

# Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie IV [\*]

## Neue Reaktionen von Phosphinalkylenen und ihre präparativen Möglichkeiten II [\*\*] Phosphinalkylene und Halogenverbindungen

VON PROF. DR. H. J. BESTMANN

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG

Aus Phosphinalkylenen und halogenhaltigen Verbindungen lassen sich im präparativen Maßstab substituierte Ylide erhalten, die z. B. durch Hydrolyse, durch thermische Zersetzung oder durch eine anschließende Reaktion in wertvolle Substanzen übergehen, von denen Ketone – auch cyclische, ungesättigte und verzweigte – Carbonsäureester – darunter ungesättigte, verzweigte, Polyen-, Acetylen- und Allencarbonsäureester – sowie Aldehyde als Beispiele genannt werden sollen.

### 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 Chlorameisensäureester. Aufbau von Carbonsäuren
  - 3. Reaktion mit organischen Halogeniden und Phosphoniumsalzen
  - 4. Reaktion von Phosphinalkylenen mit Halogenen
- C. Reaktionen, die unter  $\beta$ -Eliminierung verlaufen
  - 1. Zum Mechanismus des Hofmann-Abbaus quartärer Phosphoniumsalze
  - 2. Synthese von  $\beta$ -Acylacrylsäureestern
  - 3. Synthese  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester
- D. Reaktionen, die unter  $\gamma$ -Eliminierung verlaufen
  - 1. Umsetzung von Triphenylphosphinalylen mit Chlorameisensäureestern. Darstellung von Polyencarbonatsäureestern
  - 2. Synthese von Allencarbonsäureestern
- E. Reaktionen von Phosphinalkylenen und Halogenverbindungen im Molverhältnis 1:1
  - 1. Aufbau  $\alpha$ -verzweigter  $\beta$ -Ketosäureester

#### 2. Reaktionen mit Diazonium-, Nitrilium- und Oxo-niumsalzen

#### F. Intramolekulare Ringschlüsse

- 1. Monocyclische Verbindungen
- 2. Polycyclische Verbindungen

#### Teil III. Phosphinalkylene und Reagenzien mit Mehrfachbindungen

- A. Umsetzung mit der Carbonylgruppe  
(Die Wittig-Reaktion)
- B. Reaktion mit der CC-Doppelbindung
  - 1. Allgemeines
  - 2. Bildung von Cyclopropanderivaten
  - 3. Michaeladdition
  - 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

Der basische Charakter der Phosphinalkylenen gibt sich nicht nur durch die im Teil I besprochenen Reaktionen zu erkennen, sondern auch durch die Fähigkeit der Phosphinalkylenen, sich mit Methyljodid umzusetzen

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

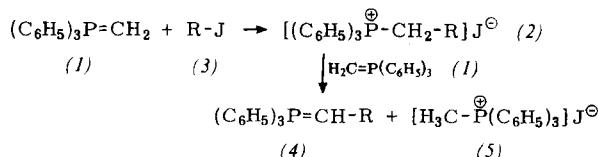
[1, 2]. Bei dieser Reaktion [1] wird das Ylid (1) zunächst zum Phosphoniumsalz (2), R=CH<sub>3</sub>, methyliert.

Nachdem jedoch das Prinzip der Umylidierung erkannt worden war, mußte man vermuten, daß Halogenver-

[\*\*] Teil I siehe Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965); Teil III erscheint in Kürze in dieser Zeitschrift.

[1] G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949).

[2] G. Wittig, H. D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961).



bindungen (3) mit einem elektronenanziehenden Rest R ein Salz (2) liefern, das eine starke Säure ist, die sofort mit einem zweiten Molekül Ylid (1) unter Umylidierung weiterreagiert. Es sollten in diesem Fall ein alkyliertes Ylid (4) und das Phosphoniumsalz (5) entstehen.

Neben der Bildung der Salze (2) oder der sofort einsetzenden Umylidierung zu (4) sind noch weitere Reaktionen beobachtet worden. Während (4) durch einen Angriff des zweiten Moleküls Ylid als Base in  $\alpha$ -Stellung zum Phosphoratom des Salzes (2) entsteht, kann bei aktivierter  $\beta$ -Stellung die Umsetzung mit weiterem Ylid zu einem Hofmann-Abbau führen. Weiter wurden auch  $\gamma$ -Eliminierungen (zum P-Atom) beobachtet. Alle diese Reaktionen eröffnen neue präparative Methoden, über die im folgenden berichtet wird.

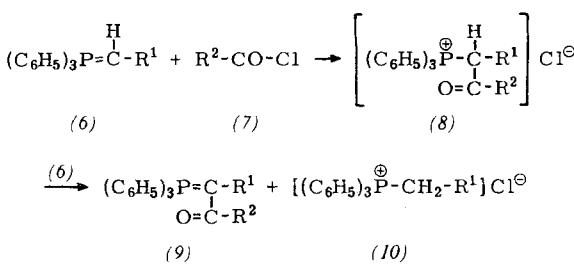
## B. Reaktionen, die unter Umylidierung verlaufen

### 1. C-Acylierung von Phosphinalkylenen.

#### Aufbau von Ketonen

#### a) Reaktion mit Säurechloriden

Phosphinalkylen (6) reagieren mit Säurechloriden (7) nach Schema 1 [3].



Schema 1

Im primär entstehenden Phosphoniumchlorid (8) ist das H-Atom am  $\alpha$ -C-Atom durch den Einfluß der benachbarten Carbonylgruppe stark sauer. (8) reagiert daher sofort mit einem zweiten Molekül des Ylids (6) unter Umylidierung weiter. Man erhält ein acyliertes Phosphinalkylen (9) und das Phosphoniumsalz (10) [4]. Der

[3a] H. J. Bestmann, Tetrahedron Letters 1960, Nr. 4, S. 7.

[3b] H. J. Bestmann u. B. Arnason, Tetrahedron Letters 1961, 455; Chem. Ber. 95, 1513 (1962).

[4] S. Trippett u. D. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1961, 1266, berichten ebenfalls über die Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Säurechloriden. Die Autoren, die mit Li-salzhaltigen Ylidlösungen arbeiten, haben das Prinzip der C-Acylierung unter gleichzeitiger Umylidierung jedoch nicht erkannt und geben an, daß die Reaktion auf der Stufe des Salzes (8) stehen bleibt, vgl. hierzu [3b]. Über die Isolierung eines Salzes der Struktur (8) wird in einem Fall bei einer Umsetzung zwischen Benzoylchlorid und einem nach der lithiumorganischen Methode dargestellten Ylid der Ferrocenreihe von P. L. Pauson u. W. E. Watts, J. chem. Soc. (London) 1963, 2990, berichtet.

stöchiometrische Verlauf der Reaktion wird durch das Schema: 2(6) + (7)  $\rightarrow$  (9) + (10) wiedergegeben.

Die Säurechloride werden mit einer Li-Salz-freien Lösung der Ylide in siedendem Benzol umgesetzt. Dabei fällt das Salz (10) aus (es kann zur erneuten Darstellung von (6) benutzt werden), während die acylierten Phosphinalkylen (9) in Lösung bleiben. Ein Überschuß an Säurechlorid ist unbedingt zu vermeiden, da es ebenfalls die Verbindungen (9) angreifen vermag. Nach diesem Verfahren dargestellte Triphenylphosphinacylalkylene zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Triphenylphosphinacylalkylene  $\text{R}^2-\text{CO}-\text{CR}^1=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (9)

	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{Fp}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	mit Säure- chlorid	mit Thiol- ester
(11)	H	$\text{CH}_3$	200–202 [a]	51	78
(12)	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	178–180 [a]	71	80
(13)	H	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	148–150 [a]	49	80
(14)	H	$\text{p}-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$	159–161 [b]	93	—
			176–178		
(15)	H	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$	147–148 [e]	0	42
(16)	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	170–172 [a]	71	93
(17)	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$	205–208 [c]	73	70
(18)	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	164–166 [d]	50	76
(19)	$\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	ölig	63	—
(20)	$\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_7$	129–131 [e]	0	54
(21)	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	143–145 [e]	25	62
(22)	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	147–149 [e]	36	63
(23)	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	166–168 [a]	73	68
(24)	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	192–194 [a]	64	58
(25)	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	133–135 [a,f]	83	—

[a] Aus Essigester farblose oder blaßgelbe Kristalle.

[b] Gelbe Nadeln, die sich beim Schmelzen (159–161  $^{\circ}\text{C}$ ) in eine rote Modifikation vom angegebenen höheren Fp (176–178  $^{\circ}\text{C}$ ) umlagern.

[c] Gelbe Kristalle aus viel Essigester, die beim Schmelzen dunkel werden.

[d] Aus Essigester gelbe Kristalle.

[e] Farblose bis blaßgelbe Kristalle aus Essigester/Petroläther.

[f] In Essigester ohne Stickstoffschutz erhalten.

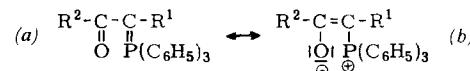
Die geringsten Ausbeuten erhält man bei Umsetzungen von stark basischen Phosphinalkylenen mit Säurechloriden, die nahe der Carbonylgruppe aktivierte H-Atome tragen.

In diesen Fällen (z. B. bei Verwendung von Phenylessigsäurechlorid) erhält man dunkle, harzige Produkte, aus denen man Triphenylphosphinoxyd isolieren kann.

Diese Nachteile treten beim Arbeiten mit Thiolestern an Stelle von Säurechloriden nicht auf (vgl. Abschnitt B 1b).

Mit Ausnahme des Triphenylphosphin- $\alpha$ -caprolylhelyns (19) sind alle in Tabelle 1 angeführten Verbindungen kristallin. Sie lassen sich aus Essigester oder Essigester/Petroläther umkristallisieren und halten das Lösungsmittel außerordentlich fest. Für weitere Umsetzungen ist eine so scharfe Trocknung wie vor Schmelzpunktsbestimmungen nicht erforderlich. Von Luftsauerstoff und kaltem Wasser werden die Substanzen nicht angegriffen.

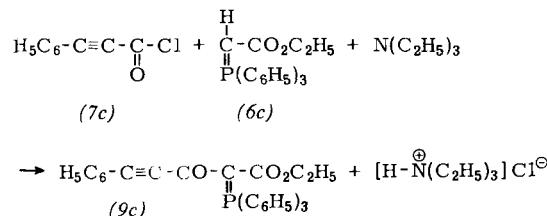
Die CO-Bande ist im IR-Spektrum aller Triphenylphosphinacylalkylene nach 6,5–6,7  $\mu\text{m}$  verschoben, wie es bei den Verbindungen (23) und (24) schon früher von Wittig [5] und Ramirez [6] beobachtet wurde. Ramirez führte die Verschiebungen auf die Mesomerie zwischen den Formen (a) und (b) zurück.



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

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

Hiermit in Einklang steht der Befund, daß bei Umsetzungen von Triphenylphosphinacylalkylenen (*9c*) mit Halogenverbindungen das O-Atom angegriffen wird [6]. – *Gough* und *Trippett* [7] zeigten, daß bei Verwendung von Phosphinalkylenen (*6c*) mit stark elektronenanziehendem Rest R, der das intermediär auftretende Phosphoniumsalz (*8c*) (s. Schema 1) zu einer starken Säure macht, das zweite Molekül Ylid durch Triäthylamin ersetzt werden kann.



Solche Umsetzungen gelingen nur dann, wenn das Amin eine stärkere Base als das Ylid ist [8].

#### Arbeitsvorschrift:

##### Acylierung von Triphenylphosphinalkylenen mit Säurechloriden [3]

In einem Schlenkrohr mit Claisenaufsatzz, der einen verschlossenen Rückflußkübler (Quecksilber-Ventil) und einen Umlauftröpftrichter trägt, wird eine salzfreie Lösung von 0,022 Mol eines Triphenylphosphin-alkylen in 100 ml absolutem Benzol unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. In diese siedende gefärbte Lösung läßt man 0,01 Mol des Säurechlorids, gelöst in 50 ml Benzol, tropfen. Dabei fällt das Phosphoniumchlorid aus. Das Zutropfen des Säurechlorids wird sofort eingestellt, wenn die Ylidlösung verbraucht ist, erkennbar an der Entfärbung. (Ein Überschuß an Säurechlorid ist unbedingt zu vermeiden, da es auch das acyierte Ylid angreift.) Nach der Reaktion kann der Stickstoffschatz entfallen. Das Phosphoniumchlorid wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen, und die Lösung wird im Vakuum eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit 20 ml Essigester, kühlert kurz mit Eis/Kochsalz und saugt ab. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Manchmal bleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels ein öriger Rückstand, der sich aber meistens in Essigester löst und nach 24 Std. im Kühlschrank kristallisiert.

Die meisten Triphenylphosphinacylalkylene lassen sich aus Essigester umkristallisieren. Die Löslichkeit in diesem Solvens steigt mit zunehmender Zahl der Methylengruppen im Molekül. Einige ml Äther beschleunigen die oft langsame Kristallisation. Viele Triphenylphosphinacylalkylene halten das Lösungsmittel hartnäckig fest.

Für weitere Umsetzungen (Verseifung und Wittig-Reaktion) ist es nicht unbedingt erforderlich, die Acylverbindung zu isolieren; man kann sie nach Eindampfen der Benzollösung sofort verseifen oder mit Aldehyden umsetzen. Verwendet man für die letzte Reaktion Benzol als Lösungsmittel, so kann die Acylierungslösung nach Absaugen des Phosphoniumsalzes direkt benutzt werden.

Die Phosphoniumchloride bilden sich in Ausbeuten von 80–100 % und können nach einmaligem Umfällen aus Chloroform mit Äther und sorgfältigem Trocknen zur erneuten Darstellung des Ylids eingesetzt werden. Hin und wieder fallen die Chloride ölig an, werden aber beim Reiben kristallin.

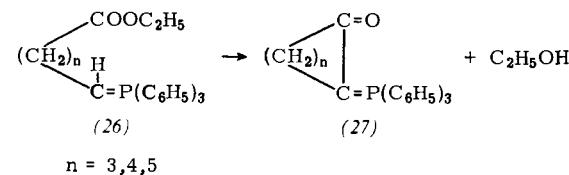
[7] *S. T. D. Gough u. S. Trippett*, J. chem. Soc. (London) 1964, 543.

[8] *H. J. Bestmann*, unveröffentlicht.

##### b) Reaktion mit Estern, Thioestern und Acylimidazolen

Triphenylphosphinacylalkylene können, wie in Abschnitt B 1 c gezeigt wird, zum Aufbau von Ketonen verwendet werden. Da die Darstellung der Acylide ausgehend von  $\alpha$ -Bromketonen nur in einigen Fällen glatt gelingt [9], kommt der C-Alkylierung von Phosphinalkylenen präparative Bedeutung zu. Die Acylierung mit Säurechloriden hat den Nachteil, daß ein Mol des eingesetzten Ylids als Triphenyl-alkylphosphoniumchlorid (*10*) ausfällt, wenngleich man daraus die Verbindung (*6*) erneut darstellen kann. Ein Acylierungsverfahren, das diesen Nachteil vermeidet, ist die Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Estern.

Salzfreie Ylidlösungen reagieren im allgemeinen nicht mit Äthyl- oder Methylestern [3, 10]. Lediglich bei den  $\omega$ -Äthoxycarbonyl-triphenylphosphinalkylenen (*26*) wurde eine intramolekulare C-Alkylierung zu den ringförmigen Yliden (*27*) beobachtet [11a, 11b]. Diese Reaktion bietet neue Möglichkeiten zum Aufbau cyclischer Carbonylverbindungen.



In Gegenwart von Lithiumsalzen reagieren Alkylester dagegen überraschenderweise mit Phosphinalkylenen [4, 5]. Auch diese Umsetzungen verlaufen unter Umylidierung [3]. Man erhält die Triphenylphosphinacylalkylene (*9*) und die Triphenyl-alkylphosphoniumbromide [*(10)*,  $\text{Br}^\ominus$  statt  $\text{Cl}^\ominus$ ], die aus den primär entstehenden Alkoholaten [*(10)*,  $\text{OC}_2\text{H}_5^\ominus$  statt  $\text{Cl}^\ominus$ ] mit dem in der Lösung vorhandenen LiBr gebildet werden. Die Umsetzung verläuft also auch hier im Molverhältnis 2:1; die Ausbeuten an den acyierten Yliden (*9*) sind jedoch schlecht.

Bessere Ergebnisse erhält man bei der Reaktion salzfreier Phosphinalkylenlösungen mit aktivierten Estern, z. B. Phenylestern und Thiophenylestern [3], sowie mit Acylimidazolen [12]. Diese Reaktionen verlaufen ebenfalls unter Umylidierung. Die Verfahren besitzen Bedeutung für die Formylierung [8, 13]. Besonders geeignet für die Acylierung sind Thiocarbonsäure-S-äthylester (*28*) [3].

In der ersten Stufe werden das Phosphinacylalkyen (*9*) und das Phosphonium-äthylthiolat (*29*) gebildet, das zunächst

[9] *H. Hoffmann u. H. J. Diehr*, Tetrahedron Letters 1962, 583; *I. J. Borowitz u. L. I. Grossman*, ibid. 1962, 471; *I. J. Borowitz u. R. Virkhaus*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2183 (1963); *S. Trippett*, J. chem. Soc. (London) 1962, 2337; *A. J. Speziale u. R. D. Partos*, J. Amer. chem. Soc. 85, 3312 (1963).

[10] *H. Behringer u. K. Falkenberg*, Chem. Ber. 96, 1428 (1963), berichten über die Umsetzung eines vinylogen Esters mit Triphenylphosphinäthoxycarbonylmethylen.

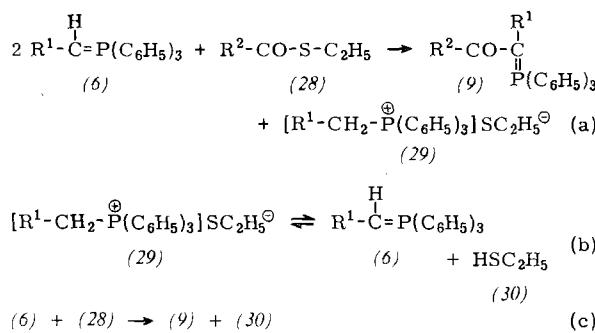
[11a] *H. O. House u. H. Babad*, J. org. Chemistry 28, 90 (1963).

[11b] *L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukov u. M. M. Schemjakin*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1963, 1134; Chem. Abstr. 59, 8607d (1963).

[12] *H. J. Bestmann, N. Sommer u. H. A. Staab*, Angew. Chem. 74, 293 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 270 (1962).

[13] *H. A. Staab u. N. Sommer*, Angew. Chem. 74, 294 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 270 (1962).

ausfällt (Gl. a). Analog dem Alkoholverlust der Phosphoniumalkolate [14] spaltet (29) beim Erwärmen in einer Gleichgewichtsreaktion Äthylthiol (30) ab, wobei das Ylid (6) entsteht (Gl. b), das dann mit weiterem Thiolester (28)



reagieren kann und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird, erkenntlich an der langsamen Auflösung des oft ölig ausfallenden Salzes (29). Gleichung (c) beschreibt die Gesamtreaktion. Man spart gegenüber dem Säurechloridverfahren 1 Mol Ylid. Die Ausbeuten sind in Tabelle 1 angeführt.

#### Arbeitsvorschriften:

##### Acylierung von Triphenylphosphinalkylenen mit Thiocarbonäure-S-äthylestern [3]

Die Reaktionen sind im Schlenkrohr unter Stickstoff auszuführen. Es ist zweckmäßig, den Rückflußkübler oben durch ein Quecksilberventil zu verschließen. – Zu einer siedenden Lösung von 0,022 Mol eines Phosphinalkylen (salzfrei) in absolutem Toluol (die Lösung braucht nicht filtriert zu werden) gibt man 0,02 Mol des Thiocarbonäure-S-äthylesters und kocht 18 Std., wobei der anfangs ausgefallene ölige Niederschlag des Phosphoniumthiolats langsam wieder in Lösung geht. Anschließend muß, falls eine nicht filtrierte Ylidlösung verwendet wurde, heiß von Natriumhalogenid abgesaugt werden (ohne Stickstoffschutz). Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum hinterbleibt das Triphenylphosphinacylalkyen, das beim Reiben kristallisiert. Ausbeuten und Lösungsmittel zum Umkristallisieren gibt Tabelle 1 an. Der notwendige Überschuß an Phosphoniumsalz steigt mit wachsender Länge des Restes R in den Triphenyl-alkylphosphoniumsalzen  $[\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{X}^\ominus$  (Beispiel: Triphenyl-butylphosphoniumbromid: 35 % Überschuß). – Die Thiocarbonäure-S-äthylester werden im allgemeinen aus den Säurechloriden mit  $\text{NaSC}_2\text{H}_5$  dargestellt [15].

##### Triphenylphosphin-( $\alpha$ -oxo)-cyclohexylen [11a]

42 g Triphenyl-( $\omega$ -äthoxycarbonyl-amyl)-phosphoniumjodid werden zu einer Lösung von 3,4 g Kalium in 300 ml tert. Butanol gegeben. Man kocht 12 Std. unter Rückfluß, dampft im Vakuum ein und schüttelt den Rückstand mit Chloroform/Wasser. Die Chloroformlösung wird getrocknet und das Ylid (27),  $n = 4$ , mit Essigester ausgefällt. Ausbeute 22,1 g (79 %),  $F_p = 243\text{--}245^\circ\text{C}$ .

##### c) Ketone durch Spaltung von Triphenylphosphin-acylalkylenen

Triphenylphosphin-acylalkylene (9) sind schwache Basen und daher gegenüber kaltem Wasser stabil. Beim Kochen mit Wasser zerfallen sie jedoch in Ketone (31) und Triphenylphosphinoxid [6, 3].

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

[15] Vgl. H. J. Bestmann u. H. Schulz, Chem. Ber. 92, 530 (1959).

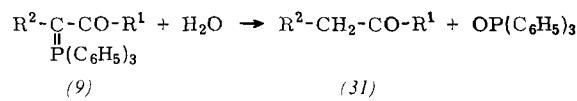


Tabelle 2. Ketone  $\text{R}^1-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}^2$ , (31), durch Hydrolyse von Triphenylphosphin-acylalkylenen (9).

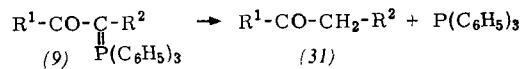
$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Ausb. [%]
$\text{CH}_3$	H	83 [a]
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	93 [a]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	H	78
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	84 [a]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}_3$	74
$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	95

[a] Ausbeute bestimmt über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Die Hydrolyse wird in wäßrigem Alkohol ausgeführt. Zugabe von wenig Alkalihydroxyd erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Nicht hydrolysierbar sind die Triphenylphosphin-acylbenzylene (23) und (24), Triphenylphosphin-p-nitro-benzoylmethylen (14) und Triphenylphosphin-benzoyl-methoxycarbonyl-methylen (25). Dies dürfte auf die Nachbarschaft resonanzstabilisierender Gruppen zurückzuführen sein, die mit der CP-Doppelbindung in Mesomerie treten. Dadurch ist die Basizität des Kohlenstoffatoms so verringert, daß sich kein Phosphoniumhydroxyd mehr bilden kann.

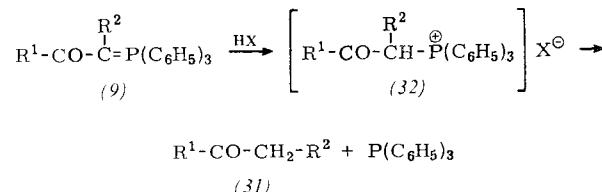
Die cyclischen Ylide (27) hydrolysieren erst beim Erhitzen in o-Dichlorbenzol/Wasser/Äthanol (1,165:4:8) im Bombenrohr auf  $150^\circ\text{C}$  in cyclische Ketone und Triphenylphosphinoxid [11a].

Auch durch reduktive Spaltung mit Zink in Eisessig erhält man aus den Triphenylphosphin-acylalkylenen (9) Ketone [4].



Diese Reaktion gelingt besonders gut bei aromatischen Resten  $\text{R}^1$  (Ausbeuten > 90%). Bei aliphatischen Resten  $\text{R}^1$  erhält man die Ketone in weit schlechteren Ausbeuten als durch Hydrolyse, und in vielen Fällen versagt hier die Methode ganz.

Ebenfalls von präparativer Bedeutung ist die Spaltung quartärer Phosphoniumsalze durch Elektrolyse [16]. Man löst die Triphenylphosphin-acylalkylene in der stöchiometrischen Menge Mineralsäure und elektrolysiert dann die Lösung des Salzes (32) (in einem geschlossenen Gefäß mit Rückflußkübler) an einer Bleielektrode, die um das Diaphragma der Kohleanode in einem kleinen Abstand herumgebogen ist. Dabei entstehen das Keton (31) und Triphenylphosphin jeweils in Ausbeuten von 60–80 % [3b].



Diese Methode versagt bei aromatischen Resten  $\text{R}^1$ , da hier die Ylide (9) zurückgebildet werden. Das gleiche gilt für  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}$ . Dagegen ist die Methode bei aliphatischen Resten  $\text{R}^1$  empfehlenswert, so daß sich

[16] L. Horner u. A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 65 (1961).

die reduktiven Spaltungen mit Zink in Eisessig und durch Elektrolyse gegenseitig gut ergänzen. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der Wiedergewinnung des Triphenylphosphins.

## **Arbeitsvorschriften:**

### *Ketone durch Hydrolyse [3]*

Man löst das Triphenylphosphin-acylalkylen (es kann das unzureinigte Reaktionsprodukt der Acylierung benutzt werden) in 50–80 ml 80-proz. Methanol, gibt 1–2 ml 2 N NaOH hinzu und kocht 12 Std. unter Rückfluß. Nach Zusatz von 3 ml Eisessig wird das gebildete Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherische Phase getrocknet und das Keton nach Vertreiben des Lösungsmittels destilliert oder umkristallisiert.

Alle in Tabelle 2 angeführten Ketone lassen sich isolieren. Wenn sie nicht mit Wasserdampf flüchtig sind, muß die Hydrolyselösung nach Zugabe des Eisessigs eingedampft werden und das Keton durch Behandeln des Rückstandes mit Petroläther vom Triphenylphosphinoxid getrennt werden. Für diese Trennung eignet sich auch die Zinkchlorid-Methode [17]. Die Ausbeuten zeigt Tabelle 2.

### Ketone durch reduktive Spaltung [3]

Man löst 0,005 Mol des Triphenylphosphin-acylalkylens in 25 ml Chloroform, gibt 12 g Zinkpulver dazu und läßt in das unter Rückfluß siedende Gemisch in 1 Std. 50 ml Eisessig tropfen. Nach weiterem Kochen (1 Std.) wird die Reaktionslösung einer Wasserdampfdestillation unterworfen und das Keton aus dem Destillat ausgeäthert. — Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Phase mit 2N NaOH gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vertrieben. Es hinterbleibt Triphenylphosphin, das aus Methanol umkristallisiert werden kann. (Fp und Misch-Fp = 81 °C).

### *Ketone durch Elektrolyse [3]*

Als Elektrolysiergefäß wird ein Drehalskolben ( $\approx$  250 ml) mit einem weiten mittleren Hals benutzt, durch den das Diaphragma, mit einer Gummimanschette befestigt, eingebracht wird. Um das Diaphragma wird im Abstand von 2–3 cm die Bleikathode gebogen. Einer der seitlichen Hälse, der einen Stopfen mit eingeschmolzenem Draht trägt, dient zur Kathodenzuleitung. Der Kontakt zur Kathode wird durch eine Klemme hergestellt. Der dritte Hals soll einen Rückflußkühler tragen, da die Temperatur während der Elektrolyse stark ansteigt. 0,01 Mol des Triphenylphosphinacylalkylens werden in der stöchiometrischen Menge HCl gelöst. Nach dem Verdünnen der Lösung auf 50–100 ml wird bei einer Klemmenspannung von 24–30 Volt elektrolysiert. Dabei steigt die Stromstärke in 15 min auf 2–3 Ampere und fällt gegen Ende der Reaktion langsam wieder ab.

Viele Ketone lassen sich mit Wasserdampf direkt aus der Reaktionslösung austreiben. Der Rückstand besteht aus Triphenylphosphin. Ist das Keton nicht mit Wasserdampf flüchtig, wird die elektrolysierte Lösung ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und der Rückstand nach Vertreiben des Lösungsmittels im rotierenden Kugelrohr destilliert, oder das Triphenylphosphin wird durch Übergießen mit Methanol ( $0^{\circ}\text{C}$ ) abgetrennt (zur Versuchsanordnung vgl. [16]).

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

d) Aufbau von  $\alpha$ -verzweigten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen

Triphenylphosphin-acylalkylene (9) lassen sich in einer Wittig-Reaktion mit Aldehyden (33) umsetzen. Dabei entstehen  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, besonders auch  $\alpha$ -verzweigte (34) [3, 6].

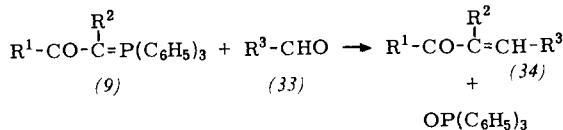


Tabelle 3 zeigt einige durch Umsetzung mit Benzaldehyd gewonnene Verbindungen.

Tabelle 3.  $\alpha$ -Verzweigte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone

$C_6H_5-CH=CR^2-CO-R^1$  aus Triphenylphosphin-acylalkylenen ( $(C_6H_5)_3P=CR^2-CO-R^1$ ) und Benzaldehyd.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Zeit [Tage]	Ausb. [%]
(35)	CH <sub>3</sub>	H	3	76 [a]
(36)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	3	70 [a]
(37)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	3	64
(38)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH	CH <sub>3</sub>	4	81
(39)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	1	40
(40)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3	60 [a]

[a] Ausbeute bestimmt über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

Die Reaktionen dauern wesentlich länger als die übliche Wittig-Reaktion. In den meisten Fällen ist 3- bis 4-tägiges Kochen in absolutem Benzol notwendig, um gute Ausbeuten zu erzielen. Ketone reagieren nicht [18]. Die hydrolyse-resistenten Triphenylphosphin-acylalkylene können auch mit Aldehyden keine Wittig-Reaktion eingehen.

Da man Triphenyl-alkylphosphoniumsalze aus Alkylhalogeniden oder Alkoholen darstellen kann, eröffnet die C-Acylierung der Phosphinalkylene eine neue Möglichkeit, Ketone aus Alkylhalogeniden oder Alkoholen und Carbonsäurederivaten aufzubauen.

## **Arbeitsvorschrift:**

### *2-Methyl-1,5-diphenyl-1,4-pentadien-3-on (38)*

8,4 g Triphenylphosphin- $\alpha$ -cinnamoyläthylen (17) und 2,12 g Benzaldehyd werden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsaus- schluß 4 Tage in 100 ml absolutem Toluol unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum ab- gezogen, der Rückstand mit 10–20 ml auf –40 °C abgekühltem Äther versetzt und abgesaugt. (Unlöslicher Anteil 4,5 g Triphenylphosphinoxyd, Fp und Misch-Fp = 153 °C, 80 % Ausbeute.) Das Filtrat dampft man ein. Der Rückstand kri- stallisiert beim Verreiben mit etwas Petroläther und kann aus Isopropanol bei –30 °C umkristallisiert werden. Fp = 62 °C, Ausbeute 4,0 g (81 %).

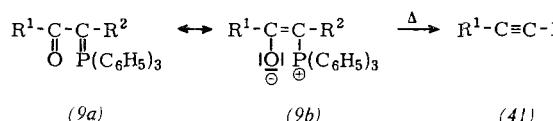
### e) Synthese von Acetylenlderivaten

Triphenylphosphin-acylalkylene (*9*) lassen sich durch zwei mesomere Formen beschreiben (vgl. Abschnitt B 1a). Die Umsetzung mit Alkylhalogeniden und Säurechloriden wird über (*9b*) formuliert, da das O-Atom angegriffen wird [3, 6, 19].

[18] Vgl. dazu die Säurekatalyse bei Umsetzungen mit den stabilen Triphenylphosphin-alkoxycarbonyl-äthylenen: Ch. Rüchardt, S. Eichler u. P. Panse, Angew. Chem. 75, 858 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 619 (1963); S. Fliszar, R. F. Hudson u. G. Salvadori, Helv. chim. Acta 47, 159 (1964).

[19] S.T. D. Gough u. S. Trippett, J. chem. Soc. (London) 1962, 2333.

Über (9b) verläuft sicher auch die thermische Zersetzung der Acylylide, die zu Acetylenverbindungen (41) führt [19, 20].



Diese Reaktion gelingt nur, wenn R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> eine aromatische Gruppe und weder R<sup>1</sup> noch R<sup>2</sup> ein H-Atom ist. Die Ausbeuten liegen um 50%. Ist R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R<sup>2</sup>=Alkyl, so entstehen neben Acetylen- auch Allenverbindungen [21].

Die unter Umylidierung verlaufende C-Acylierung des Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (42) mit Säurechloriden macht die Triphenylphosphin-( $\alpha$ -acyl- $\alpha$ -methoxycarbonyl)-methylene (43) leicht zugänglich. Ihre thermische Zersetzung ergibt in sehr guten Ausbeuten Acetylencarbonsäureester (44) (siehe Tabelle 4), wie dies unabhängig voneinander Märkl [22] sowie Gough und Trippett [19] zeigten.

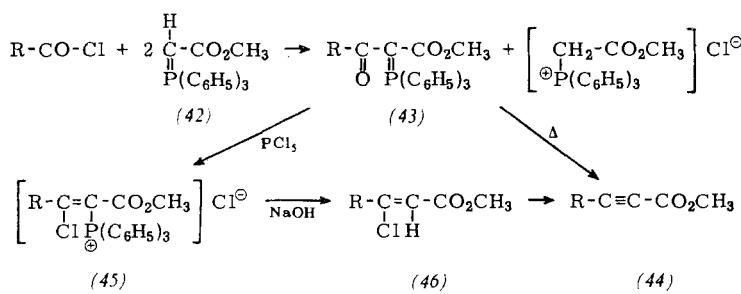


Tabelle 4. Acetylencarbonsäuren R-C≡C-CO<sub>2</sub>H (47) durch thermische Zersetzung von Triphenylphosphin-acylmethoxycarbonylmethylenen (43) und anschließende Hydrolyse.

R	Ausb. [%]	Fp [°C]
CH <sub>3</sub>	77	147 [a]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	135–136
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81	147–149
$\alpha$ -Naphthyl	81	138
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66	107–108
$\alpha$ -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	124
$\alpha$ -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66	130–131
	75	107–110 (Zers.)

[a] Amid.

Auf diesem Wege lassen sich auch Bis-acetylencarbon-säureester gewinnen [7]. An die Stelle der Estergruppe kann auch eine Cyangruppe treten [20].

Die Umsetzung der Ylide (43) mit PCl<sub>5</sub> oder Vilsmeier-Reagentien führt zu Phosphoniumsalzen (45), die ohne Isolierung mit NaOH über die Verbindung (46) ebenfalls die Acetylencarbonsäureester (44) ergeben [23].

[20] Vgl. auch S. Trippett u. D. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1959, 3874.

[21] H. J. Bestmann u. F. Seng, unveröffentlicht.

[22] G. Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961).

[23] G. Märkl, Angew. Chem. 74, 217 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 160 (1962).

Arbeitsvorschrift:

### $\alpha,\beta$ -Acetylencarbonsäuren [22]

1,0 g des Ylids (43) [22] bringt man in einen Säbelkolben oder in ein Kölbchen mit absteigendem Luftkühler, der in einen als Vorstoß und Kölbchen dienenden Absaugfinger hineinreicht. Je nach dem Siedepunkt des zu erwartenden Esters verringert man den Druck auf 12 bis 0,05 Torr und erhitzt langsam auf 220 bis 260 °C. Nach etwa 15 min ist außer dem Ester auch die Hauptmenge des Triphenylphosphinoxyds (wenn bei 0,05 Torr gearbeitet wird) übergegangen. Das Destillat wird in Methanol aufgenommen und mit 3 ml konzentrierter Natronlauge versetzt. Nach 24 Std. (Raumtemperatur) zieht man das Methanol im Vakuum ab und setzt etwa 30 ml Wasser zu. Triphenylphosphinoxyd scheidet sich hierbei zunächst ölig ab, erstarrt in der Kälte aber sehr schnell kristallin. Man filtriert es ab und säuert das klare Filtrat mit wenig konzentrierter Salzsäure an. Die ausfallende Säure wird anschließend aus Chloroform/Petroläther oder Methanol/Wasser umkristallisiert.

### 2. Reaktion von Phosphinalkylenen mit Chlorameisensäureestern. Aufbau von Carbonsäuren

#### a) Alkoxy carbonylierung von Phosphinalkylenen

Phosphinalkylen (6) lassen sich mit Chlorameisensäureestern (48) umsetzen. Die Reaktion verläuft unter Umylidierung und ermöglicht eine Alkoxy carbonylierung der Ylide (6) unter Bildung der Ester (49) (vgl. Tabelle 5).

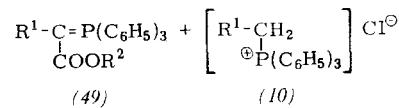
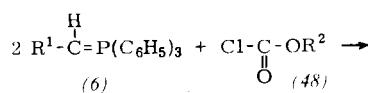


Tabelle 5. Triphenylphosphin-methoxycarbonylalkylene (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=CR<sup>1</sup>-CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>, (49), R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, aus Triphenylphosphinalkylenen (6) und Chlorameisensäure-methylester (48), R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>.

	R <sup>1</sup>	Fp [°C]	[%]
(50)	H	164 [a]	80
(51)	CH <sub>3</sub>	145 [a]	95
(52)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	125 [b]	88
(53)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	105 [c]	96
(54)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	155 [a]	80
(55)	Cyclohexyl	ölig	75

[a] Aus Essigester.

[b] Aus Essigester/Petroläther.

[c] Aus Benzol/Petroläther.

Im IR-Spektrum der Triphenylphosphin-alkoxycarbonylalkylene (49) ist die Carbonylbande der Estergruppe nach 6,15  $\mu\text{m}$  verschoben [24, 25], ein Befund, der auf eine stark „aufgerichtete“ Bindung in der Carbonylgruppe hindeutet.

[24] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Angew. Chem. 73, 27 (1961); Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

[25] Vgl. dazu auch G. Aksnes, Acta chem. scand. 15, 692 (1961).

## Arbeitsvorschrift:

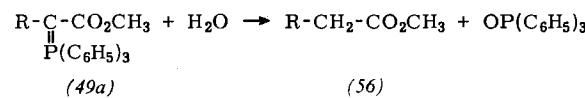
### Methoxycarbonylierung von Triphenylphosphinalkylenen [24]

Unter Stickstoffschutz tropft man zu einer salzfreien, siedenden Lösung von 0,022 Mol eines Triphenylphosphinalkylen in absolutem Benzol 0,1 Mol Chlorameisensäuremethylester in 50 ml Benzol. Dabei fällt das Phosphoniumchlorid (10) aus. Das Zutropfen wird sofort eingestellt, wenn die Ylidlösung verbraucht ist, erkennbar an der Entfärbung. Ein Überschuß an Chlorameisensäureester ist zu vermeiden, da dieser auch das alkoxy carbonylierte Ylid (49) angreift. Nach der Reaktion kann der Stickstoffschutz entfallen. Nun wird das Phosphoniumchlorid abgesaugt, mit Benzol gewaschen und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand kann aus Essigester oder Mischungen von Essigester oder Benzol mit Petroläther umkristallisiert werden. Die Ausbeute zeigt Tabelle 5. Für weitere Umsetzungen ist es nicht unbedingt erforderlich, die alkoxy carbonylierten Ylide zu isolieren. Man kann nach dem Abtrennen des Phosphoniumchlorids die benzolische Lösung direkt mit Aldehyden umsetzen oder nach Vertreiben des Benzols das anfallende Rohprodukt verseifen.

Die Phosphoniumchloride erhält man in 80- bis 100-prozentiger Ausbeute. Sie können nach einmaligem Umpfällen aus Chloroform mit Äther und sorgfältigem Trocknen zur erneuten Darstellung des Ylids verwendet werden. Zunächst ölige Chloride werden beim Reiben kristallin.

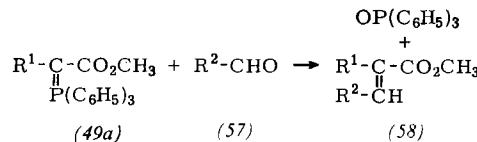
### b) Carbonsäuren aus Triphenylphosphin-methoxycarbonyl-alkylenen

Die nach der obigen Methode leicht darzustellenden Triphenylphosphin-alkoxycarbonyl-alkylene (49) lassen sich zum Aufbau von Carbonsäuren verwenden [24, 26]. Bei der Hydrolyse ergeben die Ylide (49a) Carbonsäureester (56).



So erhält man aus der Verbindung (54) beim Kochen in alkalischer Lösung Phenylessigsäure (97% Ausbeute) und aus (55) Cyclohexylessigsäure (75%).

Durch Wittig-Reaktion der Verbindungen (49a) mit Aldehyden (57) entstehen  $\alpha$ -verzweigte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester (58) [24, 26-28].



So wurden aus den Verbindungen (52) und (53) mit Benzaldehyd  $\alpha$ -trans-Alkylzimtsäuren [29] und aus (53) mit Zimtaldehyd 4-Phenyl-1-n-propyl-1,3-butadiencarbonsäure hergestellt.

Ketone reagieren im allgemeinen nicht mit den Yliden (49). Fodor und Tömösközi [30] gelangen jedoch solche

[26] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Chem. Ber. 95, 2921 (1962).  
[27] O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser u. P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957).

[28] H. O. House u. G. Rasmussen, J. org. Chemistry 26, 4278 (1961).

[29] Die cis-Verbindungen wurden nicht gefunden. Vgl. dazu [28].

[30] G. Fodor u. I. Tömösközi, Tetrahedron Letters 1961, 579.

Umsetzungen im Bombenrohr bei 100-170 °C. Ähnliche Reaktionen können in Lösungsmitteln durch Säurekatalyse erreicht werden [18].

## Arbeitsvorschriften:

### Carbonsäuren durch Hydrolyse von Triphenylphosphin-alkylmethoxycarbonyl-methylenen (49a)

Das Ylid (49a) erhitzt man mit 10-prozentiger wäßrig-methanolischer Kalilauge ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH} \approx 1:1$ ) 1 Std. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt. Dabei fällt der überwiegende Teil des Triphenylphosphinoxyds aus. Man filtriert, dampft das Filtrat auf 50-100 ml ein und bringt es nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure auf  $\text{pH} = 1$  bis 3. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach den Eigenschaften der entstandenen Carbonsäure.

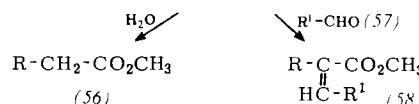
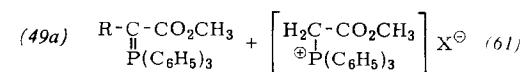
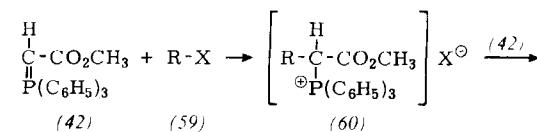
### $\alpha$ -Verzweigte $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren durch Wittig-Reaktion

In einem Schlenkrohr, das mit einem durch ein Quecksilberventil verschlossenen Rückflußkühler versehen ist, wird eine Lösung des Triphenylphosphin-alkylmethoxycarbonylmethylen (49a) und des Aldehyds (57) in Benzol mehrere Stunden gekocht. Anschließend vertreibt man das Lösungsmittel im Vakuum und zieht den Rückstand mit Petroläther oder wenig Äther aus, wobei ein Teil des Triphenylphosphinoxyds ungelöst bleibt. Nach dem Filtern wird der Petroläther oder Äther verdampft und der Rückstand nach der vorstehenden Vorschrift verseift. Beim Verdünnen des Ansatzes mit Wasser fällt das übrige Triphenylphosphinoxyd aus. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach den Eigenschaften der Carbonsäure.

### 3. Reaktion mit organischen Halogeniden und Carboniumsalzen

#### a) Aufbau von Carbonsäuren aus organischen Halogeniden und Triphenylphosphinmethoxycarbonylmethylen [26]

Setzt man Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (42) mit Halogeniden (59) um, so bilden sich zunächst Phosphoniumsalze (60). Ist der Rest R ein Ligand mit -I-Effekt, so wird (60) zu einer starken Säure, die sofort mit einem zweiten Molekül Ylid (42) unter Umylidierung weiterreagiert. Man erhält ein substituiertes Triphenylphosphin-methoxycarbonyl-methylen und das Phosphoniumsalz (61), aus dem das Ausgangsylid (42) durch Basen leicht zurückgewonnen werden kann.



Bei der Umsetzung von (42) mit Alkylijodiden bleibt die Reaktion in absolutem Eisessigester auf der Stufe des alkylierten Phosphoniumsalzes (60) stehen, da (60) durch den +I-Effekt des aliphatischen Restes R eine schwächere Säure ist als das bei einer Umylidierung entstehende Salz (61). Die Ausbeuten am Salz (60) nehmen jedoch mit zunehmender Länge des aliphatischen Restes R wegen der abgeschwächten Polarität der C-Halogenbindung stark ab. Da im Säure-Base-Gleichgewicht (siehe Teil I) auch eine teilweise Umylidierung zwischen Phosphinalkylenen und Phosphoniumsalzen gleicher Säure- und Basen-Stärke abläuft, können unerwünschte Nebenprodukte entstehen [26].

Ganz eindeutig verlaufen jedoch Umsetzungen, bei denen durch die induktive Wirkung des Substituenten R vollständige Umylidierung eintritt (Tabelle 6).

Tabelle 6. Triphenylphosphin-alkylmethoxycarbonylmethylene ( $(C_6H_5)_3P=CR-CO_2CH_3$ ) (49a) aus organischen Bromiden (59) und Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylene (42).

R	Ausb. [%]	Fp [°C]
$CH_2-CH=CH_2$	93	ölig
$CH_2-CO_2CH_3$	98	157–158
$CH_2-CN$	89	138–139
$C_6H_5-CH_2$	75	186–187
$C_6H_5-CH=CH-CH_2$	81	ölig

Als Lösungsmittel dient im allgemeinen absoluter Essigester. Das Triphenyl-methoxycarbonylmethyl-phosphoniumhalogenid (61) fällt aus (80- bis 95-proz. Ausbeute). Die Triphenylphosphin-alkylmethoxycarbonyl-methylene (49a) erhält man durch Eindampfen der Reaktionslösung. Die Verbindungen (49a) lassen sich – wie unter [26] beschrieben – zum Aufbau verschiedenartigster Carbonsäuren [(56), (58)] heranziehen.

#### Arbeitsvorschrift:

#### Alkylierung des Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen [26]

Zu einer siedenden Lösung von 0,4 Mol Triphenylphosphin-methoxycarbonyl-methylen (42) in absolutem Essigester gibt man 0,2 Mol des Alkyhalogenids (59) und kocht 2 Std. unter Rückfluß. Anschließend wird das ausgefallene Triphenylmethoxycarbonylmethyl-phosphoniumhalogenid (61) abgesaugt (Ausbeute 80–95 %) und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand besteht aus dem alkylierten Ylid (49a), das oft ölig anfällt, aber meistens beim Reiben kristallisiert und aus Essigester umkristallisiert werden kann. (Ausbeuten vgl. Tabelle 6).

#### b) Allene aus Phosphinalkylenen und 1-Dimethylamino-1-chlorverbindungen

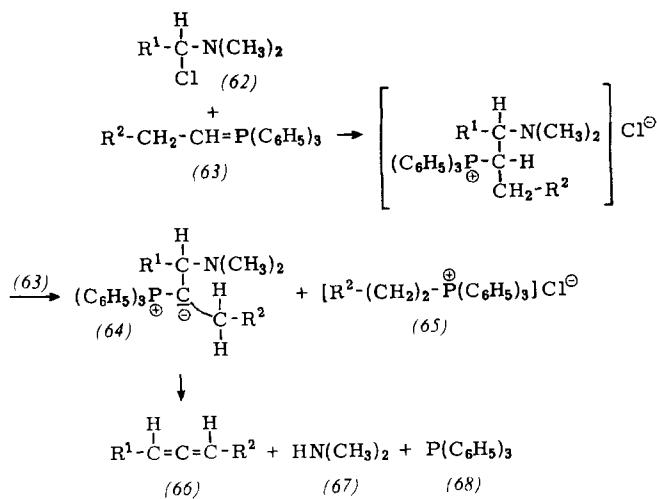
Aus den leicht zugänglichen Dimethylamino-chlorverbindungen (62) [31] und Phosphinalkylenen (63) erhält man überraschenderweise Allene (66) [32].

Der Mechanismus und die Stöchiometrie der Reaktion werden noch untersucht [33]. Es darf angenommen werden, daß die Umsetzung nach Schema 2 abläuft. Zu-

[31] H. Böhme, E. Mundlos u. O. E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2003 (1957); H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).

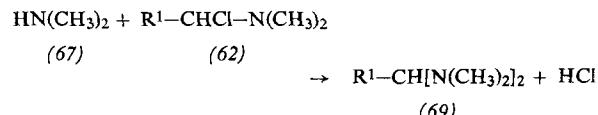
[32] H. J. Bestmann, F. Seng u. J. Berthold, unveröffentlicht; vgl. auch H.J.Bestmann u. F.Seng, Angew.Chem.75, 1117 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 140 (1964).

[33] H. J. Bestmann, F. Seng u. J. Popp, unveröffentlicht.



Schema 2

nächst bildet sich aus der Verbindung (62) und dem Phosphinalkylen (63) ein Salz, das dann unter Umylidierung mit einem zweiten Molekül Ylid (63) neben dem Phosphiniumsalz (65) das stickstoffhaltige Phosphinalkylen (64) ergibt. Die Verbindung (64) zerfällt durch intramolekulare  $\beta$ -Eliminierung in das Allen (66), Dimethylamin (67) und Triphenylphosphin (68). Dieser Zerfall kann als ein intramolekularer Hofmann-Abbau angesehen werden. Das freigewordene Amin (67) kann mit noch nicht umgesetztem (62) zur Verbindung (69) reagieren. Die dabei auftretende Salzsäure wird vom Ylid (63) gebunden.



#### Arbeitsvorschrift:

#### Phenylallen [33]

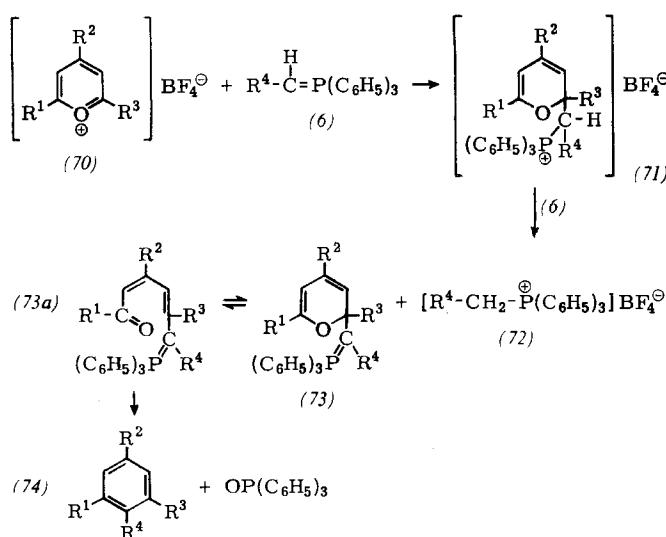
Zu einer salzfreien Lösung von 60 mMol Triphenylphosphin-äthylen [(63),  $R^2 = H$ ] in absolutem Tetrahydrofuran gibt man unter  $N_2$  40 mMol  $\alpha$ -Chlordimethyl-benzylamin (aus Benzyliden-bis-dimethylamin dargestellt [31]) und röhrt bis zur Entfärbung der schwach gelben Lösung. Anschließend wird das ausgefallene Triphenyläthyl-phosphoniumchlorid abgesaugt. Das Filtrat versetzt man mit 20 g Methyljodid und kocht sodann zur Ausfällung des Triphenylphosphins und der durch Sekundärreaktion gebildeten Verbindung (69),  $R^1 = C_6H_5$ , 3 Std. unter Rückfluß. Nach Abtrennung des Niederschlags wird das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Phenylallen entsteht in 60-proz. Ausbeute;  $K_p = 70^\circ C$ .

#### c) Aromaten und Azulene aus Phosphinalkylenen und Pyryliumsalzen

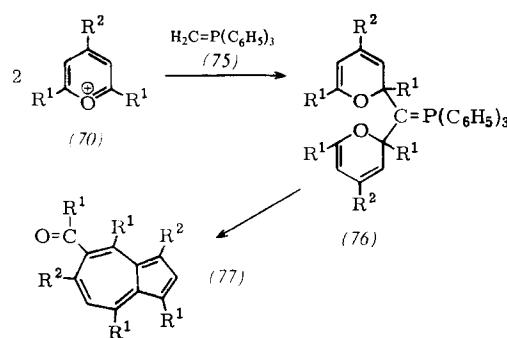
Die Kenntnis der Umylidierung [34] und der Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Halogenverbindungen unter gleichzeitiger Umylidierung [3, 24, 26] ermöglichte neue Synthesen. So reagieren die aus Pyryliumsalzen (70) und Phosphinalkylenen (6) primär gebildeten Salze (71) (unter Umylidierung) mit einem zweiten Molekül Ylid (6)

[34] H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962).

zum Phosphoniumsalz (72) und einem neuen Ylid (73). Dieses geht durch intramolekulare Wittig-Reaktion aus seiner tautomeren Form (73a) in die aromatische Verbindung (74) über [35].



Setzt man Pyryliumsalze (70) mit überschüssigem Triphenylphosphinmethylen (75) um, so erhält man Azulene (77) [36]. Es kann angenommen werden, daß dabei das Ylid [(73),  $\text{R}^4=\text{H}$ ] unter nochmaliger Umylidierung



mit einem zweiten Molekül Pyryliumsalz (70) zur Verbindung (76) reagiert, die in noch ungeklärter Weise in das Azulen (77) übergeht.

#### Arbeitsvorschrift:

##### 1.3.5-Triphenylbenzol [35]

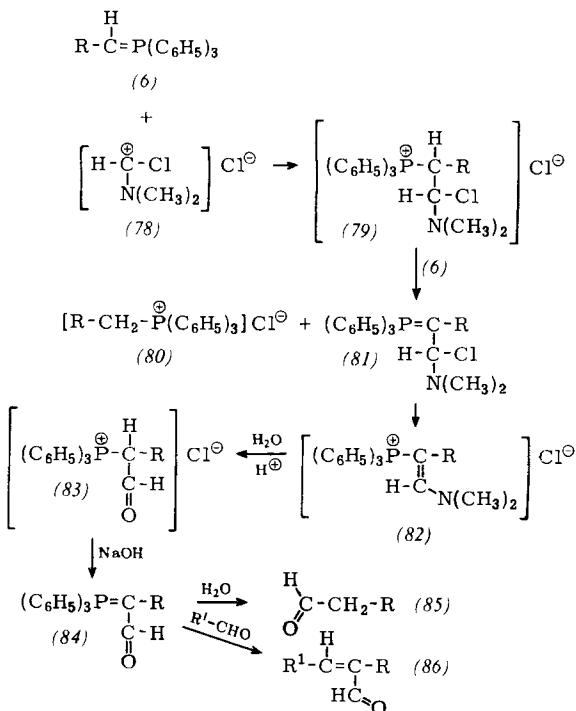
20 mMol Triphenylphosphinmethylen (75) in 100 ml siedendem Toluol werden innerhalb 1 Std. mit 10 mMol 1,3,5-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat in wenig Acetonitril versetzt. Die an der Eintropfstelle auftretende violette Färbung verschwindet augenblicklich. Nach der Zugabe kocht man die braune Lösung noch 30 min, engt auf 30 ml ein und vervollständigt die Ausfällung durch Zugabe von 100 ml Äther. Das Filtrat wird getrocknet, der Rückstand mit wenig Methanol versetzt und das 1,3,5-Triphenylbenzol nach einiger Zeit abgesaugt.  $\text{Fp} = 170-172^\circ\text{C}$ , Ausbeute 59 %.

[35] G. Märkl, Angew. Chem. 74, 696 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. I, 511 (1962).

[36] K. Dimroth, K. H. Wolf u. H. Wache, Angew. Chem. 75, 860 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 621 (1963).

#### d) Reaktion von Phosphinalkylenen mit Dimethylformamidchlorid. Synthese von Aldehyden

Aus dem Ylid (6) [ $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ] und dem Formamidchlorid (78) bildet sich das Salz (79), das unter Umylidierung mit (6) zum Phosphoniumchlorid (80) und dem Phosphinalkylen (81) reagiert [37]. Die Verbindung (81) isomerisiert zum Phosphoniumsalz (82), das als Enamin mit verdünnter Säure das Salz (83)



ergibt. Mit Natronlauge entsteht daraus das Ylid (84), das beim Verseifen in Triphenylphosphinoxyd und einen Aldehyd (85) zerfällt [4, 13] und durch Wittig-Reaktion zu  $\alpha$ -verzweigten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden (86) umgesetzt werden kann.

Die thermische Zersetzung des so dargestellten Triphenylphosphin-(1-formyl-1-methoxy-carbonyl)-methylen [(84),  $\text{R}=\text{CO}_2\text{CH}_3$ ] führt zu Propiolsäuremethylester. Die Umsetzung stark basischer Ylide mit Formamidchloriden wurde bisher nicht untersucht.

#### Arbeitsvorschrift:

##### Triphenyl-1-formylbenzyl-phosphoniumchlorid und Triphenylphosphin-1-formylbenzyliden

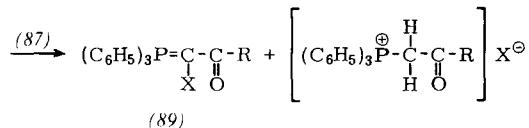
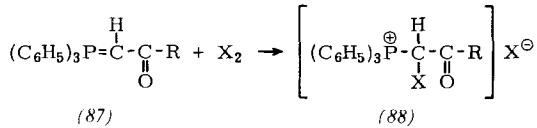
30 mMol Triphenylphosphin-benzyliden [(6),  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ] in 150 ml Toluol gibt man bei  $-5^\circ\text{C}$  zu 20 mMol Dimethylformamidchlorid in wenig Chloroform, Acetonitril oder Dimethylformamid. Die sofort entfärbte Lösung wird nach einigen Stunden vom Niederschlag des Salzes (80) abgesaugt. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wird das Enamin-phosphoniumsalz (82) in wenig Wasser gelöst. Beim Versetzen mit wenig konzentrierter Salzsäure kristallisiert das Phosphoniumchlorid (83),  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ , aus ( $\text{Fp} = 223^\circ\text{C}$ , Ausbeute 72 %). Mit verdünnter Natronlauge erhält man direkt das Ylid (84),  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Fp} = 124-126^\circ\text{C}$  (Monohydrat), Ausbeute 80 %.

[37] G. Märkl, Tetrahedron Letters 1962, 1027.

#### 4. Reaktion von Phosphinalkylenen mit Halogenen

##### a) Halogenierung von Phosphinalkylenen

Stabile Phosphinalkylene (87) reagieren mit freien Halogenen bei Zimmertemperatur unter Umylidierung [38a, 38b].



Halogeniert man in Gegenwart von Triäthylamin, so kann das zweite Molekül Ylid eingespart werden [38b, 39], da Triäthylamin eine stärkere Base ist als das Ylid (87). Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  bleibt die Reaktion auf der Stufe des Salzes (88) stehen. Aus (88) lässt sich dann mit Basen das Ylid (89) gewinnen [39, 40]. Für Chlorierungen ist Phenyljodidchlorid besonders geeignet [38a, 38b]. Jodierungen sind am günstigsten in Methanol durchzuführen, Bromierungen in Eisessig [38b]. Die Umsetzung stark basischer Triphenylphosphinalkylene mit Halogenen ist von Nebenreaktionen begleitet [41].

##### Arbeitsvorschriften:

###### *Triphenylphosphin-brom-acylmethylene* [(89), X=Br]

a) In Eisessig: 10 mMol Ylid (87) und 12,5 mMol wasserfreies Natriumacetat werden in 25 ml Eisessig gelöst und unter Röhren bei  $10\text{--}15^{\circ}\text{C}$  mit 10 mMol Brom in 10 ml Eisessig versetzt. Nach Zugabe von 5 ml konzentrierter Salzsäure wird das Lösungsmittel im Vakuum (Dünnenschichtverdampfer) abgezogen, der Rückstand in Wasser oder Wasser/Methanol gelöst, das Ylid (89) mit verdünnter Natronlauge gefällt und aus Essigester/Petroläther oder Methanol/Wasser umkristallisiert.

b) In Chloroform: Zur Lösung von 10 mMol Ylid (87) und 11 mMol frisch destilliertem Triäthylamin in 25 ml Chloroform lässt man bei  $10^{\circ}\text{C}$  10 mMol Brom in 10 ml Chloroform zutropfen. Zur Entfernung des Triäthylammoniumchlorids wird zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand, das Ylid (89), wie nach a) umkristallisiert.

###### b) Darstellung $\alpha$ -halogenierter $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester und Ketone

Die Halogenylide (89) lassen sich mit Aldehyden umsetzen.

Die halogenierten Triphenylphosphin-alkoxycarbonylmethylene [(89), R<sup>1</sup>=OR<sup>2</sup>] reagieren wesentlich besser

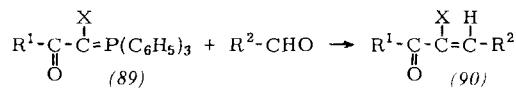
[38a] G. Märkl, Chem. Ber. 94, 2996 (1961).

[38b] G. Märkl, Chem. Ber. 95, 3003 (1962).

[39] D. B. Denney u. St. T. Ross, J. org. Chemistry 27, 998 (1962).

[40] Vgl. dazu auch A. J. Spezzale u. C. C. Tung, J. org. Chemistry 28, 1353 (1963).

[41] H. J. Bestmann, unveröffentlicht.



als die Acylverbindungen [(89), R<sup>1</sup>=Alkyl oder Aryl]. Auf diesem Wege lassen sich  $\alpha$ -halogenierte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone und Carbonsäureester (90) gewinnen, die sonst nicht oder nur sehr schwierig zugänglich sind.

Da Verbindungen (90) mit Basen Acetylene ergeben, eröffnet sich hier eine Möglichkeit zur Synthese von Acetylenketonen und Acetylencarbonsäureestern [38a].

#### C. Reaktionen, die unter $\beta$ -Eliminierung verlaufen

##### 1. Zum Mechanismus des Hofmann-Abbaus quartärer Phosphoniumsalze

Ammoniumsalze der Struktur  $[R^1-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\overset{\ominus}{\text{CH}_2\text{NR}_3^2}]X^{\ominus}$  werden von Basen bevorzugt zu Olefinen und Aminen abgebaut (Hofmann-Abbau) [42–44]. Die analogen Phosphoniumsalze zerfallen dagegen mit  $\text{OH}^{\ominus}$ -Ionen in ein Phosphinoxyd und einen Kohlenwasserstoff, während die Reaktion mit anderen Basen, z.B. Natriumamid, lithiumorganischen Verbindungen und Natriumalkoholat, zur Bildung der Phosphinalkylene führt. Nur in wenigen Fällen, in denen die H-Atome in  $\beta$ -Stellung zum P-Atom besonders aktiviert sind, bewirken Basen einen Zerfall der Phosphoniumsalze in ein Olefin und ein Phosphin [45–47].

Der Hofmann-Abbau quartärer Ammoniumsalze verläuft entweder unter  $\beta$ -Eliminierung oder unter  $\alpha',\beta$ -Eliminierung [44, 48]. Eine primäre  $\alpha$ -Eliminierung, der eine intra- oder intermolekulare Protonenwanderung von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Stellung am gleichen Liganden des N-Atoms folgt, wurde nicht beobachtet [49]. Da Protonen aus der  $\alpha$ -Stellung von Phosphoniumsalzen aber  $10^5$ -mal schneller abgespalten werden als bei Ammoniumsalzen [50], sollte die primäre  $\alpha$ -Eliminierung beim Zerfall von Triphenylphosphoniumsalzen bevorzugt sein.

[42] A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 78, 253 (1851); 79, 11 (1851).

[43] G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch u. G. Koenig, Liebigs Ann. Chem. 572, 1 (1951); G. Wittig, G. Koenig u. K. Clauss, ibid. 593, 127 (1955).

[44] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 13 (1956); J. Rabiant u. G. Wittig, Bull. Soc. chim. France 1957, 798; G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 612, 102 (1958); G. Wittig u. T. F. Burger, ibid. 632, 85 (1960).

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

[46] L. Hey u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1933, 531; M. Grayson, P. T. Keough u. G. A. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 4803 (1959); R. P. Welcher u. N. E. Day, J. org. Chemistry 27, 1824 (1962).

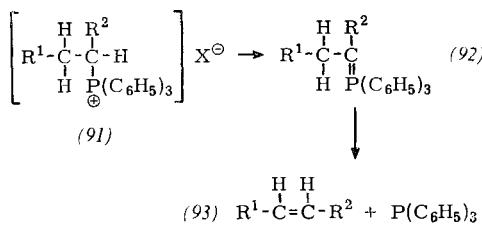
[47] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Chem. Ber. 95, 292 (1962); H. J. Bestmann, F. Seng u. H. Schulz, ibid. 96, 465 (1963).

[48] Vgl. hierzu die Übersichten: A. C. Cope u. E. R. Trumbull, Org. Reactions 11, 317 (1960); J. F. Bennett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 225 (1962); G. Köblich, Angew. Chem. 74, 453 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 382 (1962).

[49] A. C. Cope, N. A. LeBel, P. T. Moore u. W. R. Moore, J. Amer. chem. Soc. 83, 3861 (1961); E. M. Hodnett u. J. J. Flynn, ibid. 79, 2300 (1957); S. J. Cristol u. D. I. Davies, J. org. Chemistry 27, 293 (1962).

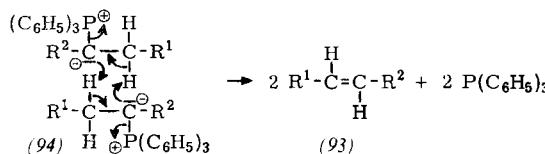
[50] W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 77, 521 (1955).

Mit tritiummarkierten Verbindungen konnte bewiesen werden, daß der durch lithiumorganische Verbindungen oder Natriumamid hervorgerufene Hofmann-Abbau von Phosphoniumsalzen (91), in denen der Rest R<sup>1</sup> stark elektronenanziehend ist, durch eine  $\alpha$ -Eliminierung zum Ylid (92) eingeleitet wird [51].



Umsetzungen mit vollständig deuterierten Verbindungen zeigten, daß das Phosphinalkylen (92) anschließend durch intermolekulare Wasserstoffverschiebung in ein Olefin (93) und Triphenylphosphin zerfällt [51].

Es wird angenommen, daß sich zwei Moleküle des Ylids zu einem Übergangszustand (94) zusammenlagern, aus



dem gleichzeitig mit einer gegenseitigen  $\beta$ -Eliminierung Triphenylphosphin austritt. Das bedeutet, daß auch der Hofmann-Abbau von Phosphoniumsalzen, der mit einer  $\alpha$ -Eliminierung am gleichen Liganden beginnt, erst durch eine intermolekulare  $\beta$ -Eliminierung ausgelöst wird. Die Ylidbildung kann demnach als eine „Störreaktion“ für den Hofmann-Abbau betrachtet werden.

Die Geschwindigkeit der intermolekularen Wasserstoffverschiebung (gegenseitige  $\beta$ -Eliminierung) wird von den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> im Ylid (92) bestimmt. Elektronegative Reste R<sup>1</sup> erhöhen die Geschwindigkeit, da sie die Beweglichkeit der  $\beta$ -ständigen Protonen erhöhen. Elektronegative Reste R<sup>2</sup> verlangsamen dagegen die Reaktion, da sie die Basizität der Ylide (als Protonenacceptoren) herabsetzen. Tabelle 7 gibt Beispiele [51]. Als Maß für die Geschwindigkeit der intermolekularen Wasserstoffverschiebung wird die Zerfallstemperatur angesehen.

Tabelle 7. Temperaturen für den Zerfall von Triphenylphosphinalkylenen R<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>-CR<sup>2</sup>=P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (92) in Olefine und Triphenylphosphin.

Ylid	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Zerfallstemp. [°C]	Olefin
(95)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	bis 200 °C beständig	—
(96)	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	170	Fumarsäure- dimethylester
(97)	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	Zimtsäure- methylester

Die Verbindung (95) ist beständiger als (96), da für den Rest R<sup>1</sup> der  $\text{I}-\text{Effekt}$  der Methoxycarbonylgruppe größer ist als der der Phenylgruppe. Aus dem gleichen Grunde zerfällt (97) leichter als (96).

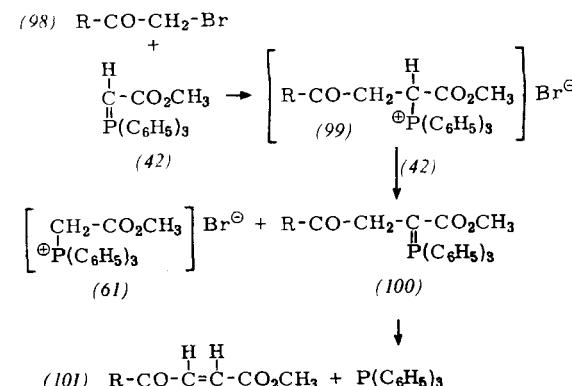
Das Studium des Hofmann-Abbaus quartärer Phosphoniumsalze war von Interesse für Reaktionen, die

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

unter Umylidierung verlaufen. Entsteht nämlich durch Reaktion einer Halogenverbindung mit einem Phosphinalkylen ein Phosphoniumsalz (91) mit aktivierten H-Atomen in der  $\beta$ -Stellung zum P-Atom, so ist zu erwarten, daß das primär durch Umylidierung entstehende Ylid (92) in der oben besprochenen Weise in ein Olefin und Triphenylphosphin zerfällt. Dieser Reaktionsablauf läßt sich, wie im folgenden gezeigt wird, auch präparativ auswerten.

## 2. Synthese von $\beta$ -Acylacrylsäureestern [47]

Aus  $\alpha$ -Bromketonen (98) und Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (42) entsteht zunächst ein Phosphoniumsalz (99), das durch Umylidierung mit einem zweiten Molekül (42) das Ylid (100) und das Salz (61) ergibt [51].



Im Ylid (100) sind die H-Atome in  $\beta$ -Stellung zum P-Atom durch die benachbarte Carbonylgruppe aktiviert. Das Ylid (100) zerfällt daher in einen  $\beta$ -Acylacrylsäureester (101) und Triphenylphosphin [47]. Tabelle 8 gibt Beispiele an.

Tabelle 8.  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte  $\gamma$ -Oxocarbonsäuremethylester ( $\beta$ -Acylacrylsäuremethylester),  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  (101), aus Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (42) und  $\alpha$ -Bromketonen  $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Br}$  (98).

	R	Fp [°C]	Ausb. [%]
(101a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	32 [a]	67
(101b)	$\beta$ -Naphthyl	110 [b]	58
(101c)	CH <sub>3</sub>	60,5 [c]	69
(101d)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	48–49 [c]	71
(101e)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	48 [c]	85
(101f)	Cyclohexyl	57 [c]	74
(101g)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	47–48 [c]	75

[a] Aus kaltem Methanol gelbe Nadeln, Kp = 70–80 °C/10<sup>-3</sup> Torr.

[b] Gelbbraune Kristalle aus kaltem Methanol.

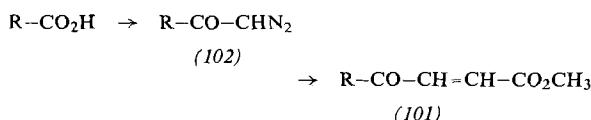
[c] Farblose Nadeln aus kaltem Methanol.

Das neue Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Acyl-acrylsäureestern ist zwar der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Aromaten [52] in mehreren Fällen unterlegen, dagegen macht es die bisher schwer darzustellenden  $\beta$ -Acyl-acrylsäureester mit aliphatischem und cycloaliphatischem Rest R in guten Ausbeuten durch ein „Eintopfverfahren“ leicht zugänglich.

$\alpha$ -Verzweigte  $\beta$ -Acylacrylsäureester entstehen aus Triphenylphosphinalkoxy carbonylalkylenen (49) und  $\alpha$ -

[52] H. G. Oddy, J. Amer. chem. Soc. 45, 2156 (1923).

Bromketonen [24] (vgl. Abschnitt B 2b und B 3a). Damit  $\alpha$ -Bromketone aus Carbonsäuren über die Diazo-ketone (102) leicht darstellen kann [53], ergibt sich ein neuer Syntheseweg für die Ester (101), bei dem die ursprüngliche Carbonsäure um drei C-Atome verlängert wird.



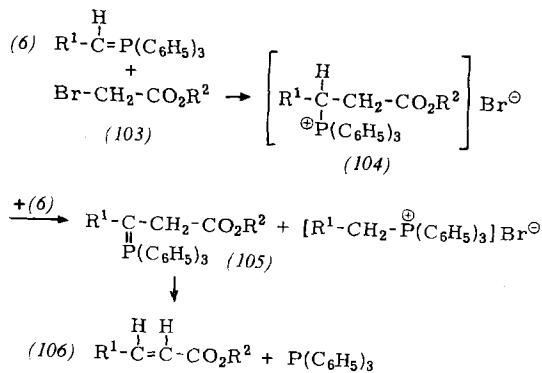
## **Arbeitsvorschrift:**

### $\alpha,\beta$ -Ungesättigte $\gamma$ -Oxocarbonsäuremethylester ( $\beta$ -Acyl-acrylsäuremethylester)

Zu einer siedenden Lösung von 20 mMol Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen (42) in 100 ml absolutem Benzol gibt man 10 mMol des Bromketons (98) und kocht die Lösung 2 Std. unter Rückfluß. Anschließend wird das ausgefallene Triphenyl - methoxycarbonyl - methyl - phosphoniumbromid (61) abgesaugt (Ausbeute 90–100 %), die Lösung mit 10 mMol Bromessigsäuremethylester (eventuell geringer Überschuß) versetzt und erneut 2 Std. gekocht. Dabei fällt das Phosphoniumsalz (61) aus (Ausbeute 70–80 %), das aus Triphenylphosphin und Bromessigsäuremethylester entstand. Nach dem Absaugen wird das Benzol unter verminderinem Druck vertrieben und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, wobei ein Abkühlen auf –60 bis –40 °C oft vorteilhaft ist. Kann der Acrylsäureester nicht aus Methanol umkristallisiert werden, wird der Rückstand nach dem Vertreiben des Benzols in einem rotierenden Kugelrohr bei ≈ 0,1 Torr destilliert. Die Ausbeuten an β-Acylacrylsäuremethylestern gibt Tabelle 8 an.

### 3. Synthese $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester

Triphenylphosphinalkylen (**6**) reagieren leicht mit  $\alpha$ -Bromessigsäureestern (**103**). Durch Umylidierung des primär gebildeten Salzes (**104**) mit (**6**) bilden sich das Ylid (**105**) und ein Phosphoniumsalz. Die H-Atome in



$\beta$ -Stellung zum P-Atom sind in (105) durch die Estergruppe aktiviert. Die Verbindungen zerfallen daher je nach dem induktiven Effekt des Restes R<sup>1</sup> mehr oder weniger leicht in  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester (106) und Triphenylphosphin [54].

[53] Vgl. dazu B. Eistert in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1944, Bd. I, S. 359; F. Weygand u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 72, 535 (1960).

Dieses Verfahren eignet sich besonders für Umsetzungen mit Yliden (6), deren Basizität durch einen -I-Effekt von R<sup>1</sup> (z.B. Aromaten und CO<sub>2</sub>R) abgeschwächt ist. Mit wachsender Basizität von (6) treten Nebenreaktionen in den Vordergrund, die zur Zeit studiert werden [54].

## **Arbeitsvorschrift:**

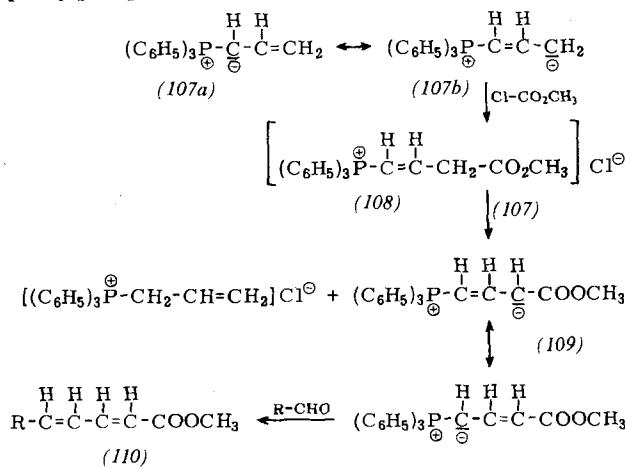
Zimtsäure

Aus 16 g Triphenyl-benzylphosphoniumchlorid stellt man eine salzfreie Ylidösung dar (s. Teil I, Abschnitt D 2). Diese Lösung wird nach Zusatz von 3,05 g Bromessigsäure-methyl-ester (103) 1 Std. unter Rückfluß gekocht. Anschließend filtriert man das Phosphoniumsalz ab und destilliert das Lösungsmittel über eine kleine Kugelkolonne ab. Der Rückstand wird mit 2,4 g KOH in 100 ml wässrigem Methanol durch Erhitzen unter Rückfluß (2 Std.) verseift. Nach Abdestillieren des Methanols wird mit 200 ml Wasser verdünnt, das Triphenylphosphinoxid abgesaugt, das Filtrat angesäuert und die Zimtsäure durch Äusäthern und Vertreiben des Äthers isoliert. Ausbeute 2,2 g (75%).

#### D. Reaktionen, die unter $\gamma$ -Eliminierung verlaufen

## I. Umsetzung von Triphenylphosphinallylen mit Chlorameisensäureestern. Darstellung von Polyencarbon-säureestern

Die bisher geschilderten Reaktionen zeigen, daß bei der Umsetzung von Phosphoniumsalzen mit Phosphinalkylen durch eine  $\alpha$ -Eliminierung Umylidierung eintreten kann. Ist die  $\beta$ -Stellung zum Phosphoratom aktiviert, folgt der  $\alpha$ -Eliminierung manchmal eine gegenseitige  $\beta$ -Eliminierung unter gleichzeitiger Abspaltung von Triphenylphosphin.



Wir fanden nun auch  $\gamma$ -Eliminierungen. Bei der Umsetzung des Triphenylphosphin-allylens (107) mit Chlorameisensäureester reagiert das Ylid aus der mesomeren Form (107b) heraus. Es entsteht zunächst das Salz (108) [24], aus dem ein weiteres Molekül Ylid (107) als Base aus der  $\gamma$ -Stellung zum P-Atom ein Proton eliminiert. Man erhält das Ylid (109), das schon auf anderem Wege dargestellt wurde [55] und das Wittig-Reaktionen zu Polyencarbonsäureestern (110) eingeht.

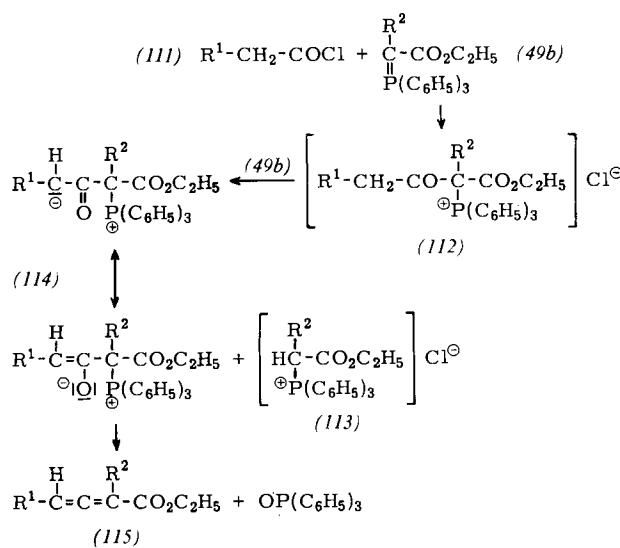
[53] Vgl. dazu B. Eistert in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1944, Bd. I, S. 359; F. Weygand u. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 72, 535 (1960).

[54] H. J. Bestmann u. K. Rostock, unveröffentlicht.

[55] E. Buchta u. F. Andree, Chem. Ber. 92, 3111 (1959).

## 2. Synthese von Allencarbonsäureestern

Ebenfalls unter  $\gamma$ -Eliminierung verläuft die Bildung von Allencarbonsäureestern [56].



Aus Säurechloriden (111) und Triphenylphosphinäthoxycarbonylalkylenen (49b) entstehen primär Phosphoniumsalze (112). Ein weiteres Molekül Ylid (49b) eliminiert aus (112) ein Proton in  $\gamma$ -Stellung zum P-Atom. Das außer dem Phosphoniumsalz (113) entstehende Betain (114) spaltet spontan Triphenylphosphinoxid ab. Man erhält so auf einfache Weise die bisher nur schwer zugänglichen Allencarbonsäureester (115), die sich glatt zu den kristallinen Allencarbonsäuren versetzen lassen. Tabelle 9 zeigt Beispiele für Ester (115).

Tabelle 9. Allencarbonsäureester  $R^1HC=C-C(CH_3)CO_2C_2H_5$  (115) aus Säurechloriden  $R^1-CH_2-COCl$  (111) und Triphenylphosphinäthoxycarbonyläthylen ( $C_6H_5)_3P=CCH_3-CO_2C_2H_5$ .

	$R^1$	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
(115a)	H	52/11	59
(115b)	$C_2H_5$	70/11	55
(115c)	$C_4H_9$	97/11	66
(115d)	$C_5H_{11}$	109/11	80
(115e)	$C_6H_5-CH_2$	114/1	51

Das IR-Spektrum der Ester (115a)–(115e) zeigt bei  $1950\text{ cm}^{-1}$  eine ausgeprägte Allenbande.

Die Reaktion wird am besten in Tetrahydrofuran durchgeführt. Das Phosphoniumsalz (113) fällt dabei aus. Es kann zur erneuten Darstellung des Ylids (49b) eingesetzt werden. In Lösung befindet sich der Allencarbonsäureester, der nach dem Vertreiben des Lösungsmittels vom Triphenylphosphinoxid abdestilliert werden kann. Die Ylide (49b) lassen sich aus Phosphinalkylenen und Chlorameisensäureestern aufbauen (vgl. Abschnitt B 2).

### Arbeitsvorschrift:

#### Allencarbonsäureester (115)

Man löst 60 mMol eines Triphenylphosphin-1-alkyl-äthoxycarbonyl-methylen unter Erwärmen auf  $\approx 50^\circ\text{C}$  in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran (Feuchtigkeitsausschluß). In die auf etwa  $40^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung werden 30 mMol des

[56] H. J. Bestmann u. H. Hartung, Angew. Chem. 75, 297 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 214 (1963).

Säurechlorids, gelöst in 5–10 ml Tetrahydrofuran, eingebracht. Nach kurzer Zeit fällt das Phosphoniumsalz aus. Man kocht 3–4 Std. unter Rückfluß, saugt anschließend das Phosphoniumsalz ab, wäscht mit 20 ml Äther nach und destilliert das Lösungsmittel des Filtrates über eine kleine Kolonne ab. Anschließend wird der Rückstand mit 30–40 ml Petroläther versetzt, wobei der größte Teil des Triphenylphosphinoxys kristallisiert. Man saugt ab, vertreibt den Petroläther und destilliert den Allencarbonsäureester im Vakuum ab.

## E. Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Halogenverbindungen im Molverhältnis 1:1

### 1. Aufbau $\alpha$ -verzweigter $\beta$ -Ketosäureester [5]

Bei den bisher besprochenen Reaktionen von Phosphinalkylenen mit Halogenverbindungen reagiert das primär gebildete Phosphoniumsalz mit einem zweiten Molekül Ylid. Diese Umsetzung kann man in einigen Fällen unterbinden, z. B. durch Arbeiten bei niedriger Temperatur, und die so zu gewinnenden Salze für weitere Reaktionen einsetzen. Auf diesem Wege lassen sich in guten Ausbeuten auch solche Verbindungen (118) aufbauen, die anders nur schwierig zu erhalten sind.

Läßt man Säurechloride (116) mit Triphenylphosphinäthoxycarbonylmethylenen (49b) bei  $0$ – $20^\circ\text{C}$  reagieren, so erhält man die acylierten Salze (117). Bei der Elektrolyse dieser Verbindungen an einer Hg-Elektrode entstehen außer Triphenylphosphin  $\alpha$ -verzweigte  $\beta$ -Oxocarbonsäureester (118) [57]. Tabelle 10 zeigt Beispiele.

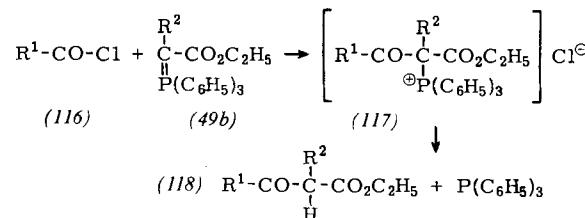


Tabelle 10.  $\alpha$ -Verzweigte  $\beta$ -Oxocarbonsäureester  $R^1-CO-CHR^2-CO_2C_2H_5$  (118), aus Säurechloriden  $R^1-COCl$  und Yliden ( $C_6H_5)_3P=CR^2-CO_2C_2H_5$  durch Elektrolyse des Phosphoniumsalzes gewonnen.

Ester	$R^1$	$R^2$	Kp [ $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ]	Ausb. [%]
(118a)	$CH_3$	$CH_3$	70–71/13	77
(118b)	$C_3H_7$	$CH_3$	93/10	64
(118c)	$C_5H_{11}$	$CH_3$	115/10	78
(118d)	$(CH_2)_2-CO_2CH_3$	$CH_3$	95/2	68
(118e)	$C_6H_5$	$CH_3$	100/0,4	70
(118f)	$C_6H_5-CH=CH$	$CH_3$	117/0,3	73
(118g)	$C_6H_5-CH_2-CH_2$	$CH_3$	115/0,2	73
(118h)	$C_5H_{11}$	$C_3H_7$	75/0,3	50
(118i)	$C_6H_5$	$C_3H_7$	95/0,3	45

### Arbeitsvorschrift:

#### $\alpha$ -Verzweigte $\beta$ -Oxocarbonsäureester

Zu einer Lösung von 0,1 Mol des  $\alpha$ -Alkyl- oder  $\alpha$ -Aryl-äthoxycarbonyl-triphenylphosphinmethylen in absolutem Benzol ( $0$ – $20^\circ\text{C}$ ) gibt man 0,11 Mol des Säurechlorids. Man läßt die Mischung 24 Std. im Kühlschrank stehen und gießt

[57] H. J. Bestmann, G. Graf u. H. Hartung, unveröffentlicht.

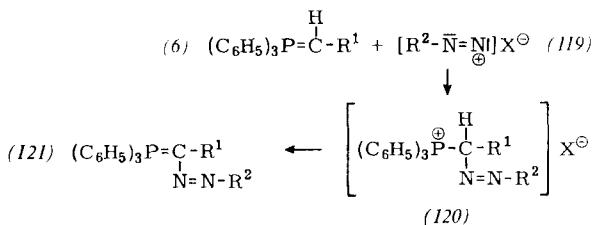
anschließend das Benzol vom ölichen Phosphoniumsalz ab, das im Vakuum bei 30 °C getrocknet und sodann in wenig Wasser gelöst wird. Man äthert die Lösung aus und elektrolysiert die wässrige Phase.

Als Elektrolysiiergefäß wird ein Dreihalskolben mit einem Kühlmantel benutzt. Der mittlere Hals trägt ein Diaphragma mit einer Kohleanode. Als Kathode dient Quecksilber am Boden des Kolsbens. Der Strom wird durch einen eingeschmolzenen Molybdändraht zugeführt. Spannung bei der Elektrolyse: 24 Volt, Stromstärke: 1–2 Ampere, Temperatur: maximal 35 °C.

Während der Elektrolyse scheiden sich das Triphenylphosphin und der Ketoester ölig an der Oberfläche ab. Sobald die Stromstärke auf 0 abgesunken ist, wird die Mischung ausgeäthert, die ätherische Phase über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Den Rückstand destilliert man am rotierenden Kugelrohr bei ≈ 15 Torr. Dabei geht der Ester über, während Triphenylphosphin zurückbleibt, das aus Methanol umkristallisiert wird. Den Ester reinigt man durch Vakuumdestillation.

## 2. Reaktionen mit Diazonium-, Nitriliump- und Oxoniunsalzen

Phosphinalkylen (*6*) reagieren mit Diazoniumsalzen (*119*) zu diazotierten Phosphoniumsalzen (*120*), die isoliert werden können und mit Basen die Azoylide (*121*) ergeben [58].



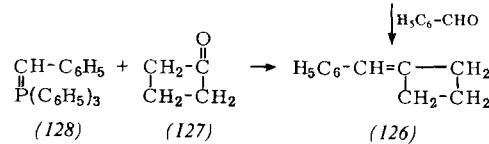
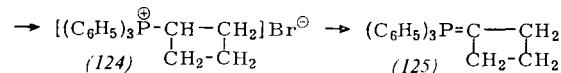
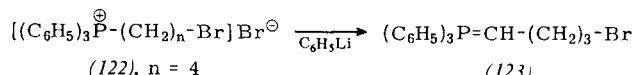
Die Isolierung der Salze (*120*) gelingt offensichtlich nur bei Verwendung schwach basischer Ylide (*6*) (z.B. R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>3</sup>). Bei Reaktionen mit stärker basischen Phosphinalkylenen scheint auch hier eine Umylidierung stattzufinden [58]. Ähnliche Reaktionen gelingen mit Nitriliump- und Trialkyloxonium-fluoroboraten [37].

## F. Intramolekulare Ringschlüsse

### 1. Monocyclische Verbindungen

Reaktionen zwischen Phosphinalkylenen und Halogenverbindungen können auch intramolekular verlaufen und eröffnen neue Möglichkeiten zum Aufbau ringförmiger Verbindungen. Mondon [59] vermutete, daß bei der Umsetzung des Salzes (*122*) mit Phenyllithium das zunächst gebildete Ylid (*123*) zum Salz (*124*) cyclisiert. Dies wurde inzwischen durch Überführung von (*124*) in das Triphenylphosphin-cyclobutyliden (*125*) und dessen Umsetzung mit Benzaldehyd zum Benzylidencyclobutan (*126*) bewiesen [60], das seinerseits aus Cyclobutanon (*127*) und Triphenylphosphin-benzyliden (*128*) synthetisiert wurde.

Diese Reaktionen werden allgemein von Phosphoniumsalzen wie (*122*) mit mehr als drei Methylengruppen gegeben [60, 61].

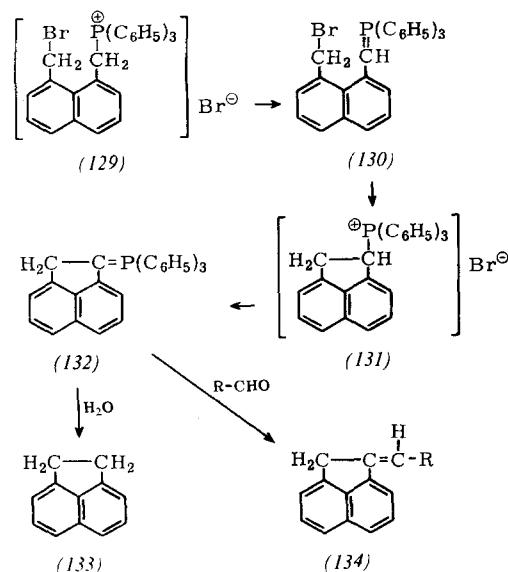


Die Darstellung der Phosphoniumsalze (*122*) mit n > 4 durch Umsetzung von ω,ω'-Bishalogengerüchten mit 1 Mol Triphenylphosphin [62] gelingt bei n ≥ 5 kaum mehr, da man mit steigender Kettenlänge Gemische der Mono- und Bis-phosphoniumsalze oder nur noch diese erhält [60].

## 2. Polycyclische Verbindungen

### a) Acenaphthen und Indanderivate

Die Ringschlußreaktion durch intramolekulare C-Alkylierung von Phosphinalkylenen ist besonders geeignet zum Aufbau polycyclischer Verbindungen [60, 61]. Aus den Phosphoniumsalzen (*129*) entsteht mit einem Mol



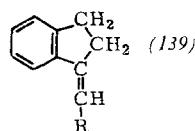
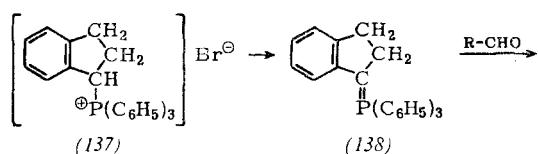
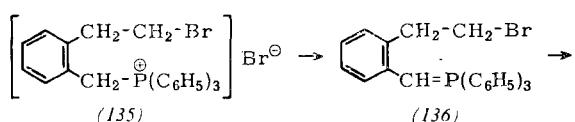
Natriumalkoholat das Ylid (*130*), das sehr leicht den Ring zum Salz (*131*) schließt. Aus (*131*) läßt sich mit einem weiteren Mol Alkoholat das cyclische Phosphinalkylen (*132*) darstellen, das dann bei der Hydrolyse

[61] H. J. Bestmann u. H. Häberlein, Z. Naturforsch. 17b, 787 (1962).

[62] K. Friedrich u. H. G. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959).

[58] G. Märkl, Tetrahedron Letters 1961, 807.  
 [59] A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957).  
 [60] H. J. Bestmann u. H. Häberlein, unveröffentlicht.

Acenaphthen (*133*) und bei der Umsetzung mit Aldehyden in einer Wittig-Reaktion Olefine (*134*) ergibt [61]. In analoger Weise entsteht aus dem Phosphoniumsalz



(*135*) mit 2 Mol Natriumalkoholat über die Verbindungen (*136*) und (*137*) das Ylid (*138*), das mit Aldehyden die Hydrindenderivate (*139*) ergibt [60].

#### Arbeitsvorschriften:

##### *1-(8-Brommethyl-1-methylnaphthalin)-triphenylphosphonium-bromid (129)*

20 mMol 1,8-Bis-(brommethyl)-naphthalin werden mit 20 mMol Triphenylphosphin in 30 ml Benzol 15–20 Std. im Ölbad auf 120 °C erhitzt. Das dabei auskristallisierende Phosphoniumsalz (*129*) wird zweimal mit Benzol ausgekocht und bei 100 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet. Fp = 203 °C, Ausbeute 10,5 g (91%).

#### Acenaphthen

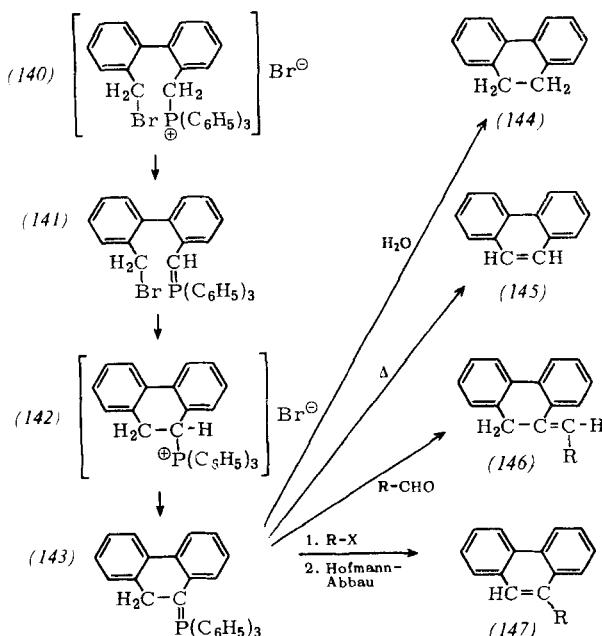
5 mMol des Phosphoniumsalzes (*129*) werden in 30 ml Äthanol gelöst. In die farblose Lösung tropft man unter Rühren und Stickstoffschutz 10 mMol Natriumalkoholat in Alkohol. Die rotorange gewordene Lösung erhitzt man mit 20 ml Wasser zum Sieden, bis sich das Reaktionsgemisch nicht weiter aufhellt. Der N<sub>2</sub>-Schutz kann jetzt entfallen. Beim Abkühlen kristallisiert Acenaphthen (*133*) aus (wenn nicht, kann noch etwas Wasser zugesetzt werden). Man saugt ab, wäscht mit verdünntem Alkohol und lässt die Kristalle an der Luft trocknen. Durch Wasserdampfdestillation des stark eingeengten Filtrates wird noch eine weitere Menge des Kohlenwasserstoffes erhalten. – Das nicht umkristallisierte Produkt hat den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 96 °C; Ausbeute 62%.

#### b) Synthese von Phenanthrenderivaten [60, 61]

Die Vielfalt von Synthesemöglichkeiten, die die intramolekulare C-Alkylierung eröffnet, zeigt eine neue Synthese von Phenanthrenderivaten:

Das Phosphoniumsalz (*140*) lässt sich mit Natriumalkoholat deprotonisieren. Man erhält das Ylid (*141*), das sofort den Ring zum Salz (*142*) schließt. Aus (*142*) bildet sich mit einem zweiten Mol Natriumalkoholat oder mit

Natriumamid das tiefrote Ylid (*143*). Mit Wasser entsteht aus (*143*) 8,9-Dihydrophenanthren (*144*), beim Erhitzen, am günstigsten in Alkohol, tritt Hofmann-Abbau zum Phenanthren (*145*) ein. Die Umsetzung von (*143*) mit Aldehyden macht die bisher unbekannten Verbindungen vom Typ (*146*) zugänglich. Die Reaktion des Ylids (*143*) mit Halogenverbindungen verläuft im Molverhältnis 2:1 unter gleichzeitigem Hofmann-Abbau zu den Verbindungen (*147*). Auf diese Weise lassen sich in 9,10-Stellung des Phenanthrens Alkylgruppen und Ester-



gruppen einführen. Nach diesem Verfahren wurden auch 4,5-Dimethylphenanthren und 2,7-Dinitrophenanthren synthetisiert [60]. Die Reaktionsfolge eignet sich weiter zur spezifischen Tritiummarkierung von Phenanthren in 9,10-Stellung [51].

#### Arbeitsvorschriften:

##### *2-(2'-Brommethylbiphenyl)methyl-triphenylphosphoniumbromid (140)*

100 mMol 2,2'-Bis-(brommethyl)-biphenyl und 100 mMol Triphenylphosphin in 100 ml Benzol werden 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle kocht man zweimal mit Benzol aus und trocknet sie zuletzt bei 120 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum. Ausbeute: 57,2 g = 95%, Fp = 239–240 °C.

##### *9,10-Dihydrophenanthryl-9-triphenylphosphoniumbromid (142)*

20 mMol des Phosphoniumsalzes (*140*) werden unter Stickstoff in 50 ml absolutem Methanol gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren (Magnetrührer) mit 20 mMol Natriummethylat (in 50 ml absolutem Methanol) tropfenweise umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird gelb, während gleichzeitig das cyclische Phosphoniumsalz (*142*) auskristallisiert. Man röhrt noch einige Zeit bei Raumtemperatur, entfernt dann den N<sub>2</sub>-Schutz und saugt das Salz ab. Anschließend wird bis zur negativen Reaktion auf Triphenylphosphin [24]

mit Benzol ausgekocht und zuletzt bei 100 °C über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene Phosphoniumsalz (142) ist in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr schwer löslich. Fp = 223–224 °C, Ausbeute 87 %.

### 9.10-Dihydrophenanthren (144)

5 mMol des Phosphoniumsalzes (140) werden in 1 l heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 mMol NaOH zum Sieden erhitzt. Hierbei scheiden sich ein kristalliner und ein öliger Niederschlag ab, der beim Abkühlen gleichfalls erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet die Kristalle an der Luft. Aus dem Kristallgemisch wird der Kohlenwasserstoff (144) im Wasserbad bei ≈ 100 °C/1 Torr sublimiert und aus Methanol umkristallisiert (Ausbeute 89%). Der Sublimationsrückstand ist reines Triphenylphosphinoxid vom Fp = 153 °C.

### 9-Benzyliden-9,10-dihydrophenanthren

Aus 10 mMol des Phosphoniumsalzes (140) wird unter Stickstoff nach der Natriumamidmethode (siehe Teil I, Abschnitt D 2) eine Suspension des Ylids in absolutem Benzol hergestellt. (Das Ylid löst sich schlecht; daher wird nicht vom entstandenen Natriumbromid abfiltriert.) Zu der roten YlidSuspension werden 10 mMol frisch destillierter Benzaldehyd gegeben; anschließend wird bei Raumtemperatur etwa 10 Std. magnetisch gerührt, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist. Jetzt kann der N<sub>2</sub>-Schutz entfallen. Man saugt vom Natriumbromid ab und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Zur Abtrennung des Triphenylphosphinoxys wird zweimal mit je 25 ml Methanol ausgekocht. Die in Methanol fast unlösliche Benzylidenverbindung zeigt roh einen Schmelzpunkt von 152–156 °C und läßt sich durch Umkristallisieren aus n-Hexan reinigen (Fp = 158 °C, Ausbeute 72 %).

Eingegangen am 2. November 1964 [A 443b]

## Die chemische Bindung in der Sicht der modernen theoretischen Chemie

VON PRIV.-DOZ. DR. H. PREUSS

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PHYSIK UND ASTROPHYSIK, MÜNCHEN

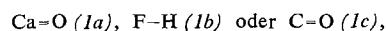
*Ausgehend von den klassischen Vorstellungen werden die halbempirischen Ansätze zur Erfassung der chemischen Bindung kritisch diskutiert; im besonderen werden ihre Grenzen besprochen. Regeln, wie die über die Additivität der Bindungskonstanten und die Oktettregel, werden unter Berücksichtigung neuer chemischer Verbindungen geprüft. Dabei zeigt sich, daß diese Regeln zum Verständnis der chemischen Bindung nicht ausreichen, Diskrepanzen aufzuweisen und Vieldeutigkeiten enthalten; dies gilt auch für die Hybridisierungsvorstellung, deren Ausgangspunkte diskutiert werden. Im Rahmen der wellenmechanischen Betrachtung lassen sich einige allgemeingültige Aussagen über die chemische Bindung herausstellen. Dabei ergibt sich, daß die Hybridisierungsvorstellung sowie einige andere Regeln zu primitiv sind, um allgemein gültige Aussagen und Voraussagen über Bindungsprobleme zu erlauben, ja daß sie teilweise von falschen Voraussetzungen ausgehen; eine bessere Fundierung des Verständnisses der chemischen Bindung ist nur mit der Wellenmechanik denkbar, und auch möglich.*

### 1. Ausgangspunkte

Wenn der Chemiker von der chemischen Bindung spricht, so unterscheidet er etwa die Ionenbindung, die covalente Bindung und die sogenannte semipolare Bindung. Die beiden ersten Bindungstypen werden oft auch durch die Bezeichnungen polare und nichtpolare (homöopolare) Bindung unterschieden.

Bei der Ionenbindung, so meint man, seien Elektronen von einem Bindungspartner zum anderen übergegangen, so daß sich die verschieden geladenen Ionen anziehen. Diese 1917 von Kossel entworfene Vorstellung der elektrostatischen Ionenbindung in Molekülen erklärt einige Eigenschaften einer begrenzten Gruppe von Ionenverbindungen, doch erweist sie sich in vielen Fällen als ungenügend. Dies liegt einmal daran, daß die Bildung von Ionenmolekülen nicht notwendig über eine vorherige Ionisation der sich bindenden Atome zu gehen braucht, zum anderen zerfallen viele Ionenverbindungen

nicht in Ionen. In diesem Bild werden die im Sinn des Valenzstrichschemas zu zeichnenden Valenzstriche mit der Zahl der Elektronen identifiziert, die zum anderen Atom übergehen. So erhält man zum Beispiel



wenn man voraussetzt, daß in den Molekülen die Ionen Ca<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, C<sup>2+</sup> und das Proton enthalten sind. Schließlich könnte man auch im CH<sub>4</sub> oder NH<sub>3</sub> die Ionen C<sup>4-</sup> und N<sup>3-</sup> annehmen. Man würde dann auf die Strichschemata (1d) und (1e) geführt, die in der Regel

