

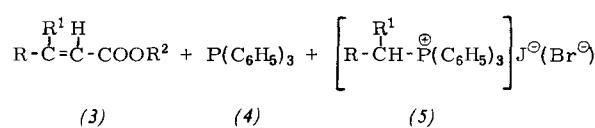
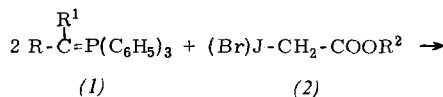
# Umsetzung von Alkylenphosphoranen mit Estern von $\alpha$ -Halogenessigsäuren

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. K. Rostock und  
cand. chem. H. Dornauer

Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen-Nürnberg

Für den Verlauf der Reaktion von Alkylenphosphoranen (1) mit Estern von  $\alpha$ -Halogenessigsäuren ist das Halogenatom des Esters ausschlaggebend:

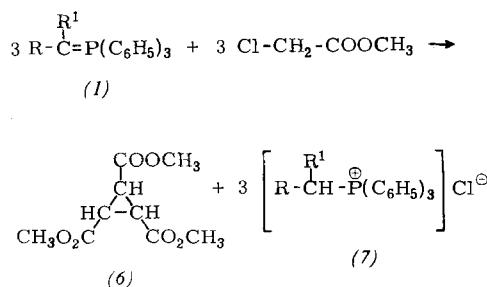
1. Bei der Umsetzung von (1) [salzfreie Lösungen in siedendem Tetrahydrofuran oder Benzol<sup>[1]</sup>] mit  $\alpha$ -Jod- oder  $\alpha$ -Bromessigestern (2) erhält man  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester (3), Triphenylphosphin (4) und ein Phosphoniumsalz (5).



R	R <sup>1</sup>	Halogen in (2)	(3), Äthylester der:	K <sub>p</sub> [°C/Torr]	(3) Ausb. [%]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Br	Zimtsäure	95/0,3	74
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Br	p-Chlorzimtsäure	115/0,3	80
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Br	2-Hexen-1-säure	32/0,2	50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	H	J	5-Phenyl-2-penten-1-säure	150/0,4	71
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	J	$\beta$ -Cyclohexyl-acrylsäure	75/0,3	60
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	$\beta$ -Methylzimtsäure	127/10	59

An Stelle von  $\alpha$ -Brom- oder Jodessigestern kann man auch andere  $\alpha$ -Halogenkarbonsäure-ester einsetzen. So erhält man aus (1), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=H, mit  $\alpha$ -Brompropionsäure-äthylester den  $\alpha$ -Methylzimtsäureester mit 59 % Ausbeute.

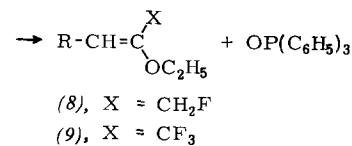
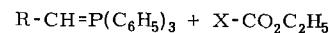
2. Aus Alkylenphosphoranen (1) und Chloressigsäure-methylester entsteht mit 55 % Ausbeute trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure-trimethylester (6) und das entsprechende Phosphoniumchlorid (7). Die Umsetzung wird in n-Pentan bei Raumtemperatur ausgeführt.



Die Reaktion läuft nicht über eine Carben-Zwischenstufe. In Gegenwart von Cyclohexen wird kein Norcaran-carbonsäureester gebildet. Gibt man dem Ansatz Fumarsäure-dimethylester zu, der an der Doppelbindung voll deuteriert ist, so findet man in (6) Deuterium.

3. Monofluoressigsäure-äthylester geht mit Alkylenphosphoranen (salzfrei, in siedendem Benzol<sup>[1]</sup>) eine Wittig-Reaktion an der Estercarbonylgruppe ein<sup>[2]</sup>. Man erhält Enol-

äther (8) von Fluorketonen. Analog entstehen aus Trifluoressigsäure-äthylester und Alkylenphosphoranen die Enoläther (9) von Trifluorketonen.



R	X	K <sub>p</sub> von (8) oder (9) [°C/Torr]	Ausb. an (8) oder (9) [%]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>2</sub> F	78/0,4	65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> F	88/0,4	45
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub> F	50/13	50
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	CF <sub>3</sub>	84/13	82
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CF <sub>3</sub>	111/13	71
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CF <sub>3</sub>	36/13	59
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CF <sub>3</sub>	72/13	76

Eingegangen am 27. September 1965 [Z 146]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583 (1965).

[2] Über eine Esterolefinierung des Oxalsäurediäthylesters mit Äthoxycarbonyläthylliden-triphenylphosphoran sowie über die Esterolefinierung mit Derivaten des Diäthoxyphosphinylessigsäure-äthylesters berichteten H. Machleidt und W. Grell auf dem IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen 1964 in Heidelberg. H. Machleidt u. W. Grell, Liebigs Ann. Chem. 690, 79 (1965).

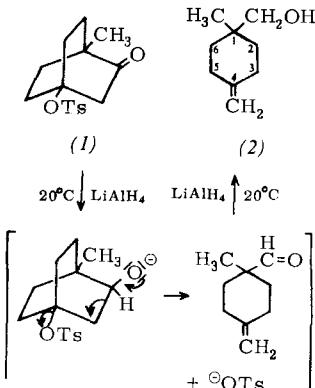
## Reduktive Fragmentierung von 1-Methyl-4-tosyloxybicyclo[2.2.2]octan-2-on<sup>[1]</sup>

Von Dr. W. Kraus

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Sulfonsäureester von  $\beta$ -Hydroxyketonen fragmentieren bei der Verseifung mit KOH<sup>[2,3]</sup> oder bei der Umsetzung mit Grignard-Reagens<sup>[3]</sup>. Die reduktive Spaltung solcher Verbindungen ist noch nicht beschrieben worden.

Das aus 4-Acetyl-4-methylpimelinsäure<sup>[4]</sup> über 4-Acetyl-4-methylcyclohexanon<sup>[5,6]</sup> leicht zugängliche 4-Hydroxy-1-methylbicyclo[2.2.2]octan-2-on<sup>[5,6]</sup> wurde in das Tosylat (1), Tos = -SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, Fp = 93,5–94,5 °C, übergeführt und dieses mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung ergab 83 % des bisher unbekannten 1-Hydroxymethyl-1-methyl-4-methylene cyclohexans (2), Kp = 89 °C/10 Torr.



Die Struktur (2) folgt aus dem NMR-Spektrum<sup>[7]</sup>. Methylgruppe: Singulett bei  $\tau$  = 9,04 (3 H); Methylengruppen: zwei unsymmetrische Triplets ( $A_2B_2$ -Spektrum) mit  $\tau$  = 8,70, 8,63