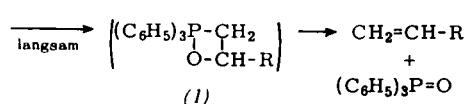
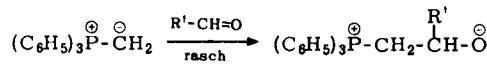


Mechanismus und Stereochemie der Wittigschen Olefinsynthese

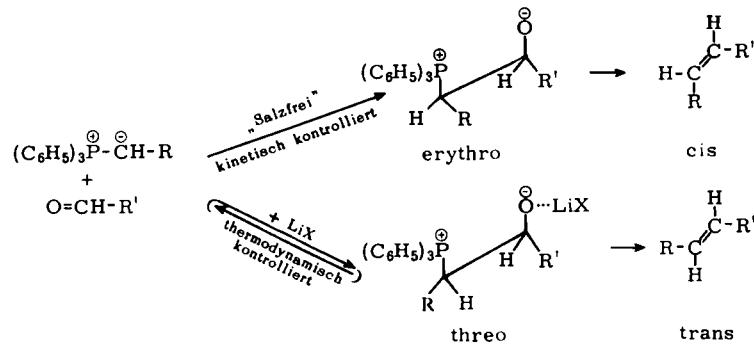
Von M. Schlosser [*]

Die Carbonylolefinierung mit Triphenylphosphonium-alkylen wird hinsichtlich Geschwindigkeit und Ausbeute stark von den Reaktionsbedingungen beeinflußt. Kinetische Studien zeigten, daß der langsamste Schritt meist der Zerfall der zwitterionischen Addukte, der Betaine, über das nicht faßbare Oxaphosphetan (1) zu Olefin und Triphenylphosphinoxid ist.



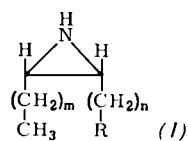
Dieser Zerfall wird besonders durch Lithiumsalze, die sich zu Betain-LiX-Addukten anlagern, stark gehemmt. Insgesamt beobachtet man folgende Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit: unpolares Lösungsmittel + Gegenwart von Lithiumsalzen < polares Lösungsmittel < unpolares Lösungsmittel, salzfrei.

Fußend auf diesen mechanistischen Erkenntnissen konnten Verfahren entwickelt werden, die die Carbonylolefinierung mit Triphenylphosphonium-alkylen wahlweise zu *cis*- oder *trans*-Olefin lenken. Hierbei macht man sich zwei stereochemische Phänomene zunutze:



RUNDSCHAU

Die Synthese langkettiger *cis*- und *trans*-Epimino-alkane (**1a**) bzw. (**2a**) und -1-alkanole (**1b**) bzw. (**2b**) beschreiben J. F. McGhie und B. T. Warren. Das Additionsprodukt von *cis*- und *trans*-Alkenen oder -Alkenolen mit Jodisocyanat reagiert mit Methanol unter Bildung von Jodcarbamaten, die mit Alkali die *cis*- und *trans*-Epimino-alkane und -1-alkanole geben.



(a), R = CH₃
 (b), R = CH₂OH

(Ausbeute 30–65%). Der Aziridinring von (2a) und (2b) ist in alkalischer Lösung gegen NaN_3 oder LiAlH_4 beständig. In saurer Lösung wird der Ring gespalten; z. B. entstehen mit Essigsäure aus (2a) und (2b) die *threo*- bzw. *erythro*-Aminodiole. Einwirkung von HN_3 – einem neuen Reagens zur Spaltung des Aziridinringes – führt zu *threo*- bzw. *erythro*-Diamino-1-alkanolen. / Chem. and Ind. 1968, 253 / –Ma.

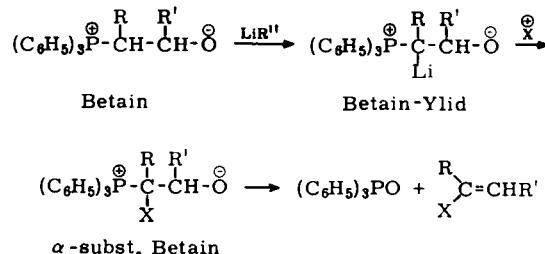
Ma.

[Rd 858]

1. Unter kinetischer Kontrolle vereinigen sich (salzfreie) Phosphor-Ylide bevorzugt zum thermodynamisch instabilen *erythro*-Betain.

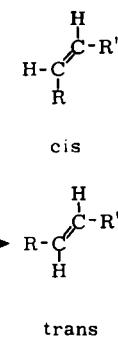
2. In Gegenwart von Lithiumsalzen liegt das Gleichgewicht zwischen den beiden diastereomeren Betainen ganz auf der Seite des *threo*-Betains.

Das Betain-Diastereomerengleichgewicht lässt sich zuverlässig und rasch über die Betain-Ylide einstellen. Diese neuartige Verbindungsklasse bietet noch weitere präparative Chancen: Durch Anlagerung eines Elektrophils X^+ (X z.B. D, CH₃, F, Cl, Br) erhält man ein in α -Stellung substituiertes Betain (*erythro/threo*-Gemisch oder reine *threo*-Form) und daraus die entsprechende ungesättigte Verbindung.

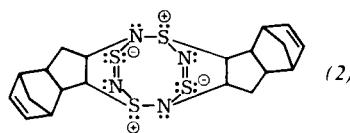
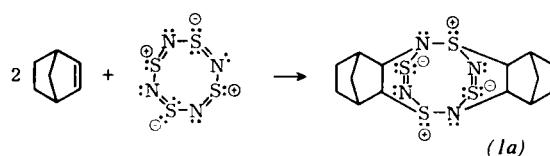


[GDCh-Ortsverband Gießen, am 9. Juli 1968] [VB 158]

[*] Dr. M. Schlosser
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße



Tetraschwefel-tetranitrid reagiert als anorganisches Dien, wie M. Becke-Goehring und D. Schläfer fanden. Mit Norbornen erhielten sie das heptacyclische (*1a*) (Zersetzung bei 130 °C), mit Norbornadien das analoge Produkt (*1b*) (Zersetzung bei 170 °C). Cyclopentadien bildet das 1:4-Addukt (*2*) [Fp = 135–136 °C (Zers.)]. Die farblosen Verbindungen (*1a*), (*1b*)



und (2) sind nicht wasserempfindlich. Ihre Lösungen in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 färben sich nach einigen Minuten spontan blutrot; nach längerem Stehen hellen sie sich wieder auf. Offenbar bilden sich Charge-Transfer-Komplexe. / Z. anorg. allg. Chem. 356, 234 (1968) / -Kr. [Rd 867]

[Rd 867]