

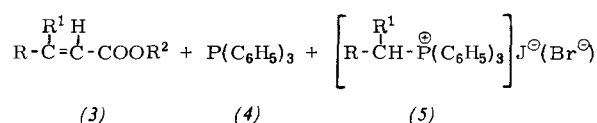
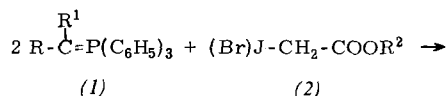
Umsetzung von Alkyldenphosphoranen mit Estern von α -Halogenessigsäuren

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 Alkyldenphosphoranen (1) mit Estern von α -Halogenessigsäuren ist das Halogenatom des Esters ausschlaggebend:

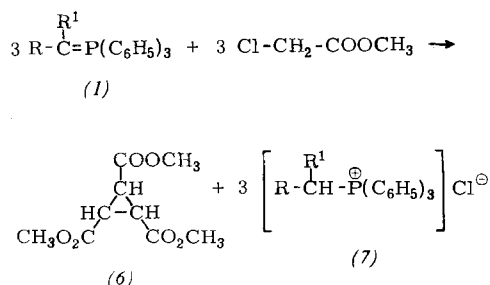
1. Bei der Umsetzung von (1) [salzfreie Lösungen in siedendem Tetrahydrofuran oder Benzol^[1]] mit α -Jod- oder α -Bromessigestern (2) erhält man α,β -ungesättigte Carbonsäureester (3), Triphenylphosphin (4) und ein Phosphoniumsalz (5).



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

An Stelle von α -Brom- oder Jodessigester kann man auch andere α -Halogen-carbonsäure-ester einsetzen. So erhält man aus (1), R=C₆H₅, R¹=H, mit α -Brompropionsäure-äthylester den α -Methylzimtsäureester mit 59 % Ausbeute.

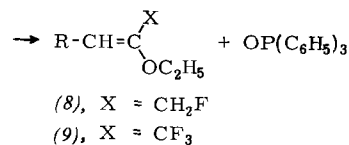
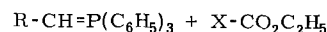
2. Aus Alkyldenphosphoranen (1) und *Chloressigsäuremethylester* entsteht mit 55 % Ausbeute trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure-trimethylester (6) und das entsprechende Phosphoniumchlorid (7). Die Umsetzung wird in n-Pentan bei Raumtemperatur ausgeführt.



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 Alkyldenphosphoranen (salzfrei, in siedendem Benzol^[1]) eine Wittig-Reaktion an der Estercarbonylgruppe ein^[2]. Man erhält Enol-

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



| R | X | Kp von (8) oder (9) [°C/Torr] | Ausb. an (8) oder (9) [%] |
|--|-------------------|-------------------------------|---------------------------|
| C ₆ H ₅ - | CH ₂ F | 78/0,4 | 65 |
| C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₂ - | CH ₂ F | 88/0,4 | 45 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₂ - | CH ₂ F | 50/13 | 50 |
| C ₆ H ₅ - | CF ₃ | 84/13 | 82 |
| C ₆ H ₅ -(CH ₂) ₂ - | CF ₃ | 111/13 | 71 |
| CH ₃ -(CH ₂) ₂ - | CF ₃ | 36/13 | 59 |
| cyclo-C ₆ H ₁₁ | CF ₃ | 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 Äthoxycarbonyläthylen-triphenylphosphoran sowie über die Esterolefinierung mit Derivaten des Diäthoxyphosphinyllessigsäure-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).

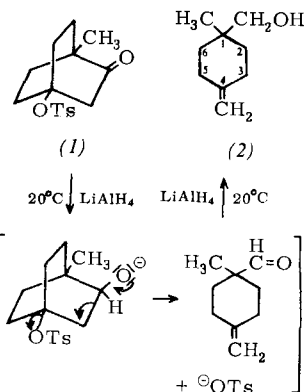
Reduktive Fragmentierung von 1-Methyl-4-tosyloxybicyclo[2.2.2]octan-2-on^[1]

Von Dr. W. Kraus

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Sulfonsäureester von β -Hydroxyketonen fragmentieren bei der Verseifung mit KOH^[2,3] oder bei der Umsetzung mit Grignard-Reagens^[3]. Die reduktive Spaltung solcher Verbindungen ist noch nicht beschrieben worden.

Das aus 4-Acetyl-4-methylpimelinsäure^[4] über 4-Acetyl-4-methylcyclohexanon^[5,6] leicht zugängliche 4-Hydroxy-1-methylbicyclo[2.2.2]octan-2-on^[5,6] wurde in das Tosylat (1), Tos = -SO₂C₆H₄CH₃, Fp = 93,5–94,5°C, übergeführt und dieses mit LiAlH₄ in Äther 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung ergab 83 % des bisher unbekannten 1-Hydroxymethyl-1-methyl-4-methylcyclohexans (2), Kp = 89°C/10 Torr.



Die Struktur (2) folgt aus dem NMR-Spektrum^[7]. Methylgruppe: Singulett bei $\tau = 9,04$ (3 H); Methylengruppen: zwei unsymmetrische Triplets (A₂B₂-Spektrum) mit $\tau = 8,70$, 8,63