

Tabelle 3. Katabolische und anaplerotische Sequenzen in *E. coli*.

Kohlenstoffquelle	Katabolische Bahn	Anaplerotische Sequenz
Glucose, Glycerin oder C ₃ -Verbindungen	Citronensäure-Cyclus	Phosphoenolpyruvat-Carboxylase
Acetat	Citronensäure-Cyclus	Glyoxylat-Cyclus
Glykolat	Dicarbonsäure-Cyclus	Glycerat-Bahn

gänge aufrechterhalten. Diese Annahmen wurden in der vorliegenden Arbeit bewiesen. Die Hilfsmechanismen („anaplerotische Sequenzen“) verfügen über eigene biologische Spezies als Schlüsselenzyme, selbst dann, wenn in der Zelle andere Enzyme vorkommen, die ähnliche oder sogar die gleichen Umsetzungen herbeiführen. Anaplerotische Enzyme sind für das Zellwachstum auf der Basis von C₃- und C₂-Verbindungen nötig (Tabelle 3).

Man weiß noch wenig über die Faktoren, welche die anaplerotischen Sequenzen steuern. Beim Glyoxylat-

Cyclus wirken diese Faktoren auf mindestens zwei Ebenen:

Über eine „Feinregelung“, die durch die Hemmung der Aktivität eines Schrittmacherenzymes zustande kommt, und eine „Grobregelung“, die auf der Hemmung der Synthese dieses Enzyms beruht. Die Daten weisen ferner darauf hin, daß beide Arten der Regelung auf der Änderung des intracellulären Phosphoenolpyruvat-Gehalts beruhen. Da Phosphoenolpyruvat eine Zwischenstufe bei der Bildung zahlreicher Zellkomponenten (wie aromatischer Aminosäuren, Pentoseeinheiten von Nucleinsäuren und anderer Kohlenhydrate) aus Acetat ist, andererseits das Hauptprodukt des Glyoxylat-Cyclus darstellt, ist diese Regelung ein weiteres Beispiel eines Rückkopplungsmechanismus [29], der es den Mikroorganismen ermöglicht, sich Umweltseinflüssen empfindlich und wirksam anzupassen.

Eingegangen am 24. November 1964 [A 447]
Übersetzt von Dr. H. F. Ebel, Heidelberg

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie IV [*]

Neue Reaktionen von Phosphinalkylenen und ihre präparativen Möglichkeiten

I. Der Säure-Base-Charakter von Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen [**]

VON PROF. DR. H. J. BESTMANN

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG

Phosphoniumsalze können als Brönstedsche Säuren, Phosphinalkylene als korrespondierende Basen aufgefaßt werden. Zwischen beiden stellt sich ein Gleichgewicht ein. Diese „Umylidierung“ ermöglicht die Darstellung von Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen. – Außerdem werden andere Methoden zur Gewinnung von Vertretern der beiden Stoffklassen angegeben.

Inhaltsübersicht:

Teil I. Der Säure-Base-Charakter von Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen

- A. Einleitung
- B. Phosphoniumsalze und Phosphinalkylene als korrespondierende Säure-Base-Paare
- C. Die Umylidierung
- D. Zur Darstellung von Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen
 - 1. Phosphoniumsalze
 - 2. Phosphinalkylene

Teil II. Phosphinalkylene und Halogenverbindungen

- A. Einleitung
- B. Reaktionen, die unter Umylidierung verlaufen
 - 1. C-Acylierung von Phosphinalkylenen. Aufbau von Ketonen
 - 2. Reaktion von Phosphinalkylenen mit Chlorameisensäureestern. Aufbau von Carbonsäuren
 - 3. Reaktion mit organischen Halogeniden und Carbonsäureestern
 - 4. Reaktion von Phosphinalkylenen mit Halogenen

- C. Reaktionen, die unter β -Eliminierung verlaufen
 - 1. Zum Mechanismus des Hofmann-Abbaus quartärer Phosphoniumsalze
 - 2. Synthese von β -Acylacrylsäureestern
 - 3. Synthese α,β -ungesättigter Carbonsäureester
- D. Reaktionen, die unter γ -Eliminierung verlaufen
 - 1. Umsetzung von Triphenylphosphinallylen mit Chlorameisensäureestern. Darstellung von Polyencarbon-säureestern
 - 2. Synthese von Allencarbonsäureestern
- E. Reaktionen von Phosphinalkylenen und Halogenverbindungen im Molverhältnis 1:1
 - 1. Aufbau α -verzweigter β -Ketosäureester
 - 2. Reaktionen mit Diazonium-, Nitrilium- und Oxo-niumsalzen
- F. Intramolekulare Ringschlüsse
 - 1. Monocyclische Verbindungen
 - 2. Polycyclische Verbindungen

- Teil III. Phosphinalkylene und Reagentien mit Mehrfachbindungen
- A. Umsetzung mit der Carbonylgruppe
(Die Wittig-Reaktion)
 - B. Reaktion mit der CC-Doppelbindung
 - 1. Allgemeines
 - 2. Bildung von Cyclopropanderivaten
 - 3. Michael-Addition
 - 4. Synthese von Pyranderivaten
 - C. Reaktion mit der CN-Doppelbindung
 - 1. Synthese von Olefinen analog der Wittig-Reaktion
 - 2. Synthese von Allenen
 - 3. Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Phenylisocyanat
 - D. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäureestern

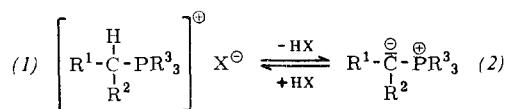
- E. Autoxydation von Phosphinalkylenen
 - 1. Olefine aus primären Alkylhalogeniden oder Alkoholen
 - 2. Olefine und Ketone aus sekundären Alkylhalogeniden oder Alkoholen
 - 3. Cyclisierungen durch Autoxydation von Bis-yilden. Synthese mono- und polycyclischer Verbindungen
- F. Persäureoxydation
- G. Ozonspaltung
- H. Sonstige Reaktionen von Phosphinalkylenen
 - 1. Umsetzung mit aliphatischen Diazoverbindungen
 - 2. Umsetzung mit Phenylazid
 - 3. Reaktion mit Carbenen
 - 4. Reaktion des Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen mit Epoxyden

A. Einleitung

Die Entdeckung *Wittigs* und seiner Mitarbeiter [1], daß Triphenylphosphinalkylen mit Aldehyden und Ketonen unter Bildung von Olefinen und Triphenylphosphinoxyd reagieren, hat eine Fülle von Untersuchungen ausgelöst. Über die Wittig-Reaktion ist schon von *Schöllkopf* [2] und von *Trippett* [3], sowie von *Bergelson* und *Schemjakin* [4] berichtet worden. In dieser Aufsatzreihe soll gezeigt werden, daß die in der letzten Zeit gefundenen Reaktionen von Phosphinalkylenen mit polaren Verbindungen nicht nur von theoretischem, sondern auch von präparativem Interesse sind.

B. Phosphoniumsalze und Phosphinalkylene als korrespondierende Säure-Base-Paare

Durch starke Basen wird aus Phosphoniumsalzen (1) HX abgespalten. Man erhält Phosphinalkylene (2), die, wie schon *Staudinger* [5] fand, ihrerseits wieder HX anlagern können und dabei die Phosphoniumsalze (1) zurückbilden. Daher können Phosphoniumsalze als Brönstedsche Säuren und Phosphinalkylen als die korrespondierenden Basen aufgefaßt werden.



Die Basizität der Ylide (2) zeigt sich auch bei ihrer Umsetzung mit Wasser [1b, 1c, 2, 6, 7]. Dabei entsteht durch

[*] Die Beiträge der vorangehenden drei Reihen sind gesammelt in drei Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Englische Ausgabe: Academic Press, New York-London.

[**] Teil II und III erscheinen in Kürze in dieser Zeitschrift.

[1a] G. Wittig u. G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).

[1b] G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

[1c] G. Wittig u. W. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955).

[2] U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).

[3] S. Trippett in: Advances in Organic Chemistry, Bd. I, Interscience, New York 1960; Quart. Rev. 17, 406 (1963).

[4] L. D. Bergelson u. M. M. Schemjakin, Angew. Chem. 76, 113 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 250 (1964).

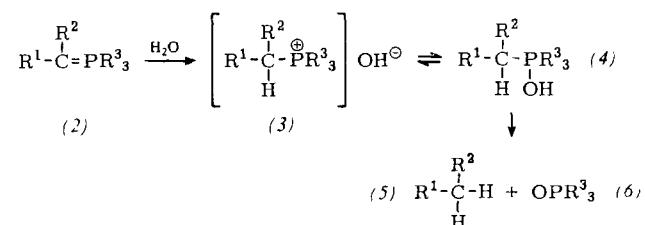
[5] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 635 (1919).

[6a] G. Lüscher, Dissertation, E.T.H. Zürich 1922.

[6b] H. Issler, Dissertation, E.T.H. Zürich 1924.

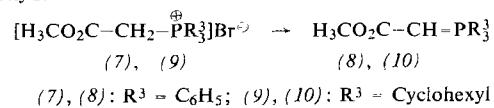
[7] D. D. Coffman u. C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. 51, 3496 (1929).

Anlagerung eines Protons an das freie Elektronenpaar der aufgerichteten CP-Doppelbindung das Phosphoni umhydroxyd (3).



Über die Verbindung (4) mit pentavalentem Phosphor zerfallen die Hydroxyde (3) in einen Kohlenwasserstoff (5) und ein Phosphinoxyd (6) [8, 9]. Von den vier Liganden am Phosphoratom in (3) wird immer der als Kohlenwasserstoff abgespalten, der am stärksten elektronegativ oder am besten resonanzstabilisiert ist [9, 10].

Die Säure-Base-Stärke der Phosphoniumsalze (1) und der Phosphinalkylen (2) wird entscheidend von R^1 und R^2 bestimmt. Elektronenanziehende Gruppen erhöhen die Acidität des Phosphoniumsalzes (1) und schwächen die Basizität des Ylids (2) als korrespondierender Base. So kann aus einer wäßrigen Lösung des Triphenyl-methoxycarbonylmethylphosphoniumbromids (7), das durch die Estergruppe zu einer recht starken Säure wird, das Ylid (8) schon mit verdünnter Natriumcarbonat-Lösung ausgefällt werden [11, 12]. Gegen kaltes Wasser ist (8) stabil, da die Estergruppe die Basizität herabsetzt und den Angriff eines Protons am freien Elektronenpaar der aufgerichteten CP-Doppelbindung erschwert. Das Phosphinalkylen (8) zerfällt erst beim Kochen mit Wasser in Essigsäuremethylester und Triphenylphosphinoxyd.



Säure- und Basenstärke von (1) und (2) werden außerdem durch die Liganden R^3 bestimmt. Der elektronen-anziehende induktive Effekt der drei Phenylgruppen in (7) lockert die

[8] J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt u. W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926).

[9] G. W. Fenton u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1929, 2342.

[10] L. Hey u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1933, 531; L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel u. G. Hassel, Chem. Ber. 91, 52 (1958).

[11] O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957).

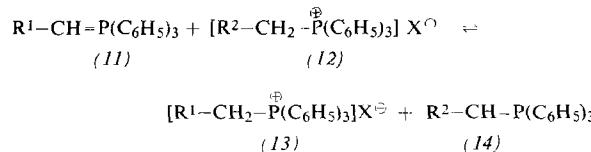
[12] H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962).

H-Atome der CH₂-Gruppe. Ersetzt man den Triphenylphosphinrest in (7) durch den Tricyclohexylphosphinrest, so wirkt sich der (-I)-Effekt der drei Cyclohexylreste im Phosphoniumbromid (9) festigend auf die CH-Bindungen der Methylengruppe aus. Zur Deprotonisierung von (9) reicht Natriumcarbonat-Lösung nicht mehr aus; man benötigt verdünnte Natronlauge [12].

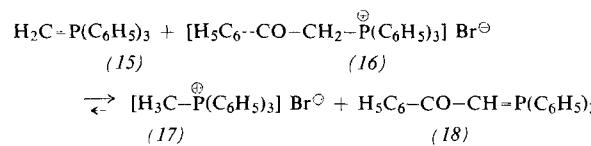
Tricyclohexylphosphin-methoxycarbonylmethylen (10) ist basischer als die Triphenylverbindung (8). Im Gegensatz zu (8) wird (10) schon nach einigem Stehen in kaltem Wasser zersetzt.

C. Die Umylidierung

Da Phosphoniumsalze und Phosphinalkylen im Verhältnis eines Säure-Base-Paares zueinander stehen und die Reste R¹ und R² die Stärke dieser Säuren und Basen beeinflussen, stellt sich zwischen Triphenylphosphinalkylenen (11) und Triphenylphosphoniumsalzen (12) ein Säure-Basen-Gleichgewicht ein [13].



Die Lage des Gleichgewichtes wird durch die Reste R¹ und R² bestimmt. Ist die Basizität von (11) und (14) bzw. der Säurecharakter von (12) und (13) sehr verschieden, so bildet sich bevorzugt das am schwächsten basische Phosphinalkylen und das am wenigsten saure Phosphoniumsalz. Bei der Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen (15) mit Triphenylphenacylphosphoniumbromid (16) erhält man in fast 90-proz. Ausbeute Triphenyl-methylphosphoniumbromid (17) und Triphenylphosphinbenzoylmethylen (18), ein Beispiel für eine Umsetzung, die als Umylidierung bezeichnet werden soll.



Die Umylidierung ermöglicht einen Vergleich der Stärke der mesomeren oder induktiven Effekte, die von den Substituenten auf die CH-Acidität der zum P-Atom α-ständigen Methylengruppe der Phosphoniumsalze bzw. auf die Basizität der Phosphinalkylen ausübt werden. Dabei ergibt sich folgende Reihe:



Setzt man Phosphoniumsalze [R¹-CH₂-P[⊕](C₆H₅)₃]X[⊖] mit Phosphinalkylenen R²-CH=P(C₆H₅)₃ um, bei denen R² in der obigen Reihe rechts von R¹ steht, so tritt Umylidierung ein.

Durch Umsetzung mit tritiummarkierten Phosphoniumsalzen wurde bewiesen, daß auch dann eine Umylidie-

rung stattfindet, wenn in (11) und (12) R¹=R² ist oder wenn die induktiven oder mesomeren Effekte von R¹ und R² nur wenig voneinander verschieden sind [13].

Arbeitsvorschrift:

Triphenylphosphin-benzoylmethylen durch Umylidierung [13]

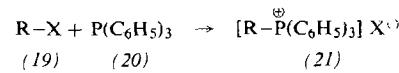
Zu einer salzfreien Lösung (Darstellung siehe Abschnitt D 2) von 0,02 Mol Triphenylphosphinmethylen (15) in 100 ml absolutem Toluol gibt man 9,24 g im Vakuum über P₂O₅ getrocknetes, fein pulverisiertes Triphenyl-phenacylphosphoniumbromid (16) [14] und kocht dann unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß 24 Std. unter Rückfluß. Anschließend wird Triphenylphosphin-benzoylmethylen (18) abgesaugt, mit Toluol gewaschen und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der kristalline Rückstand wird mit 15 bis 20 ml Essigester versetzt und abgesaugt. Beim langsamen Verdunsten der Mutterlauge erhält man eine geringe zweite Fraktion. Gesamtausbeute 6,65 g (87,5 %), Fp und Misch-Fp mit Triphenylphosphin-benzoylmethylen = 180 °C.

Der abgesaugte Salzrückstand wiegt 7,8 g. Er wird unter Erwärmen in 60 ml Wasser gelöst, und die Lösung wird mit verdünnter Natronlauge auf pH = 13–14 gebracht. Dabei fällt (18) aus, das aus unumgesetztem Triphenyl-phenacylphosphoniumbromid (16) gebildet wird (0,65 g). Man saugt ab und säuert die wäßrige Lösung mit Essigsäure an. Danach wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 3 g NaJ in 10 ml Wasser zugegeben. Beim Abkühlen kristallisiert Triphenyl-methylphosphoniumjodid aus. Ausbeute 4,9 g (60,8 %), Fp und Misch-Fp = 182 °C (aus Isopropanol).

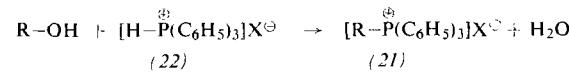
D. Zur Darstellung von Phosphoniumsalzen und Phosphinalkylenen

1. Phosphoniumsalze

Phosphoniumsalze (21) werden im allgemeinen aus Alkylhalogeniden (19) und Triphenylphosphin (20) dargestellt [2].



Von großem präparativem Interesse ist folgendes Verfahren [15, 16]:

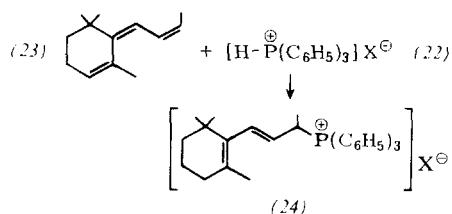


Aus einem Alkohol erhält man durch Umsetzung mit Triphenylphosphinhydrogenhalogenid (22) (vorzugsweise -bromid) ein Phosphoniumsalz (21). Triphenylphosphinhydrogenbromid (22), X=Br, lagert sich an die Enden mancher Polyenketten unter ω,ω'-Addition an. Aus dem Trien (23) und dem Hydrogenbromid (22), X=Br, entsteht unter 1,6-Addition das Phosphoniumsalz (24) [16].

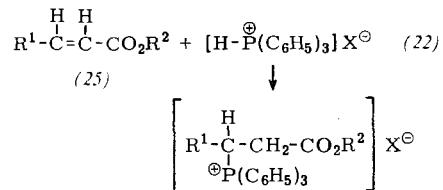
[14] F. Ramirez u. S. Dershowitz, J. org. Chemistry 22, 41 (1957).

[15] DBP 1046046 (11. Dez. 1958), BASF, Erf.: W. Sarnecki u. H. Pommer.

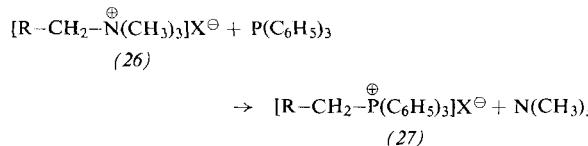
[16] H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 (1960).



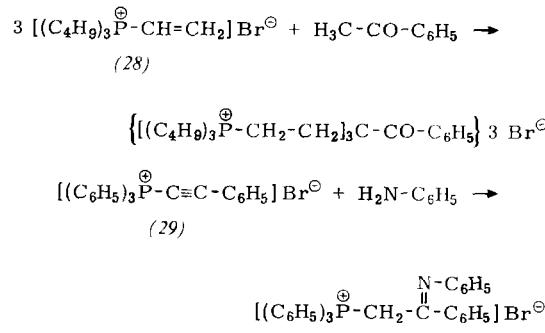
Phosphoniumsalze erhält man ebenfalls aus Verbindungen mit polarisierten CC-Doppelbindungen (z.B. α,β -ungesättigten Nitrilen, Carbonsäureestern (25) und Nitroverbindungen) mit dem Hydrogenbromid (22), X = Br [17].



Aus quartären Ammoniumsalzen von Mannichbasen (26) und Triphenylphosphin lassen sich auch solche Phosphoniumsalze (27) gewinnen, die anders schwer oder gar nicht darzustellen sind [18].



Neue präparative Möglichkeiten eröffnen die Anlagerungen an Vinylphosphoniumsalze (28) [19] und Phenyläthynyl-phosphoniumsalze (29) [20].



Über die Möglichkeit, Phosphoniumsalze aus Phosphinalkylenen und Halogenverbindungen aufzubauen, wird in Teil II berichtet.

Arbeitsvorschriften:

(β -Methoxyäthyl)-triphenylphosphoniumbromid [15]

34 g Triphenylphosphinhydrogenbromid (22), X = Br, und 8 g Glykolmonomethyläther werden mit 50 g absolutem Tetrahydrofuran 7 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheiden sich 17 g (β -Methoxyäthyl)-triphenyl-

[17] H. Hoffmann, Chem. Ber. 94, 1331 (1961).

[18] H. Hellmann u. O. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 640, 79 (1961).

[19] P. T. Keough u. M. Grayson, J. org. Chemistry 29, 631 (1964).

[20] H. Hoffmann u. H. Förster, Tetrahedron Letters 1964, 983.

phosphoniumbromid (21), R = H₃C-O-CH₂-CH₂-, Fp = 216°C, ab. Weitere 7 g erhält man durch Einengen der Mutterlauge.

Phosphoniumsalze aus Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen und Triphenylphosphinhydrogenbromid [17]

Methode a: 2,62 g (10 mMol) Triphenylphosphin (20) und 10 mMol der umzusetzenden Komponente mit aktiverter Doppelbindung werden mit 5 ml 48-proz. wäßriger HBr 5–15 min unter Rühren auf 100°C erwärmt. Dann wird mit etwa 10 ml Wasser verdünnt, unumgesetzte Ausgangsverbindung, falls vorhanden, ausgeäthert und je nach Löslichkeit das Phosphoniumsalz auskristallisiert lassen oder mit Chloroform ausgeschüttelt. Jodide können durch Zugabe von überschüssigem NaJ ausgefällt werden.

Methode b: 3,4 g (10 mMol) Triphenylphosphin-hydrogenbromid (22), X = Br, und 10 mMol der umzusetzenden Komponente mit aktiverter Doppelbindung werden in 5 ml Acetonitril 5–15 min auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wird das Phosphoniumsalz mit Essigester oder Äther ausgefällt und, wie unter a angegeben, gereinigt.

Skatyl-triphenylphosphonium-methylsulfat [18]

3,0 g Gramin-methylsulfat werden mit 15 mMol Triphenylphosphin (20) 90 min in 30 ml Methanol unter Stickstoff gekocht (Trimethylamin-Entwicklung). Beim Abkühlen fällt ein Niederschlag aus, der mit Methanol gewaschen wird und aus Wasser umkristallisiert werden kann; schwach rosa Salz vom Fp = 185–186°C.

2. Phosphinalkylen

Die beste Methode zur Darstellung von Phosphinalkylen ist die Einwirkung von Basen auf Phosphoniumsalze [(1) → (2)] (siehe Abschnitt B), wobei die Stärke der zur Deprotonierung notwendigen Base von der Acidität des Phosphoniumsalzes abhängt. In letzter Zeit hat sich als Base besonders das aus Dimethylsulfoxid und Natriumhydrid erhältliche Methylsulfinyl-Carbanion in Dimethylsulfoxid bewährt [21a].

Für viele der im folgenden beschriebenen Reaktionen ist es wichtig, lithiumsalz-freie Ylidlösungen zu verwenden, da Lithiumsalze mit Yliden Komplexe geben, die den Reaktionsablauf erheblich stören. Zur Darstellung solcher Lösungen ist die unten beschriebene Natriumamidmethode [21b] bestens geeignet.

Auf Eliminierungsreaktionen, welche die Ylidbildung behindern können, hat Schöllkopf [2] hingewiesen. Durch Einwirkung von Basen auf Phosphoniumsalze, die in β -Stellung zum Phosphoratom aktivierte H-Atome tragen, kann das primär gebildete Ylid durch intermolekulare Protonenwanderung in ein Olefin und Triphenylphosphin zerfallen [22] (vgl. auch Teil II, Abschnitt C 1, über den Hofmann-Abbau quartärer Phosphoniumsalze). In solchen Fällen ist Natriumalkoholat als Base ungeeignet, da es den Hofmann-Abbau stark begünstigt [22].

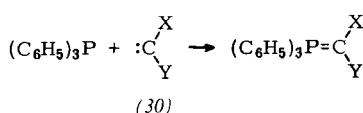
Auch aus Triphenylphosphin und Carbenen (30) bilden sich Ylide. Auf diesem Wege sind Phosphinalkylen mit

[21a] R. Greenwald, M. Chaykovsky u. E. J. Corey, J. org. Chemistry 28, 1128 (1963).

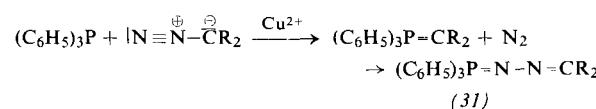
[21b] G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).

[22] H. J. Bestmann, H. Häberlein u. I. Pils, Tetrahedron 20, 2079 (1964).

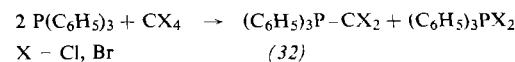
Halogenatomen am α -C-Atom der CP-Doppelbindung zugänglich geworden [23, 24].



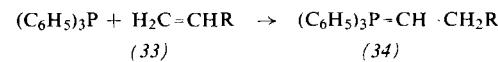
Als Carbenquelle zur Darstellung von Yliden können auch aliphatische Diazoverbindungen dienen. Man muß sie jedoch in Gegenwart von Kupfersalzen zersetzen [25], da sich im allgemeinen aus Diazoverbindungen und Triphenylphosphin Phosphazine (31) bilden [26].



Leicht zugänglich sind die Dihalogen-phosphinmethylen (32), die aus Triphenylphosphin und Tetrachlor- oder Tetraabromkohlenstoff entstehen [27].



Bei der Umsetzung von Acrylsäure-Derivaten (33) mit Triphenylphosphin entstehen Ylide (34), die mit Carbonylverbindungen durch Wittig-Reaktion in statu nascendi abgefangen werden können [28] und die anders wegen des leicht einsetzenden Hofmann-Abbaus kaum zugänglich sind.



$R = -CO_2R^1; -CONH_2; -C \equiv N,$

Phosphinalkylene entstehen außerdem bei der thermischen Zersetzung von Triphenyl-(α -methoxycarbonyl)-alkylphosphoniumsalzen (35) [29].

- [23a] *A. J. Speziale, G. J. Marco u. K. W. Ratts*, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 (1960); *A. J. Speziale u. K. W. Ratts*, ibid. 84, 854 (1962).

[23b] *D. Seyerth, S. O. Grim u. T. O. Read*, J. Amer. chem. Soc. 82, 1510 (1960); *D. Seyerth u. S. O. Grim*, ibid. 83, 1610 (1961).

[24] *G. Wittig u. M. Schlosser*, Angew. Chem. 72, 324 (1960); Chem. Ber. 94, 1373 (1961).

[25] *G. Wittig u. M. Schlosser*, Tetrahedron 18, 1023 (1962).

[26a] *H. Staudinger u. J. Meyer*, Helv. chim. Acta 2, 619 (1919).

[26b] *H. Staudinger u. G. Lüscher*, Helv. chim. Acta 5, 75 (1922).

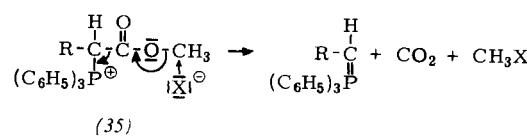
[26c] *G. Wittig u. W. Haag*, Chem. Ber. 88, 1654 (1955).

[26d] *H. J. Bestmann, H. Buckschewski u. H. Leube*, Chem. Ber. 92, 1345 (1959).

[27] *R. Rabinowitz u. R. Marcus*, J. Amer. chem. Soc. 84, 1312 (1962); *F. Ramirez, N. B. Desai u. N. McKelvie*, ibid. 84, 1745 (1962).

[28] *R. Oda, T. Kawabata u. S. Tanimoto*, Tetrahedron Letters 1964, 1653. Vgl. auch die analoge Ylidbildung aus Triphenylphosphin und Maleinsäure-anhydrid: *R. F. Hudson u. P. A. Chopard*, Helv. chim. Acta 46, 2178 (1963).

[29] *H. J. Bestmann, H. Hartung u. I. Pils*, unveröffentlicht.



Die entstehenden Ylide lassen sich, falls sie stabil sind, isolieren. Sie können aber auch durch Umsetzung mit verschiedenen Partnern abgefangen werden oder intramolekular weiterreagieren.

Arbeitsvorschriften:

Salzfreie Phosphinalkylen-Lösungen

Alle Operationen werden unter Stickstoff oder Argon ausgeführt. Aus einer Bombe wird Ammoniak in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, die Natrium enthält, kondensiert. Das so getrocknete Ammoniak destilliert man in ein Schlenk-Rohr (75–100 ml) und fügt die zur Umsetzung nötige Menge fein zerschnittenen Natriums (bis 25 % Überschuß) und einige Körnchen Eisen(III)-nitrat hinzu. Wenn die blaue Natriumlösung grau geworden ist, wird das absolute trockene und fein pulverisierte Phosphoniumsalz zugegeben, mit einem Glassstab kurz umgerührt und sodann das Ammoniak über ein Quecksilberventil verdampft. (Das Erwärmen des Schlenk-Rohres mit heißer Luft beschleunigt die Verdampfung.) Zum Rückstand gibt man 100 ml eines inerten wasserfreien Lösungsmittels, z. B. Benzol, Toluol, Äther, Tetrahydrofuran, und kocht zur Entfernung von Gasresten etwa 10 min, wobei der Rückflußkühler durch ein Quecksilber-ventil verschlossen ist. Anschließend wird durch eine G-3-Fritte von festem Rückstand in ein Schlenk-Rohr filtriert. Das Filtrieren kann unterbleiben, wenn überschüssiges Natriumamid und ungelöstes Natriumhalogenid die folgenden Reaktionen nicht stören.

Ylid-Lösung nach der Dimethylsulfinat-Methode

Es muß unter Stickstoff und sorgfältigem Feuchtigkeitsaus-
schluß gearbeitet werden. Die stöchiometrische Menge Na-
triumhydrid (in 50-proz. Mineralölsuspension) wird auf
einer Glasfritte durch mehrmaliges Waschen mit absolutem
Petroläther vom Mineralöl befreit und dann in das Schlenk-
Rohr eingefüllt. Man gibt über Calciumhydrid getrock-
netes Dimethylsulfoxid hinzu (50 ml Dimethylsulfoxid für
100 mMol NaH), setzt einen Rückflußkübler mit Queck-
silberventil auf und erwärmt das Gemisch langsam unter
Rühren (magnetischer Rührer) auf 70–80 °C. Nach ≈ 45 min
ist die Wasserstoff-Entwicklung beendet. Die Lösung des
entstandenen Dimethylsulfoxid-Anions wird in Eis gekühlt
und die warme Lösung oder Suspension (≈ 50 °C) des Phos-
phonumsalzes in Dimethylsulfoxid (50 mMol Salz in ≈
100 ml Dimethylsulfoxid) zugegeben. Vor der weiteren Um-
setzung wird das Reaktionsgemisch noch 10–20 min bei
Zimmertemperatur gerührt.

Triphenylphosphin-chlormethylen-Lösung [24b]

Zu einer Lösung von 35 mMol Triphenylphosphin in 45 ml absolutem Methylchlorid läßt man unter gutem Rühren bei -60°C 40 mMol Butyllithium in \approx 25 ml absolutem Äther innerhalb von 40 min zutropfen. Anschließend wird die Lösung des Triphenylphosphin-chlormethylens für Umsetzungen verwendet.

Eingegangen am 2. November 1964 [A 443a]