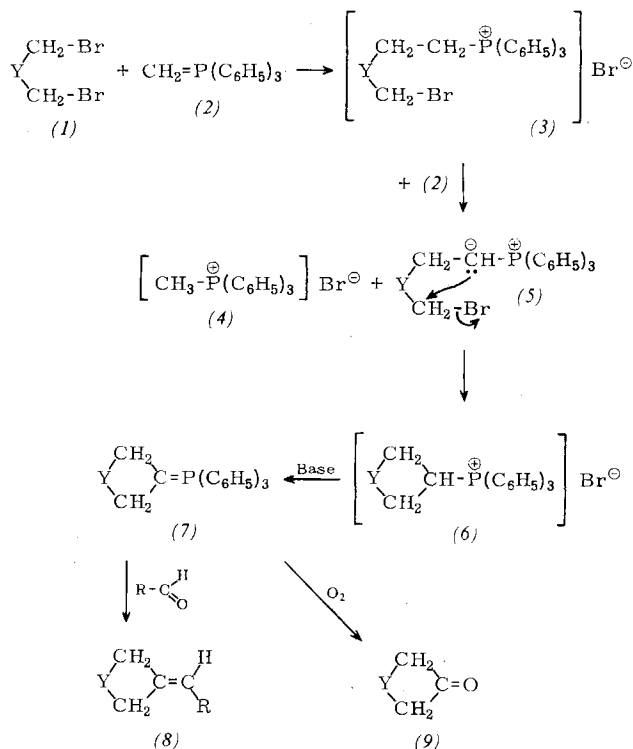


Eine neue Ringschlußreaktion

Von H. J. Bestmann und E. Kranz^[*]

Dihalogenverbindungen der Formel (1) setzen sich in siedendem Benzol mit Methylentriphenylphosphoran (2) zu den Phosphoniumsalzen (3) um, die sofort mit einem zweiten Molekül (2) unter Umylidierung^[1] zu den Yliden (5) und Triphenyl-methylphosphoniumhalogenid (4) weiterreagieren^[2]. Die Alkylidenphosphorane (5) gehen durch intramolekulare C-Alkylierung^[2,3] in die cyclischen Phosphoniumsalze (6) über.

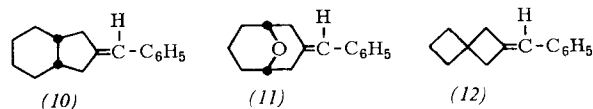


Nr.	Y	(8), R=C ₆ H ₅ , Kp [°C / Torr] oder Fp [°C]	(8), Ausb. [%]
1	—CH ₂ —	111/21	60
2	—CH ₂ —O—CH ₂ —	129—131/14	56
3	—CH ₂ —S—CH ₂ —	170/19	74
4	Cyclobutyliden	91/0,05	75
5	Cyclohex-1,2-ylen	105/0,05	31
6	Cyclohex-4-en-1,2-ylen	186/17	30
7	3,3-Diphenylcycloprop-1,2-ylen	64	64
8	Oxacyclohex-2,5-ylen	43—45	39
	Y	(9), Kp [°C/Torr] oder Fp [°C]	(9), Ausb. [%]
9	—(CH ₂) ₂ —	145 [a]	64
10	—(CH ₂) ₃ —	184 [a]	71
11	—(CH ₂) ₄ —	62—64/3	61

[a] Schmelzpunkt des Dinitrophenylhydrazons.

In den Beispielen 5–8 der Tabelle müssen die Brommethylgruppen in den Dihalogeniden (1) in *cis*-Stellung zum Ring stehen. Beispiel 5 führt dann zum Bicyclus (10), Beispiel 8 zur sauerstoffüberbrückten Verbindung (11). Nr. 4 der Tabelle zeigt mit der Synthese der Substanz (12) die Möglich-

keit, die neue Ringschlußmethode zum Aufbau spirocyclischer Verbindungen heranzuziehen.



Die Strukturen der Verbindungen (8) und (9) werden durch die Elementaranalyse und die UV-, IR- und NMR-Spektren bewiesen.

Die Zwischenstufen (3) und (5) werden nicht isoliert. Aus dem Reaktionsmedium fällt das Gemisch der Salze (4) und (6) aus. Da sich (4) leicht in Wasser löst, lassen sich (4) und das schwerer lösliche (6) meist leicht trennen. In vielen Fällen kann jedoch bei der weiteren Reaktion auf diese Trennung verzichtet werden. Die Ausbeuten an (6) oder an dem Gemisch von (4) und (6) betragen 75–95 %.

Das Salz (6) läßt sich mit Basen erneut in ein Ylid (7) überführen, das verschiedenen Umsetzungen unterworfen werden kann^[2,4]. So entstehen bei der Wittig-Reaktion^[5] von (7) mit Aldehyden cyclische Verbindungen mit exocyclischer Doppelbindung (8) und bei der Autoxidation^[6] cyclische Ketone (9).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von (8) und (9): Zu einer salzfreien Lösung von 2 mol Ylid (2) in wasserfreiem Benzol^[4] tropft man unter Rühren und Kochen unter Rückfluß langsam 1 mol Dihalogenverbindung (1), gelöst in Benzol. Nach kurzer Zeit beginnt das Gemisch von (4) und (6) auszufallen. Die Reaktion ist beendet, sobald die gelbe Ylidfarbe verschwunden ist. Je nach der Löslichkeit des Salzes (6) kann dieses von dem leicht löslichen (4) durch Behandeln mit Wasser abgetrennt werden. Ist die Trennung nicht möglich, wird das Gemisch von (4) und (6) weiter verarbeitet. Aus dem Salz (6) oder dem Gemisch von (6) und (4) stellt man eine salzfreie Lösung des Ylids (7) in wasserfreiem Tetrahydrofuran her und führt durch Zugabe eines Aldehyds eine Wittig-Reaktion^[5] durch oder unterwirft die Lösung der Autoxidation^[6]. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Äther extrahiert. Dabei bleibt ein großer Teil des entstandenen Triphenyl-phosphinoxids ungelöst. Der ätherische Extrakt wird zur Entfernung des restlichen Triphenylphosphinoxids durch eine Aluminiumoxidsäule (Aktivitätsstufe II) gegeben, die mit Äther eluiert wird. Nach Verdampfen des Lösungsmittels gewinnt man die Reaktionsprodukte (8) und (9) durch fraktionierende Destillation. Sämtliche Operationen, bei denen unumgesetztes Ylid vorhanden ist, müssen unter Stickstoffschutz durchgeführt werden.

Eingegangen am 21. Oktober 1966,
ergänzt am 19. Dezember 1966 [Z 354]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. E. Kranz
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

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

[2] Vgl. dazu die Übersicht über die Umsetzungen von Alkylidenphosphoranen mit Halogenverbindungen: H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 645 (1965).

[3] H. J. Bestmann u. H. Häberlein, Z. Naturforsch. 17b, 787 (1962); H. J. Bestmann, H. Häberlein u. W. Eisele, Chem. Ber. 99, 28 (1966); vgl. A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957).

[4] Vgl. die Übersicht H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583, 645, 830 (1965).

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

[6] H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).