

Von Rolf Appel^[*]

In diesem Beitrag wird zunächst über die bei der Umsetzung von Triphenylphosphan mit Tetrachlormethan ablaufenden Vorgänge berichtet. Eine Schlüsselrolle kommt dabei dem Trichlormethylphosphoniumchlorid zu, das mit weiterem Phosphan über die Stufe des nur als Zwischenprodukt nachweisbaren Dichlormethylenphosphorans und des Dichlorphosphorans zum stabilen Salz Triphenylphosphorandiyldichlormethyl-triphenylphosphoniumchlorid reagiert. Die präparative Anwendung des Zweikomponentensystems als Chlorierungs-, Dehydratisierungs- und PN-Verknüpfungs-Reagens ist auf die „Phosphorylierung“^[**] des jeweiligen Substrats durch mehrere reaktive Spezies zurückzuführen. Hierbei konkurrieren die Substratreaktionen mit den Eigenreaktionen des Zweikomponentensystems, so daß der Gesamtreaktionsverlauf in fast allen Fällen weit komplexer als früher angenommen ist. Dennoch lassen sich mit diesem Reagens sehr gute Ergebnisse erzielen, für die hohe Ausbeuten und milde Reaktionsbedingungen charakteristisch sind.

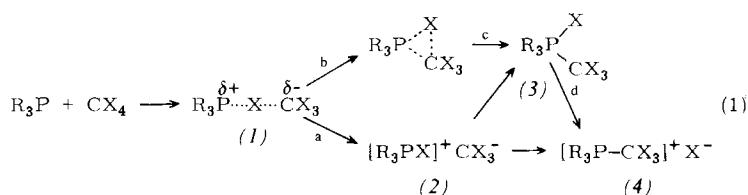
1. Einleitung

In Kombination mit einem Tetrahalogenmethan sind tertiäre Phosphate ein vielfältig nutzbares Reagens, das in der präparativen Chemie für Halogenierungs-, Dehydratisierungs- und PN-Verknüpfungsreaktionen zunehmend verwendet wird^[1, 2]. Die Reaktivität eines derartig zusammengesetzten Zweikomponentensystems läßt sich durch Wahl der Substituenten am P- und der Halogenatome am C-Atom in weiten Grenzen variieren. Beispielsweise können sich Trialkylphosphate mit Tetrachlormethan explosionsartig umsetzen^[3], während sehr reines Triphenylphosphan und CCl₄ in großem Überschuß zunächst scheinbar überhaupt nicht reagieren^[4]. Auf solche extrem unterschiedliche Beobachtungen ist es wohl zurückzuführen, daß die synthetische Anwendbarkeit dieses in jedem Laboratorium leicht zugänglichen Reagens nicht schon früher in ihrer ganzen Breite erkannt worden ist.

auf andere Kombinationen übertragbar sein. Umsetzungen von Phosphiten mit Tetrahalogenmethanen und dritten Komponenten sind hingegen nicht Gegenstand dieser Übersicht.

2. Das Zweikomponentensystem Phosphan/CCl₄

Für das Verständnis der präparativ genutzten Mehrkomponentenreaktionen kommt den im Zweikomponentensystem ablaufenden Vorgängen eine Schlüsselrolle zu. Da UV-Bestrahlung und Zugabe von Radikalfängern keinen Einfluß auf den Reaktionsablauf haben^[5], stimmen heute alle auf diesem Gebiet forschenden Autoren darin überein, daß der Reaktion zwischen einem Phosphan und einem Tetrahalogenmethan ein ionischer Mechanismus zugrunde liegt. Sie wird eingeleitet durch die polarisierende Wirkung des permanenten Dipols Phosphan auf das symmetrische, aber leicht polarisierbare



Von den verschiedenen Möglichkeiten, das Reagens zusammenzustellen und mit einem Substrat umzusetzen, wird in diesem Fortschrittsbericht ausführlich nur das bequem erhältliche und am besten zu handhabende Zweikomponentensystem Triphenylphosphan/CCl₄ behandelt. Daneben wird noch auf die wegen der ausgeprägten Nucleophilie des Phosphans gelegentlich gebrauchte Kombination Tris(dimethylamino)phosphan/CCl₄ eingegangen. Die hieran entwickelten Überlegungen dürften in den Grenzen dieser beiden Systeme auch

Tetrahalogenmethan und führt entsprechend Gl. (1) durch direkte Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom und einem Halogenatom zum heterolytischen Bindungsbruch.

Die Ladungsübertragung im Dipolassoziat (1) hängt dabei von den Substituenten am Phosphoratom ab. Sie ist im Falle stark basischer Aminogruppen so groß, daß beim Tris(dimethylamino)phosphan der Primärkomplex bereits überwiegend als Ionenpaar (2) vorliegt. Bei schwächer basischen Phosphanen ist das Ausmaß der Ladungsübertragung auf das CX₄-Molekül weit geringer, so daß das Ionenpaar (2) in diesem Fall nur untergeordnete Bedeutung im Sinne der kanonischen Grenzform eines Bindungszustandes hat.

Das Ionenpaar (2) mit seinem Trihalogenmethanid-Ion ist allerdings bisher noch in keinem System Phosphan/CX₄ nachgewiesen worden, auf seine intermediäre Existenz weisen

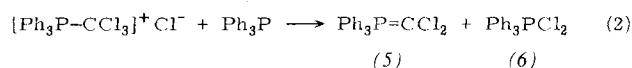
[*] Prof. Dr. R. Appel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße 1

[**] „Phosphorylierung“ bedeutet hier und im folgenden allgemein Phosphor-derivatbildung. Im engeren Sinne bezeichnet dieser Begriff die Einführung von Phosphorylgruppen P(O)≡.

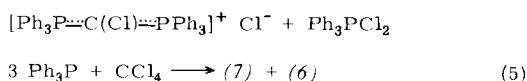
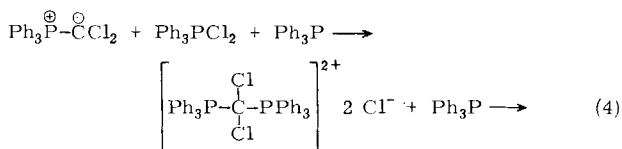
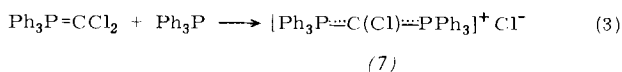
vor allem Folgereaktionen mit protonenaktiven Substraten hin. Wesentlich beständiger als (2) ist das daraus durch Umlagerung – vermutlich über eine pentavalente Phosphoranstufe (3) – entstandene Trichlormethylphosphoniumchlorid (4). Es wurde zuerst im System $[(CH_3)_2N]_3P/CCl_4$ ^[6] und kürzlich auch im System Ph_3P/CCl_4 ^[7] sicher nachgewiesen bzw. isoliert.

2.1. Triphenylphosphan/ CCl_4

Der bis zum Salz (4) führende Reaktionsablauf – auch als „Phosphoniumsalzbildung zweiter Art“ bezeichnet^[8] – trifft vermutlich für alle Phosphane zu. Die sich daran anschließenden Reaktionen wurden bisher nur beim Triphenylphosphan genau untersucht^[7]. In diesem Fall ist die Bildungsgeschwindigkeit des Salzes (4) so gering, daß selbst bei Verwendung eines großen CCl_4 -Überschusses nach der Entstehung von (4) stets noch unumgesetztes Triphenylphosphan vorhanden ist. Es reagiert, wie kürzlich gezeigt wurde, mit dem Trichlormethylphosphoniumchlorid momentan unter Dechlorierung zum Dichlormethylenphosphoran (5) und Dichlorphosphoran (6).



Entgegen einem früheren Postulat führt die Reaktion nach Gl. (2) jedoch nicht zu einem stabilen Endzustand^[5]. Das Ylid (5) kann in diesem System nur als hochreaktive und mit der ^{31}P -NMR-Meßtechnik nicht nachweisbare Zwischenverbindung angesehen werden, die sich mit weiterem Phosphan sehr schnell nach Gl. (3), eventuell auch nach Gl. (4) zum Triphenylphosphorandilychlormethyl-triphenylphosphoniumchlorid (7) umsetzt.



Weitgehend unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanden endet die Umsetzung von Triphenylphosphan mit Tetrachlormethan bei den stabilen Produkten (6) und (7). Die Broutoumsatzung kann daher auch durch Gl. (5) beschrieben werden.

Dieses Ergebnis stimmt mit frühen Untersuchungen am System Triäthylphosphan/ CCl_4 überein, wobei aufgrund quantitativer Bestimmung des nach Hydrolyse ionisch erfaßbaren Chlors bereits auf die gleiche Stöchiometrie geschlossen worden war^[9]. Es erscheint danach nicht unwahrscheinlich, daß der zunächst nur für Triphenylphosphan entsprechende Gl. (3) bis (5) nachgewiesene Reaktionsverlauf auch für andere Triorganylphosphane gilt.

2.2. Lösungsmittelabhängigkeit des Systems Ph_3P/CCl_4

Besonders bemerkenswert ist die enorme Lösungsmittelabhängigkeit der im Zweikomponentensystem Ph_3P/CCl_4 ablaufenden Reaktionen. Sie wird deutlich in einem Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten bei $25^\circ C$ ^[10].

Tabelle 1. Lösungsmittelinfluß auf das Reaktionsgeschehen im System Ph_3P/CCl_4 .

Lösungsmittelkomponente außer CCl_4	Dielektrizitätskonstante ϵ	Dipolmoment μ [D]	k_{25} [s ⁻¹]	k_x [s ⁻¹]	ΔS^\ddagger [a] [cal/K·mol]
CCl_4	2.238	0.00	$4.2 \cdot 10^{-9}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	-37
CH_2Cl_2	9.08	1.55	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	-43
$ClCH_2-CH_2Cl$	10.65	2.06	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$	-37
CH_3CN	35.85	3.37	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	-29

[a] Aktivierungsentropie, berechnet nach [11].

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Acetonitril extrem hoch und in reinem CCl_4 so gering, daß verständlich wird, warum einige Autoren keine Reaktion in diesem System feststellen konnten. Auffällig ist der Befund, daß in dem in Tabelle 1 nicht aufgeführten Benzonitril trotz des großen Dipolmoments die Umsetzung kaum schneller abläuft als in reinem CCl_4 ^[10]. Der aus der Tabelle ablesbare Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Dipolmoment oder der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist daher nicht allein maßgebend; ebenso wichtig scheint die Solvationsfähigkeit des Lösungsmittels zu sein, die nicht immer mit ϵ korrelierbar ist^[11].

Diese Befunde deuten darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer Ladungstrennung besteht. Die Bildung eines Ionenpaars oder gar dissoziierter Ionen erfordert in unpolaren Medien wegen der rücktreibenden Coulomb-Kräfte höhere Energien als die homolytische Spaltung einer Bindung. Die Spaltungsenergie geht mit in die Aktivierungsenergie ein und beeinflusst so die Geschwindigkeitskonstante. Solvationseffekte schwächen die elektrostatischen Felder ab und verringern dadurch den Coulomb-Anteil der Aktivierungsenergie. So wird verständlich, daß die Geschwindigkeit der in Gl. (1) formulierten Reaktionen, die mit Ladungstrennungen einhergehen, stark von den Solvationseigenschaften des Lösungsmittels abhängen^[12-14].

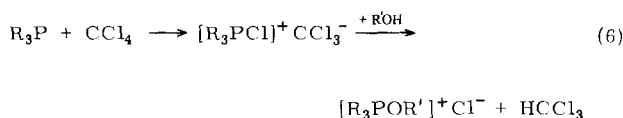
3. Grundlagen der präparativen Anwendung bei Mehrkomponentenreaktionen

Bei allen präparativ genutzten Reaktionen, bei denen das Reagens Ph_3P/CCl_4 mit protonenaktiven Substraten umgesetzt wird, wurde zunächst angenommen, daß das hierbei wirksame und somit das Substrat phosphorylierende Agens unter den Zwischenprodukten von Gl. (1) zu suchen ist. Von daher gesehen erscheint es ratsam, Phosphan und CCl_4 im Molverhältnis 1:1 zur Einwirkung zu bringen. Eine dieses Molverhältnis überschreitende Stöchiometrie begünstigt die Folgereaktionen des Zweikomponentensystems nach Gl. (3) zum als Phosphorylierungsmittel unwirksamen (7). Wegen dieser sehr schnell verlaufenden Umsetzung empfiehlt es sich außerdem, beide Komponenten erst in Gegenwart des Substrats zu vereinigen. Das kann z. B. in der Weise geschehen, daß das leicht dosierbare CCl_4 zu einer vorgelegten Lösung

von Phosphan und Substrat gegeben wird. Die Reaktionsdauer kann erheblich durch die Lösungsmittelwahl beeinflusst werden; sie nimmt in der Reihenfolge Acetonitril, Dichlormethan, Benzol zu. Mischungen der polaren Solventien mit Benzol oder anderen inerten unpolaren Lösungsmitteln sind ebenfalls geeignet. Selbst mit viel überschüssigem CCl_4 , das so zugleich als Lösungsmittel dient, werden bei Mehrkomponentenreaktionen befriedigende Ergebnisse erzielt. Dies steht nicht im Widerspruch zur schon erwähnten Reaktionsträgheit des Systems $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ ^[4], da das polare Substrat in diesem Fall zunächst als Solvatationsmittel fungiert und damit den Reaktionsablauf nach Gl. (1) erst auslöst. Alle reaktiven Zwischenverbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich, was die Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel notwendig macht.

3.1. Mechanismus der Dreikomponentenreaktion

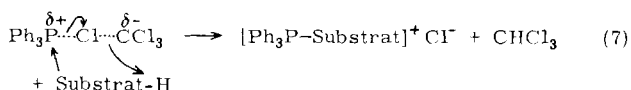
Der Mechanismus der zuerst ausführlich studierten Dreikomponentenreaktion Phosphan/ CCl_4 /Alkohol wurde zunächst ausschließlich im Sinne von Gl. (6) interpretiert und so später auch auf andere Mehrkomponentensysteme übertragen^[15–23].



Als phosphorylierendes Agens wurde das Chlorphosphonium-trichlormethanid angenommen, dessen Kation den Alkohol zum Alkoxyphosphoniumsalz phosphoryliert und dessen extrem nucleophiles Anion mit dem Proton zu Chloroform reagiert. Im Fall der Umsetzung mit aliphatischen Alkoholen ist das erwartete Alkoxyphosphoniumsalz allerdings nicht stabil, es zerfällt im Sinne einer Arbuzow-Umlagerung zu Phosphanoxid und Alkylchlorid. Für die Umsetzungen mit Tris(dimethylamino)phosphan treffen diese Vorstellungen wegen der weitgehenden Ladungsübertragung bis zum Ionenpaar (2) und der Mesomeriefähigkeit des Kations auch überwiegend zu^[20], nicht hingegen für das System Triphenylphosphan/ CCl_4 .

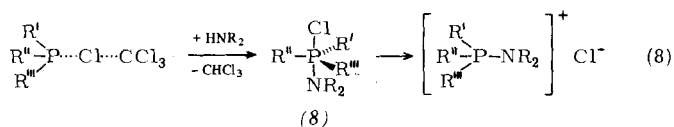
Nach kinetischen Messungen, die auf der quantitativen Bestimmung des CCl_4 -Verbrauchs und der CHCl_3 -Zunahme basieren, entsteht das Trichlormethylphosphoniumchlorid (4) entsprechend den Formulierungen in Gl. (1) nicht oder nur unbedeutend über das Ionenpaar (2) (Weg a), sondern durch intramolekulare Umlagerung des Dipolkomplexes (1) (Weg b, c, d)^[24]. Chloroform wird in diesem Fall hauptsächlich bereits durch Reaktion des protonenaktiven Substrats mit dem Dipolassoziat (1) und nur in geringem Anteil durch Einwirkung des Trichlormethylphosphoniumchlorids (4) gebildet^[7, 24]; die Hauptreaktion nach Gl. (7) wird fortan als „A-Reaktion“ bezeichnet.

A-Reaktion:



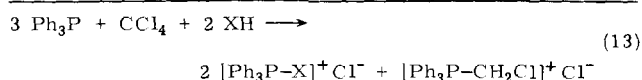
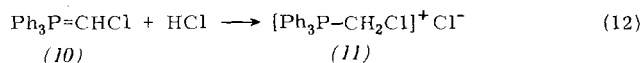
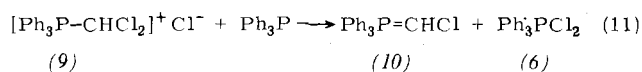
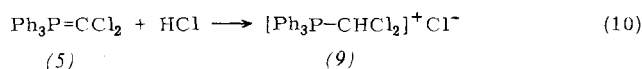
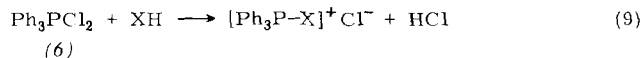
Nach stereochemischen Untersuchungen mit chiralem Methyl-n-propyl-phenylphosphan, das mit Aminen als Substrat umgesetzt wurde, verläuft diese Reaktion unter Racemisierung über eine pentavalente Phosphoranstufe (8)^[25].

Die Umsetzung von (1) (und als Nebenreaktion von (4)) mit einem Substrat XH erfolgt im Vergleich zum hochreaktiven Ionenpaar (2) nur langsam. Sie konkurriert deshalb mit den sich anschließenden Folgereaktionen des Zweikomponenten-



systems $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ nach Gl. (2). Dabei entsteht bekanntlich das Dichlorphosphoran (6), das als ausgezeichnetes Phosphorylierungsmittel mit vielen Substraten zu den gleichen Endprodukten zu reagieren vermag wie Triphenylphosphan/ CCl_4 und wobei das Dichlormethylenphosphoran (5) als HCl-Acceptor dient. Auf diese Weise bildet sich das Dichlormethylphosphoniumchlorid (9), das sich mit weiterem Phosphan zum Ylid (10) und (6) umsetzt. Erneute Reaktion des zurückgebildeten Dichlorphosphorans entsprechend Gl. (9) und Abfangen des freigesetzten Chlorwasserstoffs durch das Chlormethylenphosphoran (10) führen zum stabilen Chlormethyltriphenylphosphoniumchlorid (11) und dem aus dem Phosphan und deprotoniertem Substrat zusammengesetzten Salz, das im Falle $\text{XH} = \text{Amin}$ stabil ist, bei der Reaktion mit anderen Substraten aber in charakteristischer Weise weiter zerfällt. Für die Bruttoumsetzung dieses Reaktionsweges („B-Reaktion“) gilt somit Gl. (13), bezogen auf die Ausgangsverbindungen Triphenylphosphan und CCl_4 ^[7, 24].

B-Reaktion:



Unabhängig von der Drittkomponente werden bei allen Umsetzungen mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ die Phosphorylierungen zum Teil durch das intermediär gebildete Dichlorphosphoran bewirkt. Dies erklärt, warum die meisten der später beschriebenen Reaktionen auch unmittelbar mit Ph_3PCl_2 durchführbar sind. Ist das phosphorylierte Atom des Substrats ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, so schließen sich daran in der Regel Umlagerungsreaktionen an, auf die bei den Anwendungsbeispielen näher eingegangen wird.

Für die präparative Nutzung ist wichtig, daß auf dem Reaktionsweg B ein Drittel des eingesetzten Phosphans als $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ der Phosphorylierungsreaktion entzogen wird. Daraus ergibt sich bei der Verwendung von $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ eine geringfügige Korrektur der anfangs in Abschnitt 3 abgeleiteten 1:1-Stöchiometrie. Unter der Voraussetzung, daß die beiden Reaktionswege A und B je zur Hälfte an der Gesamtum-

setzung beteiligt sind, empfiehlt sich ein Molverhältnis von 1.2: 1^[24]. Ein kürzlich bei der Umsetzung von enolisierbaren Ketonen mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ beobachteter Reaktionsablauf zu 95% nach Weg B^[24a] trifft sicherlich nur für dieses spezielle System zu und ist auf andere Mehrkomponentenreaktionen nicht übertragbar.

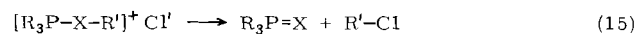
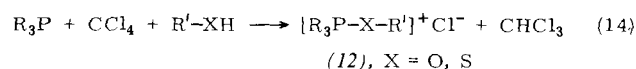
Die auf den ersten Blick verwirrende Vielfalt der im System $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ ablaufenden Vorgänge mag seine Anwendung weniger ratsam erscheinen lassen als die der Reagentien $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}/\text{CCl}_4$ oder Ph_3PCl_2 . Solche Bedenken sind bedeutungslos, da die angestrebten Reaktionsprodukte auf beiden Reaktionswegen A und B entstehen und die Gesamtausbeute daher in der Regel sehr gut ist. Als besondere Vorzüge dieses Systems können seine leichte Zugänglichkeit sowie Handhabung gelten. Vorteilhaft kann auch sein, daß das intermediär auftretende Ylid (5) eine starke Base ist und deshalb ein Fremdbasenzusatz oft überflüssig wird oder eingeschränkt werden kann.

4. Chlorierungen

4.1. Chlorierungsreaktionen mit O-funktionellen Verbindungen

4.1.1. Alkohole und Thiole

Mit Alkoholen^[15-23a] oder Thiolen^[21, 26-28a] reagieren tertiäre Phosphane und Tetrachlormethan überwiegend im Sinne von Gl. (14) zum Salz (12) und Chloroform.

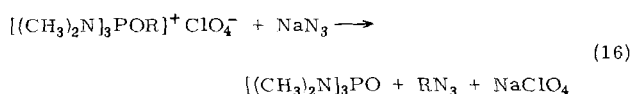


Die Phosphoniumchloride (12) mit R = Ph und R' = Alkyl zerfallen in einer raschen Arbuzow-Umlagerung zu Phosphanoxid(-sulfid) und Alkylchlorid [Gl. (15)]. Die Umsetzung nach Gl. (14) und (15) ist daher eine unter sehr milden Bedingungen wirksame Methode zur Überführung von Alkoholen in Alkylchloride.

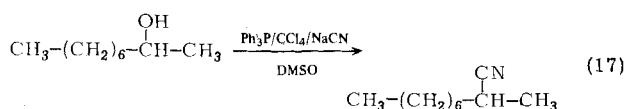
Das Verfahren ist so schonend, daß es sich z. B. zur Umwandlung von Hydroxygruppen im 7-Hydroxy-5-spiro[3.4]octen^[28b] und in Naturstoffen wie Glyceriden^[29b], Zuckern^[16, 17, 29a, c], Lincomycin^[29d] oder Geraniol^[30] zu den entsprechenden Chlorderivaten eignet. Auch zur milden Halogenierung von OH-Gruppen der in Nucleosiden gebundenen Ribose wurde es herangezogen^[31].

Die Stereochemie dieser Reaktion wurde durch Untersuchungen an optisch aktiven Alkoholen aufgeklärt^[21, 22, 22a, 28b, 32]. Sie verläuft weitgehend stereospezifisch unter Inversion.

Im Falle des Tris(dimethylamino)phosphans ist das Phosphonium-Ion erheblich stabiler, so daß es als Perchlorat oder Hexafluorophosphat isoliert werden kann^[19, 23]. Setzt man solche Alkoxyphosphoniumperchlorate mit Alkalimetallhalogeniden oder -pseudohalogeniden um, so erzwingt man die Arbuzow-Umlagerung und erhält kovalente Halogen- bzw. Pseudohalogenverbindungen^[32, 33], z. B.

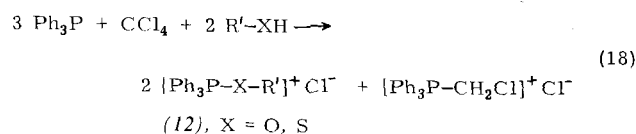


In ähnlicher Weise gelingt auch die direkte Umwandlung von primären und sekundären Alkoholen in die entsprechenden Carbonitrile. Sie entstehen beim Erhitzen der Alkohole mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ und NaCN in Dimethylsulfoxid (DMSO)^[34].



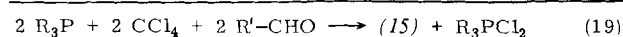
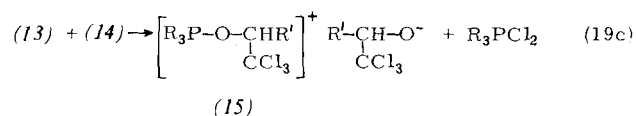
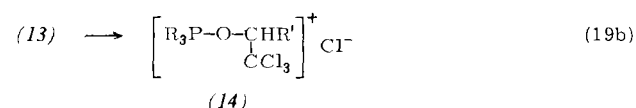
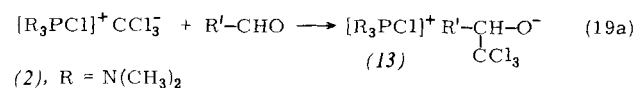
Merklich stabiler als die Alkoxy- und Alkylthiophosphoniumsalze erweisen sich die Aryloxy- und Arylthiophosphoniumsalze (12) (R' = Aryl), sie können auch mit R = Ph als Chloride^[28a] oder Hexachloroantimonate^[27] isoliert werden. Die Phenoxy- bzw. Phenylthio-triphenylphosphoniumchloride sind außerordentlich hydrolyseempfindlich und werden schon an der Luft sofort zu HCl, Triphenylphosphanoxid und Phenol bzw. Thiophenol zersetzt. Mit Alkohol bildet sich das entsprechende Alkylhalogenid neben dem Phosphanoxid und Phenol bzw. Thiophenol. Alkanthiol zersetzt diese Salze analog unter Bildung des Phosphansulfids^[28a].

Wie bei allen derartigen Dreikomponentenreaktionen läuft parallel zu der das Chloroform liefernden Hauptreaktion (A-Reaktion: Gl. (14)) noch die Nebenreaktion (B-Reaktion) nach Gl. (18) ab.



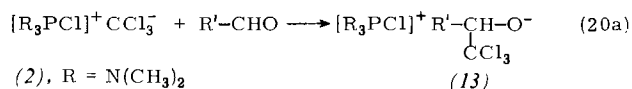
4.1.2. Aldehyde, Ketone und Epoxide

Bei der Umsetzung mit Aldehyden reagieren die beiden Systeme Tris(dimethylamino)phosphan/ CCl_4 und Triphenylphosphan/ CCl_4 sehr unterschiedlich. Ursache dafür ist die in Abschnitt 2 erörterte unterschiedliche Ladungsübertragung, die nur beim Tris(dimethylamino)phosphan in bedeutendem Maß bis zum Ionenpaar (2) mit dem Trichlormethanid-Ion führt. Der Bruttoumsetzung nach Gl. (19) liegt ein Mehrstufenmechanismus [Gl. (19a-c)] zugrunde, wobei der erste Schritt der nucleophile Angriff des CCl_3^- -Ions auf den Carbonylkohlenstoff ist^[35-38].



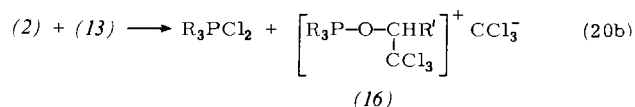
Durch Hydrolyse erhält man aus dem Alkoxyphosphoniumsalz (15) α-substituierte Trichloräthanoole^[36-38]. Geht man

bei der Umsetzung von Phosphan/ CCl_4 /Aldehyd aber vom Molverhältnis 2:1:1 aus, so werden nach Gl. (20) 1,1-Dichlorolefine erhalten.

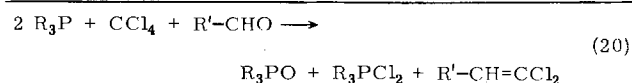
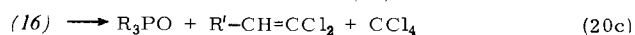


(2), $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$

(13)

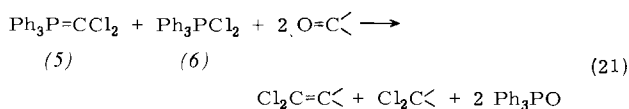


(16)

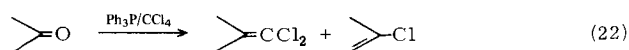


Ein Ylid-Mechanismus, bei dem in Analogie zur Reaktion von Triphenylphosphan mit CCl_4 (vgl. Gl. (2)) das Dichlormethylenphosphoran (5) mit $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ anstelle von Ph entstehen und mit der Carbonylverbindung im Sinne einer Wittig-Reaktion reagieren sollte, ist hier vermutlich auszuschließen, da das intermediär auftretende Trichlormethylphosphoniumchlorid (4), $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$, von weiterem Phosphan nicht – wie (4), $\text{R} = \text{Ph}$ – dechloriert wird^[6]. Dagegen spricht ferner, daß anstelle der Aldehyde auch α -Trichlormethylalkohole in guter Ausbeute zu 1,1-Dichlorolefinen umgesetzt werden können^[36]. Wahrscheinlich erfolgt die Dichlorolefin-Bildung direkt aus dem Alkoxyphosphoniumsalz (16) durch Dechlorierung.

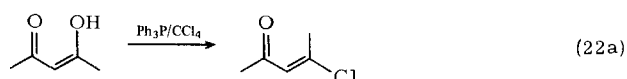
Bei der Einwirkung des Reagens $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ auf Carbonylverbindungen kommt keiner der in Gl. (1) formulierten Zwischenverbindungen eine wesentliche Rolle zu. Die Umsetzung vollzieht sich erst mit dem nach Gl. (2) gebildeten Dichlormethylenphosphoran (5) sowie dem Dichlorphosphoran (6) zu 1,1-Dichlorolefinen und Dichlormethylenverbindungen^[5, 7, 39].



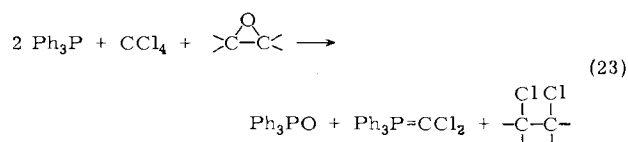
Enolisierbare Ketone reagieren mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ ebenfalls zum 1,1-Dichlorolefin, daneben entsteht noch das Chlorsubstitutionsprodukt des Enols^[40]. Bei Fünfring-Ketonen überwiegt das Dichlorolefin sehr stark, während das Verhältnis bei Sechsring-Ketonen gerade umgekehrt ist.



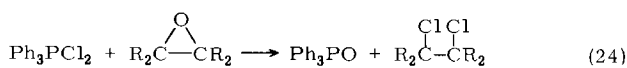
Aus 1,3-Diketonen werden in guter Ausbeute β -Chlor- α , β -ungesättigte Ketone erhalten^[40a].



Mit Epoxiden liefert das Reagens $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ nach Gl. (23) Dichloralkane, wobei im Falle der Cycloalkanoxide die Umsetzung stereospezifisch zu *cis*-1,2-Dichlorcycloalkanen führt^[41].



Vermutlich verläuft diese Reaktion nicht nach dem postulierten Ionen-Mechanismus^[41], sondern analog zu Gl. (21) über die Zwischenprodukte (5) und (6), wobei das Dichlorphosphoran mit dem Epoxid auf bekannte Weise reagiert^[42].

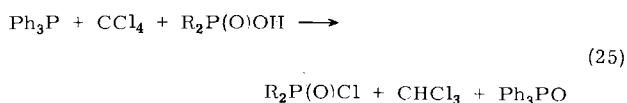


4.1.3. Carbonsäuren und Oxophosphorsäuren

In Analogie zur Überführung von Alkoholen in Alkylchloride lassen sich Carbonsäuren mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ leicht in Acylchloride umwandeln (vgl. Gl. (14) und (15): $\text{X} = \text{O}$, $\text{R}' = \text{C}(\text{O})\text{R}$)^[43]. Gegenüber den üblichen Methoden zur Darstellung der Säurechloride mittels Sulfinylchlorid, Phosphorpentachlorid, Oxalylchlorid oder Phosgen ist das Reaktionsmilieu neutral, was bei in saurer Umgebung empfindlichen Substanzen ein Vorteil ist.

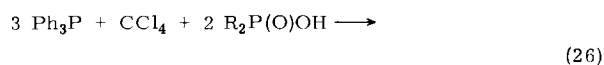
Der naheliegende Gedanke, dieses Verfahren zur Synthese der Säurechloride von anderen als Carbonsäuren zu nutzen, ist kürzlich am Beispiel von Phosphorsäureesterchloriden und Phosphinsäurechloriden realisiert worden^[44]. Bei der Umsetzung in Acetonitril nach Gl. (25) werden aus Dimethyl- und Diphenylphosphinsäure oder Phosphorsäuredibutylester die entsprechenden Säurechloride in 50–60 % Ausbeute erhalten.

Ebenso können Phosphorsäuremonoester in Phosphorsäureesterdichloride, $\text{ROP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ($\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$, C_6H_5), überführt werden.

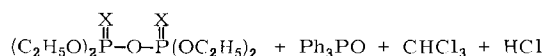
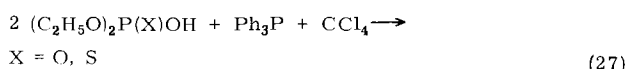


$\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 , $n\text{-OC}_4\text{H}_9$

In diesen Fällen wurde nachgewiesen, daß die Chlorierungsreaktion nicht ausschließlich im Sinne von Gl. (25) unter Chloroform-Bildung verläuft. An dieser Umsetzung ist der B-Mechanismus (vgl. Gl. (13)) beteiligt:

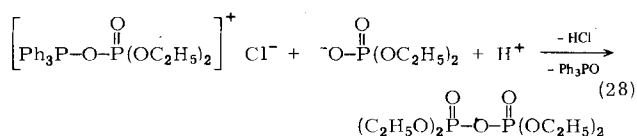


Obgleich die Beteiligung von Reaktionsweg B an der Synthese der Carbonsäurechloride experimentell nicht bestätigt ist, dürfte eine solche Annahme – wie in der Regel bei den Umsetzungen des Systems $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ mit protonenaktiven Substraten – auch hier zutreffen.

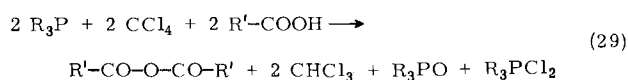
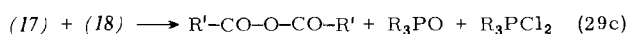
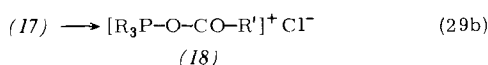
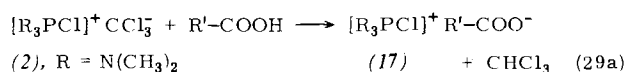


Phosphorsäurediäthylesterchlorid ist nach Gl. (25) nicht erhältlich, stattdessen bekommt man sofort das Anhydrid^[44].

Es entsteht nicht über das Chlorid, sondern unmittelbar aus dem Phosphoryloxyphosphoniumsalz nach



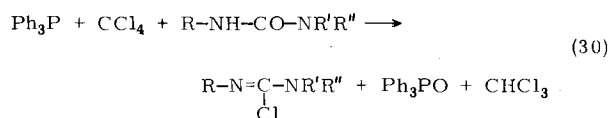
Im Dreikomponentensystem $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}/\text{CCl}_4/\text{R}'-\text{COOH}$ führt die Reaktion wegen der größeren Stabilität des intermediären Acyloxyphosphoniumchlorids (18) ebenfalls direkt zum Säureanhydrid^[45].



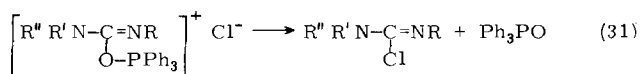
4.2. Chlorierungsreaktionen mit $-\text{C}(\text{X})-\text{NH}$ -funktionellen Verbindungen ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)

4.2.1. Chlorformamidine aus trisubstituierten Harnstoffen

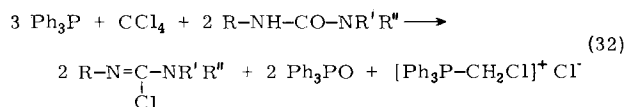
Chlorformamidine lassen sich in guter Ausbeute durch Einwirkung von $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ auf N,N,N' -trisubstituierte Harnstoffe gewinnen^[46]. Unter den sehr schonenden Reaktionsbedingungen können auch solche Verbindungen erhalten werden, die nach den üblichen Methoden nicht oder nur schwer zugänglich sind – wie Chlorformamidine, die am disubstituierten N-Atom eine oder zwei Arylgruppen aufweisen. Auch zur Darstellung rein aliphatischer Chlorformamidine ist das Verfahren geeignet^[47].



Wie bei allen $-\text{CO}-\text{NH}$ -funktionellen Verbindungen findet die Phosphorylierung am O-Atom statt, worauf das O-phosphorylierte Salz nach Art einer Arbuzow-Umlagerung zu Phosphanoxid und Chlorformamidin zerfällt.

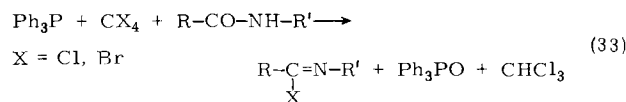


Es wurde nachgewiesen, daß bei dieser Umsetzung auch die B-Reaktion an der Chlorformamidin-Bildung beteiligt ist, in der das wirksame Agens das intermediäre Dichlorphosphoran (6) ist. Für diese, kein Chloroform liefernde Reaktion gilt Gl. (32).

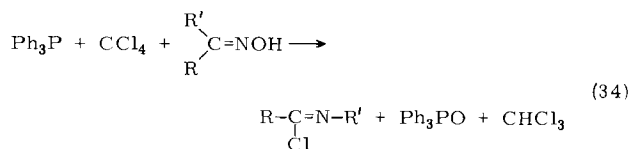


4.2.2. Imidhalogenide aus monosubstituierten Carbonsäureamiden und durch Beckmann-Umlagerung aus Ketoximen

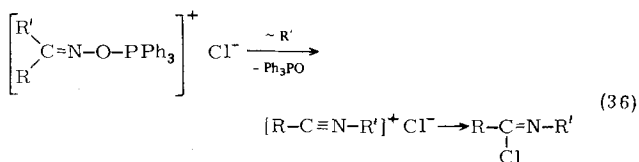
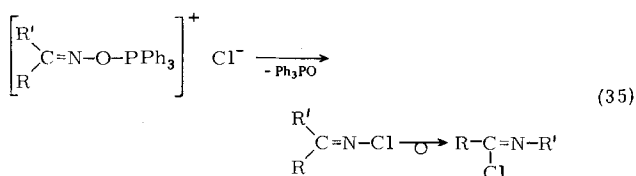
Analog zu Gl. (30) werden aus N -monosubstituierten Carbonsäureamiden Imidhalogenide erhalten, die wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Amidinen und Iminoäthern sind^[48].



Die milden Umsetzungsbedingungen ermöglichen die Synthese von auf andere Weise schwer zugänglichen Imidhalogeniden^[49]. Für den Mechanismus und die Beteiligung der B-Reaktion gelten die Hinweise zur Chlorformamidin-Bildung (Abschnitt 4.2.1). Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Imidoylchloriden mit dem Reagens $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ beruht auf dessen Umsetzung mit aromatischen oder aliphatischen Ketoximen nach Gl. (34)^[50].



Ob hierbei die Imidoylchlorid-Bildung im Sinne von Gl. (35) über die N -Chlorverbindung verläuft, ist nicht sicher. Denkbar ist auch, daß das O -phosphorylierte Ketoxim seinerseits eine Beckmann-Umlagerung erfährt (Gl. 36).



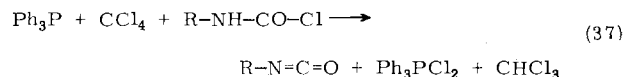
Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Imidoylchloride sind chromatographische Verfahren zur Abtrennung vom Phosphanoxid selten geeignet. Destillation im Hochvakuum führt bei diesen Verbindungen in Abhängigkeit von den Gruppen R und R' oft zu komplizierten Zersetzungsreaktionen unter HCl -Abspaltung^[51]. In solchen Fällen wird auf die Isolierung des Imidoylchlorids verzichtet und das Produkt direkt weiterverarbeitet, oder man hydrolysiert zum Amid, das leicht vom Phosphanoxid getrennt werden kann.

Durch Hydrolyse des Rohprodukts zu den Amidinen wurde auch nachgewiesen, daß dialiphatische Ketoxime gemäß Gl. (34) zu Imidchloriden reagieren^[52]. Hinsichtlich der Wande-

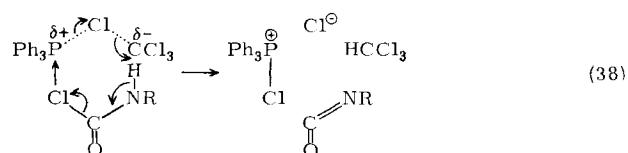
rungstendenz der beiden Gruppen R und R' gelten die gleichen Regeln wie bei der Beckmann-Umlagerung mit den üblichen Reagentien (H₂SO₄, PCl₅ oder COCl₂). Bei den diaromatischen Ketoximen wandert bevorzugt die unsubstituierte Phenylgruppe, und bei den aromatisch-aliphatischen Verbindungen wandert der aromatische Rest^[50].

4.2.3. Reaktion mit Carbamoylhalogeniden

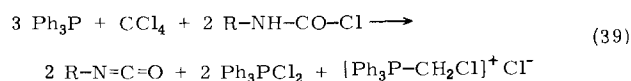
Carbamoylchloride(-fluoride) reagieren mit Ph₃P/CCl₄ nicht – wie man in Analogie zu anderen Umsetzungen mit –CO–NH-Verbindungen erwarten könnte – zu Isocyanidhalogeniden, sondern zu Isocyanaten und Dihalogenetriphenylphosphoran^[53], z. B.:



Im Falle des Carbamoylfluorids entsteht anstelle des Chlorfluorphosphorans ein Gemisch von Dichlor- und Difluortriphenylphosphoran. Wahrscheinlich greift bei dieser Umsetzung nicht das Sauerstoff-, sondern das Halogenatom an. Dabei könnte sich die Elektronendichte der CCl₃-Gruppe soweit erhöhen, daß diese auf das Carbamoylhalogenid deprotonierend wirkt:

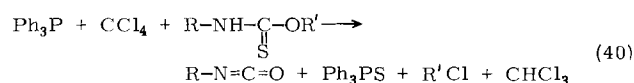


Aus gaschromatographischen Bestimmungen der CHCl₃-Zunahme und der CCl₄-Abnahme bei dieser Dreikomponentenreaktion folgt, daß neben der Reaktion nach Gl. (37) wiederum die B-Reaktion nach Gl. (39) wesentlichen Anteil am Gesamtumsatz hat.



4.2.4. Reaktion mit Thiocarbamidsäure-O-estern

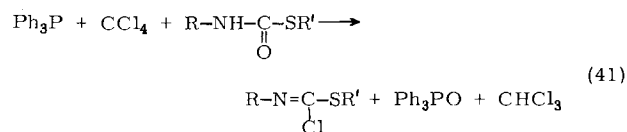
Während am Stickstoff unsubstituierte sowie monosubstituierte Carbamidsäureester mit Ph₃P/CCl₄ zu den stabilen N-Phosphoniumsalzen reagieren^[54], läßt sich bei der entsprechenden Umsetzung N-substituierter Thiocarbamidsäure-O-ester kein Phosphoniumsalz nachweisen. Die Reaktion führt direkt zu Phosphansulfid, Isocyanat und Alkylchlorid^[55].



4.2.5. Phenylimido-chlorthiokohlensäureester aus Thiocarbamidsäure-S-estern

Im Unterschied zu den O-Estern können die isomeren Thiocarbamidsäure-S-ester mit Ph₃P/CCl₄ unter Erhalt des Mole-

külgerrüsts an der Carbonylfunktion chloriert werden^[55]. Die nach



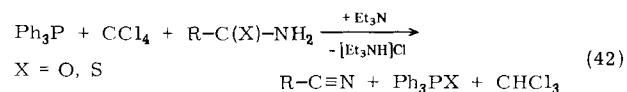
mit 70–80 % Ausbeute erhältlichen Phenylimido-chlorthiokohlensäureester sind blaßgelbe, unangenehm riechende Öle, die in Abhängigkeit von R' mehr oder weniger thermostabil sind. Mit R' = t-C₄H₉ findet schon bei der Aufarbeitung vollständige Zersetzung zum Senföl und tert-Butylchlorid statt. Bei den Verbindungen mit R' = C₂H₅, n-C₃H₇ und i-C₃H₇ ist diese Zerfallsreaktion von untergeordneter Bedeutung.

Nach der Chloroformausbeute wird bei den Umsetzungen der O- und S-Ester etwa die Hälfte der Produkte über die B-Reaktion gebildet.

5. Dehydratisierungen

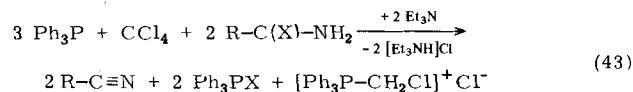
5.1. Nitrile aus Carbonsäureamiden und Aldoximen

Die wasserabspaltende Wirkung des Systems tertiäres Phosphan/CCl₄ wurde zuerst an Carbonsäureamiden entdeckt^[56, 57]. In Gegenwart von tertiären Stickstoffbasen wie Triäthylamin, Pyridin etc. bilden sich so Nitrile in Ausbeuten von 80–90 %. Thiocarbonsäureamide reagieren analog.

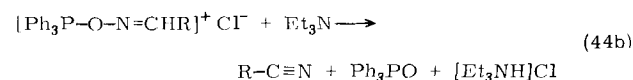
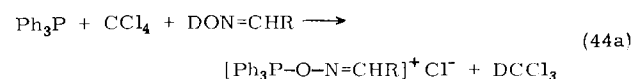


Diese Nitrilsynthese läßt sich auf aliphatische und aromatische Carbonsäureamide gleich gut anwenden. Sie eignet sich auch zur Erzeugung solcher Nitrile, die – wie 2-Cyan-4,8-adamantandion^[57] oder 7-Chlor-1-methyl-2-oxo-5-phenyl-1H-2,3-dihydro-1,4-benzazepin-3-carbonitril^[58] – mit den sonst üblichen stark sauren Dehydratisierungsmitteln nicht zugänglich sind.

Nach Gl. (42) werden wiederum nur ungefähr 50 % des Nitrils gebildet, die andere Hälfte entsteht durch Dehydratisierung des via B-Mechanismus intermediär auftretenden Dichlorphosphorans (6). Für diese Teilreaktion gilt Bruttogleichung (43).

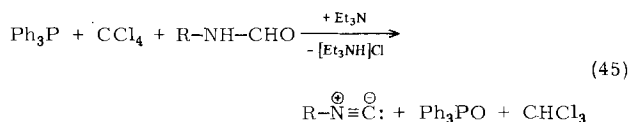


Die Phosphanoxid(-sulfid)-Abspaltung erfolgt bei beiden Reaktionen aus dem O(S)-phosphorylierten Salz. Gleiches gilt auch für die Dehydratisierung der Aldoxime. Mit deuteriertem Acetaldoxim wurde nachgewiesen, daß der Wasserstoff des Chloroforms ausschließlich der OH-Gruppe entstammt^[59].



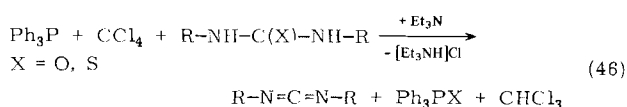
5.2. Isocyanide aus monosubstituierten Formamiden

Sehr gut läßt sich das Reagens $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ auch zur Wasserabspaltung aus *N*-monosubstituierten Formamiden verwenden. Die Umsetzung nach Gl. (45), teilweise auch nach einer analog zu Gl. (43) zu formulierenden Reaktion, liefert – wie bisher allerdings nur an wenigen Beispielen geprüft – Alkyl- und Arylisocyanide mit einer Ausbeute von 90%^[60].



5.3. Carbodiimide aus *N,N'*-disubstituierten Harnstoffen

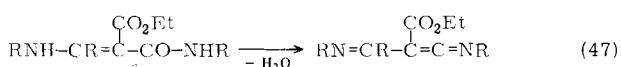
Ebenso glatt und mit ähnlich hoher Ausbeute verläuft die Synthese von Carbodiimiden aus *N,N'*-disubstituierten Harnstoffen oder Thioharnstoffen^[61]:



Für den Reaktionsmechanismus und die Beteiligung der beiden Reaktionswege A und B gelten die gleichen Überlegungen wie in Abschnitt 5.1.

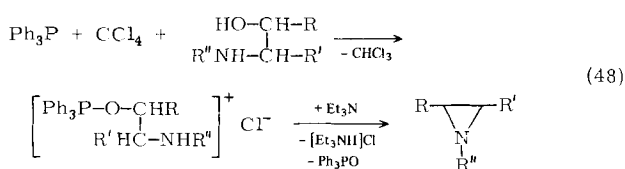
5.4. C-Imidoyl-C-äthoxycarbonyl-ketenimine aus Aminoalkylen-malonesteramiden

Die durch Reaktion von sekundären Enaminen mit Isocyanaten zugänglichen Aminoalkylen-malonesteramide können als vinylige Harnstoffe aufgefaßt werden. Sie reagieren – wie *N,N'*-disubstituierte Harnstoffe selbst – mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ unter Dehydratisierung zu den sehr labilen Imidoyl-äthoxycarbonyl-ketenimininen^[62].



5.5. Aziridine aus *N*-substituierten β -Aminoalkoholen

Eine interessante Aziridin-Synthese beruht auf der Einwirkung von $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ auf *N*-substituierte β -Aminoalkohole^[63]. Im Gegensatz zu den üblichen Darstellungsmethoden, die in zwei Stufen über β -Halogenamine oder β -Aminosulfonsäuren zu den Aziridinen führen, verläuft diese durch gute Ausbeuten und milde Reaktionsbedingungen ausgezeichnete Synthese einstufig.



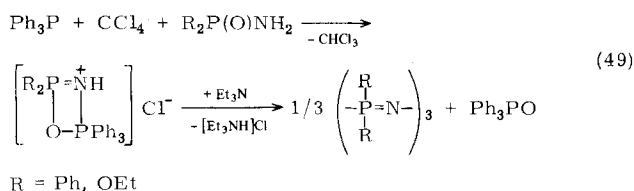
Der Ringschluß aus dem Alkoxyphosphoniumsalz vollzieht sich wie bei der ähnlichen Synthese mittels Ph_3PBr_2 ^[64] unter Inversion. Mit am N-Atom unsubstituierten Aminoalkoholen

findet überwiegend eine PN-Verknüpfung statt. Zur Darstellung der am Stickstoff unsubstituierten Aziridine ist das Verfahren daher nicht geeignet.

5.6. Wasserabspaltung aus Phosphorsäure- und Phosphinsäureamiden

Bei der Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ mit Phosphorsäure-diester-amiden oder Phosphorsäureamiden beobachtet man in der Regel eine PN-Verknüpfung (vgl. Abschnitt 6.2). Davon abweichend werden Phosphorsäure-diäthylester-amid und Diphenylphosphinsäureamid durch dieses Reagens zu Cyclotri- λ^5 -phosphazenen dehydratisiert^[65]. Das Cyclophosphazenen dürfte dabei über einen Vierring-Mechanismus nach Gl. (49) entstehen.

Mit den bisher aufgeführten Reaktionen sind die Anwendungsbeispiele zur intramolekularen Wasserabspaltung keineswegs erschöpft. Das zeigt die kürzlich beschriebene 1,1-Dehydratisierung von *N-p*-Tolylhydroxylamin^[65a], bei der hauptsächlich *p*-Azotoluol entsteht, und die unter gleichzeitiger Cyclisierung zum 5-Alkoxyoxazol verlaufende Dehydratisierung von *N*-Acyl-phenylglycinestern^[65b].



5.7. Intermolekulare Wasserabspaltungen

Beispiele für intermolekulare Wasserabspaltungen mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ wurden bereits in Abschnitt 4.1.3 bei der Bildung von Carbonsäureanhydriden und Phosphorsäurediester- sowie Phosphinsäureanhydriden behandelt. Intermolekulare Dehydratisierungen liegen auch den Veresterungen und der Säureamid-Bildung zugrunde. Hierauf wird im Zusammenhang mit den Vierkomponentenreaktionen (Abschnitt 7) näher eingegangen.

6. PN-Verknüpfungsreaktionen

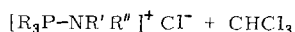
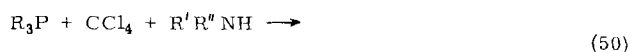
Die Einwirkung des Systems tertiäres Phosphan/ CCl_4 auf Ammoniak und seine Derivate verläuft nur im ersten Schritt analog zur Umsetzung der Alkohole nach Gl. (14). Im Gegensatz zu den Alkoxyphosphoniumsalzen sind die Aminophosphoniumchloride gegen Umlagerung beständig. Die mit hoher Ausbeute und unter milden Reaktionsbedingungen verlaufende Umsetzung eignet sich daher besonders zur Knüpfung von PN-Bindungen. Ebenfalls unter PN-Verknüpfung reagiert das Zweikomponentensystem mit Amid- und Imiden des Schwefels und des Phosphors. Vorteile dieses Verfahrens sind: geringer Salzanteil im Produkt, verglichen mit der Umsetzung von Phosphor-Halogen-Verbindungen mit Aminen, und ungefährlichere Handhabung der Ausgangssubstanzen, verglichen mit der Chloraminierungs- und Azid-Methode.

Die Umsetzung von chiralem Phosphan mit CCl_4 und Aminen führt zum Verlust der optischen Aktivität, woraus auf eine pentavalente Phosphoran-Zwischenstufe zu schließen ist^[25]. Für alle Reaktionen mit dem System $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ gilt

ferner, daß neben der Chloroform erzeugenden Hauptreaktion nach Gl. (50) auch die B-Reaktion beteiligt ist. In den meisten Fällen überwiegt der Reaktionsweg A sehr stark, weshalb auf die Formulierung der B-Reaktion bei den folgenden Beispielen zur Vereinfachung verzichtet wird.

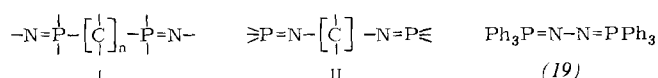
6.1. Aminophosphoniumchloride und Iminophosphorane

Ammoniak, primäre und sekundäre Amine reagieren mit einem tertiären Phosphan und CCl_4 glatt zu den entsprechenden Aminophosphoniumchloriden, die sich leicht mit geeigneten Basen zu Iminophosphoranen deprotonieren lassen^[66, 67]. Wegen der heftigen Reaktion aliphatischer Phosphane mit CCl_4 wird die Umsetzung nach Gl. (50) in solchen Fällen bei -50°C ^[68], sonst am besten zwischen 20 und 60°C durchgeführt^[66].



$\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$

Bei Übertragung dieser Reaktion auf ditertiäre Bisphosphane werden mit Aminen Bis(aminophosphoniumchloride) erhalten, die nach Deprotonierung mit Basen die Bis(iminophosphorane) vom Typ I ergeben^[69]. Bis(iminophosphorane) mit dem Molekülskelett II können durch Umsetzung von Diaminen mit CCl_4 und tertiären Phosphanen und darauffolgende Deprotonierung gewonnen werden^[69]. Hydrazin verhält sich gegenüber $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ wie ein Diamin. Unter zweimaliger PN-Verknüpfung entsteht N,N' -Bis(triphenylphosphonio)hydrazin-dichlorid, das bereits von flüssigem NH_3 zum Bis(phosphorandiyl)hydrazin (19) dehydrochloriert wird^[70, 71]. (19) läßt sich ebenso wie die Bis(iminophosphorane) II glatt mit Diketonen unter O/N-Austausch umsetzen, wenn hierbei energiearme N-heterocyclische Systeme gebildet werden^[71].



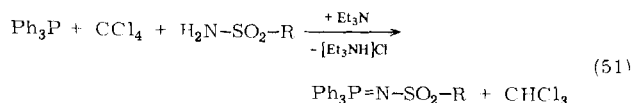
Auf die Möglichkeit der gezielten Cyclokondensation von sowohl Bisphosphanen als auch difunktionellen Amino-Verbindungen mittels CCl_4 zu Diazadiphosphorinen^[72], Triazadiphosphorinen^[73] und eindeutig verschieden substituierten Cyclotri- und Cyclotetra- λ^5 -phosphazenen^[74] kann nur kurz hingewiesen werden. Auch andere, die Atomsequenz -S-N-P-enthaltende Ringverbindungen sind auf diese Weise zugänglich^[72].

6.2. N-Triphenylphosphorandiyl-schwefelsäure-, -sulfonsäure-, -schwefelsäurealkylester- und -fluorowchwefelsäure-amide sowie N-Triphenylphosphorandiyl-phosphorsäurediester- und -phosphinsäure-amide

Im Unterschied zu Carbonsäureamiden reagieren die Amide von Sulfonsäuren, Schwefelsäurealkylestern, N,N -Dialkylamidoschwefelsäuren und der Fluorowchwefelsäure mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ nicht unter Dehydratisierung, sondern unter PN-Verknüpfung^[75, 76]. Primär entstehen hierbei N-substituierte Aminophosphoniumchloride, die sich teilweise schon spontan, teil-

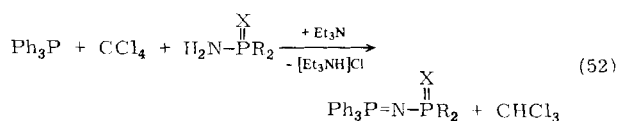
weise auch erst bei Basenzusatz in die entsprechenden Imino-triphenylphosphorane umwandeln.

Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird auch im Dreikomponentensystem Triphenylphosphan/ CCl_4 /Phosphorsäurediester-amid (Phosphinsäure-amid) beobachtet^[77]. Die Umsetzung nach Gl. (52) kann allerdings nicht verallgemeinert werden. Bei analog durchgeführten Experimenten mit Phosphor-



$\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{N}(\text{Alkyl})_2, \text{OAlkyl}, \text{F}$

säure-diäthylester-amid und Diphenylphosphinsäureamid tritt Wasserabspaltung zu Cyclo- λ^5 -phosphazenen ein (vgl. Abschnitt 5.6)^[65].



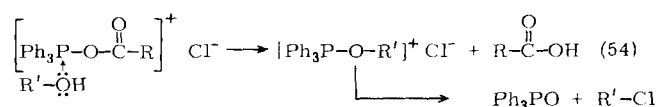
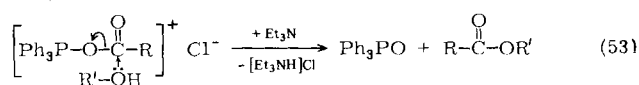
$\text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{R} = \text{OCH}_3, \text{OPh}, \text{Ph}$

7. Vierkomponentenreaktionen

Das Reagens tertiäres Phosphan/ CCl_4 läßt sich nicht nur zu intramolekularen, sondern auch zu intermolekularen Dehydratisierungen verwenden. Beispiele hierfür sind die bereits erwähnte Säureanhydrid-Bildung [vgl. Abschnitt 4.1.3: Gl. (27) und (29)] sowie Kondensationen mit dem System Phosphan/ CCl_4 /Carbonsäure, dem als vierte Komponente ein Alkohol oder Amin zugesetzt wird.

7.1. Veresterungen

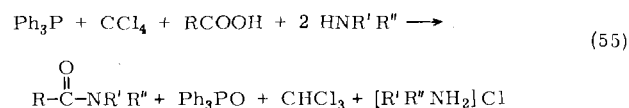
Die Esterbildung wurde am Beispiel der Veresterung der Alkohole Äthanol und Butanol mit Chloressigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure oder Benzoesäure mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ als Kondensationsreagens untersucht. Sie führt nur dann zu hohen Ausbeuten, wenn der Alkohol erst nach einer Vorreaktion des Dreikomponentensystems (ca. 2 h) als letzte Komponente zugegeben wird. Unter den Bedingungen einer echten Vierkomponentenreaktion, d. h. wenn Alkohol und Säure gleichzeitig mit dem Kondensationsmittel vereinigt werden, hängt die erheblich schlechtere Ausbeute in charakteristischer Weise von der Säurestärke ab. Das als Zwischenstufe anzunehmende Acyloxyphosphoniumsalz kann der Alkohol entweder am Phosphor oder am Carbonylkohlenstoff angreifen. Je stärker elektrophil das Kohlenstoffzentrum ist, d. h. je stärker die Carbonsäure ist, um so mehr wird die Esterbildung bevorzugt.



7.2. Säureamide und Peptide

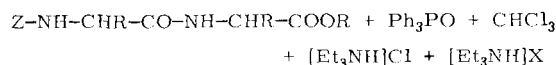
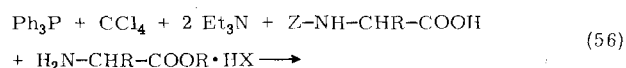
Hohe Ausbeuten werden auch für die Synthese von Säureamiden nach Gl. (55) angegeben^[78].

Besonders interessant erscheint, daß sich *N*-geschützte Aminosäuren und Aminosäureester mit dem Zweikomponentensystem Phosphan/CCl₄ zu Peptiden verknüpfen lassen^[79–83].

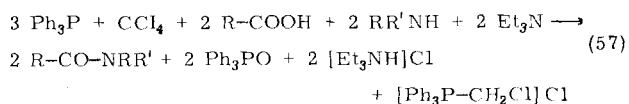


Nachdem zunächst über die erfolgreiche Verwendung von Tris(dimethylamino)-, Trismorpholino- und Tributylphosphan berichtet worden war^[79, 81, 82], konnten durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen auch mit dem System Ph₃P/CCl₄ hohe Ausbeuten an racemisierungsfreien Peptiden erzielt werden^[83]. Der racemisierungsfreie Ablauf der Kondensation konnte bisher bis zum Hexapeptid Z-Leu-Ala-Val-Phe-Gly-ProOBzl überprüft werden^[83]. Eine in wenigen Fällen beobachtete Racemisierung konnte durch Zusatz von 1-Hydroxybenzotriazol stark gesenkt werden^[83a]. Die Reaktionsbedingungen entsprechen einer echten Vierkomponentenreaktion, wobei erstaunlich ist, daß die PN-Verknüpfungsreaktion mit der Aminkomponente in diesem Fall keine Rolle spielt.

Von Bedeutung für die partielle Anwendung dieser Methode kann ferner sein, daß alkoholische Gruppen, wie sie in Serin, Threonin und Tyrosin vorliegen, bei stöchiometrischer Verwendung des Kondensationsreagens nicht in die entsprechenden Chlorderivate überführt und daher nicht geschützt werden müssen. Ähnliches gilt für Glutamin, dessen Amidgruppe nicht zum Nitril dehydratisiert wird^[83]. Mechanistische Studien zeigen eine signifikante Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Basenstärke der Hilfsbase. Aus diesen Untersuchungen geht weiterhin hervor, daß neben der Chloroform erzeugenden Reaktion [Gl. (56)] auch die B-Reaktion [Gl. (57)] über das intermediär entstehende Dichlorphosphoran an der Peptid-Kondensation beteiligt ist.



X = Cl, Br, OTos

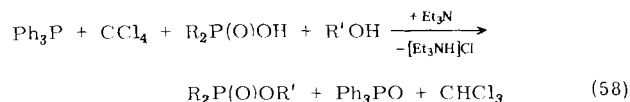


Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird sich allerdings erst nach Erprobung an noch längeren Peptidketten beurteilen lassen. Dabei wird es entscheidend darauf ankommen, geeignete Lösungsmittelgemische für die Höherpolymeren zu finden.

7.3. Ester, Esteramide und Amide von Phosphinsäuren und Phosphorsäure

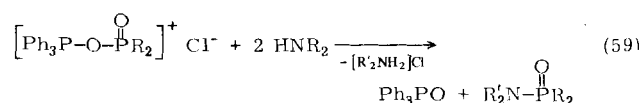
Die Veresterung von Phosphorsäuremono- und -diestern sowie von Phosphinsäuren unter Verwendung von Ph₃P/CCl₄

gelingt ebenfalls als Vierkomponentenreaktion. Bei der nach Gl. (58) in Dichlormethan als Eintopfverfahren durchgeführten Umsetzung werden gute bis sehr gute Ausbeuten erreicht, wenn zur Bindung des freigesetzten Chlorwasserstoffs noch Triäthylamin zugesetzt wird.



R = CH₃, OAlkyl; R' = Alkyl

Entsprechendes gilt für die Synthese von Phosphinsäureamiden und Phosphorsäureesteramiden, die sich aus Phosphinsäuren bzw. Phosphorsäuremono- oder -diestern und Ammoniak, primären oder sekundären Aminen mit Hilfe des Kondensationsreagens Ph₃P/CCl₄ gewinnen lassen^[84]. Vermutlich verläuft diese Umsetzung nicht über die Zwischenstufe des Säurechlorids oder -anhydrids, sondern über das *O*-phosphorylierte Salz:



8. Andere Zweikomponentensysteme

In den Halogenphosphanen ist die Nucleophilie des Phosphors, z. B. schon bei einfacher Substitution eines Organylliganden durch Chlor, so weit herabgesetzt, daß keine Umsetzung mit Tetrachlormethan nach Gl. (1) und (2) zustandekommt^[85]. Allerdings ist der außerordentlich leichte Chlor-Fluor-Austausch, der bei der Einwirkung von HF auf Lösungen von Chlorphosphanen in CCl₄ oder FClCl₃ beobachtet wird und der eine einfache Synthese von Organylfuorphosphoranen R_nPF_{5-n}^[86] oder RPF₃H^[87] ermöglicht, ein Hinweis für die Aktivierung des Phosphors über einen primären Dipolkomplex.

Fügt man dem System Chlorphosphan/CCl₄ aber primäre oder sekundäre Amine zu, so schließt sich an die Halogensubstitution sofort die Kette der CCl₄-Oxidations- und PN-Verknüpfungsreaktionen an. Ausgehend von Chlordiorganylphosphanen, Dichlororganylphosphanen oder Phosphortrichlorid werden entsprechend dieser Reihenfolge Di-, Tri- und Tetraaminophosphoniumsalze erhalten^[88]. Diaminodiorganylphosphoniumchloride entstehen auch bei der Einwirkung von Aminen auf Diphosphane und CCl₄^[89]. Analog sind Triaminoorganylphosphoniumchloride die stabilen Reaktionsprodukte im Dreikomponentensystem Cyclophosphan/CCl₄/Amin^[90]. Beiden Reaktionen geht primär eine Spaltung der P—P-Bindung durch CCl₄ voraus, bei der sich das Chloratom und der Trichlormethylrest an die freien Valenzen der Phosphoratome addieren.

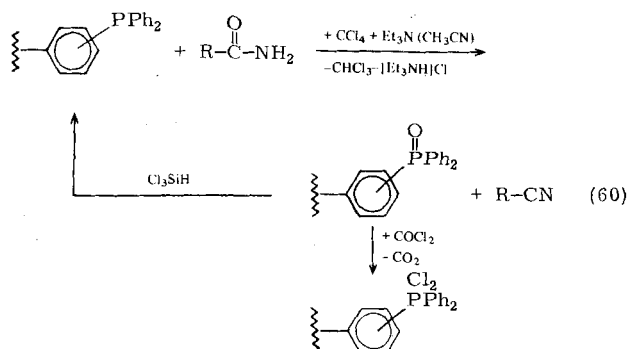
9. Zusammenfassung und Ausblick

Schon die bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß das System tertiäres Phosphan/Tetrachlormethan ein einfaches und

sehr nützliches Reagens zur Synthese vieler wichtiger Stoffklassen ist. Von allgemeinerer Bedeutung ist seine Verwendung als Chlorierungs- und Dehydratisierungsmittel, welches bei empfindlichen Substraten den aggressiven und hydrolyseanfälligen Säurechloriden – wie PCl_5 , OPCl_3 , O_2SCl_2 oder OSCl_2 – vorzuziehen ist. Ein großer Vorteil ist auch darin zu sehen, daß sich die Reaktionsbedingungen den Erfordernissen durch Wahl von Substituenten unterschiedlicher Donorstärke am Phosphor weitgehend anpassen lassen. Viele Umsetzungen, die mit $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ im Temperaturbereich zwischen 20 und 80°C durchführbar sind, erfordern mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}/\text{CCl}_4$ Kühlung auf -60 bis -20°C . Weitere Variationen ermöglicht der Austausch des Halogens im Tetrahalogenmethan. Wie bisher nur vereinzelt beschriebene Beispiele zeigen, werden sich mit CBr_4 zahlreiche der zu den in diesem Bericht erwähnten Chlorverbindungen analogen Bromderivate herstellen lassen.

Es kann erwartet werden, daß durch gezielten Einsatz dieses Reagens besondere Erfolge bei milden und selektiven Halogenierungen und Dehydratisierungen zu erreichen sind. Ob sich das Zweikomponentensystem, das in erster Linie ein Reagens fürs Laboratorium ist, auch für eine technische Anwendung eignet, ist wohl eine Kostenfrage. Hierbei wäre zu prüfen, ob sich die Rückgewinnung und Reaktivierung des Phosphanoxids lohnt. Möglichkeiten hierzu bietet die Umwandlung des Oxids mit Phosgen in das Dichlorphosphoran^[91], das selbst ein vorzügliches Chlorierungs- und Dehydratisierungsmittel ist^[92], oder dessen weitere Umsetzung mit elementarem Phosphor, im speziellen zu Phosphortrichlorid und Triphenylphosphan^[93].

Zukunftsträchtig scheinen in vielerlei Hinsicht Chlorierungen und Dehydratisierungen an mit R_2P -Gruppen ausgestatteten Polymeren zu sein. Hierfür geeignete Harze^[94] können z. B. aus mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol durch Bromierung und nachfolgende Umsetzung mit Natrium- oder Lithium-diphenylphosphid erhalten werden. Außer zur Chlorierung von Alkoholen^[95, 96] und Carbonsäuren^[96] eignet sich das so modifizierte Verfahren ebenfalls für viele der in Abschnitt 5 beschriebenen intra- und intermolekularen Wasserabspaltungen^[97], z. B.



Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die Lösungen der Reaktionsprodukte frei von Phosphanoxid sind und die nach der Reaktion vorliegenden $\text{R}_2\text{P}(\text{O})$ -Gruppen des Harzes leicht regeneriert werden können. Dazu bietet sich neben deren Reduktion mit Trichlorsilan^[95, 98] auch ihre Um-

wandlung mit Phosgen in das Dichlorphosphoran-Harz an^[91, 99], mit dem sich ebenfalls viele der in den Abschnitten 4 und 5 erörterten Umsetzungen ausführen lassen.

Eingegangen am 1. April 1975 [A 90]

- [1] J. I. G. Cadogan u. R. K. Mackie, *Chem. Soc. Rev.* 3, 87 (1974).
- [2] H. Teichmann, *Z. Chem.* 14, 216 (1974).
- [3] A. W. Hofmann, *Proc. R. Soc. London* 10, 186 (1859); 11, 292 (1860).
- [4] A. J. Speziale u. K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 857 (1962).
- [5] R. Rabinowitz u. R. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1312 (1962).
- [6] W. Ried u. H. Appel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 679, 51 (1964).
- [7] R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler u. H. Veltmann, *Chem. Ber.* 109, 58 (1976).
- [8] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, *Angew. Chem.* 76, 944 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 737 (1964).
- [9] A. Hantsch u. H. Hibbert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40, 1508 (1907).
- [10] W. Michel, Dissertation, Universität Bonn 1974.
- [11] G. Kortüm: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Verlag Chemie, Weinheim 1966, Kap. VII, 2.
- [12] J. Buchanan u. S. D. Hamann, *Trans. Faraday Soc.* 49, 1425 (1953).
- [13] C. T. Burris u. K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.* 51, 1497 (1955).
- [14] E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.* 55, 798 (1959).
- [15] I. M. Downie, J. B. Holms u. J. B. Lee, *Chem. Ind. London* 1966, 950.
- [16] J. B. Lee u. T. J. Nolan, *Can. J. Chem.* 44, 1331 (1966).
- [17] J. B. Lee u. I. M. Downie, *Tetrahedron* 23, 359 (1967).
- [18] J. Hooz u. S. S. H. Gilani, *Can. J. Chem.* 46, 86 (1968).
- [19] I. M. Downie, J. B. Lee u. M. F. S. Matough, *Chem. Commun.* 1968, 1350.
- [20] B. Castro u. C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 4368.
- [21] R. G. Weiss u. E. I. Snyder, *Chem. Commun.* 1968, 1358.
- [22] R. G. Weiss u. E. I. Snyder, *J. Org. Chem.* 35, 1627 (1970).
- [22a] E. I. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5118 (1969).
- [23] B. Castro u. C. Selve, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 2296.
- [23a] R. Boigegrain, B. Castro u. C. Selve, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2529.
- [24] R. Appel u. K. Warning, *Chem. Ber.* 108, 6 (1975).
- [24a] I. Tömösközi, L. Gruber u. L. Radics, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2473.
- [25] R. Appel u. K. Warning, *Phosphorus* 4, 29 (1974).
- [26] A. J. Burn u. J. I. G. Cadogan, *J. Chem. Soc.* 1963, 5788.
- [27] H. Teichmann u. W. Gerhard, *Z. Chem.* 14, 233 (1974).
- [28] a) R. Appel, K. Warning u. K. D. Ziehn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 406; b) R. D. Miller, M. Schneider u. D. L. Dolce, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8469 (1973).
- [29] a) J. B. Lee u. T. J. Nolan, *Tetrahedron* 23, 2789 (1967); b) R. Aneja, A. P. Davies u. J. A. Knaggs, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 110; c) B. Castro, Y. Chapleur u. B. Gross, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 11, 3034; d) R. D. Birkenmeyer, *US-Pat.* 3475407 (1969).
- [30] L. B. Hunt, D. F. MacSweeney u. R. Ramage, *Tetrahedron* 27, 1491 (1971).
- [31] J. P. H. Verheyden u. J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.* 37, 2289 (1972).
- [32] A. W. Friederang u. D. S. Tarbell, *J. Org. Chem.* 33, 3797 (1968).
- [33] B. Castro, Y. Chapleur, B. Gross u. C. Selve, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5001.
- [34] D. Brett, I. M. Downie u. J. B. Lee, *J. Org. Chem.* 32, 855 (1967).
- [35] G. Lavielle, J. C. Combret u. J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 2042.
- [36] J. C. Combret, J. Villieras u. G. Lavielle, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1035.
- [37] B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle u. J. Villieras, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 268, 1067 (1969).
- [38] B. Castro, R. Burgada, G. Lavielle u. J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 2770.
- [39] D. J. Burton u. J. R. Greenwald, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1535.
- [40] N. S. Isaacs u. D. Kirkpatrick, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 443.
- [40a] L. Gruber, I. Tömösközi u. L. Radics, *Synthesis* 1975, 708.
- [41] N. S. Isaacs u. D. Kirkpatrick, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3869.
- [42] A. N. Thakore, P. Pope u. A. C. Oehlschlager, *Tetrahedron* 27, 2617 (1971).
- [43] J. B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3440 (1966).
- [44] R. Appel u. H. Einig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414, 236 (1975).
- [45] B. Castro u. J. B. Dormoy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 3034.
- [46] R. Appel, K. D. Ziehn u. K. Warning, *Chem. Ber.* 106, 2093 (1973).
- [47] R. Appel, K. Warning u. K. D. Ziehn, *Chem. Ber.* 107, 698 (1974).
- [48] R. Appel, K. Warning u. K. D. Ziehn, *Chem. Ber.* 106, 3450 (1973).
- [49] R. Appel, K. Warning u. K. D. Ziehn, *Dt. Pat.-Anm.* 2333110.4 (Le A 15116) (1975), Bayer AG.
- [50] R. Appel u. K. Warning, *Chem. Ber.* 108, 1437 (1975).
- [51] J. v. Braun, F. Jostes u. A. Heymons, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 60, 92 (1927).
- [52] R. M. Waters, N. Wakabayashi u. E. S. Fields, *Org. Prep. Proceed. Int.* 6, 53 (1974).

- [53] R. Appel, K. Warning, K. D. Ziehn u. A. Gilak, Chem. Ber. 107, 2671 (1974).
 [54] R. Appel u. K. Giesen, noch unveröffentlicht.
 [55] R. Appel u. K. Giesen, Chem. Ber., im Druck.
 [56] E. Yamato u. S. Sugawara, Tetrahedron Lett. 1970, 4383.
 [57] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1030 (1971).
 [58] R. Jaunin u. W. Arnold, Helv. Chim. Acta 56, 2569 (1973).
 [59] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2025 (1971).
 [60] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Angew. Chem. 83, 143 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 132 (1971).
 [61] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1335 (1971).
 [62] J. Goerdeler u. C. Lindner, Tetrahedron Lett. 1972, 1519.
 [63] R. Appel u. R. Kleinstück, Chem. Ber. 107, 5 (1974).
 [64] J. Okada, K. Ichimura u. R. Sudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, 1185 (1970).
 [65] R. Appel u. H. Einig, Chem. Ber. 108, 919 (1975).
 [65a] T. Ohashi u. R. Appel, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1667 (1975).
 [65b] W. Steglich, noch unveröffentlicht.
 [66] R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn u. F. Knoll, Chem. Ber. 103, 3631 (1970).
 [67] I. N. Zhumovova u. A. P. Martynyuk, Zh. Obshch. Khim. 44, 1, 82 (1974).
 [68] B. Ross u. K. P. Reetz, Chem. Ber. 107, 2720 (1974).
 [69] R. Appel, B. Blaser, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 1847 (1971).
 [70] R. Appel, B. Blaser u. G. Siegemund, Z. Anorg. Allg. Chem. 363, 176 (1968).
 [71] R. Appel u. P. Volz, Chem. Ber. 108, 623 (1975).
 [72] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 105, 2476 (1972).
 [73] R. Appel u. G. Saleh, Justus Liebigs Ann. Chem. 766, 98 (1972).
 [74] R. Appel u. G. Saleh, Chem. Ber. 106, 3455 (1973).
 [75] R. Appel, R. Kleinstück u. K. D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2250 (1971).
 [76] R. Appel u. H. Einig, Z. Naturforsch. 30B, 134 (1975).
 [77] H. Einig, Dissertation, Universität Bonn 1974.
 [78] L. C. Barstow u. V. J. Haruby, J. Org. Chemistry 36, 1305 (1971).
 [79] S. Yamada u. Y. Takeuchi, Tetrahedron Lett. 1971, 3595.
 [80] Th. Wieland u. A. Seeliger, Chem. Ber. 104, 3992 (1971).
 [81] Y. Takeuchi u. S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 22, 832 (1974).
 [82] Y. Takeuchi u. S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 22, 841 (1974).
 [83] R. Appel, G. Bäumer u. W. Strüver, Chem. Ber. 108, 2680 (1975).
 [83a] R. Appel, G. Bäumer u. W. Strüver, Chem. Ber., im Druck.
 [84] R. Appel u. H. Einig, Z. Anorg. Allg. Chem. 414, 241 (1975).
 [85] U. Warning, Diplomarbeit, Universität Bonn 1975.
 [86] R. Appel u. A. Gilak, Chem. Ber. 107, 2169 (1974).
 [87] R. Appel u. A. Gilak, Chem. Ber. 108, 2693 (1975).
 [88] H. Teichmann, W. Gerhard u. W. Kochmann, DDR-Pat. 105 242 (1973).
 [89] R. Appel u. R. Milker, Chem. Ber. 108, 2349 (1975).
 [90] R. Appel u. R. Milker, Z. Anorg. Allg. Chem. 417, 161 (1975).
 [91] R. Appel u. W. Heinzelmann, DBP 1 192 205 (1966), BASF AG.
 [92] L. Horner, H. Oedingen u. H. Hoffmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).
 [93] G. Wunsch, K. Wintersberger u. H. Geierhaas, DBP 1 247 310 (1967), BASF AG.
 [94] W. Heitz u. R. Michels, Angew. Chem. 84, 296 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 298 (1972).
 [95] S. L. Regen u. D. P. Lee, J. Org. Chem. 40, 1669 (1975).
 [96] P. Hodge u. G. Richardson, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 622.
 [97] R. Appel u. R. Milker, noch unveröffentlicht.
 [98] W. Heitz u. R. Michels, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 227.
 [99] H. M. Relles u. R. W. Schluzen, J. Am. Chem. Soc. 96, 6469 (1974).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Einfache Synthese von Dicyclopropyldenmethan^[**]

Von Richard Kopp und Michael Hanack^[*]

Herrn Professor Fritz Seel zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Erzeugung stabiler Vinylkationen^[1] des Typs (1) benötigten wir größere Mengen Dicyclopropyldenmethan (2) und suchten deshalb einen neuen, einfachen Zugang zu diesem Kohlenwasserstoff.

[*] Prof. Dr. M. Hanack und Dipl.-Chem. R. Kopp
 Institut für Organische Chemie der Universität
 74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(2) wurde erstmalig von Fitjer und Conia – ausgehend von Methylcyclopropylketon – in einer Zehn-Stufen-Synthese dargestellt und durch Gaschromatographie in reiner Form isoliert^[2].



Besser ist (2) auf dem von uns nun gefundenen Wege zugänglich: 3-Brompropyltriphenylphosphoniumbromid (3)^[3] wird mit Cyclopropancarbaldehyd (4)^[4] in Dimethylsulfoxid (DMSO) in Gegenwart von 2 Äquivalenten Kalium-tert-butanolat zu Cyclopropylmethylencyclopropan (5)^[5] umgesetzt. (5) läßt sich in Pentan bei –17°C in Gegenwart von Pyridin bromieren, wobei einheitliches Dibromid (6) entsteht. Mit einem 10fachen Überschuß von Kalium-tert-butanolat in Tetrahydrofuran (THF) wird (6) unter HBr-Abspaltung in gaschromatographisch praktisch reines Dicyclopropyldenmethan (2) umgewandelt. (2) wird in Pentan gelöst aufbewahrt und nach Bedarf durch Umkondensieren und präparative Gaschromatographie isoliert. Reines Dicyclopropyldenmethan (auch in konzentrierter Lösung) polymerisiert sehr leicht.

