Doppelbindung an. Das Proton von 451 wandert an den Sauerstoff. Man isoliert die Phosphinalkylene 453 (154,155,156).

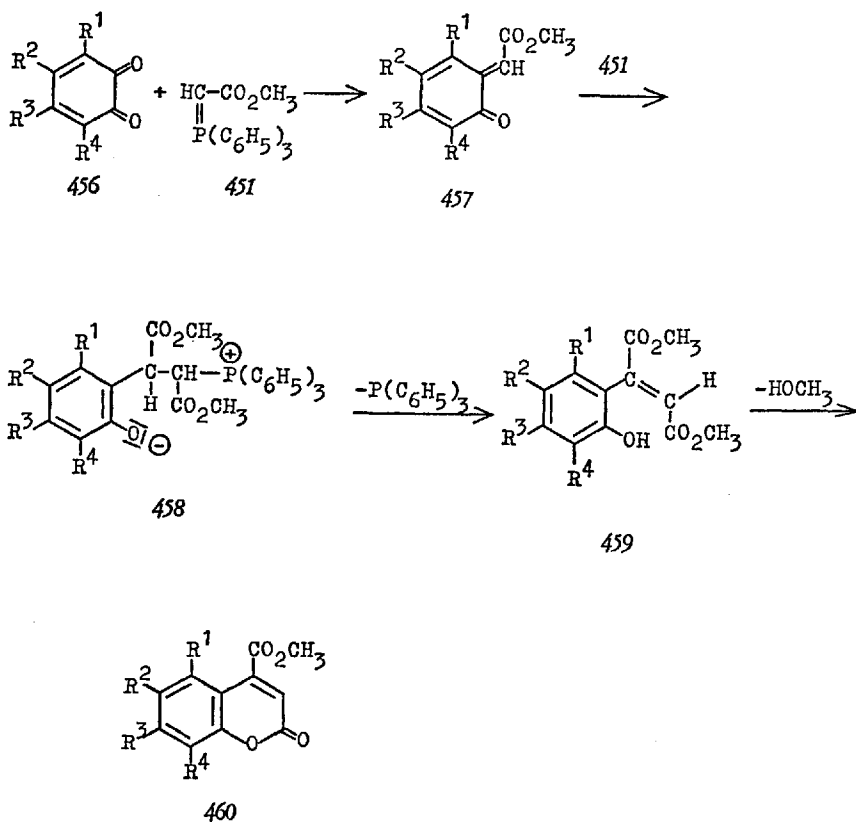


Durch einen mit Benzoesäure katalysierten Hofmann-Abbau 48) erhält man aus 453 ein Gemisch von *p*-Hydroxyaryl-maleinsäuren- bzw. -fumarsäureester 454. Die alkalische Hydrolyse von 453 liefert *p*-Hydroxyaryl-bernsteinsäuren 455.

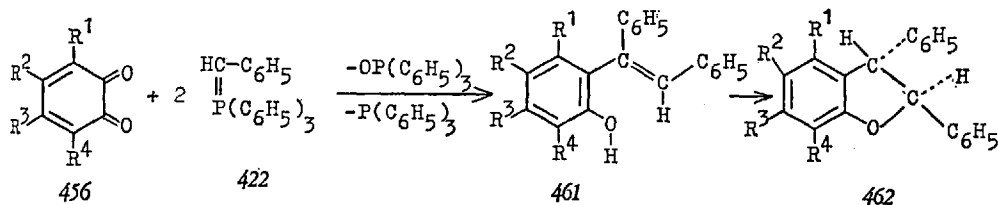
 β) Reaktionen mit *o*-Chinonen

Synthese von Cumarin-4-carbonsäureestern. Auch *o*-Chinone 456 setzen sich mit dem Ylid 451 primär zu Chinonmethiden 457 um, die spontan 1 Mol Phosphinalkylen 451 anlagern. Die entstehenden Betaine 458

unterliegen sofort einem Hofmann-Abbau zu o-Hydroxy-fumarsäureestern 459, die ihrerseits durch intramolekulare Umesterung in Cumarin-4-carbonsäuremethylester 460 übergehen ¹⁵⁴).

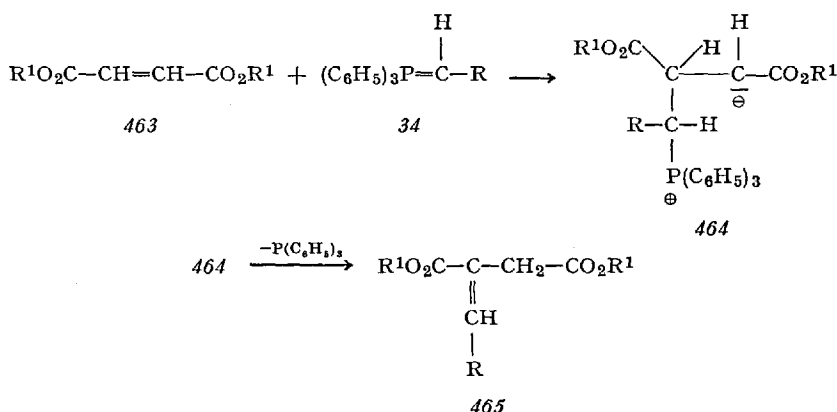


Synthese von Cumaranderivaten. Analog der Reaktion zwischen 456 und 451 setzen sich o-Chinone 456 mit Benzylidientriphenylphosphoranen 422 um. Das primär gebildete Chinonmethid lagert ein zweites Mol 422 an. Auch hier folgt sofort ein Hofmann-Abbau zu einem Stilbenderivat 461, das einen Ringschluß zum trans-Diphenyl-cumaranderivat 462 eingeht ^{154,156}).



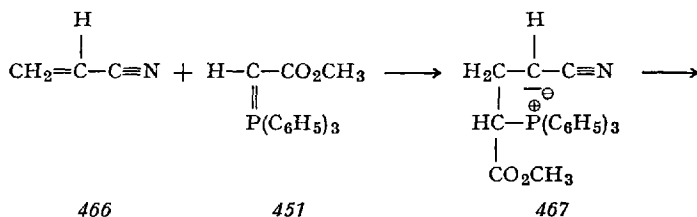
4. Hofman-Abbau. Synthese von Aryl- und Alkylidenbernsteinsäureestern (Weg c)

Fumarsäure- oder Maleinsäureester 463 setzen sich mit Yliden 34 zu- nächst zum Betain 464 um. Durch den Einfluß der Estergruppe ist das Proton in β -Stellung zum Phosphor besonders aktiviert; es wandert inter- molekular zur carbanionischen γ -Stellung, wobei gleichzeitig Triphenyl- phosphin eliminiert wird. Man erhält in guten Ausbeuten die Aryl- bzw. Alkylidenbernsteinsäureester 465¹⁴³⁾.

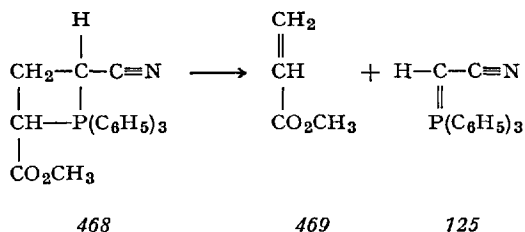


5. Reaktionen, die über einen Phosphacyclobutan-Übergangszustand verlaufen (Weg d)

Setzt man Acrylnitril 466 mit dem Ylid 451 um, so isoliert man nach der Reaktion Acrylsäuremethylester und das Cyanmethylen-triphenylphos- phoran 467¹⁴⁴⁾.

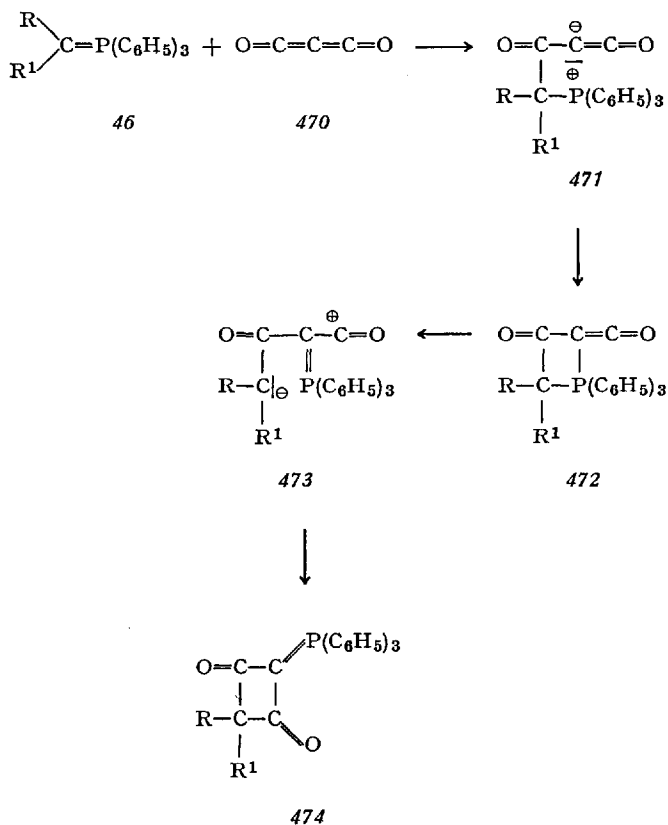


Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=C-Doppelbindung



Es wird angenommen, daß sich zuerst das Betain 467 bildet, das dann in ein Phosphacyclobutanderivat 468 mit fünfbändigem Phosphor übergeht, welches seinerseits in Acrylester 469 und das Ylid 125 zerfällt.

Ganz analog wird die Reaktion von Yliden 46 mit Kohlensuboxid 470 gedeutet 157).

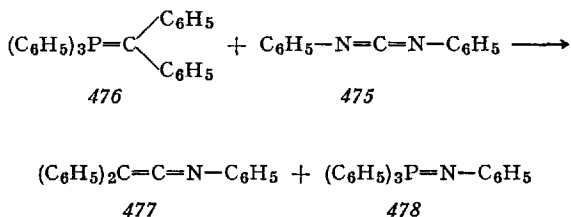


Reaktionen, die über einen Phosphacyclobutan-Übergangszustand verlaufen

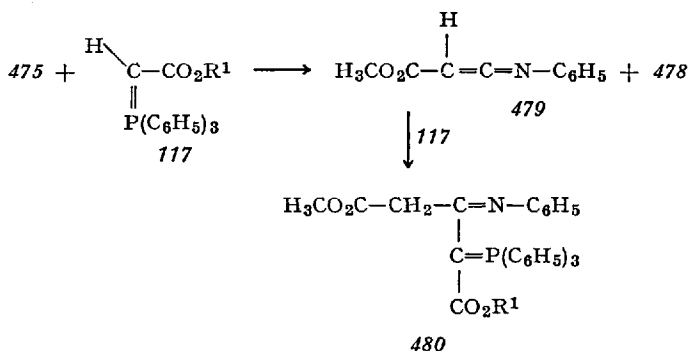
Aus 46 und 470 bildet sich das Betain 471, das in das Phosphacyclobutanonderivat 472 übergeht. Anschließend löst sich eine C-P-Bindung, wobei das neue Betain 473 entsteht, das sich zum Ylid 474 umlagert.

IV. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der C=N-Doppelbindung. Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Carbodiimiden

Die Reaktion zwischen Schiffsen Basen und Phosphinalkylenen wurde schon eingehend behandelt ¹⁾. Sie führt zu Olefinen und Phosphinimininen ¹⁵⁹⁾. Kürzlich wurde berichtet, daß sich Diphenylcarbodiimid 475 mit Diphenyl-methylen-triphenylphosphoran 476 ganz analog zum Triphenylketenimin 477 und dem Phenyl-phosphinimin 478 umsetzt ¹⁵⁹⁾.

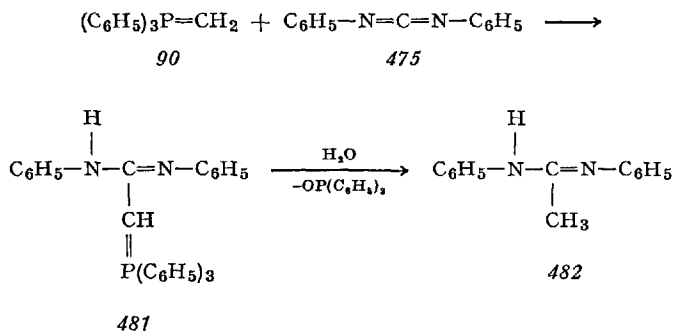


Aus 475 und den Yliden 117 bildet sich neben 478 das Ketenimin 479, das — wie schon oben berichtet — durch Michael-Addition mit einem zweiten Mol 117 in das stabile Phosphinalkylen 480 übergeht ^{159,152)}.



Analog reagiert das Benzyliden-triphenylphosphoran 422. Das Ylid 90 setzt sich mit 475 unter Protonenwanderung zu 481 um, das mit Wasser zum N,N-Diphenylacetamidin 482 verseift werden kann ^{159,152)}.

Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der N=O-Doppelbindung

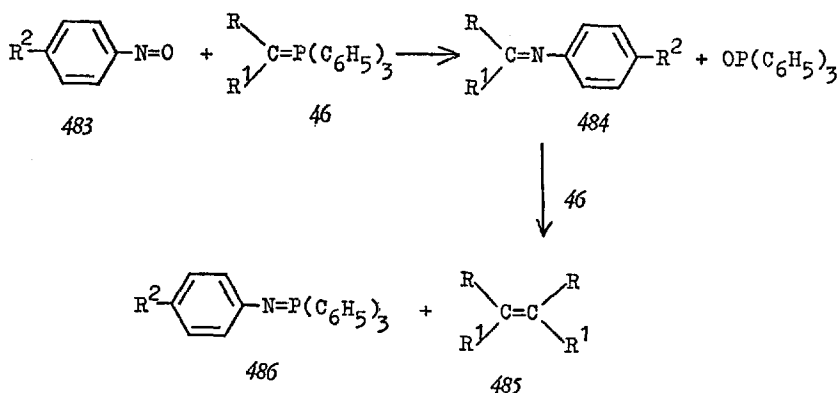


Weitere Beispiele zur Reaktion von Yliden mit der C=N-Doppelbindung folgen in den nächsten Abschnitten.

V. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der N=O-Doppelbindung

1. Synthese von Schiffischen Basen und Olefinen

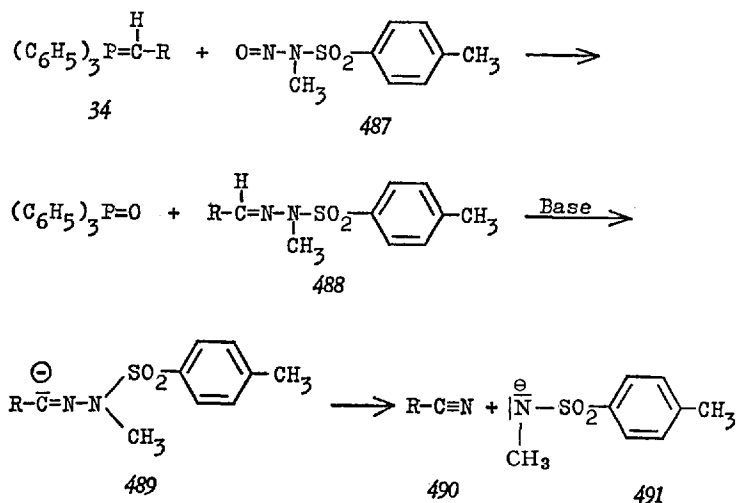
Aus Nitrosobenzol 483 und Phosphinalkylenen 46 bilden sich Schiffische Basen 484 und Triphenylphosphinoxid ^{160,161}.



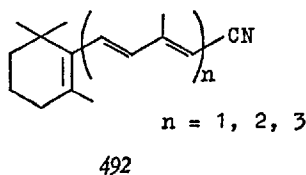
Bei Verwendung von p-Nitrosodimethylanilin (483 mit $\text{R}^2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$) wurden neben 484 auch die Olefine 485 gefunden ¹⁰⁴. Es ist anzunehmen, daß die Schiffischen Basen, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, mit einem weiteren Ylid 46 zum Olefin 485 und dem Phosphinimin 486 (mit $\text{R}^2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$) reagieren. Ausgehend von Axerophetylphosphoniumsalzen ¹⁶² gelangt man so zum β -Carotin ¹⁰⁴.

2. Synthese von Nitrilen

N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid **487** reagiert mit Yliden der Struktur **34** glatt zu Nitrilen **490**, wobei folgender Reaktionsablauf diskutiert wird ¹⁰⁴).



Aus **34** und **487** bildet sich zunächst das Hydrazon **488**, das unter dem Einfluß des Ylids **34** oder durch überschüssige Base in das Carbanion **489** übergeht, das seinerseits das N-Methyl-p-toluolsulfonamid-Anion **491** eliminiert und so zu den Nitrilen **490** führt. Auf diesem Wege gelingt es auch, Polyennitrile **492** darzustellen.

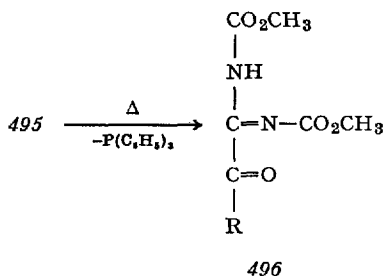
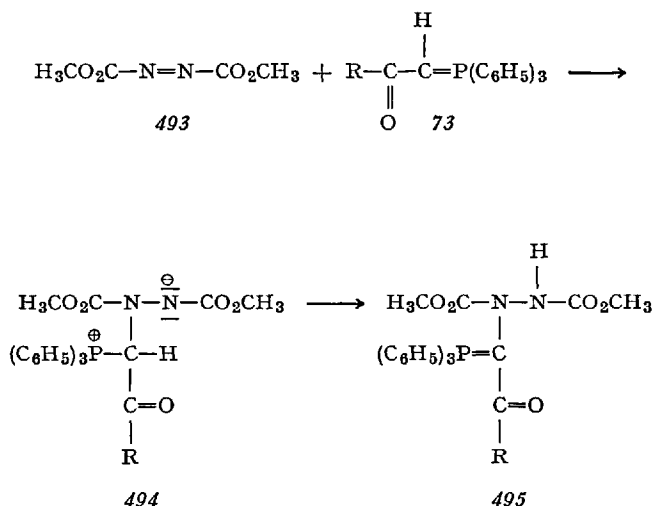


VI. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der N=N-Doppelbindung

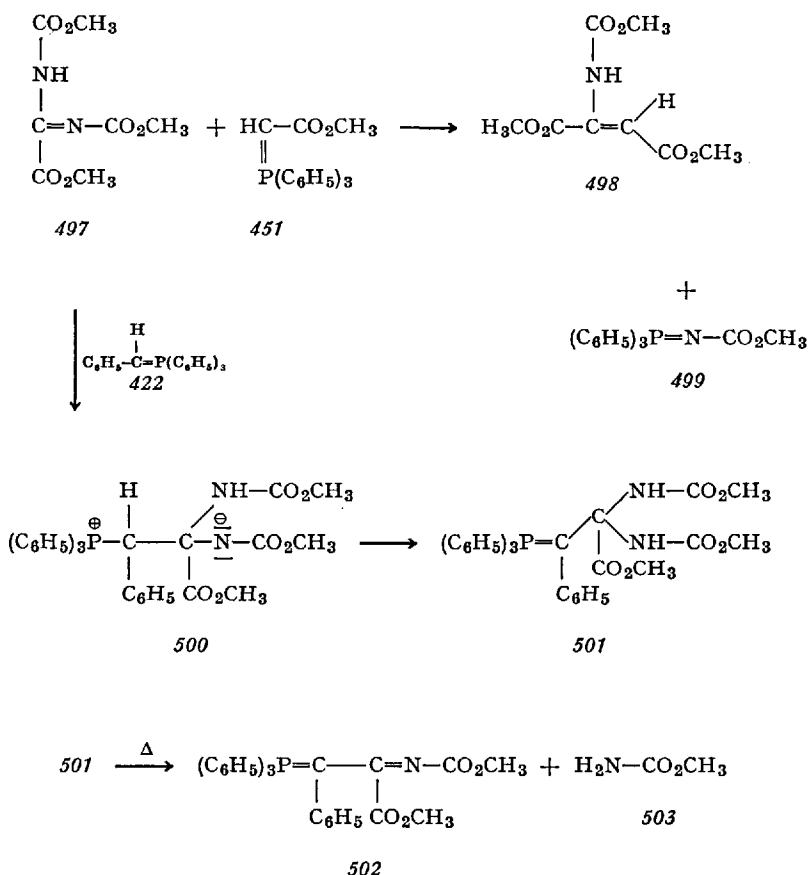
1. Bildung von Amidinen und Folgeprodukten

Azocarbonsäuredimethylester **493** reagiert mit Acylphosphinalkylenen **73** bzw. Alkoxycarbonylmethyltriphenylphosphoran (**73** mit $\text{R}=\text{OR}^1$) unter Addition zu Yliden **495**, wobei zunächst die Bildung eines Betains

494 angenommen wird, das dann durch Protonenwanderung in 495 übergeht ¹⁶³).



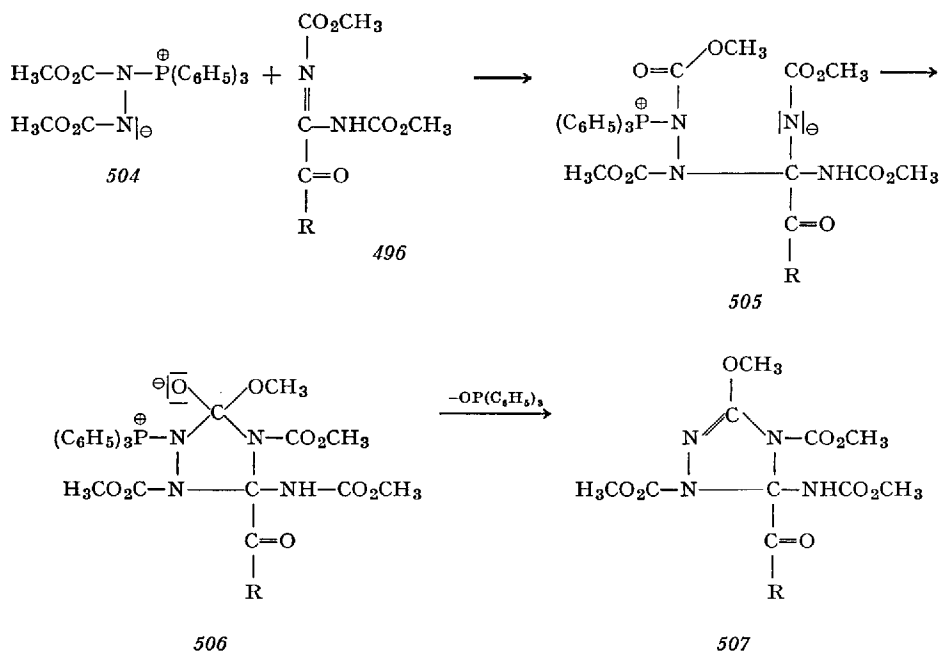
Bei der thermischen Zersetzung von 495 entstehen in mechanistisch noch wenig geklärter Weise unter Abspaltung von Triphenylphosphin Amidine 496. Setzt man das aus Methoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran 451 (73 mit R=OCH₃) und 493 erhaltliche Amidin 497 erneut mit 451 um, so isoliert man Methoxycarbonyl-amino-maleinsäure-dimethylester 498 und das Phosphinimin 499, deren früher angenommener Bildungsweg aus 493 und zwei Mol 451 zu revidieren ist ¹⁶⁴).



Wird 497 dagegen mit Benzyliden-triphenylphosphoran 422 umgesetzt, so tritt im primär gebildeten Betain 500 Protonenwanderung unter Bildung der Verbindung 501 ein, die nunmehr ein Mol Urethan 503 abspaltet. Man erhält das stabile Ylid 502. Andere Phosphinalkylene vom Typ 34 reagieren mit 497 unter Bildung mehr oder weniger stabiler Betaine, die 500 analog sind ¹⁶³).

Amidine 496 mit R=CH₃ oder C₆H₅ neigen bei der Reaktion mit Yliden zur Wittig-Reaktion. Sie lassen sich jedoch mit dem Addukt aus Azocarbonsäuremethylester 493 und Triphenylphosphin, dem die Betainstruktur 504 zukommt ¹⁶⁵), umsetzen.

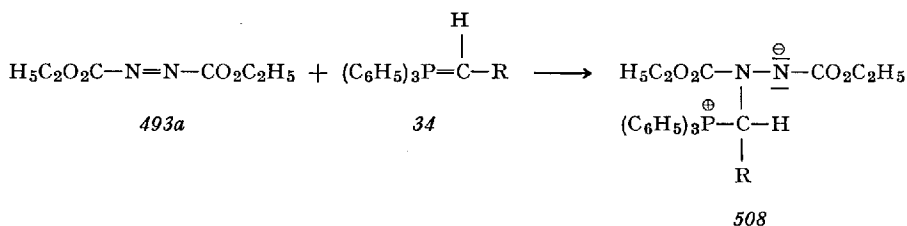
Reaktionen von Phosphinalkylenen mit der N=N-Doppelbindung

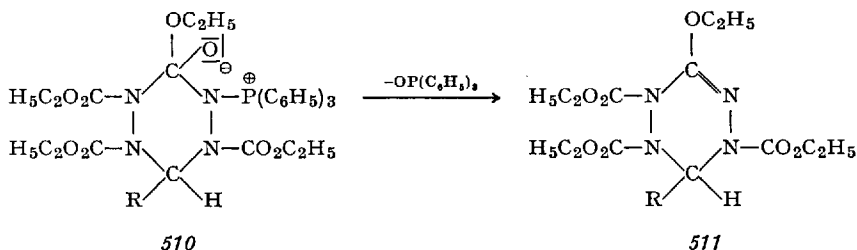
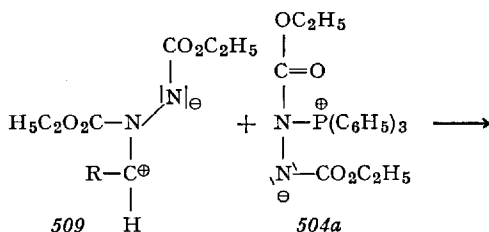
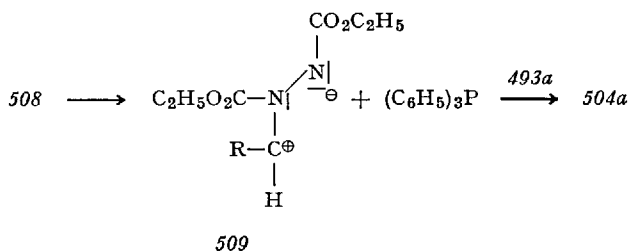


504 greift die C=N-Doppelbindung von 496 unter Bildung des Betains 505 an, das in die isolierbare Verbindung 506 übergeht, wobei eine direkte Cycloaddition $504 + 496 \rightarrow 506$ nicht auszuschließen ist. Beim Erwärmen spaltet 506 Triphenylphosphinoxid ab. Man erhält Triazolinderivate 507.

2. Synthese von Tetrazinderivaten

Basische Phosphinalkylene 34 (mit R = Aryl oder Alkyl) setzen sich mit dem Azodicarbonester 493a ebenfalls zu Betainen 508 um. Diese zerfallen in ein Azomethinimin 509 und Triphenylphosphin, das von einem Mol 493a unter Bildung des Betains 504a aufgenommen wird.



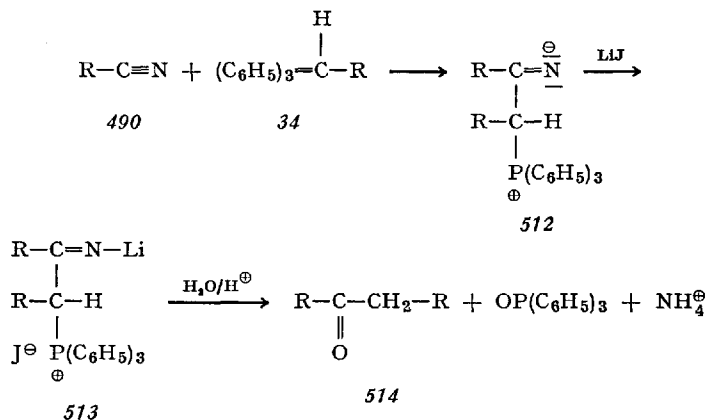


Im Folgenden setzen sich *509* und *504a* durch 1.3-1.3-Cycloaddition zum Betain *510* um, das beim Erwärmen Triphenylphosphinoxid zum Tetrazinderivat *511* absplattet ¹⁶³).

VII. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitrilen

1. Synthese von Ketonen

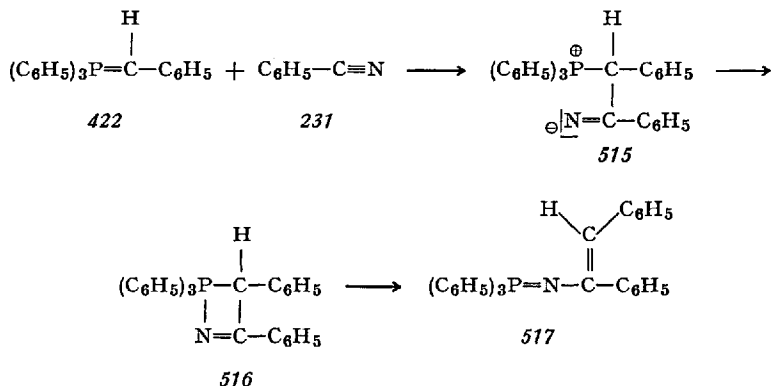
Nitrile *490* und Ylide *34* vereinigen sich zu Betainen *512*, die in Gegenwart von LiJ (Darstellung von *34* aus Phosphoniumjodiden und Lithiumorganylanen) als die Verbindungen *513* vorliegen sollen. Ihre Hydrolyse (nacheinander Zugabe von Methanol / Wasser und konz. HCl) liefert neben Triphenylphosphinoxid und Ammoniumionen Ketone *514*, wobei die Ausbeuten sinken, wenn man von Phosphoniumbromiden oder Chloriden und lithiumorganischen Verbindungen ausgeht ¹⁶⁶).



Die Ausbeuten an Ketonen steigen auf 70–99%, wenn man anstelle der Alkyliden-triphenylphosphorane **34** die entsprechende Alkyliden-tributylphosphorane, aus den entsprechenden Phosphoniumjodiden mit Li-organischen Verbindungen hergestellt, einsetzt.

2. Bildung von Phosphinimininen

E. Ciganek ¹⁶⁷⁾ konnte zeigen, daß Benzyliden-triphenylphosphoran **422** und Benzonitril **231** unter Bildung des Phosphinimins **517** reagieren. Dabei wird primär die Entstehung des Betains **515** angenommen, das unter Durchlaufen des Azaphosphacyclobuten-Derivates **516** in **517** übergeht.

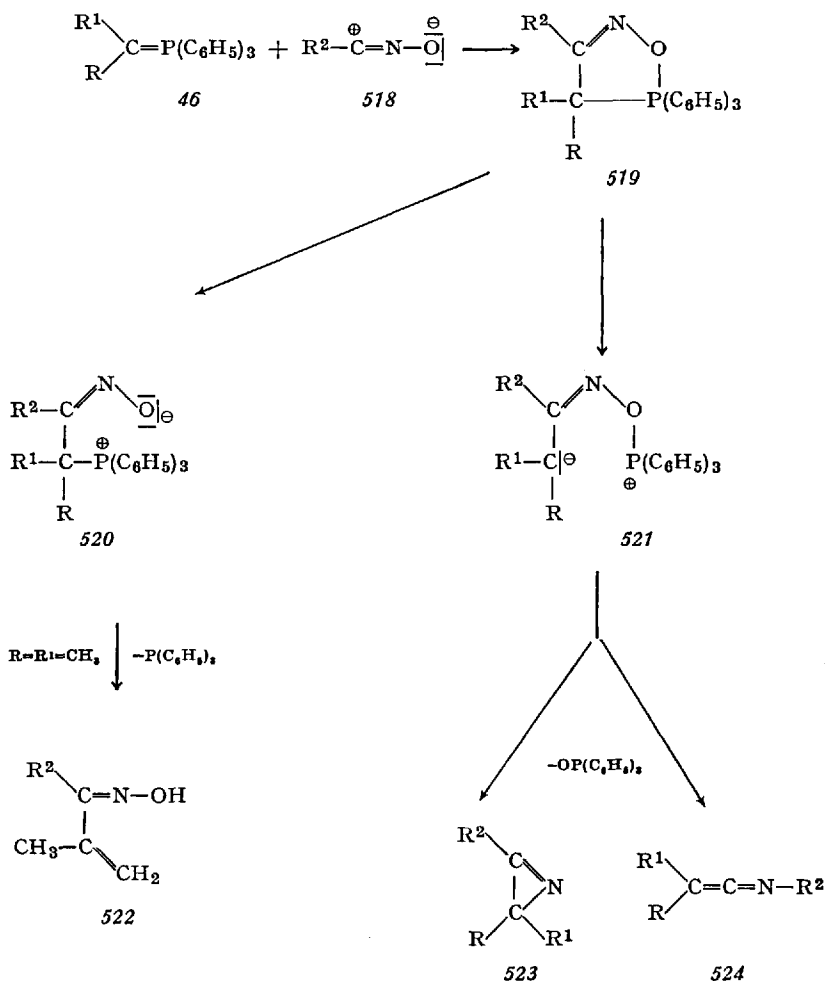


Resonanzstabilisierte Ylide vom Typ 73 und 117, die zwar nicht mit Benzonitril 237 reagieren, bilden mit aktivierten Nitrilen wie Dicyan und Trifluoracetonitril ebenfalls Phosphinimine.

VIII. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitriloxiden. **Synthesemöglichkeiten für Azirine, Ketenimine und** **α,β -ungesättigte Oxime**

Phosphinalkylene **46** vereinigen sich mit Nitriloxiden **518** unter Cycloaddition zu 4.5-Dihydro-1.2.5 PV-oxazaphospholen **519**, die man unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen isolieren kann ^{168,169}.

Bei der thermischen Zersetzung der neuen heterocyclischen Verbindungen **519** bilden sich je nach Einfluß der Reste R, R¹ und R² Azirine **523** ^{168,169}, Ketenimine **524** ^{168,169} oder α,β -ungesättigte Oxime **522** ¹⁶⁸.



Für den Zerfall der Verbindungen 519 in Abhängigkeit der induktiven und mesomeren Effekte der Substituenten R, R¹ und R² wurden folgende Regeln gefunden und diskutiert ¹⁶⁸⁾:

1. Für R = Alkyl oder Aryl-Rest wird primär die C–P-Bindung gelöst. Es entsteht das Betain 521, das nun in Abhängigkeit von R und R¹ weiter zerfällt. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid entweder ein Ketenimin 524 oder ein Azirin 523. Sowohl 524 als auch 523 können Sekundärreaktionen eingehen.

a) Ziehen R und R¹ Elektronen an, so bewirken sie eine leichte Heterolyse der C–P-Bindung in 519, dessen Zerfall daher schon bei Raumtemperatur eintritt. R und R¹ können außerdem das für den Ringschluß zu 523 erforderliche Elektronenpaar in 521 delokalisieren. Als Folge davon verläuft die Umlagerung zu 524 schneller als die Bildung des Azirins 523. Man isoliert Ketenimine 524.

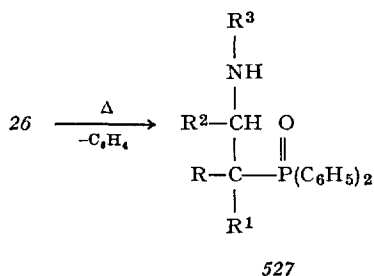
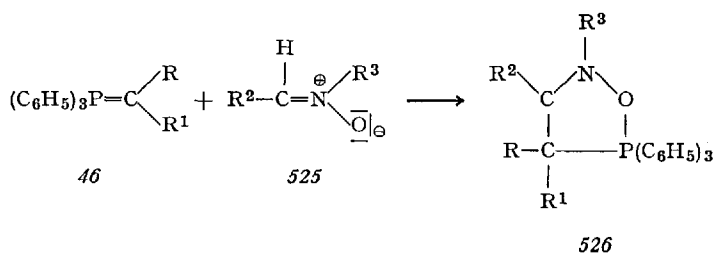
b) Sind R und R¹ Substituenten mit +I-Effekt, so sind die heterocyclischen Verbindungen 519 isolierbar. Die C–P-Bindung geht erst bei erhöhter Temperatur auf. Da jedoch die Delokalisierung des freien Elektronenpaares in 521 durch R und R¹ fehlt, erfolgt nunmehr der Ringschluß schneller als die Umlagerung. Man isoliert Azirine 523. Bei geeigneter Wahl von R¹ und R² können 523 und 524 nebeneinander gebildet werden. Ist R² ein Rest, der nicht wandern kann (z.B. –CO₂R³), so entstehen auch dann, wenn R¹ und R² einen –I- und –M-Effekt ausüben, die entsprechenden Azirine 523.

2. Zeigen R² einen ausgesprochenen –I und R und R¹ einen +I-Effekt, wobei letzterer die Lösung der C–P-Bindung erschwert, so wird die P–O-Bindung in 519 unter Bildung des Betains 520 gelöst. 520 zerfällt dann in Triphenylphosphin und ein α,β -ungesättigtes Oxim 522, wobei zwischen den beiden möglichen Mechanismen für die Entstehung von 522 (direkter intramolekularer Hofmann-Abbau oder primäre Bildung eines Nitrosoolefins das sich in 522 umlagert) nicht entschieden werden kann.

Ist R² eine Estergruppe COOR³, so lassen sich die Oxime 522 zu α -Aminosäureestern mit Verzweigung in β -Stellung hydrieren ¹⁶⁸⁾.

IX. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitronen

Alkyliden-triphenylphosphorane 46 und Nitrone 525 gehen eine Cycloaddition zu 1.2.5-P^V-oxazaphospholidinen 526 ein ¹⁷⁰⁾.

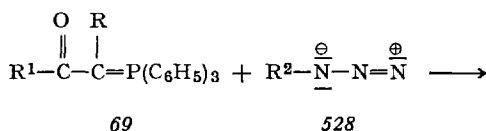


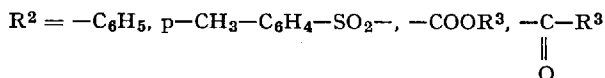
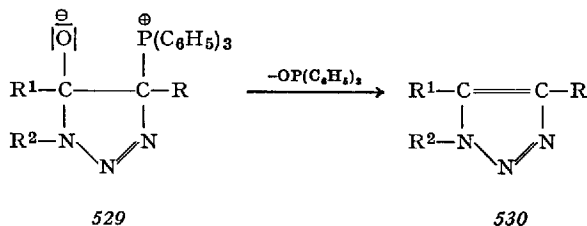
Der Mechanismus der Thermolyse der Verbindungen 526, die unter formaler Abspaltung von Dehydrobenzol zu den Phosphinoxiden 527 führt, ist vollständig ungeklärt.

X. Reaktionen von α -Acyl und α -Alkoxy-carbonyl-alkylen-triphenyl-phosphoranen mit Aziden

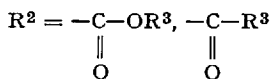
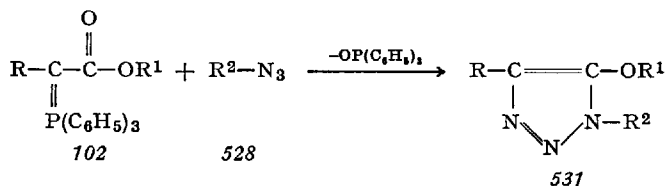
1. Synthese von 1.2.3-Triazolderivaten

Acylphosphinalkylene 69 reagieren mit Aziden 528 wie Tosylazid ($\text{R}^2=\text{p}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2$) ¹⁷¹), Arylaziden ¹⁷¹) ($\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$), Azidoameisensäureestern ($\text{R}^2=\text{C}-\text{OR}^1$) ¹⁷²) und Acylaziden ($\text{R}^2=\text{C}-\text{R}^1$) ^{171,173}) unter Cycloaddition ¹⁷⁴) zu den Betainen 529, die durch Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in die 1.2.3-Triazolderivate 530 übergehen.



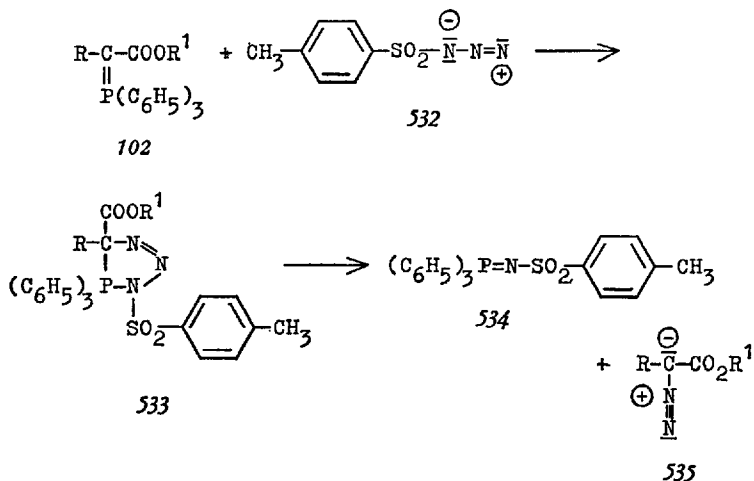


Alkoxy-carbonyl-alkyldentriphenylphosphorane 102 reagieren mit Azido-ameisensäureester 172) und Acylaziden 173) (hier mit Ausnahme von $\text{R}=\text{CH}_3$) zu 5-Alkoxy-1.2.3-Triazolderivaten 531.



2. Synthese von α -Diazocarbonsäureestern

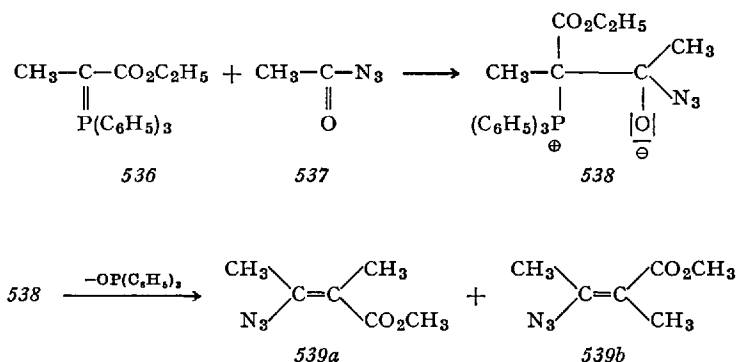
Die Ylide 102 reagieren in anderer Weise mit Tosylazid 532. Durch Cycloaddition 174) bildet sich zunächst der Heterocyclus 533, der dann in das Phosphinin 534 und einen α -Diazocarbonsäureester 535 zerfällt (Ausbeuten 60–80%) 171).



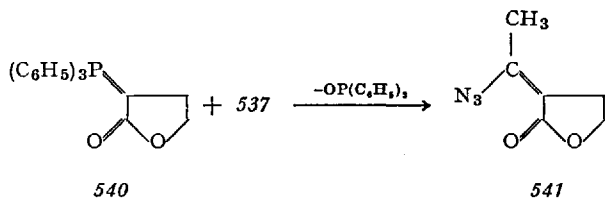
Für $R=H$ gelingt die Reaktion auch mit Azidoameisensäureestern ¹⁷²⁾. Analog lassen sich substituierte Säureamide von α -Diazocarbon-säuren gewinnen ¹⁷¹⁾.

3. Bildung von Azidoolefinen

Setzt man das Ylid **536** mit Acetylazid **537** oder nacheinander mit Acetylchlorid und dann mit NaN_3 um, so bildet sich ein Betain **538**, das durch Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in die beiden geometrischen Isomeren **539a** und **539b** übergeht ¹⁷³⁾.



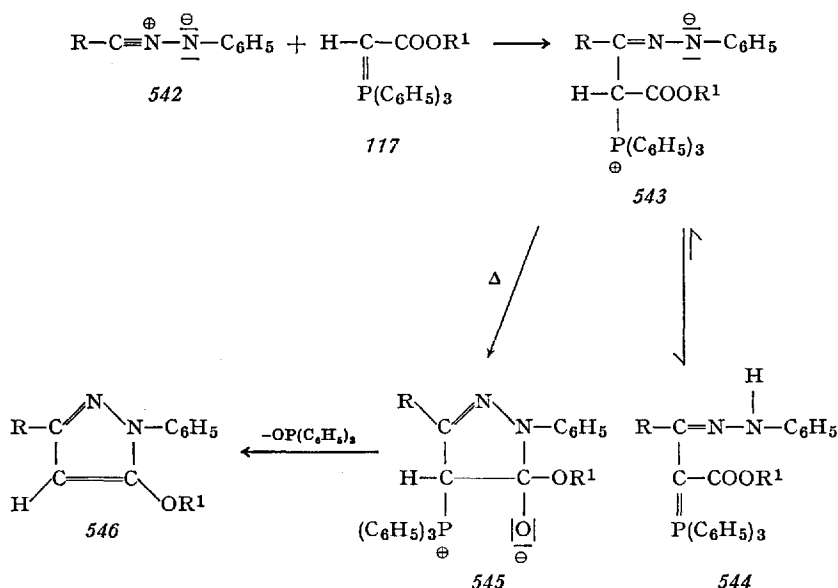
Analog bildet sich aus dem Ylid **540** und **537** das Azido-olefin **541**.



XI. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Nitrilimin. Synthese von Pyrazolderivaten

Nitrilimine **542** lagern Ylide **117** zu Betainen **543** an, die in einer Gleichgewichtsreaktion durch Protonenwanderung in die Phosphinalkylene **544** übergehen ¹⁷⁵⁾.

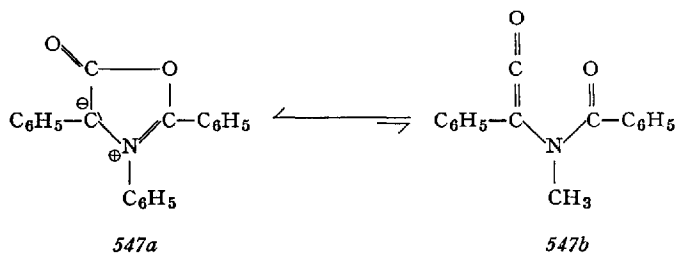
Umsetzung von 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-oxid


$$R = \text{H}_3\text{C}-\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5$$

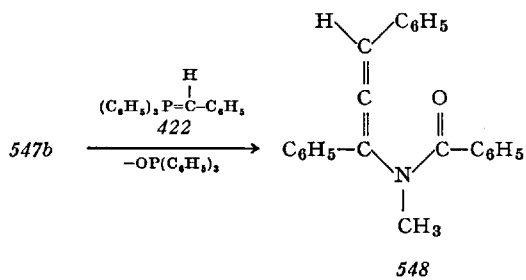
Das Gleichgewicht liegt weitestgehend auf der Seite von **544**. Beim Erhitzen geht **543** in das Betain **545** über, das Triphenylphosphinoxid verliert und das Pyrazolderivat **546** liefert.

XII. Umsetzung von 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxid mit Benzyliden-triphenylphosphoran

Das mesoionische Oxazolone **547a** steht im Gleichgewicht mit dem Keten **547b** aus dem heraus es mit dem Ylid **422** durch Wittig-Reaktion zum Allenderivat **548** reagiert ¹⁷⁵).



Umsetzung von 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-oxid



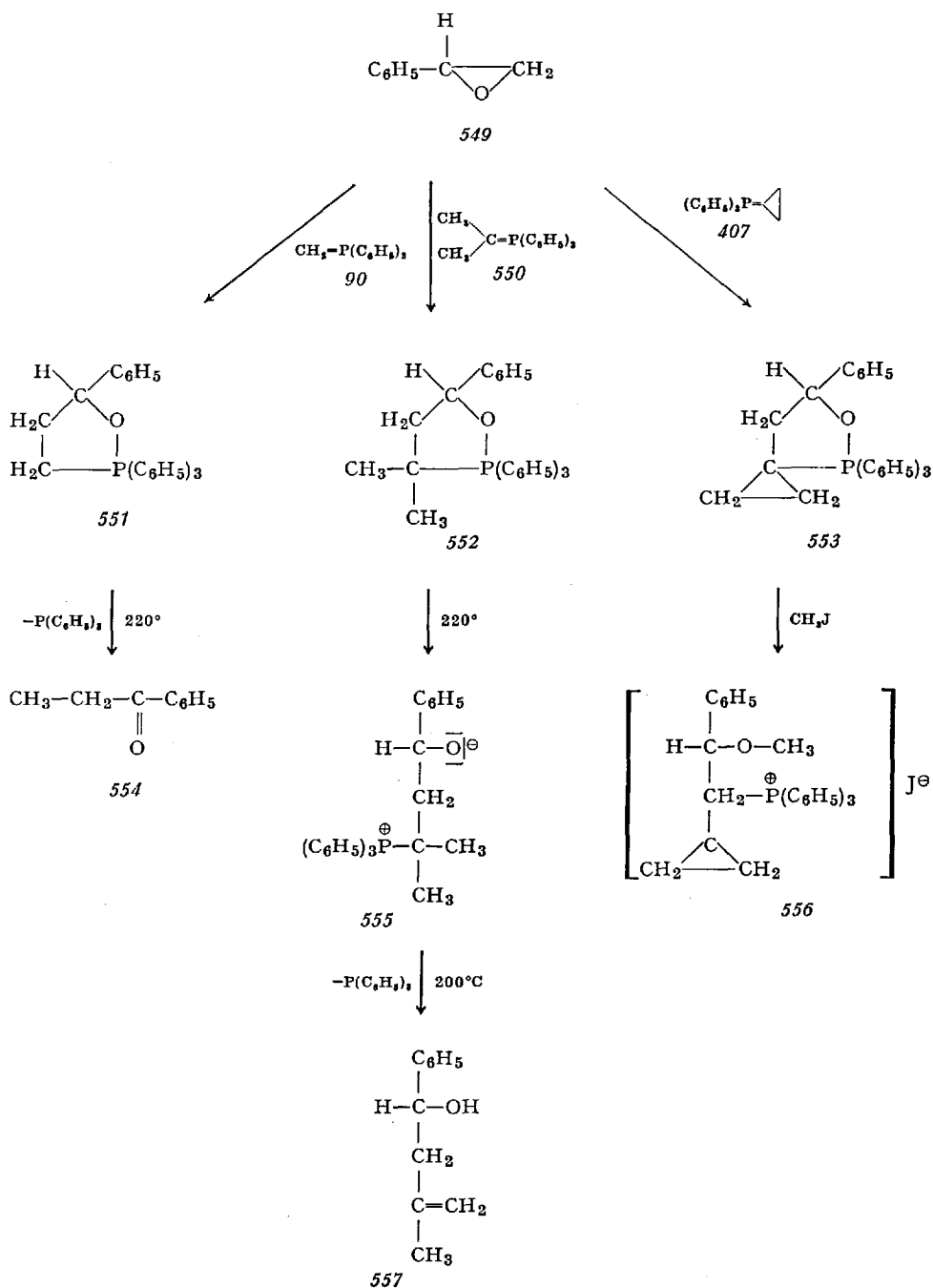
I. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit leicht zu öffnenden cyclischen Verbindungen

I. Reaktion mit Epoxiden

Die Reaktion resonanzstabilisierter Ylide mit Epoxiden ist diskutiert worden ^{1,176)}. Inzwischen wurde gefunden, daß sich stark basische Phosphinalkylene wie *90*, *550* und *407* mit Epoxiden z.B. Styroloxid *549* zu 2.2.2-Triphenyl-1.2-P^V-oxaphospholidinen *551*, *552*, *553* reagieren ^{11,175)}.

Bei der Pyrolyse (220 °C) von *551* bildet sich Propiophenon *554* und aus *552* entsteht bei 200 °C das Hydroxy-olefin *557*. Als Zwischenstufe wird die Bildung des Betains *555* angenommen ¹⁷⁵⁾.

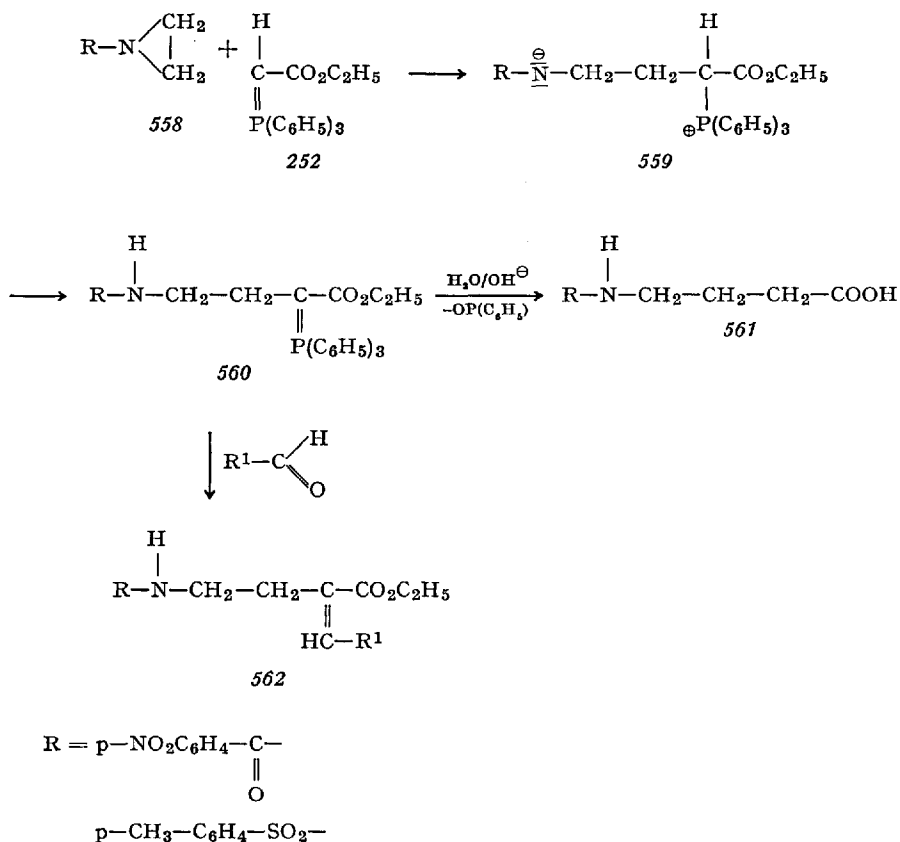
Die heterocyclische Verbindung *553* läßt sich unzersetzt destillieren und reagiert mit Methyljodid zum Phosphoniumsalz *556* ¹¹⁾. Analog reagiert *407* mit Cyclohexenoxid ¹¹⁾.



II. Reaktionen mit Aziridinen

1. Synthese von γ -Aminosäurederivaten

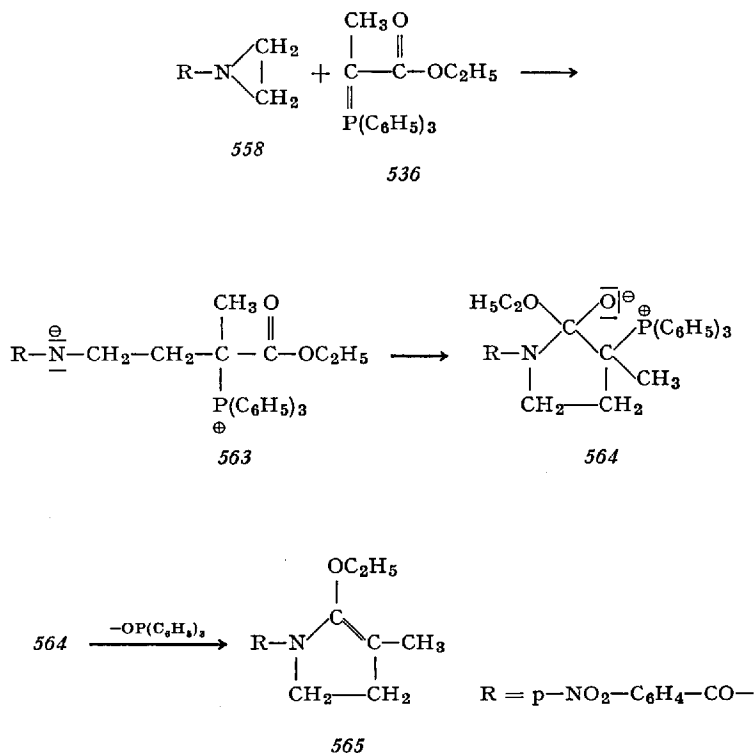
Acyl- und Tosyl-Aziridine **558** ($R = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}$; $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2$) reagieren mit Äthoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran **252** zu Yliden **560** ¹⁷⁷). Intermediär muß die Bildung des Betains **559** angenommen werden, das durch Protonenwanderung in **560** übergeht.



Die Hydrolyse von **560** führt zu den N-substituierten γ -Aminosäuren, **561** die Wittig-Reaktionen zu den ungesättigten Estern **562**.

2. Synthese von Pyrrolinderivaten

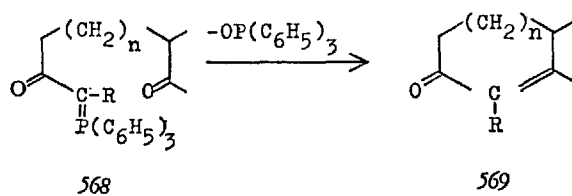
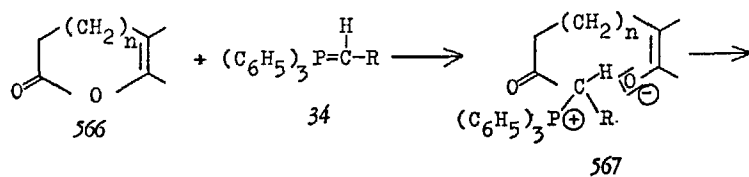
Das Äthoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran **536** reagiert mit **558** ($R = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO}$) zunächst zum Betain **563**, das in **564** übergeht, aus dem unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid das Pyrrolinderivat **565** entsteht ¹⁷⁷).



III. Reaktion mit Enollactonen. Synthese α,β -ungesättigter cyclischer Ketone

Enollactone der allgemeinen Form **566** reagieren mit Yliden **34** zu den Betainen **567**, die durch Protonenwanderung in die Acylphosphinalkylene **568** übergehen, aus denen durch intramolekulare Wittig-Reaktion α,β -ungesättigte cyclische Ketone **569** entstehen ¹⁷⁸).

Reaktion mit Enollactonen



Die Reaktion wurde insbesondere in der Steroidreihe angewendet.

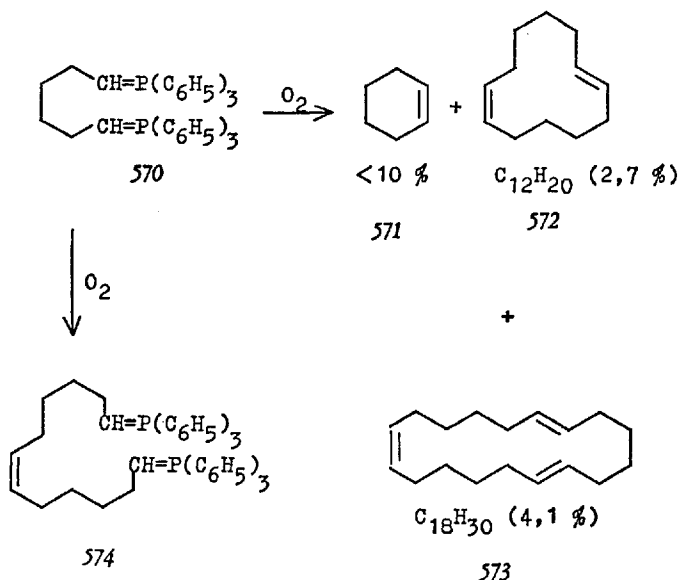
J. Oxydationen von Phosphinalkylenen und β -Ketophosphoniumsalzen

Über die Autoxydation von Phosphinalkylenen, sowie deren Reaktion mit Persäuren wurde schon zusammenfassend berichtet ¹⁾. Im Folgenden seien neuere Ergebnisse der Umsetzung von Yliden mit Sauerstoff und mit anderen Oxydationsmitteln mitgeteilt. Weiter soll auf die Umsetzung von β -Ketophosphoniumsalzen mit Bleitetraacetat und PbO_2 eingegangen werden.

I. Synthese von Cyclo-polyolefinen durch Autoxydation von Bis-phosphinalkylenen

Die Synthese von polycyclischen Verbindungen unter Schließung eines 5-, 6-, 7- und 8-Ringes, die schon in der ersten Zusammenfassung ¹⁾ erwähnt wurde, konnte inzwischen vervollkommen werden ¹⁷⁹⁾.

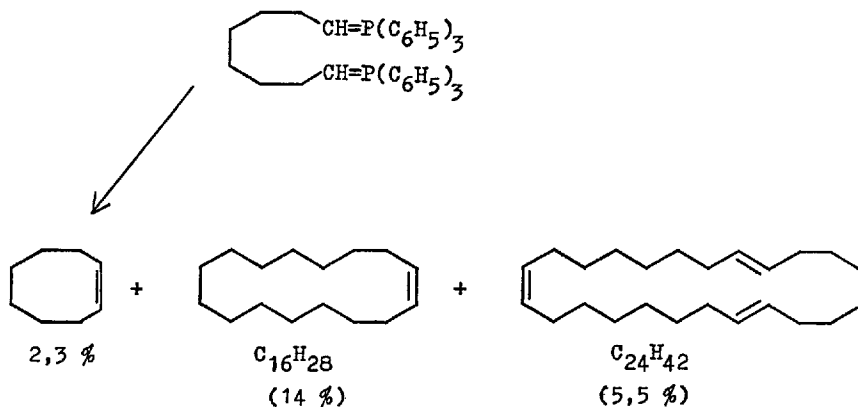
Oxydiert man Bisylide in Dimethylsulfoxid, so erhält man ein Gemisch von Cyclopolyolefinen, von denen die niedriggliedrigen Produkte abgetrennt werden können. An der sauberen Abtrennung der im Folgen-



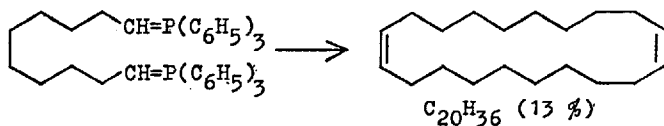
den angeführten makrocyclischen Polyolefine wird zur Zeit gearbeitet¹⁸⁰⁾. Die unter den Formeln angeführten Prozentangaben beziehen sich auf die reinen isolierten Verbindungen.

Das ausgehend von 1.6-Dibromhexan erhältliche Bisylid 570 gibt bei der Autoxydation in Dimethylsulfoxid die Verbindungen 571, 572 und 573. Außerdem wurden die Ringe $C_{24}H_{40}$, $C_{30}H_{50}$ und $C_{36}H_{60}$ nachgewiesen.

Es ist anzunehmen, daß bei der Autoxydation von 570 neben Cyclohexen 571 zunächst nach bekannter Weise durch „Dimerisierung“¹⁸¹⁾ das olefinische Bisylid 574 entsteht, das durch weitere Sauerstoffeinwirkung in 572 übergeht, oder zu weiteren meist cis-verknüpften, offenkettigen, polyolefinischen Bisyliden reagiert, die jeweils den Ring unter Ausbildung einer Doppelbindung schließen können. Eine Auswahl weiterer Beispiele zeigen die folgenden Formeln:



sowie ein Gemisch von $C_{32}H_{56}$, $C_{40}H_{70}$, $C_{48}H_{84}$ (zusammen 11,3%).



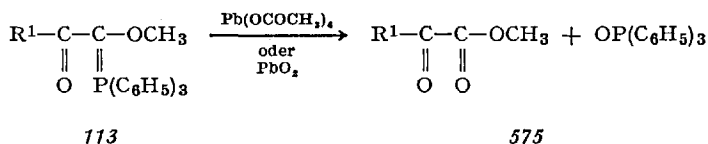
Sowie ein Gemisch von $C_{30}H_{54}$, $C_{40}H_{72}$, $C_{50}H_{90}$ und $C_{60}H_{108}$ (zusammen 17%).

Die reinen Verbindungen wurden durch chemische Reaktionen und durch molekülspektroskopische Untersuchungen in ihrer Struktur gesichert. In den Mischungen geben sich die Verbindungen vor und nach einer Hydrierung durch das Feldionen-Massenspektrum einwandfrei zu erkennen.

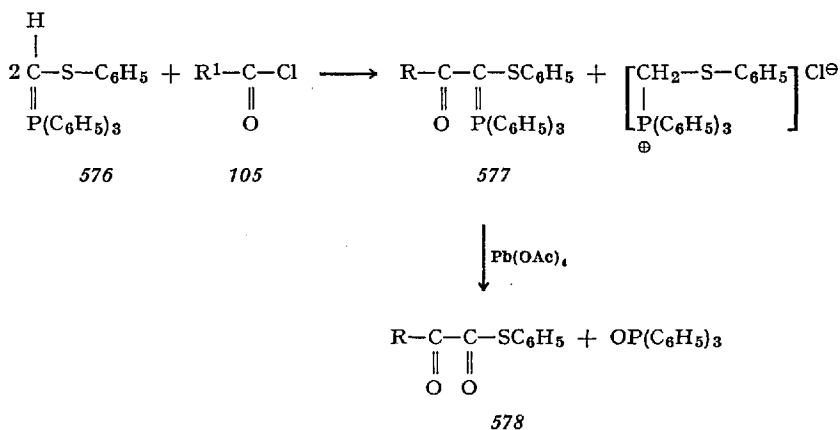
II. Synthese von 1.2-Dicarbonylverbindungen durch Oxydation von β -Carbonylyliden mit verschiedenen Oxydationsmitteln

1. Synthese von α -Ketocarbonsäureestern und α -Ketothiocarbonsäure-phenylester

Die Ylide **113**, deren Herstellung aus Methoxymethylentriphenylphosphoran **112** und Säurechloriden **105** im Abschnitt E. II. 7b behandelt wurde, lassen sich mit Bleitetraacetat oder Bleidioxid zu den α -Ketocarbonsäure-methylestern **575** oxydieren ¹⁸².

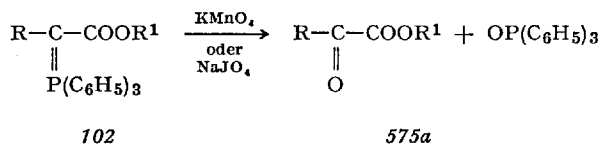


Analog ergibt die Oxydation des aus zwei Mol Phenylmercapto-methylen-triphenylphosphorans **576** mit einem Mol Säurechlorid **105** entstehenden Ylids **577** mit Bleitetraacetat den α -Ketothiocarbonsäure-S-phenylester **578**. Zur Diskussion des Mechanismus der Oxydation vergleiche man l. c. 182.



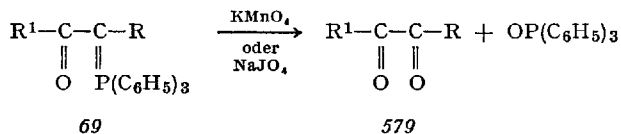
Oxydiert man Alkoxycarbonyl-alkyliden-triphenylphosphorane **102** mit KMnO_4 ¹⁸³) oder NaJO_4 ¹⁸⁴), so erhält man ebenfalls α -Ketocarbonsäureester **575a**.

Synthese von Olefinen durch Oxydation mit JO_4^-



2. Synthese von α,β -Diketonen

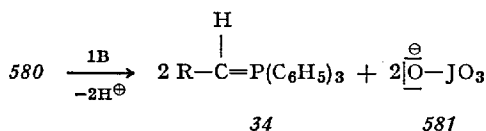
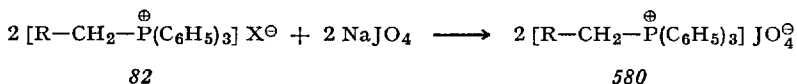
Die aus Säurechloriden 105 und Yliden 34 in beliebiger Variation aufzubauenden Acylalkyliden-triphenylphosphorane 69 ^{1,51)} lassen sich mit KMnO_4 ¹⁸³⁾ oder NaJO_4 ¹⁸⁴⁾ zu α,β -Diketonen 579 oxydieren:



Die Ausbeuten an 579 bei der Oxydation mit NaJO_4 liegen höher als bei der mit KMnO_4 .

III. Synthese von Olefinen durch Oxydation mit JO_4^-

Gibt man die wässrige Lösung eines aus primären Alkylhalogeniden erhältlichen Phosphoniumsalzes 82 (X^- anstelle von Cl^-) zu einer wässrigen Lösung von NaJO_4 , so fallen in ausgezeichneten Ausbeuten die schwerlöslichen Phosphoniumperjodate 580 aus. Beim Behandeln dieser Salze mit Basen (z.B. Natriumalkoholat, Natriumamid oder Li-organischen Verbindungen) bilden sich Olefine 586, Jodat 587 und Triphenylphosphin-oxid ¹⁸⁴⁾.

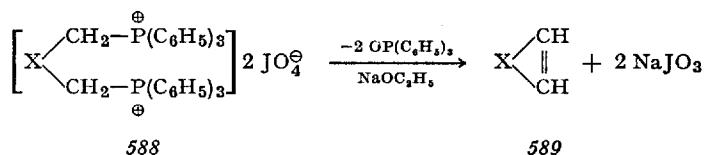


Aus Axerophthyl-phosphoniumperjodat entsteht mit Natriumalkoholat in 33%iger Ausbeute β -Carotin ¹⁸⁵.

Die Perjodat-Oxydation ergänzt also ideal die Autoxydation, da man mit ihre insbesondere solche Ylide *34* in Olefine *586* überführen kann, die mit Sauerstoff nur unter forcierten Bedingungen oder gar nicht reagieren. Der präparative Aufwand dieser Methode ist außerdem wesentlich geringer als bei der Autoxydation.

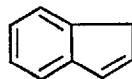
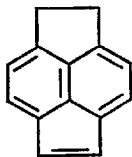
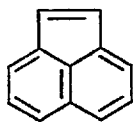
IV. Synthese polycyclischer Verbindungen durch Oxydation von Bisyliden mit JO_4^-

Bei der Umsetzung von Bisphosphoniumperjodaten *588* mit Basen tritt Cyclisierung unter Ausbildung einer Doppelbindung am Ort des Ringschlusses zu *589* ein ¹⁸⁴.

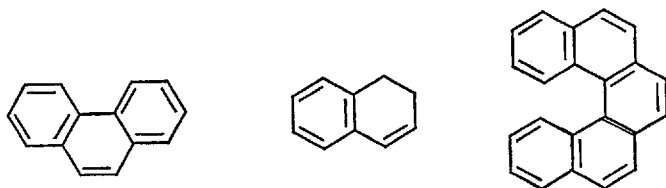


Nach den Erläuterungen in vorigem Abschnitt ist es für das Gelingen der Reaktion in hohen Ausbeuten erforderlich, daß eine der CH_2 -Gruppen in *588* an einem aromatischen Rest sitzt. Als Folge davon eignet sich das Verfahren insbesondere zur Darstellung polycyclischer Verbindungen. Auch hier sind die Ausbeuten besser und der Aufwand ist geringer als bei der Autoxydation. Folgende Ringsysteme wurden auf diese Weise hergestellt (Ausbeuten 70–85%).

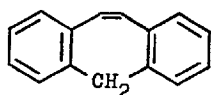
Ringschluß unter Ausbildung eines 5-Ringes:



Ringschluß unter Ausbildung eines 6-Ringes:



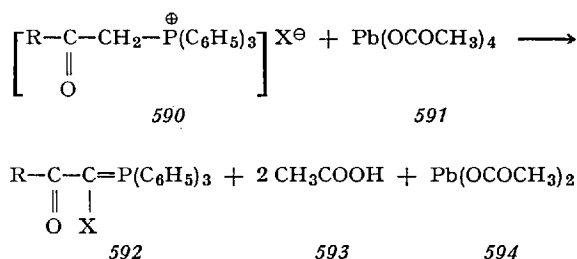
Ringschluß unter Ausbildung eines 7-Ringes:



V. Oxydation von β -Carbonyl-phosphoniumsalzen mit Bleitetraacetat

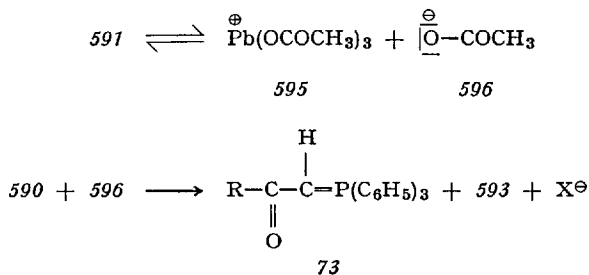
1. Synthese α -substituierter Acylmethylen-triphenylphosphorane

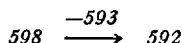
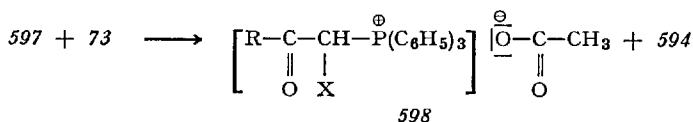
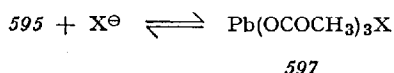
Läßt man auf β -Carbonyl-phosphoniumsalze der Struktur 590 Bleitetraacetat 591 einwirken, so erhält man Acylmethylenphosphorane 592, die durch das ursprüngliche Anion X (Halogen, SCN, SeCN) substituiert sind ¹⁸⁶⁾, neben Essigsäure 593 und Bleidiacetat 594.



X = Cl, Br, SCN, SeCN

Folgender Reaktionsablauf wird vorgeschlagen:

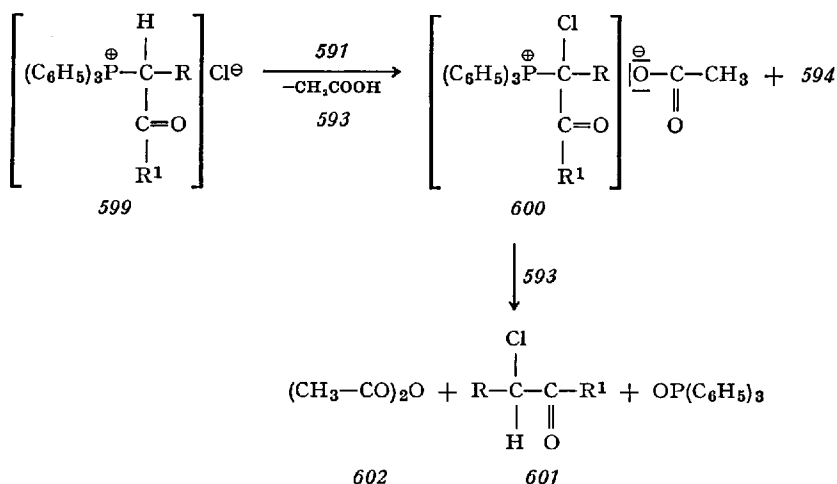




Bleitetraacetat 597 kann unter Bildung des Kations 595 in einer Gleichgewichtsreaktion ein Acetatanion 596 abspalten, das als Base das Phosphoniumsalz 590 in das korrespondierende Ylid 73 unter Bildung von Essigsäure 593 überführt. Das übrigbleibende Anion X^- vereinigt sich mit 595 zu 597, das mit dem Ylid 73 zum Phosphoniumacetat 598 und Bleidiacetat 594 reagiert. 598 spaltet dann Essigsäure 593 unter Bildung des durch X substituierten Ylides 592 ab.

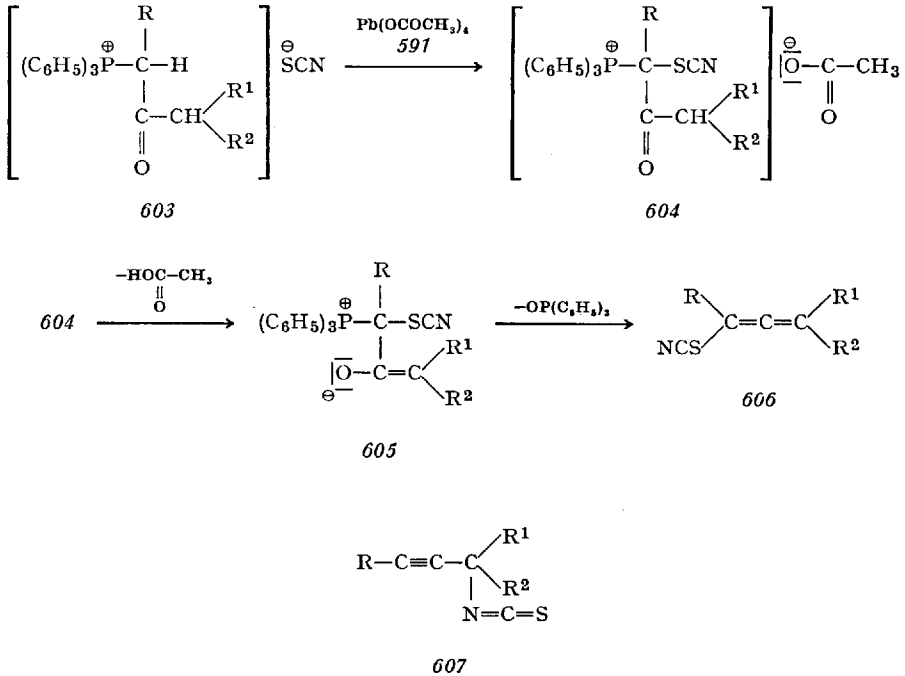
2. Synthese von α -Chlorcarbonylverbindungen

β -Carbonylphosphoniumchloride der Struktur 599 werden von Bleitetraacetat 597 in α -Chlorketone 601, Triphenylphosphinoxid, Bleidiacetat 594 und Essigsäureanhydrid 602 überführt. Dabei wird das Phosphoniumacetat 600 als Zwischenstufe postuliert. Über den weiteren vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus vgl. l. c. 186.



3. Synthese von Rhodanallen und β -Acetylen-senfölen

Aus Phosphoniumrhodaniden der allgemeinen Struktur 603 ($R = \text{Alkyl}$) und Bleitetraacetat 591 erhält man Rhodanallene 606, die sich in die β -Acetylen-senföle 607 umlagern können ^{186,187}.

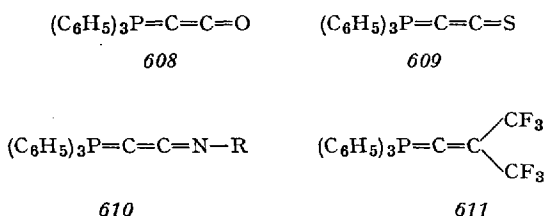


Es wird angenommen, daß aus 603 und 591 das α -Rhodan- β -carbonyl-phosphoniumacetat 604 entsteht. Das Acetatanion eliminiert aus der γ -Stellung zum Phosphor ein Proton unter Bildung von Essigsäure und einem Betain 605, das nach bekanntem Vorbild ⁷⁵) Phosphinoxid unter Bildung des Rhodan-allenderivates 606 absplattet. 606 kann sich in das β -Acetylen-senföl-derivat 607 umlagern. Gruppen R mit $+I$ -Effekt und mit $R^1=R^2=H$ fördern die Umlagerung, Reste mit $-I$ -Effekt verzögern den Übergang $606 \rightarrow 607$ ^{187,188}.

K. Darstellung und Reaktionen kumulierter Phosphinalkylene

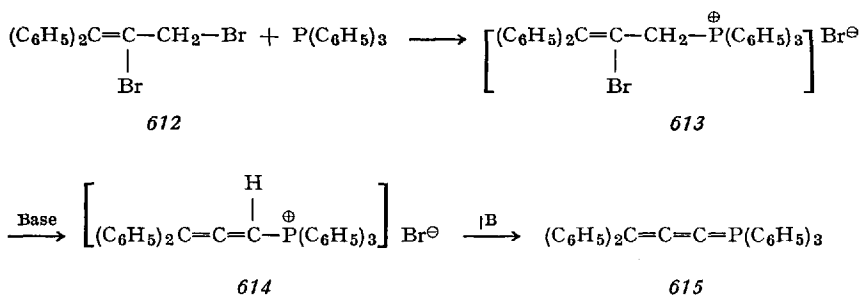
I. Einleitung

In den letzten Jahren haben kumulierte Ylide vom allgemeinen Typ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{C}$ zunehmend an Interesse gewonnen. Über Darstellung und Reaktion der Phosphinalkylene 608 bis 611 wurde jüngst zusammenfassend berichtet ¹⁸⁹. Es sei daher hier nur über zwei weitere Vertreter dieser interessanten Verbindungsklasse referiert.

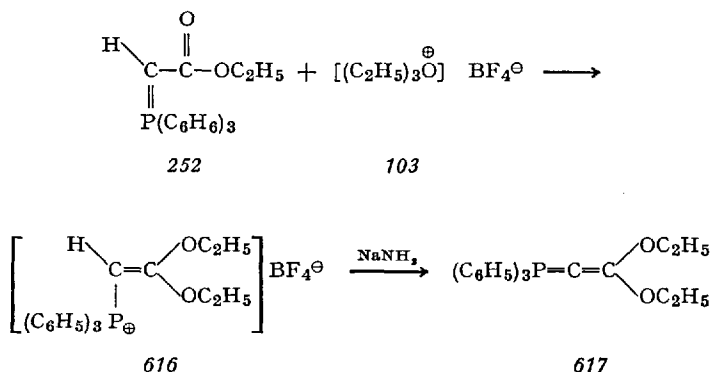


II. Darstellung weiterer kumulierter Phosphinalkylene

Die Dibromverbindung 612 reagiert mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz 613, das mit überschüssigem Pyridin oder Triäthylamin in Acetonitril zunächst in das Salz 614 und dann in das kumulierte Ylid 615 überführt wird ¹⁹⁰:



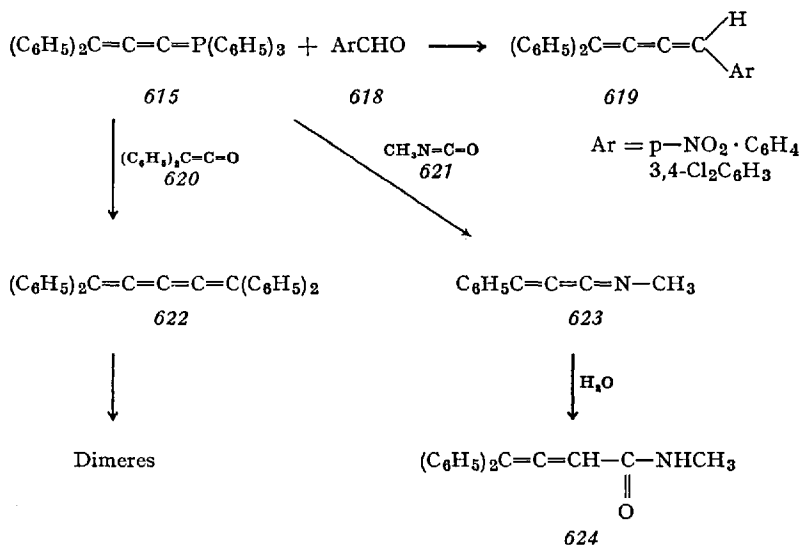
Aus dem Phosphinalkylen **252** erhält man nach der unter E.II.6. beschriebenen Methode mit Triäthyloxoniumtetrafluorborat **103** das Phosphoniumtetrafluorborat **616**, das mit Natriumamid in das gelbe kumulierte Phosphinalkylen **617** verwandelt werden kann ⁵⁸⁾.



III. Reaktionen kumulierter Phosphinalkylene

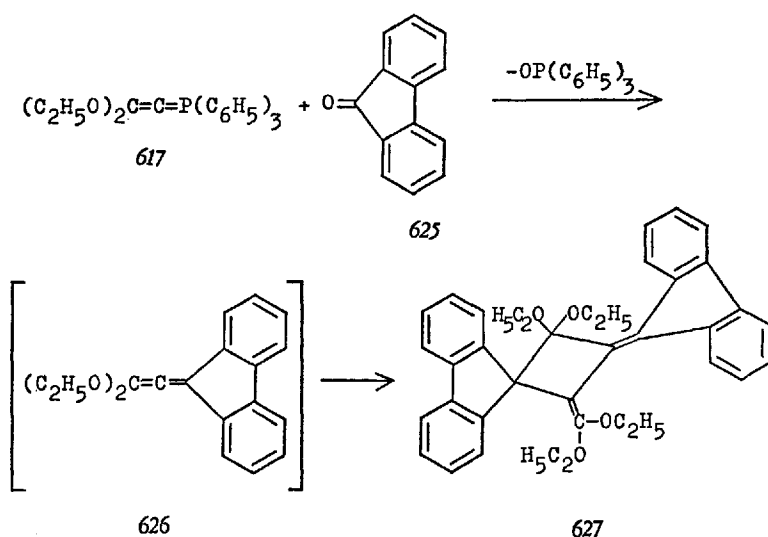
1. Synthese von Kumulen und deren Dimeren

Das Ylid **615** setzt sich mit aromatischen Aldehyden **618** zu Butatrienen **619** um ¹⁹⁰⁾.



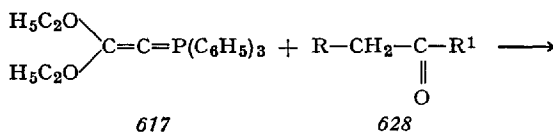
Mit Diphenylketen **620** und **615** bildet sich das Tetraphenylpentatetraen **622** ¹⁹¹⁾, das unter den Reaktionsbedingungen in sein Dimeres **192) übergeht ¹⁹⁰⁾. Mit Methylisocyanat **621** entsteht aus **615** das kumulierte Ketenimin **623**, das bei der Aufarbeitung mit Wasser das Allen-derivat **624** liefert ¹⁹⁰⁾.**

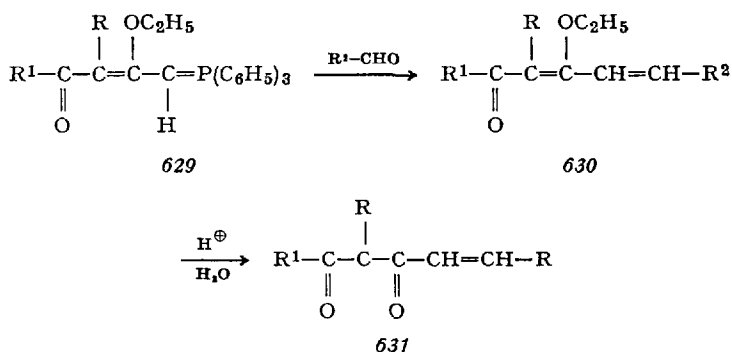
Das Ylid **617** und Fluorenon **625** reagieren zum Allen **626**, das nur als sein Dimeres **627** gefaßt werden kann ¹⁹³⁾.



2. Synthese von γ,δ -ungesättigten 1.3-Dicarbonylverbindungen

Ketone **628**, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine Methylengruppe tragen, reagieren mit dem Ylid **617** ausschließlich unter Michael-Addition und anschließender Äthanolabsaltung zu den stabilen Phosphinalkylenen **629** ¹⁹³⁾.



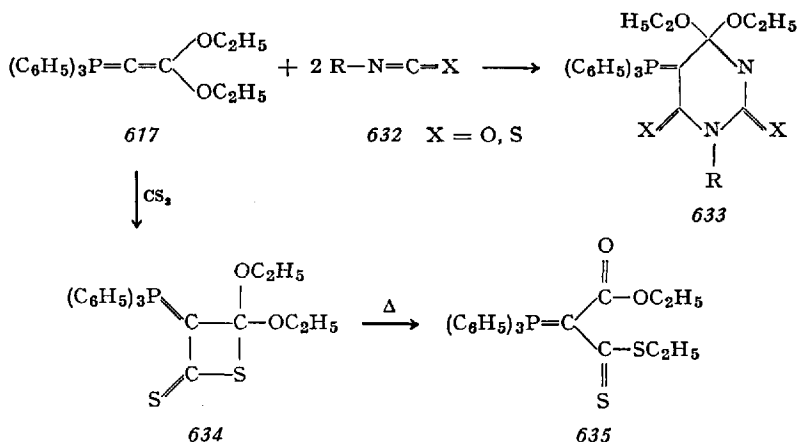


Die Verbindungen 629 gehen mit Aldehyden Wittig-Reaktionen zu den Enoläthern 630 von 1.3-Dioxo-4-penten ein, die mit Säuren in die freien γ,δ -ungesättigten 1.3-Dicarbonylverbindungen 631 überführt werden können ¹⁹³.

An 617 lassen sich in analoger Weise eine Reihe von CH-aziden Verbindungen unter Abspaltung von Alkohol zu neuen stabilen Yliden addieren, z.B. Fluoren, Inden, Nitromethan, Acetonitril und Benzylcyanid ¹⁹⁴.

3. Reaktionen des 2.2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphorans mit Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten.

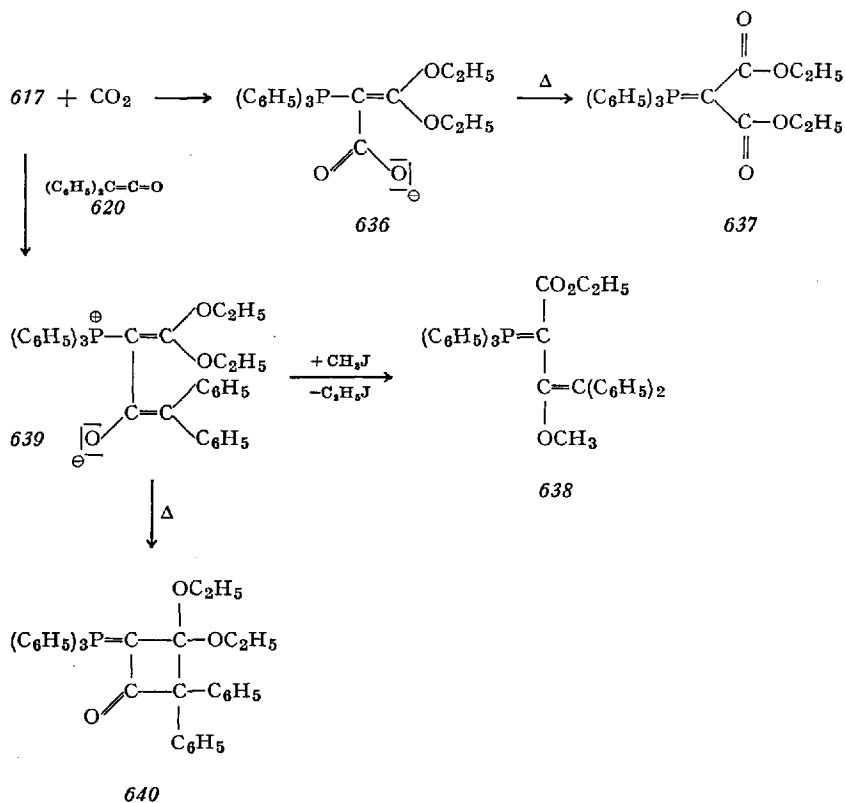
Das Ylid 617 reagiert mit Verbindungen, die Doppelbindungen enthalten, anders als die bisher besprochenen Phosphinalkylene ¹⁹⁵. Über Bindungsprobleme von 617 soll an anderer Stelle berichtet werden. Diese Reaktionen haben Ähnlichkeit mit denen der kumulierten Ylide 608 bis 610.



Aus **617** und zwei Mol Isocyanaten **632** ($X = O$) oder Isothiocyanaten **632** ($X = S$) erhält man die Cycloadditionsprodukte **633** ¹⁹⁵.

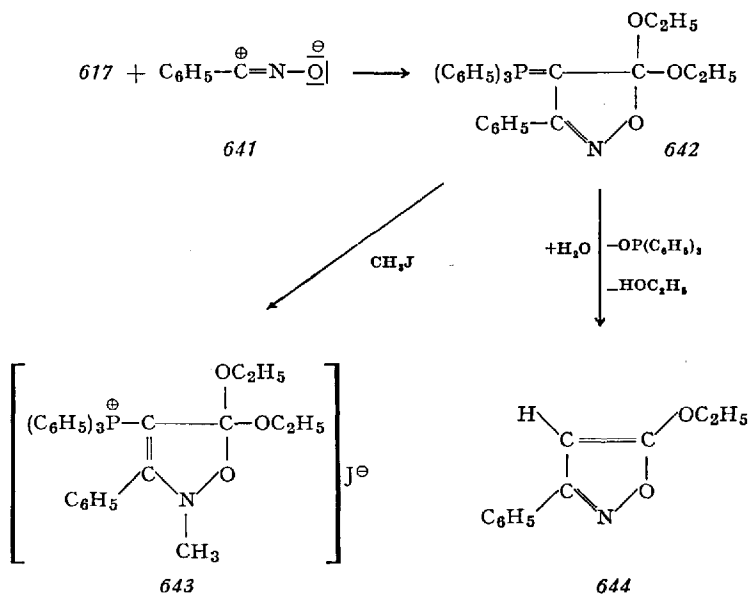
Mit Schwefelkohlenstoff entsteht aus **617** das cyclische Ylid **634**, das sich beim Erwärmen in **635** umlagert ¹⁹⁵.

Mit CO_2 bildet sich ein Betain **636**, das thermisch in das stabile Phosphinalkylen **637** übergeht ¹⁹⁵.



Diphenylketen **620** lagert sich an **617** zum Betain **639** an, das beim Erwärmen den Ring zu **640** schließt. Aus **639** entsteht mit Methyljodid unter gleichzeitiger Abspaltung von Äthyljodid das Ylid **638** ¹⁹⁵.

Schließlich gehen **617** und Benzonitriloxid **641** eine Cycloaddition zum Phosphinalkylen **642** ein, das mit Methyljodid am N-Atom unter Bildung des Phosphoniumsalzes **643** alkyliert wird und das mit Wasser unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Äthanol das 3-Phenyl-5-äthoxy-4H-isooxazol **644** liefert.



Rückblickend darf man feststellen, daß die früher ¹⁾ und hier aufgezeigte Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten der Phosphinalkylene denen der Grignardverbindungen gleichkommt oder sie gar übertrifft. Auch in Zukunft sind weitere theoretisch und präparativ interessante Umsetzungen dieser Verbindungen mit nucleophilen Reaktionspartnern zu erwarten.

Der eine von uns (H. J. Bestmann) dankt seinen in den Zitaten genannten zahlreichen Mitarbeitern für ihre ausgezeichnete Teamarbeit in Experimenten und Diskussionen, ohne die viele der hier angeführten Ergebnisse nicht zustande gekommen wären.

L. Literatur

- 1) Bestmann, H. J.: *Angew. Chem.* **77**, 609, 651, 850 (1965). Zusammen erschienen in: *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band V. Weinheim, Bergstr.: Verlag Chemie 1967. Es sei weiterhin verwiesen auf das ausgezeichnete Buch von Johnson, A. W.: *Ylid Chemistry*. New York-London: Academic-Press 1966.
- 2) — *Chem. Ber.* **95**, 58 (1962).
- 3) — Snyder, J. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3936 (1967);
 - b) — Liberda, H. G., Snyder, J. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2963 (1968);
 - c) Schmidbaur, H., Tronich, W.: *Chem. Ber.* **101**, 604 (1968);
 - d) Crews, P.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2961 (1968);
 - e) Randall, F. J., Johnson, A. W.: *Tetrahedron Letters* **1968**, 2841.
 - f) Liberda, H. G.: Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968.
 - g) Von Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die Untersuchungen von Seyferth, D., Hughes, W. B., Heeren, J. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2847 (1965).
- 4) Hoffmann, R., Boyd, D. B., Goldberg, S. Z.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3929 (1970);
 - b) Hoffmann, R., Boyd, D. B.: im Druck.
- 5) Freyschlag, H., Grassner, H., Nürrenbach, A., Pommer, H., Reif, W., Sarnecki, W.: *Angew. Chem.* **77**, 277 (1965).
- 6) Bestmann, H. J., Schnabel, K. H.: *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 106 (1966).
- 7) Klamann, D., Weyerstahl, P.: *Chem. Ber.* **97**, 2534 (1964).
- 8) Fliszár, S., Hudson, R. F., Salvadori, G.: *Helv. Chim. Acta* **46**, 1580 (1963).
- 9) Bestmann, H. J., Hartung, H., Pils, I.: *Angew. Chem.* **77**, 1011 (1965).
- 10) — Denzel, Th.: *Tetrahedron Letters* **1966**, 3591.
- 11) — — Kunstmann, R., Lengyel, J.: *Tetrahedron Letters* **1968**, 2895.
- 12) Schweizer, E. E., Berninger, C. I., Thompson, J. G.: *J. Org. Chem.* **33**, 336 (1968).
- 13) — Bach, R. D.: *J. Org. Chem.* **29**, 1746 (1964).
- 14) Zbiral, E., Werner, E.: *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 130 (1967). — Rasberger, M., Zbiral, E.: *Monatsh. Chem.* **100**, 64 (1969).
- 15) — Berner-Fenz, L.: *Monatsh. Chem.* **98**, 666 (1967).
- 16) Conia, J. M., Limasset, J. C.: *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 1936.
- 17) Bestmann, H. J., Stransky, W.: unveröffentlicht.
- 18) — Liberda, H. G.: unveröffentlicht.
- 19) Schmidbaur, H., Tronich, W.: *Angew. Chem.* **79**, 412 (1967); *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
- 20) Vgl. Schmidbaur, H., Malisch, W.: *Chem. Ber.* **103**, 3007 (1970).
- 21) Köster, R., Simić, D., Grassberger, M. A.: *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).
- 22) Bestmann, H. J., Schöpf, N.: unveröffentlicht.
- 23) Schiemenz, G. P., Becker, J., Stöckigt, J.: *Chem. Ber.* **103**, 2077 (1970).
- 24) Vgl. i. c. 1), S. 613 Zitat 23 und 24.

- 25) Burton, D. J., Krutzsch, H. C.: *Tetrahedron Letters* 1968, 871. — Fuqua, S. A., Duncan, W. G., Silvester, R. M.: *J. Org. Chem.* 30, 1027 (1965).
- 26) Lemal, D. M., Banitt, E. H.: *Tetrahedron Letters* 1964, 245.
- 27) Lloyd, D., Singer, M. J. C., Regitz, M., Liedhegener, A.: *Chem. Ind. (London)* 1967, 324. — Regitz, M., Liedhegener, A.: *Tetrahedron* 23, 2701 (1967).
- 28) Aksnes, G.: *Acta Chem. Scand.* 15, 692 (1961). — Hudson, R. F., Chopard, P. A.: *Helv. Chim. Acta* 46, 2178 (1963). — Osuch, C., Franz, J. E., Zienty, F. B.: *J. Org. Chem.* 29, 3721 (1964). — Hedaya, E., Theodopolus, S.: *Tetrahedron* 24, 2241 (1968).
- 29) Ramirez, F., Mandan, V. P., Smith, C. P.: *Tetrahedron Letters* 1965, 201; *Tetrahedron* 22, 567 (1966).
- 30) Bestmann, H. J., Häberlein, H., Pils, I.: *Tetrahedron* 20, 2079 (1964).
- 31) Shono, T., Mitani, M.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2728 (1966).
- 32) Bestmann, H. J., Vilsmaier, E., Graf, G.: *Liebigs Ann. Chem.* 704, 109 (1967).
- 33) Zur Elektrolyse von Phosphoniumsalzen vgl. Horner, L., Mentrup, A.: *Liebigs Ann. Chem.* 646, 65 (1961) und l. c. 31).
- 34) Zur alkalischen Hydrolyse von Phosphoniumsalzen sowie zur Hydrolyse von Phosphinalkylenen vgl. l. c. 1). Dort weitere Literaturangaben.
- 35) Bestmann, H. J., Vilsmaier, E.: unveröffentlicht.
- 36) Zum Mechanismus des Hofmann-Abbaues von Phosphoniumsalzen vgl. l. c. 30).
- 37) Bestmann, H. J., Rostock, K., Dornauer, H.: *Angew. Chem.* 78, 335 (1966).
- 38) — Dornauer, H., Rostock, K.: *Chem. Ber.* 103, 685 (1970).
- 39) — — — *Liebigs Ann. Chem.* 735, 52 (1970).
- 40) — — — *Chem. Ber.* 103, 2011 (1970).
- 41) Grell, W., Machleidt, H.: *Liebigs Ann. Chem.* 693, 134 (1966).
- 42) Ramirez, F., Dershowitz, S.: *J. Org. Chem.* 22, 41 (1957).
- 43) Grigorenko, A. A., Shewtshuk, M. J., Dombrowski, A. W.: *J. Allgem. Chem.* 36, 506 (1966); *C. A.* 65, 737g (1966).
- 44) Dombrowski, A. W., Listban, W. N., Grigorenko, A. A., Shewtshuk, M. J.: *J. Allgem. Chem.* 36, 1421 (1966); *C. A.* 66, 11004h (1967).
- 45) Ramirez, F., Madan, O. P., Smith, C. P.: *Tetrahedron* 22, 567 (1966).
- 46) Chopard, P. A., Searle, R. J. G., Devitt, F. H.: *J. Org. Chem.* 30, 1015 (1965).
- 47) Vgl. auch Simalty-Siemiatycki, M., Strzelecka, H.: *Compt. Rend.* 250, 3489 (1960).
- 48) Bestmann, H. J., Graf, G., Hartung, H.: *Liebigs Ann. Chem.* 706, 68 (1967).
- 49) — Seng, F., Schulz, H.: *Chem. Ber.* 96, 465 (1963).
- 50) Pettit, G. R., Green, B., DasGupta, A. K., Whitehouse, P. A., Yardley, J. P.: *J. Org. Chem.* 35, 1381 (1970).
- 51) Bestmann, H. J., Arnason, B.: *Chem. Ber.* 95, 1513 (1962).
- 52) Werner, E., Zbiral, E.: *Angew. Chem.* 79, 899 (1967).
- 53) Bestmann, H. J., Popp, J., Schmid, G.: unveröffentlicht.
- 54) Vgl. I Beispiel bei Bestmann, H. J., Seng, F.: *Tetrahedron* 21, 1373 (1965).
- 55) Bestmann, H. J., Popp, J., Berthold, J., Seng, F., Schmid, G.: unveröffentlicht.
- 56) — Schmid, G.: unveröffentlicht.
- 57) — Schulz, H.: *Chem. Ber.* 95, 2921 (1962).
- 58) — Saalfrank, R. W., Snyder, J. P.: *Angew. Chem.* 81, 227 (1969).
- 59) — Tömösközi, I.: *Tetrahedron* 24, 3299 (1968).
- 60) — Scholz, H., Kranz, E.: *Angew. Chem.* 82, 808 (1970).
- 61) Ugi, I.: *Z. Naturforsch.* 20b, 405 (1966).
- 62) Ruch, E., Ugi, I.: *Theoret. Chim. Acta* 4, 287 (1966).
- 63) — — *Top. Stereochem.* 4, 99 (1969).
- 64) — *Theoret. Chim. Acta* 11, 183 (1968).

Literatur

- 65) Peerdeman, A. F., Holst, J. P. C., Horner, L., Winkler, H.: *Tetrahedron Letters* 1965, 811.
- 66) Zbiral, E.: *Tetrahedron Letters* 1965, 1483.
- 67) Listvan, V. N., Dombrowski, A. V.: *J. Allgem. Chem.* 38, 6014 (1968); *C. A.* 69, 43979t (1968).
- 68) Chopard, P. A.: *J. Org. Chem.* 31, 107 (1966).
- 69) Vgl. a) Märkl, G.: *Chem. Ber.* 94, 3005 (1961); b) Gough, S. T. D., Trippett, S.: *J. Chem. Soc.* 1962, 2333.
- 70) Chopard, P. A.: *Helv. Chim. Acta* 50, 1016 (1967).
- 71) Bestmann, H. J., Vilsmaier, E., Hartung, H.: unveröffentlicht.
- 72) Chopard, P. A., Searle, R. J. G., Devitt, F. H.: *J. Org. Chem.* 30, 1015 (1965).
- 73) Pappas, J. J., Gaucher, E.: *J. Org. Chem.* 31, 1287 (1967).
- 74) Trippett, S., Walker, J.: *J. Chem. Soc.* 1959, 3874.
- 75) Bestmann, H. J., Hartung, H.: *Chem. Ber.* 99, 1198 (1966).
- 76) — Graf, G., Hartung, H.: *Angew. Chem.* 77, 620 (1965).
- 77) — — — Kolewa, S., Vilsmaier, E.: *Chem. Ber.* 103, 2794 (1970).
- 78) — Schulz, H.: *Angew. Chem.* 73, 27 (1961); *Liebigs Ann. Chem.* 674, 11 (1964).
- 79) Tömösközi, I., Bestmann, H. J.: *Tetrahedron Letters* 1964, 1293. Die dort abgeleitete absolute Konfiguration der Allencarbonsäuren ist zu revidieren. — Bestmann, H. J., Tömösközi, I., Scholz, H.: unveröffentlicht.
- 80) Wittig, G., Haag, A.: *Chem. Ber.* 96, 1535 (1963).
- 81) Bestmann, H. J., Liberda, H. G., Salbaum, H.: unveröffentlicht.
- 82) — Salbaum, H.: unveröffentlicht.
- 83) — Vilsmaier, E., Biedermann, W.: unveröffentlicht.
- 84) Mondon, A.: *Liebigs Ann. Chem.* 603, 115 (1957).
- 85) Friedrich, K., Henning, H.: *Chem. Ber.* 92, 2756 (1959).
- 86) Bestmann, H. J., Häberlein, H.: *Z. Naturforsch.* 17b, 787 (1962).
- 87) — Härtl, R., Häberlein, H.: *Liebigs Ann. Chem.* 718, 33 (1968).
- 88) — Häberlein, H., Eisele, W.: *Chem. Ber.* 99, 28 (1966).
- 89) a) — Kranz, E.: *Angew. Chem.* 79, 95 (1967);
b) — — *Chem. Ber.* 102, 1803 (1969).
- 90) — Kratzer, O.: *Chem. Ber.* 96, 1899 (1963).
- 91) — Heid, H. A.: *Angew. Chem.*, im Druck.
- 92) — Hofmann, G., Kranz, E.: unveröffentlicht.
- 93) — Ruppert, D.: *Angew. Chem.* 80, 668 (1968).
- 94) Denney, D. B., Ross, S. T.: *J. Org. Chem.* 27, 898 (1962).
- 95) Märkl, G.: *Chem. Ber.* 94, 2996 (1961); 95, 3003 (1965).
- 96) Über Bromierungen und Jodierungen vgl. l. c. 94), 95); über Jodierungen mit Br₂ vgl. Grigorenko, A., Shewtshuk, M. J., Dombrowski, A. V.: *Z. Allgem. Chem.* 36, 1121 (1966); *C. A.* 65, 12230d (1966).
- 97) Bestmann, H. J., Armsen, R.: *Synthesis* 1970, 590.
- 98) Zbiral, E., Rasberger, M.: *Tetrahedron* 25, 1871 (1969).
- 99) Shewtshuk, M. J., Grigorenko, A. A., Dombrowski, A. V.: *Z. Allgem. Chem.* 35, 2216 (1965); *C. A.* 64, 11243 (1966).
- 100) Martin, D., Niclas, H. J.: *Chem. Ber.* 100, 187 (1967).
- 101) Bestmann, H. J., Pfohl, S.: unveröffentlicht; Pfohl, S.: Diplomarbeit Universität Erlangen-Nürnberg 1967.
- 102) Akiba, K., Eguchi, C., Inamoto, N.: *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 2983 (1967); *C. A.* 68, 78370u (1968).
- 103) Zbiral, E., Fenz, L.: *Monatsh. Chem.* 96, 1983 (1965).
- 104) Nürrenbach, A., Pommer, H.: *Liebigs Ann. Chem.* 721, 34 (1969).
- 105) — unveröffentlicht.

- 106) Zbiral, E., Berner-Fenz, L.: *Tetrahedron* **24**, 1363 (1968).
- 107) Mukaiyama, T., Fukuyama, S., Kumamoto, T.: *Tetrahedron Letters* **1968**, 3787.
- 108) Saikachi, H., Nakamura, S.: *Yakugaku Zasshi* (Japan) **88**, 715 (1968).
- 109) Petragnani, N., Campos, M.: *Chem. Ind. (London)* **1964**, 1461.
- 110) a) Saikachi, H., Nakamura, N.: *Yakugaku Zasshi* (Japan) **88**, 1039 (1968);
b) Zur Umsetzung von Yliden mit Methansulfonylchlorid und das Auftreten von Sulfenen vgl. dto. Okano, Y., M., Oda, R.: *Tetrahedron* **23**, 2137 (1967).
- 111) Seyferth, D., Singh, G.: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4156 (1965).
- 112) Schmidbaur, H., Tronich, W.: *Chem. Ber.* **100**, 1032 (1967).
- 113) Miller, N. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 390 (1965); *Inorg. Chem.* **4**, 1458 (1965).
- 114) Schmidbaur, H., Tronich, W.: *Chem. Ber.* **101**, 3545 (1968).
- 115) Über weitere Silylübertragungs- und Umlagerungsreaktionen bei Phosphinalkylenen vgl. Schmidbaur, H., Malisch, W.: *Chem. Ber.* **102**, 83 (1969); **103**, 3448 (1970).
- 116) Schmidbaur, H., Malisch, W.: *Chem. Ber.* **103**, 97 (1970).
- 117) Issleib, K., Lindner, R.: *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 40 (1966).
- 118) — — Liebigs Ann. Chem. **713**, 12 (1968).
- 119) — Lieschewski, M.: *J. Prakt. Chem.* **311**, 857 (1969).
- 120) — Lindner, R.: *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 112 (1967).
- 121) Jones, G. H., Moffatt, J. G.: *Tetrahedron Letters* **1968**, 5731.
- 122) Zbiral, E., Hengstberger, H.: *Liebigs Ann. Chem.* **721**, 121 (1969).
- 123) Strandtmann, M. P., Cohen, C., Puchalski, C., Shavel, J.: *J. Org. Chem.* **33**, 4306 (1968).
- 124) Schlosser, M., Christmann, K. F.: *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 1 (1967).
- 125) — Müller, G., Christmann, G. F.: *Angew. Chem.* **78**, 677 (1966).
- 126) — Christmann, K. F.: *Angew. Chem.* **78**, 115 (1966).
- 127) Bestmann, H. J., Lienert, J.: *Angew. Chem.* **81**, 751 (1969).
- 128) Rüchardt, C., Eichler, S., Panse, P.: *Angew. Chem.* **75**, 858 (1963); *Chem. Ber.* **100**, 1144 (1967).
- 129) Bestmann, H. J., Lienert, J.: *Chemiker-Ztg.* **94**, 487 (1970).
- 130) — Schulz, H.: *Chem. Ber.* **92**, 530 (1959).
- 131) Vgl. — Kunstmann, R., Schulz, H.: *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 33 (1966).
- 132) — Schulz, H., Kunstmann, R., Rostock, K.: *Chem. Ber.* **99**, 1906 (1966).
- 133) Vgl. u. a. Schweizer, E. E., O'Neill, G. J.: *J. Org. Chem.* **30**, 2082 (1965). — Schweizer, E. E., Light, K. K.: *J. Org. Chem.* **31**, 870 (1966). — Schweizer, E. E., Smucker, L. D.: *J. Org. Chem.* **31**, 3146 (1966). — Schweizer, E. E., Liehr, J., Monaco, D. J.: *J. Org. Chem.* **33**, 2416 (1968). — Schweizer, E. E., Liehr, J. G.: *J. Org. Chem.* **33**, 583 (1968).
- 134) Über die Reaktion von Hexaphenylcarbodiphosphoran mit CO₂ berichten Mathews, C. N., Driscoll, J. S., Birum, G. H.: *J. Chem. Soc.* **1966**, 736.
- 135) Bestmann, H. J., Denzel, Th., Salbaum, H.: unveröffentlicht.
- 136) — Salbaum, H.: unveröffentlicht.
- 137) Schlosser, M., Christmann, K. F.: *Synthesis* **1**, 38 (1969).
- 138) a) Corey, E. J., Yamamoto, H.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 226 (1970);
b) — Shulman, J. J., Yamamoto, H.: *Tetrahedron Letters* **1970**, 447.
- 139) Bestmann, H. J., Engler, R., Hartung, H.: *Angew. Chem.* **78**, 1100 (1966).
- 140) — — Vilsmaier, E.: unveröffentlicht.
- 141) — Pfohl, S.: *Angew. Chem.* **81**, 750 (1969).
- 142) — Seng, F.: *Angew. Chem.* **74**, 154 (1962).
- 143) a) — Joachim, G.: unveröffentlicht;
b) Joachim, G.: Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg 1968.

Literatur

- 144) McClure, J. D.: *Tetrahedron Letters* 1967, 2407.
- 145) Mechoulam, R., Sondheimer, F.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4386 (1958).
- 146) Freeman, J. P.: *Chem. Ind. (London)* 1959, 1254; *J. Org. Chem.* 31, 538 (1966).
- 147) Bergmann, E. D., Agranat, I.: *J. Chem. Soc.* 1968, 1621.
- 148) Bestmann, H. J., Morper, H.: *Angew. Chem.* 79, 578 (1967).
- 149) — — Distler, W.: unveröffentlicht.
- 150) a) Strzelecka, H.: *Ann. Chim.* 1966, 201;
b) Simalty, M., Strzelecka, H., Dupré, M.: *Compt. Rend.* 265, 1284 (1967).
- 151) Strzelecka, H., Simalty, M., Prévost, Ch.: *Compt. Rend.* 258, 6167 (1964).
- 152) Bestmann, H. J., Kunstmann, R.: unveröffentlicht; vgl. auch l. c. 168, 169.
- 153) Asunskis, J., Shechter, H.: *J. Org. Chem.* 33, 1164 (1968).
- 154) Bestmann, H. J., Lang, H. J.: *Tetrahedron Letters* 1969, 2101.
- 155) Über eine doppelte Wittig-Reaktion an beiden Chinon-Carbonylgruppen vgl. Sprenger, E., Ziegenbein, W.: *Angew. Chem.* 77, 1011 (1965).
- 156) Über die Isolierung von einzelnen Chinonmethiden vgl. l. c. 154) sowie Sullivan, W. W., Ullmann, D., Shechter, H.: *Tetrahedron Letters* 1969, 457.
- 157) Van Woerden, H. F., Cerfontain, H., Van Walkenburg, C. F.: *Rec. Trav. Chim.* 88, 158 (1969).
- 158) Bestmann, H. J., Seng, F.: *Tetrahedron* 21, 1373 (1965).
- 159) Oshshiro, Y., Mori, Y., Minami, T., Agave, T.: *J. Org. Chem.* 35, 2076 (1970).
- 160) Schöllkopf, U.: *Angew. Chem.* 71, 260 (1959).
- 161) Schönberg, A., Brosowski, K. H.: *Chem. Ber.* 92, 2602 (1959).
- 162) Pommer, H.: *Angew. Chem.* 72, 911 (1960).
- 163) Bestmann, H. J., Zimmermann, R.: unveröffentlicht. — Zimmermann, R.: Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.
- 164) — — *Chem. Ber.* 101, 2185 (1968).
- 165) Brunn, E., Huisgen, R.: *Angew. Chem.* 81, 534 (1969).
- 166) Banhardt, R. G., McEwen, W.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7009 (1967).
- 167) Ciganek, E.: *J. Org. Chem.* 35, 3631 (1970).
- 168) Bestmann, H. J., Kunstmann, R.: *Chem. Ber.* 102, 1816 (1969).
- 169) Huisgen, R., Wulff, J.: *Chem. Ber.* 102, 1833 (1969).
- 170) — — *Chem. Ber.* 102, 746 (1969).
- 171) Harvey, R.: *J. Org. Chem.* 31, 1587 (1966).
- 172) L'abbé, G., Bestmann, H. J.: *Tetrahedron Letters* 1969, 63.
- 173) Zbiral, E., Stroh, J.: *Monatsh. Chem.* 100, 1438 (1969).
- 174) L'abbé, G., Ykman, P., Smets, G.: *Tetrahedron* 25, 2541 (1969).
- 175) Wulff, J., Huisgen, R.: *Chem. Ber.* 102, 1841 (1969).
- 176) Ein weiteres Beispiel vgl. Gerkin, R. M., Rickborn, B.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5850 (1967).
- 177) Heine, H. W., Lowrie, G. B., Irving, K. C.: *J. Org. Chem.* 35, 444 (1970).
- 178) Henrick, C. A., Böhme, E., Edwards, J. A., Fried, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5926 (1968).
- 179) Bestmann, H. J., Häberlein, H., Wagner, H., Kratzer, O.: *Chem. Ber.* 99, 2848 (1966).
- 180) — Pfüller, H.: unveröffentlicht.
- 181) — Kratzer, O.: *Chem. Ber.* 96, 22 (1963). — Über die Verwendung von Schwefel anstelle von Sauerstoff zur Herstellung von Stilbenen vgl. Mägerlein, H., Meyer, G.: *Chem. Ber.* 103, 2995 (1970).
- 182) Zbiral, E., Werner, E.: *Monatsh. Chem.* 97, 1797 (1966).
- 183) — Rasberger, M.: *Tetrahedron* 24, 2419 (1968).

- 184) Bestmann, H. J., Armsen, R., Wagner, H.: Chem. Ber. 102, 2259 (1969).
- 185) — — unveröffentlicht.
- 186) a) Zbiral, E.: Monatsh. Chem. 97, 180 (1966);
b) — Hengstberger, H.: Monatsh. Chem. 99, 429 (1968).
- 187) — — Monatsh. Chem. 99, 412 (1968).
- 188) Schuster, P., Zbiral, E.: Monatsh. Chem. 100, 1338 (1969).
- 189) Matthews, C. N., Birum, G. H.: Accounts Chem. Res. 2, 373 (1969).
- 190) Ratts, K. W., Partos, R. D.: J. Am. Chem. Soc. 91, 6112 (1969).
- 191) Kuhn, R., Fischer, H., Fischer, H.: Chem. Ber. 97, 1760 (1964).
- 192) Fischer, H., Fischer, H.: Chem. Ber. 97, 3647 (1964).
- 193) Bestmann, H. J., Saalfrank, R. W.: Angew. Chem. 82, 359 (1970).
- 194) — Ettlinger, M.: unveröffentlicht.
- 195) — Saalfrank, R. W.: unveröffentlicht.

Eingegangen am 5. Februar 1971