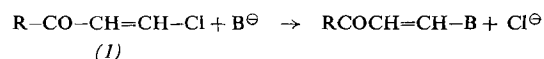


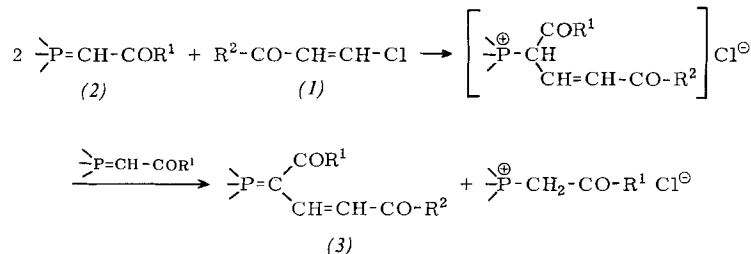
# Zur Umsetzung von Phosphoryliden mit $\beta$ -Chlorvinylketonen<sup>[1]</sup>

Von Elisabeth Werner und E. Zbiral<sup>[\*]</sup>

$\beta$ -Chlorvinylketone (1) reagieren mit Nucleophilen<sup>[2]</sup> leicht nach:



Sowohl stabilisierte Phosphorylide (2) als auch Alkylphosphorylide (4) lassen sich durch Verbindungen des Typs (1) alkylieren. Das intermediär entstehende Phosphoniumsalz reagiert sofort mit einem zweiten Molekül des eingesetzten Ylids unter Umylidierung<sup>[3]</sup> weiter.



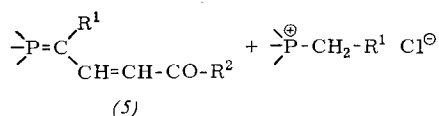
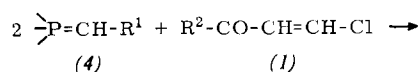
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb.	Fp (°C)
(3a)	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	49,4	172–175 [a]
(3b)	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	81,4	170–171 [a]
(3c)	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	90,0	138–140 [b]
(3d)	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	18,2	174–176 [a]
(3e)	-CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	20,7	146–148 [b]

[a] Aus Essigester/Cyclohexan (2:1). [b] Aus Äther.

Die geringen Ausbeuten an (3d) und (3e) (R<sup>1</sup> = Alkylrest) stehen wahrscheinlich mit der in den Vordergrund tretenden O-Alkylierung<sup>[4]</sup> in Zusammenhang.

Die Verbindungen des Typs (3) sind Vinyloge der von Horner<sup>[5]</sup> dargestellten Diacylalkylenphosphorane. Während letztere keine Salze mehr bilden können, lösen sich die Verbindungen (3) noch in verdünnter HCl und lassen sich daraus wieder fällen. Hand in Hand damit geht ihre Fähigkeit, mit reaktionsfähigen Aldehyden (z.B. Phenylglyoxal) eine Wittig-Reaktion einzugehen.

Die Umsetzung von Alkylphosphoryliden (4) mit  $\beta$ -Chlorvinylketonen gelang uns bisher bei R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>- und CH<sub>3</sub>CH=CH-.

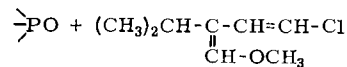
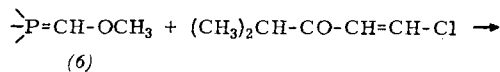


Bemerkenswert ist die unter  $\alpha$ -Alkylierung zum Phosphorylid (5g) führende Reaktion. Mit einem Säurechlorid verläuft die Reaktion in solchen Fällen unter  $\gamma$ -Acylierung<sup>[6]</sup>.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. (%)	Fp (°C) [a]
(5a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S-	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	25,8	188–189
(5b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	87,5	235–237
(5c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -S-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	66,3	218–220
(5d)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	72,5	216–218
(5e)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	87,0	227–229
(5f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	36,0	185–188
(5g)	CH <sub>3</sub> CH=CH-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	26,2	160–162 [b]

[a] Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung und wurden bis auf (5g) aus Acetonitril umkristallisiert.  
[b] Aus Cyclohexan umkristallisiert.

Methoxymethylentriphenylphosphoran (6) und Isopropyl- $\beta$ -chlorvinylketon geben unter gleichen Bedingungen kein Phosphorylid, sondern eine Wittig-Reaktion:



Die Strukturen der beschriebenen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren bewiesen.

## Synthese von (3):

Das Ylid (2) wird in wasserfreiem Benzol mit einer benzolischen Lösung der stöchiometrischen Menge des  $\beta$ -Chlorvinylketons (1) versetzt und 5–10 Stunden zum Sieden erhitzt. Der gebildete Phosphoniumsalzniederschlag wird abgesaugt, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingedampft. Das Ylid (3) wird durch Anreiben mit Äther zur Kristallisation gebracht.

## Synthese von (5):

Zur kräftig gerührten Suspension des Ausgangssalzes (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>R<sup>1</sup>X<sup>−</sup> in wasserfreiem Äther fügt man tropfenweise die berechnete Menge einer ätherischen Phenyllithiumlösung und dann eine ebenfalls ätherische Lösung des  $\beta$ -Chlorvinylketons (1) (0,5 mol pro mol Phosphoniumsalz) hinzu. Danach wird noch einige Minuten bei Zimmertemperatur weitergerührt, schließlich die 2- bis 3-fache Menge Benzol zugesetzt und etwa 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten schüttelt man kräftig mit Wasser durch, entfernt etwaige ungelöste Anteile durch Absaugen, wäscht die organische Phase gut mit Wasser und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man (5) durch Digerieren mit Äther in kristallisierter Form.

Eingegangen am 10. Juli 1967 [Z 577]

[\*] Elisabeth Werner und Doz. Dr. E. Zbiral  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
A-1090 Wien, Währingerstraße 38

[1] XVI. Mitteilung über Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen. – XV. Mitteilung: E. Zbiral u. M. Rasberger, Tetrahedron, im Druck.

[2] N. K. Kochetkov, L. I. Kudryaskov u. B. P. Gottikh, Tetrahedron 12, 63 (1961); N. K. Kochetkov, Prakt. Chem. (Wien) 12, 336 (1961); N. Sugiyama u. G. Inoni, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 19, 373 (1961); Chem. Abstr. 55, 17484 (1961).

[3] H. J. Bestmann u. B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962).

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

[5] L. Horner u. H. Oediger, Chem. Ber. 91, 473 (1958).

[6] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964); E. Zbiral u. L. Berner, Tetrahedron, im Druck (XIV. Mitteilung).