

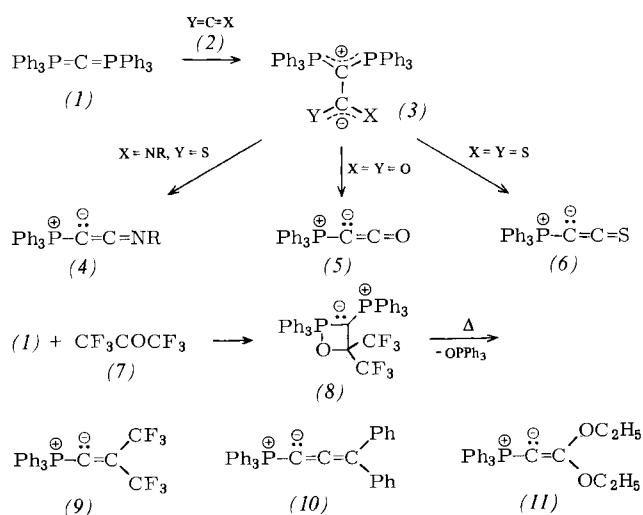
Professor Georg Wittig zum 80. Geburtstag gewidmet

Phosphacumulenylide und Phosphaallenylide sind nucleophile Verbindungen, die ihre Reaktionspartner in verschiedenster Weise addieren können. Cycloadditionen sind sowohl an der polaren C—P-Ylidbindung als auch an der C=C-Doppelbindung möglich.

1. Einleitung

In drei Zusammenfassungen haben wir über Untersuchungen berichtet^[1-3], die gezeigt haben, daß Phosphorylide als nucleophile Reaktionspartner in der organischen Chemie in ihrer Anwendungsbreite und der Vielfältigkeit ihrer Reaktionen den Grignard-Verbindungen gleichen^[4]. Initiiert wurden diese Arbeiten durch die von Wittig und Mitarbeitern gefundene Carbonylolefinition. Anlässlich des 80. Geburtstages des Entdeckers dieser für die präparative Chemie so bedeutsamen Reaktion soll über ein weiteres Kapitel der Phosphorylid-Chemie berichtet werden, das in unserem Arbeitskreis in den letzten Jahren bearbeitet wurde und dessen Weiterentwicklung noch in vollem Gange ist.

1961 beschrieben Ramirez et al. die Synthese des Hexaphenylcarbodiphosphorans (1)^[5]. Birum und Matthews setzten es später mit den Verbindungen (2) zu den Betainen (3) um, bei deren Thermolyse das Ketenyldien-triphenylphosphoran (5)^[6], die analoge Thioverbindung (6)^[6] und die Iminodervative (4)^[7] entstanden.



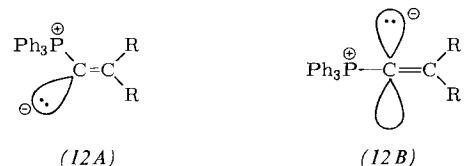
Aus (1) und Hexafluoraceton (7) erhielten die gleichen Autoren das 1,2-Oxaphosphetanderivat (8), das thermisch in Triphenylphosphonoxid und (9) zerfällt^[8].

Über die mit den Phosphaallenyliden (1) und (9) sowie den Phosphacumulenyliden (4) bis (6) durchgeführten Reak-

tionen wurde 1969 zusammenfassend berichtet^[9]. Synthesen und einige Reaktionen der später dargestellten Verbindungen (10)^[10] und (11)^[11] wurden in^[2] besprochen. Erstaunlicherweise fanden die Verbindungen seitdem kaum mehr präparative Beachtung^[12]. Nachdem wir ergiebige Synthesen für (4), (5), (6) und (11) sowie für weitere Phosphacumulen- und -allenylide gefunden hatten, konnten wir uns einem eingehenden Studium der Chemie dieser interessanten Moleküle zuwenden.

2. Struktur der Phosphacumulenylide und -allenylide

Für Phosphaallenylide des allgemeinen Typs (12) sind zwei Strukturen mit verschiedenem Hybridisierungsgrad am Ylid-C-Atom denkbar. Ist dieses C-Atom sp^2 -hybridisiert, so ist eine Struktur (12A) mit einem Winkel $P—C_\alpha—C_\beta$ von ca. 120° zu erwarten, während eine sp -Hybridisierung zu einem linearen Molekül (12B) führen sollte. In beiden Fällen ist eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an C_α mit den d-Orbitalen des Phosphors anzunehmen, wobei über die Art dieser Wechselwirkung noch keine Klarheit herrscht^[13, 14].



Die Röntgenstrukturanalyse des Diethoxyvinyliden-triphenylphosphorans (11) [= (12), $R = OC_2H_5$]^[15] ergab eine gewinkelte Struktur mit einem $P—C_\alpha—C_\beta$ -Winkel von 125.6° . Die $C_\alpha—C_\beta$ -Bindung hat mit 1.314 \AA die Länge einer Doppelbindung im Allen. In der erwarteten Position für das freie Elektronenpaar im besetzten sp^2 -Hybridorbital am Ylid-C-Atom wurde ein Maximum der Elektronendichte gefunden, das fast so intensiv erscheint wie die Elektronendichte eines Wasserstoffatoms am Benzolring.

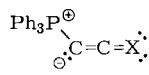
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (11) geben die beiden Alkylgruppen Anlaß zu jeweils nur einem scharfen Tripplett bei $\tau = 8.96$ und einem Quartett bei $\tau = 5.63$. Auch beim Abkühlen bis -70°C tritt keine Linienverbreiterung ein. Wir folgern daraus, daß in Lösung die Triphenylphosphoniogruppe in (11) einer schnellen Inversion unterliegt, wie man sie bei Substituenten am N-Atom von $C=N$ -Doppelbindungen kennt. Bei zwei Ketenimininen, die mit den Phosphaallenyliden (12) isoelektronisch sind, wurden Inversionsbarrieren von 9.2 bzw. 12.2 kcal/mol gemessen^[16].

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann

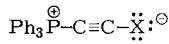
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] In Anlehnung an die IUPAC-Nomenklatur wird vorgeschlagen, Ylide vom Typ $R_3P=C=C=X$ als Phosphacumulenylide und solche vom Typ $R_3P=C=CR'$ als Phosphaallenylide zu bezeichnen.

Phosphacumulenylide vom Typ (13) mit $X=NR$, O und S [= (4), (5) bzw. (6)] lassen sich durch die Hauptgrenzstrukturen (13 A) und (13 B) beschreiben, die sich in ihrer Geometrie und Elektronenverteilung unterscheiden.



(13 A)



(13 B)

$\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$

Tabelle 1. Winkel $\text{P---C}_\alpha\text{---C}_\beta$ und Bindungslängen $\text{C}_\alpha\text{---C}_\beta$ in Phosphaallenyliden vom Typ (12) und Phosphacumulenyliden vom Typ (13).

| Typ | Verb. | Winkel $\text{P---C}_\alpha\text{---C}_\beta$ [°] | Abstand $\text{C}_\alpha\text{---C}_\beta$ [Å] |
|------|---------------------------------------|---|--|
| (12) | (11) | 125.6 | 1.314 |
| (13) | (4), $\text{X}=\text{NC}_6\text{H}_5$ | 134.0 | 1.248 |
| (13) | (5), $\text{X}=\text{O}$ | 145.5 | 1.210 |
| (13) | (6), $\text{X}=\text{S}$ | 168.0 | 1.204 |

Mit zunehmendem Elektronenacceptorcharakter von X und seiner abnehmenden Tendenz, Doppelbindungen einzugehen, sollte die Grenzform (13 B) stärker beteiligt sein. Es ist daher zu erwarten, daß in der Reihenfolge (4), (5), (6) der Winkel $\text{P---C}_\alpha\text{---C}_\beta$ zunimmt und der Abstand $\text{C}_\alpha\text{---C}_\beta$ abnimmt. Diese Annahmen werden durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen (4), $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ^[17], (5)^[18] und (6)^[19], die in Tabelle 1 mit den entsprechenden Daten von (11) zusammengefaßt sind, bestätigt.

Von (11) über (4) und (5) nach (6) wird das Molekül zunehmend weniger gewinkelt, und der $\text{C}_\alpha\text{---C}_\beta$ -Abstand wird kürzer. Wegen der wachsenden Beteiligung der Grenzstruktur (13 B) und damit der verstärkten Delokalisierung des carbanionischen freien Elektronenpaares sollte die nucleophile Reaktivität der angeführten Phosphacumulenylide in gleicher Richtung abnehmen. Unsere im folgenden beschriebenen Untersuchungen bestätigen dies.

3. Synthese von Phosphacumulenyliden und -allenyliden

3.1. Phosphacumulenylide aus Methylentriphenylphosphoran und geminalen Dihalogenverbindungen

Für Phosphacumulenylide des allgemeinen Typs (20) haben wir eine Synthese aus Methylentriphenylphosphoran (14) und geminalen Dihalogenverbindungen (15) entwickelt^[20, 21]. Setzt man (14) mit einer geminalen Dihalogenverbindung (15) im Molverhältnis 3:1 um, so bildet sich primär durch nucleophile Substitution ein Phosphoniumsalz (16), das durch Umylidierung^[1-3] mit einem weiteren Molekül (14) zum Phosphoniumsalz (17) und zum Ylid (18) reagiert. Aus (18) wird durch das dritte Molekül (14) Halogenwasserstoff abgespalten. Es bildet sich weiteres Salz (17) und das Phosphacumulenylid (20). Ob vorher (18) in das Salz (19) übergeht, konnte bisher nicht bewiesen werden.

Als Gesamtreaktion ergibt sich: $3 \cdot (14) + 1 \cdot (15) \rightarrow 1 \cdot (20) + 2 \cdot (17)$. Das Phosphoniumsalz (17) fällt während der Umsetzung aus. Nach seiner Abtrennung gewinnt man (20) durch Abdestillieren des Lösungsmittels und anschließendes Umkristallisieren. Aus (14) und Isocyaniddichloriden (15b), $\text{Hal}=\text{Cl}$, $\text{R}=\text{Alkyl}$ oder Aryl , erhält man Iminoketenyliden-triphenylphosphorane (4) und ausgehend von Thio-

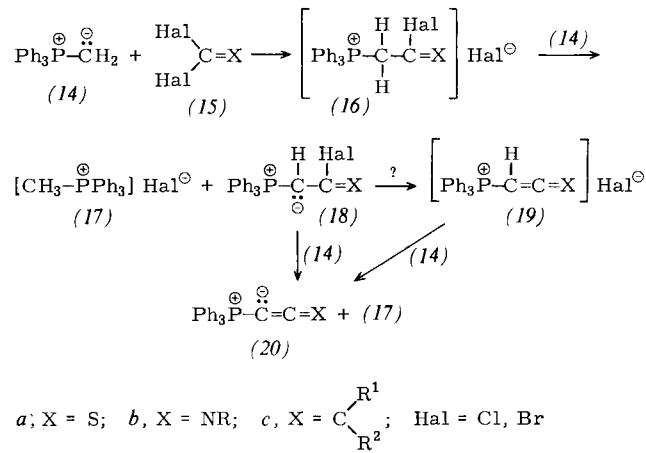


Tabelle 2. Phosphacumulenylide (20) aus (14) und (15) (Molverhältnis 3:1).

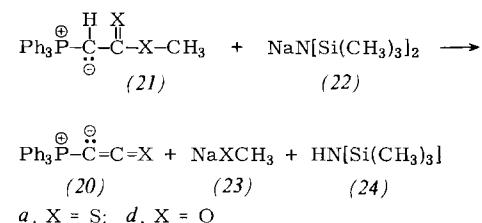
| X | Hal in (15) | Ausb. [%] | Fp [°C] | IR $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{X}} [\text{cm}^{-1}]$ |
|---|-------------|-----------|---------|--|
| NC_6H_5 | Cl | 85 | 151–152 | 2000 |
| NCH_3 | Cl | 70 | 157–158 | 1980 |
| $\text{N-c-C}_6\text{H}_{11}$ | Cl | 68 | 137–139 | 2000 |
| S | Cl | 60 | 218–220 | 1950, 2110 |
| C_{13}H_8 [a] | Br | 80 | 188–189 | 1960 |
| $\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ | Cl | 19 | 205 | 2100 |
| $\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3$ | Cl | 51 | 220 | 2060 |

[a] $\text{C}_{13}\text{H}_8 = 9$ -Fluorenylidene.

phosgen (15a), $\text{Hal}=\text{Cl}$, das Thioketenyliden-triphenylphosphoran (6). Mit Verbindungen vom Typ (15c) gelingt die Reaktion dann, wenn R^1 und R^2 Substituenten mit Elektronen-acceptoreigenschaften sind (Tabelle 2).

3.2. Phosphacumulenylide durch β -Eliminierung aus Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran und seinem Dithioanalogon

Versuche, analog der im vorigen Abschnitt besprochenen Reaktion aus (14) und Phosgen (15), $\text{X}=\text{O}$, $\text{Hal}=\text{Cl}$, das Ketenyliden-triphenylphosphoran (5) darzustellen, führten nur zu unreinen Produkten. Eine neue einfache Synthese für (5) und sein Thioanalogon (6) fanden wir in der β -Eliminierung von Methanol bzw. Methanthsol aus Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (21d) bzw. der entsprechenden Dithiooverbindung (21a)^[22].

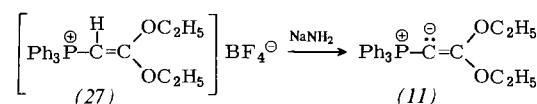
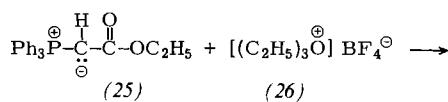


Setzt man (21d) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (22)^[23, 24] in Benzol um, so eliminiert die Base aus (21d) Methanol. Es bilden sich das Cumulenylid (5) [= (20d)], Hexamethyldisilazan (24) und Natriummethanolat (23d). Nach Abfiltrieren von (23d) gewinnt man (5) durch Einengen und Ausfällen mit Ether (Ausb. 80%). Analog entsteht aus (21a)^[25] und (22) das Phosphacumulenylid (6) [= (20a)] (Ausb. 76%) neben (24) und Natriummethanthsolat (23a).

Der Mechanismus der Eliminierungsreaktion wurde bisher nicht näher untersucht^[26].

3.3. Synthese von Diethoxyvinyliden-triphenylphosphoran (11)

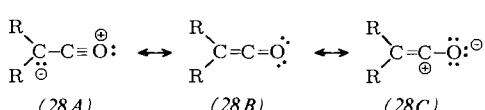
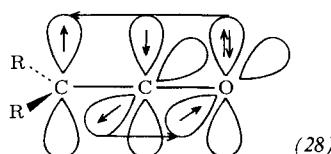
Die Synthese des Acetals (11) von (5) geht von Ethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (25) aus, das von Triethyloxoniumtetrafluoroborat (26) am Sauerstoff unter Bildung des Vinylphosphoniumsalzes (27) alkyliert wird. Die Deprotonierung von (27) mit Natriumamid liefert das korrespondierende Ylid (11)^[12].



4. Nucleophile Substitution der Phosphacumulenylide und -allenylide

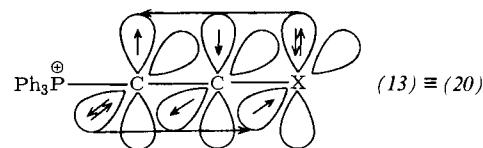
4.1. Allgemeines Reaktionsschema

Die Phosphacumulenylide (4), (5) und (6) zeigen im Gegensatz zu Ketenen keinerlei Tendenz zur Dimerisierung. Ketene (28) haben zwei orthogonale π -Elektronensysteme, von denen eines, das isoelektronisch mit dem des Allyl-Anions ist, mit vier Elektronen besetzt ist, während das andere zwei Elektronen enthält. Der Elektronendonatorcharakter des Sauer-



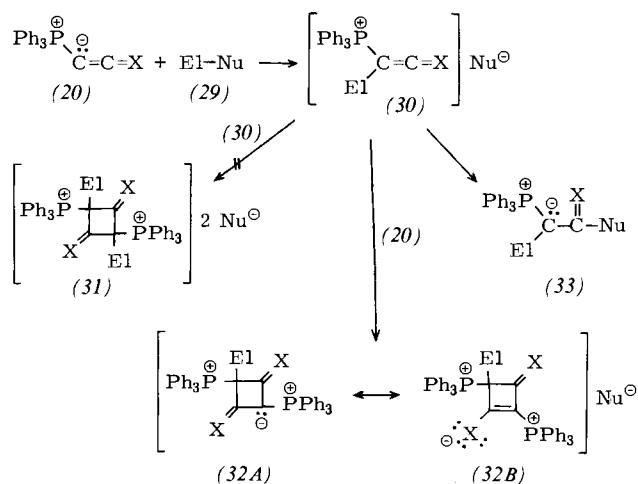
stoffs macht das π^4 -Elektronensystem nucleophil mit einer negativen Partialladung an C_β . Zugleich induziert die Aczeptoreigenschaft des O-Atoms im π^2 -System eine positive Partialladung an C_α . Die Ketene (28) haben dipolaren Charakter mit Nucleophilie an C_β und Elektrophilie an C_α [(28A) \leftrightarrow (28B) \leftrightarrow (28C)]. Diese Dipolarität dürfte die treibende Kraft der Dimerisierung sowie vieler Cycloadditionsreaktionen der Ketene sein^[27].

In den Phosphacumulenyliden vom Typ (13) [= (20)] sind beide orthogonalen π -Elektronensysteme mit vier Elektronen besetzt^[28]. Diese Verbindungen sind isoelektronisch mit Kohlendioxid, Isocyanaten und Carbodiimiden. Im Gegensatz zu den Ketenen (28) mit nucleophilem π^4 - und elektrophilem π^2 -System sind die beiden π^4 -Systeme in den Phosphacumulenyliden (13) nucleophil, d. h., diese Verbindungen haben gegenüber den Ketenen (28) ihren elektrophilen und damit ihren dipolaren Charakter verloren. Die Schreibweise (13C) \leftrightarrow (13B), die die wirkliche Geometrie von (13) nicht



berücksichtigt, bringt dies zum Ausdruck. Die treibende Kraft der Dimerisierung fehlt. Die Verbindungen (13) [= (20)] sind monomer.

Führt man mit den Phosphacumulenyliden (20) eine nucleophile Substitution an einer Verbindung El—Nu (29) durch, so bildet sich primär ein Phosphoniumsalz (30). Durch die Anlagerung des Elektrophils El an das freie Elektronenpaar von (20) geht das nucleophile $\pi^4 \perp \pi^4$ -System in das dipolare $\pi^4 \perp \pi^2$ -System der Ketene (28) über, d. h., das Phosphonium-Ion in (30) wird zum „echten“ dipolaren Keten, das als solches in bekannter Weise weiterreagieren kann.



Eine Dimerisierung von (30) zum Bisphosphoniumsalz (31) konnten wir bisher nicht feststellen. (30) reagiert immer dann, wenn (20) stärker nucleophil als Nu^{\ominus} ist, mit einem zweiten Molekül nicht umgesetztem (20) in einer [2+2]-Cycloaddition zu den 1,3-Cyclobutandionederivaten (32), die wie alle α -Ketoylide durch die Mesomerie (32A) \leftrightarrow (32B) beschrieben werden können^[29].

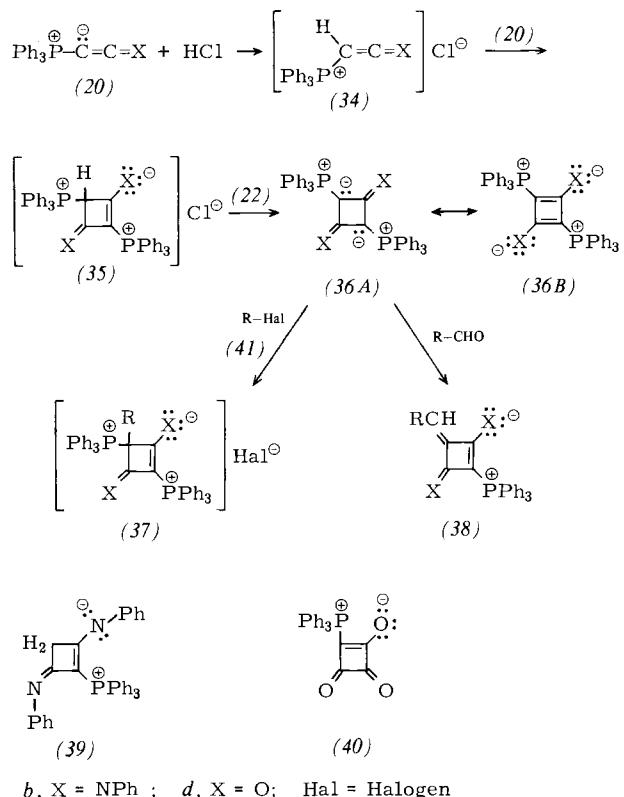
Ist das Anion Nu^{\ominus} ein stärkeres Nucleophil als (20), so bildet sich das Ylid (33).

Der Übergang des $\pi^4 \perp \pi^4$ -Systems von (20) bei nucleophiler Reaktion in das dipolare $\pi^4 \perp \pi^2$ -System der Ketene (28) ist die Ursache für eine Vielfalt an Reaktionen, die hier behandelt werden. Von besonderem präparativem Interesse sind die Cyclobutandionederivate (32), deren Ring sich durch nucleophile Reagentien leicht unter Bildung offenkettiger β -Dicarbonylverbindungen öffnen lässt.

4.2. Dimere der Phosphacumulenylide

Die Dimere (36) der Phosphacumulenylide (20) sind deshalb von besonderem Interesse, weil ihre mesomere Form (36B) ein neuer Typ von „push-pull“-Cyclobutadienen^[30] ist. Die Synthese dieser Dimere (36) gelingt durch Umsetzung

von (20) mit HCl im Molverhältnis 2:1^[31]. Dabei addiert sich zunächst ein Proton an das Ylid-C-Atom unter Bildung von (34), das nun als „echtes“ Keten nach dem im vorigen Abschnitt besprochenen Schema mit (20) in einer [2+2]-Cycloaddition zum Phosphoniumsalz (35) reagiert, aus dem man mit Basen, insbesondere (22), das stabile Dimer (36) erhält.



Für eine Beteiligung der Cyclobutadienstruktur (36B) spricht die Lage der C=O-Banden im IR-Spektrum von (36d) bei 1650 und 1610 cm⁻¹ und der C=N-Banden von (36b) bei 1563 und 1527 cm⁻¹. Mit Halogenverbindungen reagiert (36) zu den Phosphoniumsalzen (37)^[31, 32] und mit Aldehyden zu den Monophosphoranen (38) (siehe Abschnitt 5.2.1).

Bei der Hydrolyse von (36b) erhält man die Verbindung (39)^[33]. Die Oxidation von (36d) mit dem Addukt von Ozon an Triphenylphosphit^[34] führt zum Cyclobutantrioniderivat (40), dessen strukturelle Verwandtschaft mit der Quadratsäure evident ist [IR: 1769, 1651, 1629 cm⁻¹ (CO)].

4.3. Reaktion mit Halogenverbindungen

4.3.1. Allgemeiner Reaktionsablauf

Bei der Reaktion der Phosphacumulenylide (20) mit Halogenverbindungen (41) entstehen durch nucleophile Substitution primär die Phosphoniumsalze (42). In ihnen ist wiederum aus dem nucleophilen $\pi^4 \perp \pi^4$ -System ein dipolares $\pi^4 \perp \pi^2$ -System geworden. An die Substitution schließt sich daher sofort eine [2+2]-Cycloaddition von (20) an (42) zu den viergliedrigen Ylidphosphoniumsalzen (37) an^[35, 36], die man auch aus (36) und (41) erhält.

Als Gesamtreaktion ergibt sich somit: 2 (20) + (41) \rightarrow (37). In allen bisher untersuchten Fällen verlief der zweite Schritt schneller als der erste. Tabelle 3 enthält Beispiele.

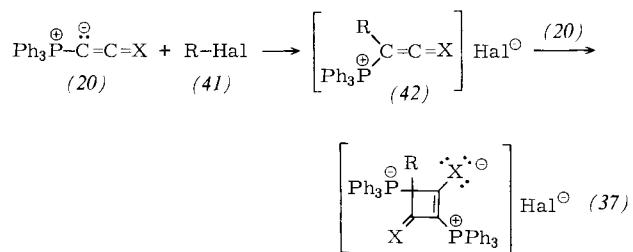


Tabelle 3. Phosphoniumsalze (37) aus Phosphacumulenyliden (20) und Halogenverbindungen (41) [35].

| X | R | Hal | Fp [°C] [a] | Ausb. [%] |
|--------------------------------|---|-----|-------------|-----------|
| O | CH ₃ | I | 238–240 | 96 |
| O | C ₂ H ₅ | I | 226–227 | 85 |
| O | C ₃ H ₇ | I | 216–218 | 85 |
| O | C ₅ H ₁₁ | I | 212–214 | 87 |
| O | C ₆ H ₅ –CH ₂ | Br | 218–219 | 98 |
| O | α -C ₁₀ H ₇ –CH ₂ | Br | 213–215 | 95 |
| O | Br | Br | 204–206 | 96 |
| NC ₆ H ₅ | CH ₃ | I | 202–203 | 88 |

[a] Alle angeführten Verbindungen schmelzen unter Zersetzung.

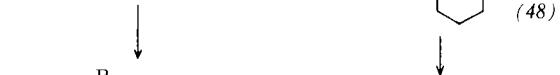
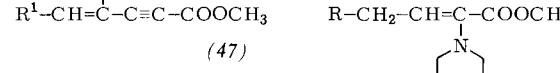
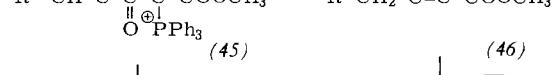
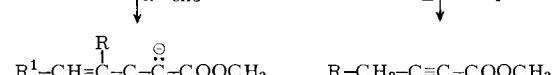
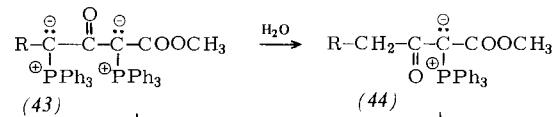
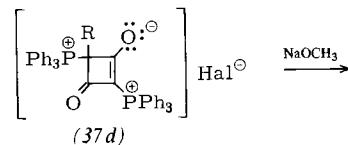
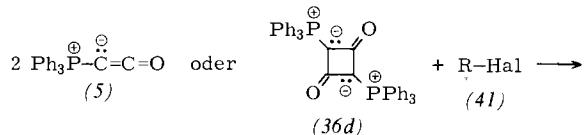


Tabelle 4. Bisylide (43) aus Phosphoniumsalzen (37d) und Natriummethanolat; Monoylide (44) durch Hydrolyse von (43).

| R | (43) | | (44) | |
|--------------------------------|-------------|-----------|---------|-----------|
| | Fp [°C] | Ausb. [%] | Fp [°C] | Ausb. [%] |
| H | 247 [a] | 79 | 153–154 | 83 |
| CH ₃ | 212–215 [b] | 85 | 112–114 | 71 |
| C ₂ H ₅ | 211–213 [b] | 76 | 96–98 | 74 |
| C ₃ H ₇ | 200–202 [b] | 80 | 126–128 | 69 |
| C ₅ H ₁₁ | Öl | 71 | 109–111 | 76 |

[a] Aus (37d) mit Methanol. [b] Schmelzen unter Zersetzung.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindungen (37) gibt das Phosphonium-P-Atom ein Signal zwischen -22 und -20 ppm und das Ylid-P-Atom eines bei -3 bis $+4$ ppm (H_3PO_4 als externer Standard). Zwischen beiden P-Atomen findet über den Ring hinweg eine Koppelung statt ($J_{\text{PP}}=5\text{--}7\text{ Hz}$).

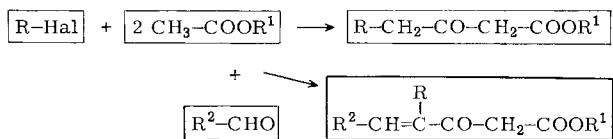
4.3.2. Synthesemöglichkeiten für β -Oxo- und Acetylenkarbonsäureester

Die aus (20) und (36) mit Halogenverbindungen (41) einfach zugänglichen 1,3-Cyclobutandionderivate (37) reagieren leicht unter Ringöffnung. Behandelt man die aus (5) [$= (20), X=O$] oder (36) mit (41) erhältlichen Verbindungen (37) mit Natriummethanolat, so entstehen die Bisylide (43)^[35]. Die Reaktion von (36d) mit Methanol führt durch Addition eines Protons an das Ylid-C-Atom und anschließende Ringöffnung durch das Methanolat-Ion direkt zu (43), $R=H$ ^[31].

In den Bisphosphorananen (43) ist die von zwei Carbonylgruppen flankierte Ylidfunktion wesentlich reaktionsträger als diejenige, die nur einer CO-Gruppe benachbart ist. Mit Wasser hydrolysierten die Verbindungen (43) zu den Monoylidien (44), und bei der Wittig-Reaktion mit Aldehyden erhält man die Phosphorane (45)^[35]. Beispiele für (43) und (44) sind in Tabelle 4 enthalten.

(1-Acyl)methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphorane (44) gehen bei der Thermolyse in Acetylenkarbonsäureester (46) über^[37, 38]. Die Verbindungen (45) liefern analog die Alkenincarbonsäureester (47). Addiert man an die Dreifachbindung in (46) Piperidin, so gelangt man zu den Enaminen (48), die sich mit Oxalsäure zu den β -Oxocarbonsäureestern (50) verseifen lassen^[38]. Aus (47) bilden sich in gleicher Reaktionsfolge die γ, δ -ungesättigten β -Oxoester (49).

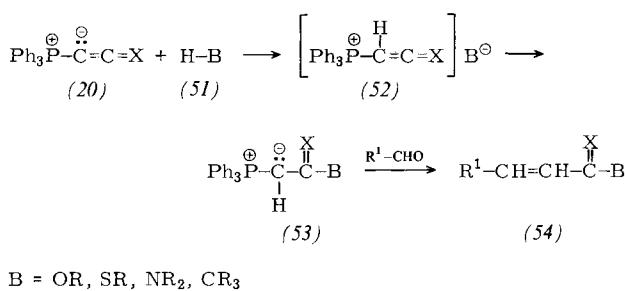
Da man (5) und damit auch (37d) ausgehend von Essigsäureestern (Bromierung, Phosphoniumsalz- und Ylidbildung) nach den hier beschriebenen Methoden leicht herstellen kann, bietet sich für die Synthese von β -Oxoestern (49) und (50) ein äußerst variables Aufbauschema an:



4.4. Addition acider Verbindungen

4.4.1. Allgemeines Reaktionsschema

Matthews und Birum^[39] berichten, daß Ketenyliden-triphenylphosphoran (5) Ethanol addiert und erwähnen, daß solche Additionen auch mit Imidazol, Methanthiol und Malononitril



erfolgen. Es fehlen bisher jedoch Angaben über die Anlagungsprodukte.

Wir haben gefunden, daß die Phosphorane (20) ganz allgemein mit aciden Verbindungen H-B (51) reagieren. In den primär gebildeten Ionenpaaren (52) ist die Nucleophilie des Anions B $^{\ominus}$ so groß, daß die Addition zu (53) einer Cycloaddition von (52) an (20) den Rang abläuft.

Bei der Reaktion (20) + (51) \rightarrow (53) wird der verschiedenen starke nucleophile Charakter der Verbindungen (20) mit X=NR [$= (4)$], X=O [$= (5)$] und X=S [$= (6)$] [$(4) > (5) > (6)$] besonders evident. Während (4) und (5) Alkohole, Thiole und acide NH-Verbindungen glatt addieren, reagiert die Thioverbindung (6) gut mit Thiolen und Phenolen, weniger schnell mit aliphatischen Alkoholen und nicht mit NH-aciden Substanzen. Stark aktivierte CH₂-Gruppen addieren sich leicht an (4), weniger schnell an (5) und gar nicht an (6).

4.4.2. Synthesemöglichkeiten für Carbonsäurederivate

Von besonderem präparativem Interesse ist die Addition von Alkoholen, Thiolen und NH-aciden Aminen an die Phosphacumulenylide (20). Tabelle 5 gibt einen Überblick über die von uns durchgeföhrten Untersuchungen.

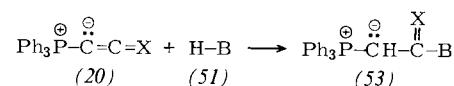
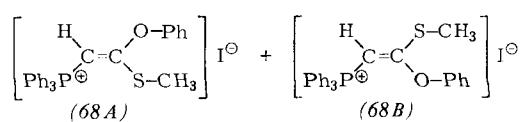
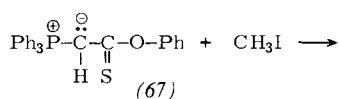


Tabelle 5. Addition von Alkoholen, Thiolen und NH-aciden Verbindungen H-B (51) an Phosphacumulenylide (20) zu Produkten vom Typ (53).

| Produkt | X | B | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|----------|--------------------------------|---|---------|-----------|
| (55) | NC ₆ H ₅ | OCH ₃ | 179 | 72 |
| (56) | NC ₆ H ₅ | OC ₆ H ₄ —OCH ₃ -p | 159 | 68 |
| (57) | NC ₆ H ₅ | SC ₆ H ₅ | 151 | 59 |
| (58) | NC ₆ H ₅ | SCH ₂ —C ₆ H ₅ | 173 | 53 |
| (59) | NC ₆ H ₅ | | 161 | 62 |
| (60) | NC ₆ H ₅ | | 184 | 75 |
| (61) [a] | NC ₆ H ₅ | H—B=p-CH ₃ —C ₆ H ₄ —SO ₂ NH ₂ | 215 | 57 |
| (62) | O | SCH ₃ | 208 | 68 |
| (63) | O | SC ₆ H ₅ | 186 | 72 |
| (64) | O | | 185 | 71 |
| (65) | O | | 197 | 75 |
| (66) | O | NH—SO ₂ —C ₆ H ₅ | 195 | 83 |
| (67) | S | OC ₆ H ₅ | 109 | 69 |

[a] Produkt: (C₆H₅)₃P[⊕]—

Durch Wittig-Reaktion der in Tabelle 5 aufgeführten Ylide (55) bis (67) lassen sich nach dem allgemeinen Schema (53) + R¹-CHO \rightarrow (54) in großer Variationsbreite Carbon-



säurederivate, insbesondere solche von α,β -ungesättigten Säuren, aufbauen, die oft auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind. So erhält man aus (55) und (56) Iminoether^[40], aus (57) und (58) Iminothioether^[41] und aus (59) bis (61) Amidine^[41, 42]. (62) und (63) ergeben Thiocarbonsäure-S-methyl- bzw. -S-phenylester^[42, 43], (64) und (65) Acylimidazole^[44] bzw. Pyrazole^[44] und (66) Acylsulfonamide^[44].

Bei der Umsetzung von (67) mit Methyliodid findet eine S-Methylierung unter Bildung der beiden geometrischen Isomeren des Vinylphosphoniumsalzes (68) statt^[25, 42, 45].

4.4.3. Addition CH-acider Verbindungen an (20)

Zur Addition CH-acider Verbindungen vom Typ $\text{CH}_2\text{R}^1\text{R}^2$ an (4) [= (20), $\text{X}=\text{NR}$] und (5) [= (20), $\text{X}=\text{O}$] benötigt man Verbindungen mit zwei elektronenziehenden Gruppen R^1 und R^2 , z. B. 1,3-Dicarbonylverbindungen (69), Cyanessigester und Malononitril^[46].

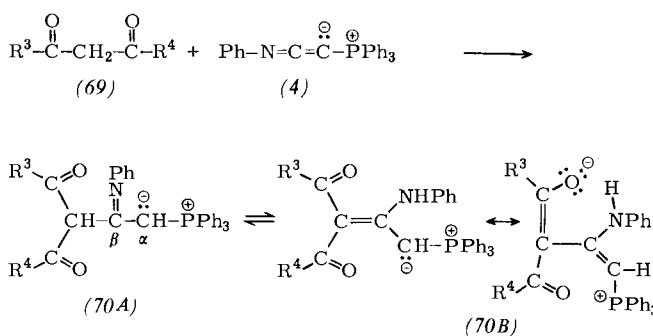


Tabelle 6. Phosphorane (70) aus Verbindungen vom Typ (20), $\text{X}=\text{NC}_6\text{H}_5$ [= (4)], oder (20), $\text{X}=\text{O}$ [= (5)], und 1,3-Dicarbonylverbindungen (69).

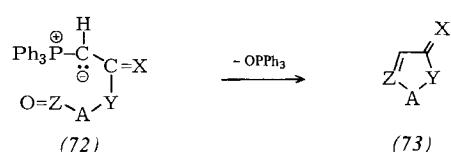
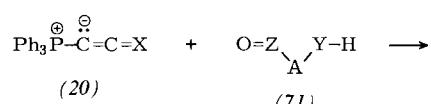
| X in (20) | R^3 | R^4 | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|-------------------------|------------------------|---------------------------|---------|-----------|
| NC_6H_5 | CH_3 | CH_3 | 85 | 166 |
| NC_6H_5 | C_6H_5 | CH_3 | 73 | 181 |
| NC_6H_5 | CH_3 | $\text{NH-C}_6\text{H}_5$ | 75 | 188 |
| O | C_6H_5 | C_6H_5 | 78 | 147 |
| O | C_6H_5 | CH_3 | 71 | 151 |
| O | CH_3 | OCH_3 | 61 | 152 |

Die Addukte aus (69) und (4), $\text{R}=\text{NC}_6\text{H}_5$, können in den tautomeren Formen (70A) und (70B) vorliegen. Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß die Enolform (70B) überwiegt. Für den partiellen Doppelbindungscharakter der $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -Bindung in (70) spricht die Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums^[46, 47].

Für die aus (5) und (69) gebildeten Addukte gilt Analoges, wobei hier die (70B) entsprechenden Enolformen vorliegen. Aufgrund der starken Delokalisierung des freien Elektronenpaares in (70) und den analogen, aus (5) gebildeten Verbindungen lassen sich diese Phosphorane nicht mehr nach Wittig umsetzen. Tabelle 6 zeigt einige Addukte.

4.4.4. Addition acider Verbindungen mit anschließender Cyclisierung

Phosphacumulenylide (20) werden zu interessanten Synthesestufen für Heterocyclen, wenn man sie mit Molekülen umsetzt, die eine acide $\text{Y}-\text{H}$ -Bindung und zugleich eine Gruppierung tragen, die nach der Addition mit der Ylidfunktion unter Cyclisierung reagieren kann^[48]. So addieren sich Verbin-



dungen des allgemeinen Typs (71) an (20) zunächst zu den Yliden (72), die durch intramolekulare Wittig-Reaktion unter Entstehung einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ($\text{Z}=\text{CH}$) oder einer $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung ($\text{Z}=\text{N}$) cyclisieren (Tabelle 7).

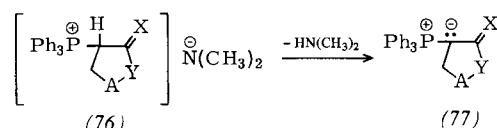
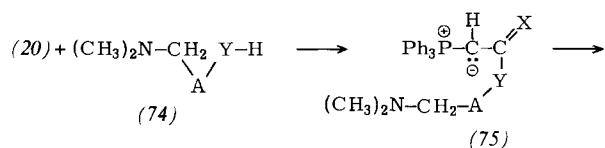


Tabelle 7. Heterocyclen vom Typ (73) und (77) aus Phosphacumulenyliden (20) und Molekülen der allgemeinen Struktur (71) bzw. (74).

| (71) | (73) | X | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|------|------|---|-------------------|----------------|
| | | O NC ₆ H ₅ C ₁₃ H ₈ [a] | 117 137 197 | 73 68 41 |
| | | C ₁₃ H ₈ [a] | 162 | 78 |
| | | O NC ₆ H ₅ | 149 209 | 58 29 |
| | | NC ₆ H ₅ | 183 | 71 |
| | | O NC ₆ H ₅ | 81 99 | 86 81 |
| (74) | (77) | X | Fp [°C] | Ausb. [%] |
| | | O S | 217 172 [b] | 69 93 |

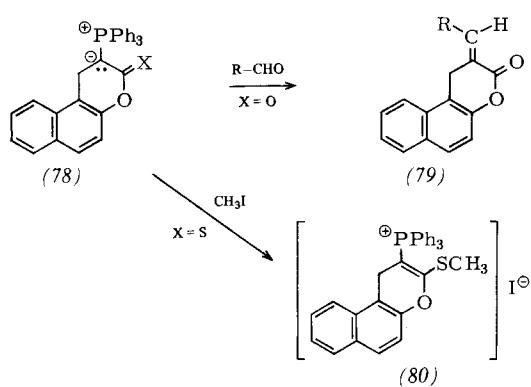
[a] C_{13}H_8 = 9-Fluorenylidien.

[b] Erweichungsbeginn ohne definierten Schmelzpunkt.

Moleküle vom Typ (74), die eine Mannich-Basen-Gruppierung tragen, reagieren mit (20) zunächst zu Yliden (75),

die durch intramolekulare nucleophile Substitution des Dimethylamin-Anions in (76) übergehen. Durch Eliminierung von Dimethylamin bilden sich aus (76) die cyclischen Ylide (77), die in die meisten Ylid-Reaktionen eingesetzt werden können^[1-3].

Tabelle 7 zeigt Heterocyclen, die nach diesem allgemeinen und sehr variationsreichen Syntheseprinzip aufgebaut wurden^[48,49]. (78), X=O, setzt sich mit Aldehyden zu den Verbindungen (79) um, und (78), X=S, ergibt mit Methyliodid das Phosphoniumsalz (80)^[41].



4.4.5. Addition CH-acider Verbindungen an 2,2-Diethoxyvinyliden-triphenylphosphorans (11)

Die größere Reaktivität des 2,2-Diethoxyvinyliden-triphenylphosphorans (11) gegenüber den Phosphacumulenyliden (20) gibt sich in seiner Fähigkeit zu erkennen, auch solche CH-aciden Verbindungen zu addieren, die mit (20) nicht reagieren. Von besonderem Interesse ist die Umsetzung von (11) mit Carbonylverbindungen (81), die eine CO-CH₂-Gruppe tragen, da sie den Aufbau von γ,δ -ungesättigten β -Di-

carbonylverbindungen, deren Enolethern sowie 2,3-Dihydro-4-pyranonen gestattet^[50].

Aus (11) und den Carbonylverbindungen (81) bildet sich zunächst das Ionenpaar (82), das im Gleichgewicht mit dem Michael-Addukt (83) steht. (83) verliert irreversibel Ethanol. Man erhält die den α -Ketoyliden vinylogen Phosphorane (84), die gegen Sauerstoff stabil sind und von kaltem Wasser nur langsam hydrolysiert werden. Sie können durch die mesomeren Formen (84A) und (84B) beschrieben werden. Für die Beteiligung von (84B) spricht die Lage der Carbonylbande im IR-Spektrum bei 1587-1595 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum von (84), R¹=R²=H, ist das Signal dieses Protons durch Fernkopplung in ein Dublett aufgespalten.

Die Phosphorane (84) gehen Wittig-Reaktionen mit Aldehyden (85) ein. Man erhält die Enolether (86) von γ,δ -ungesättigten β -Dicarbonylverbindungen. Sie lassen sich mit Säuren in die ungesättigten β -Dicarbonylverbindungen (87) spalten, die fast vollständig in einer ihrer Enolformen (87B) oder (87C) vorliegen (Tabelle 8). Ist in (87) R¹=H, R² aromatisch und R³ aliphatisch, so cyclisieren diese Verbindungen zu den 2-Alkyl-6-aryl-2,3-dihydro-4-pyronen (88), die sich mit alkoholischer Kaliumhydroxidlösung in (87) zurückverwandeln lassen.

Da man (11) ausgehend von Essigsäureethylester einfach herstellen kann, ergibt sich ein vielseitiges Aufbauschema für γ,δ -ungesättigte β -Dicarbonylverbindungen (87) und deren Enolether (86).

Analog den Ketonen (81) gehen viele nicht durch CO-Gruppen aktivierte acide Verbindungen (89) die Michael-Addition an (11) ein^[51]. Man erhält die Phosphorane (90), von denen einige in Tabelle 9 aufgeführt sind. Während die Verbindungen (90a) bis (90d) nicht mit Carbonylverbindungen umgesetzt werden können, entstehen aus (90e) bis (90h) mit aromati-

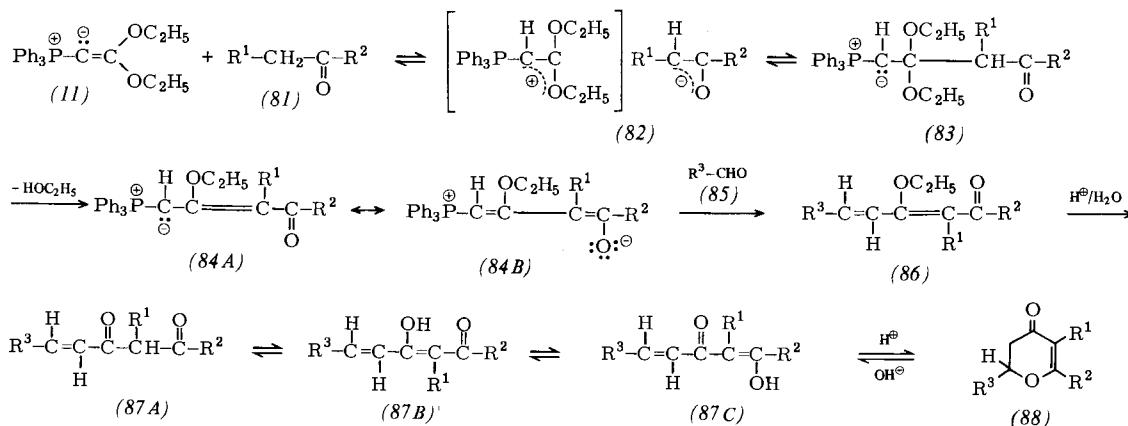


Tabelle 8. Phosphorane (84) aus Ketonen (81) und dem Phosphaallenylid (11); Enolether (86) und 1,3-Dicarbonylverbindungen (87) aus (84) und Aldehyden (85).

| R ¹ | R ² | Fp [°C] | (84) | | R ³ | Fp [°C] | (86) | | Fp [°C] | (87) | |
|------------------------------------|--------------------------------|---------|-----------|--|----------------------------------|---------|-----------|--|---------|-----------|--|
| | | | Ausb. [%] | | | | Ausb. [%] | | | Ausb. [%] | |
| H | C ₆ H ₅ | 174 | 65 | | C ₆ H ₅ | 85 | 57 | | 111 | 95 | |
| | | | | | CH ₃ | 36 | 71 [a] | | 58 | 73 | |
| | | | | | n-C ₈ H ₁₇ | [b] | 53 [a] | | 28 | 73 | |
| H | CH ₃ | 146 | 55 | | C ₆ H ₅ | 50 | 53 | | 86 | 94 | |
| —(CH ₂) ₄ — | | 177 | 69 | | C ₆ H ₅ | 51 | 51 | | 93 | 81 | |
| H | OC ₂ H ₅ | 166 | 74 | | C ₆ H ₅ | 55 | 66 | | 44 | 61 | |

[a] Bei der Verseifung entstehen primär die Pyrone (88) (Ausb. > 90%). Sie gehen durch Behandeln mit alkalischer Kaliumhydroxidlösung in (87) über.

[b] K_p=134-136°C/0.2 Torr.

schen Aldehyden die Diene (91). Die so erhältlichen Fulvene (90e) polymerisieren sehr leicht, während die Verbindungen (90f) bis (90h) stabil sind.

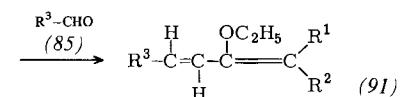
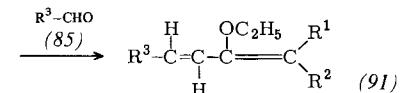
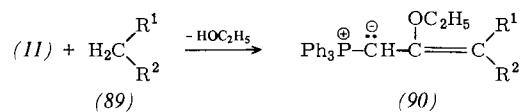
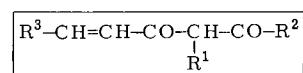
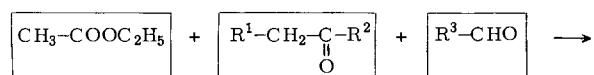


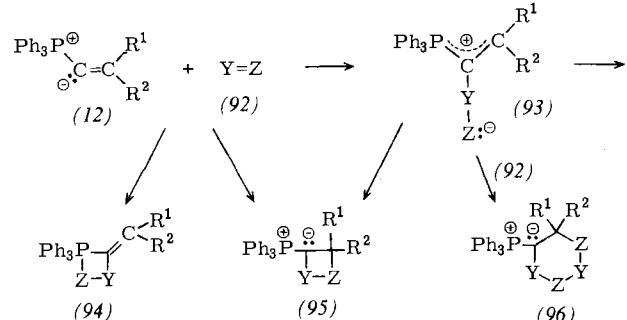
Tabelle 9. Phosphorane (90) aus dem Phosphaallenylid (11) und CH-aciden Verbindungen (89).

| (89) | R ¹ | R ² | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------|-----------|
| a Nitromethan | H | NO ₂ | 211 | 49 |
| b Acetonitril | H | CN | 168 | 44 |
| c Benzylcyanid | C ₆ H ₅ | CN | 170 | 44 |
| d Dimethylsulfon | H | SO ₂ -CH ₃ | 163 | 61 |
| e Cyclopentadien | | | 117-120 | 39 |
| f Inden | | | 160-163 | 50 |
| g Fluoren | | | 192-194 | 54 |
| h Phthalid | | | 208-212 | 55 |

5. [2+2]-Cycloaddition der Phosphacumulenylide und -allenylide

5.1. Allgemeines Reaktionsschema

Die Phosphaallenylide der allgemeinen Formel (12) [Beispiel: (11)] können [2+2]-Cycloadditionen sowohl an der C=C- als auch an der Ylid-C—P-Bindung eingehen. Bei der Reaktion der Phosphaallenylide (12) mit π^2 -Doppelbindungs-systemen (92) sind die Cycloaddukte (94), (95) und/oder (96) zu erwarten^[52].



Aus (12) und (92) können sich die dipolaren Zwischenstufen (93) bilden. Eine 1,4-Cyclisierung zum Phosphor führt zu den Vierringen (94) mit pentavalentem Phosphor, die in den meisten Fällen Sekundärreaktionen eingehen. Durch 1,4-Cyclisierung zum C_β-Atom kann aus (93) der viergliedrige Ring (95) mit einer Ylidfunktion an C_α entstehen. Die Bildung von (94) und (95) durch synchrone Reaktion ohne Durchlaufen der dipolaren Verbindung (93) ist möglich.

Ist die Lebensdauer von (93) aufgrund der Delokalisierung der Ladungen groß genug, so ist eine [4+2]-Cycloaddition mit einem zweiten Molekül (92) zum Ylid (96) mit sechsgliedrigem Ring zu erwarten. Mechanistische Studien über diese Cycloadditionen sind noch nicht abgeschlossen.

5.2. Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen

5.2.1. Synthese von 1,3-Cyclobutandionederivaten

Setzt man die Phosphacumulenylide (20) mit Aldehyden oder Ketonen (97) um, so bilden sich mit (4) [= (20), X=NR]^[53] und (5) [= (20), X=O]^[56] die 1,3-Cyclobutandionederivate (100), die man auch aus den Dimeren (38) und Aldehyden erhält [(100) = (38), R¹=H]. Welcher der beiden skizzierten Reaktionswege zu (100) führt, kann noch nicht entschieden werden.

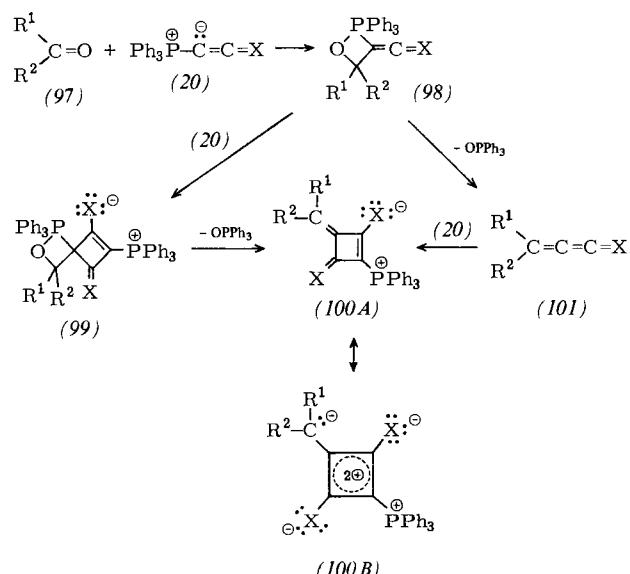


Tabelle 10. Phosphorane (100) aus Phosphacumulenyliden (20) und Carbonylverbindungen (97).

| X | R ¹ | R ² | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|----------------------------------|--|------------------------------------|---------|-----------|
| a O | p-NC-C ₆ H ₄ | H | 249 | 78 |
| b O | C ₆ H ₅ | CN | 228 | 27 |
| c O | CF ₃ | p-Cl-C ₆ H ₄ | 246 | 26 |
| d NC ₆ H ₅ | p-O ₂ N-C ₆ H ₄ | H | 245 | 64 |
| e NC ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ -CO | C ₆ H ₅ | 232 | 58 |
| f NC ₆ H ₅ | C ₁₃ H ₈ [a] | | 247 | 75 |

[a] C₁₃H₈=9-Fluorenylid.

Durch [2+2]-Cycloaddition der C=O-Bindung von (97) an die ylidische C—P-Bindung von (20) bildet sich das Oxa-phosphetan (98)^[54], das ein dipolares Keten ist. Es kann mit (20) unter [2+2]-Cycloaddition an dessen C=C-Bindung zur Spiroverbindung (99) reagieren, aus der durch Abspaltung von Triphenylphosphinoxid (100) entsteht. Der zweite mög-

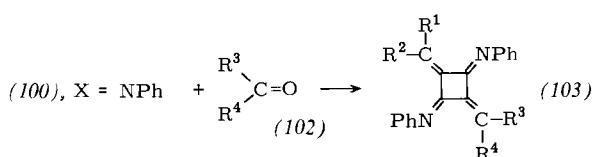


Tabelle 11. Verbindungen (103) aus den Phosphoranen (100), X = NC₆H₅. Die relative Anordnung von R¹ und R² konnte bisher nicht bestimmt werden. Die angegebene geometrische Isomerie ist willkürlich.

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Fp [°C] | Farbe | Ausb. [%] |
|--|----------------|--|----------------|---------|------------|-----------|
| p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | H | p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | H | 245 | schwarzrot | 65 |
| p-CH ₃ -C ₆ H ₄ | H | p-CH ₃ -C ₆ H ₄ | H | 239 | rot | 36 |
| p-CH ₃ -C ₆ H ₄ | H | p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | H | 221 | rotviolett | 40 |
| α -C ₁₀ H ₇ | H | α -C ₁₀ H ₇ | H | 248 | rot | 54 |
| α -C ₁₀ H ₇ | H | p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | H | 218 | rotviolett | 35 |

liche Reaktionsweg zu (100) ist die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid aus (98) zum Alkylidenketen oder -ketenimin (101)^[55], das seinerseits durch Cycloaddition an (20) den Vierring (100) ergibt. Tabelle 10 zeigt einige Ylide vom Typ (100).

Die cyclischen Ylide (100) mit X=O sind einer weiteren Wittig-Reaktion nicht zugänglich. Dagegen führen die N-Phenyliminoderivate (100), X=NC₆H₅, mit Carbonylverbindungen (102) zu den tieffarbigen 1,3-Bis(arylidenyl)-2,4-bis(phenylimino)cyclobutanen (103) (Tabelle 11), zu denen man auch gelangt, wenn man (97) und (5) im Molverhältnis 1:1 umsetzt^[53]. Das intermediär gebildete (100) reagiert dann mit dem zweiten Molekül (97) zu (103), R¹/R²=R³/R⁴. Die Reaktivität der Ylide (100), X=NC₆H₅, wird entscheidend von R¹ und R² bestimmt. So setzen sich die Verbindungen (100e) und (100f) nicht mehr mit Carbonylverbindungen um. Die verminderte Reaktivität deutet auf eine verstärkte Delokalisierung der negativen Ladung hin, die sich u. a. durch die Beteiligung einer Resonanzstruktur (100B) mit einem Cyclobuten-Dikation erklären lässt. Die negative Ladung am exocyclischen C-Atom in (100B) wird durch die Liganden R¹ und R², z. B. in (100e) durch die Benzoylgruppe und in (100d) durch den Fluorenylidenrest, weiter delokalisiert.

5.2.2. Synthese von Allenen und Butatrienen

Phosphaallenylide der allgemeinen Struktur (12) gehen mit Carbonylverbindungen (102) eine Wittig-Reaktion ([2+2]-Cycloaddition zwischen Carbonylgruppe und Ylidbindung)

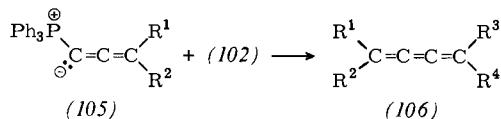
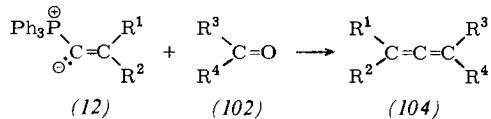


Tabelle 12. Butatriene (106) aus Phosphaallenyliden (105) und Carbonylverbindungen (102).

| R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|------------------------------------|-------------------------------|---|----------------|---------|-----------|
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | H | 136 | 69 |
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ | H | 113 | 80 |
| C ₁₂ H ₈ [a] | | p-NO ₂ -C ₆ H ₄ | H | 288 | 68 |
| C ₁₂ H ₈ [a] | | C ₁₂ H ₈ [a] | | 323 | 71 |

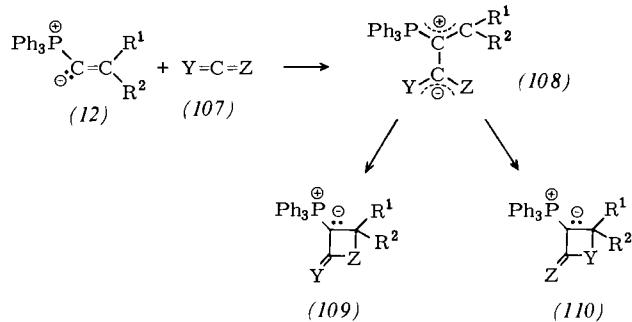
[a] C₁₂H₈ = Biphenylylen

zu Allenen (104) ein^[12, 56]. Diese Reaktion ist bei (11) [= (12), R¹=R²=OC₂H₅] nur dann möglich, wenn in α -Stellung zur Carbonylgruppe keine CH₂-Gruppe steht, da sonst die in Abschnitt 4.4.5 diskutierte Michael-Addition eintritt^[50]. Die aus (11) erhältlichen Allene (104) sind besonders reaktiv.

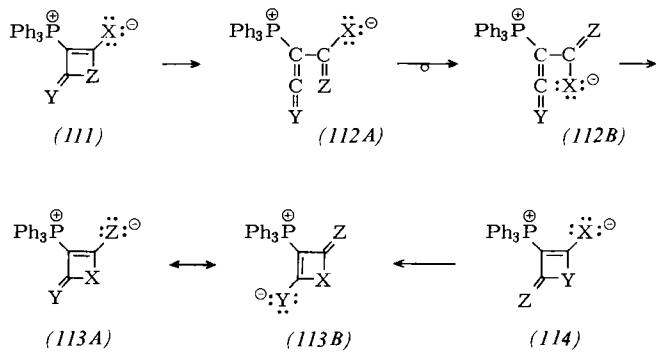
Sie dimerisieren in bekannter Weise^[12] oder gehen Sekundärreaktionen ein^[57]. Aus Phosphaallenyliden (105) und Carbonylverbindungen (102) entstehen analog Butatriene (106) (Tabelle 12)^[11, 21].

5.3. Reaktionen mit Heteroallen

Aus Heteroallen (107) und den Phosphaallenyliden (12) können sich die polaren Zwischenstufen (108) bilden, die eine 1,4-Cyclisierung sowohl zu (109) als auch zu (110) eingehen vermögen. Die Richtung der Ringschlußreaktion hängt entscheidend von nucleophilen Charakter von Z verglichen mit demjenigen von Y ab. 1,4-Cyclisierungen zum Phosphor haben wir bei diesen Reaktionen nicht beobachtet.



Setzt man die Ylide (20) mit (107) um, so ist die Bildung der viergliedrigen Ringe (111) und (114) möglich (es sind nicht alle mesomeren Grenzformen dargestellt).



Verbindungen vom Typ (111) können eine elektrocyclische Ringöffnung zu (112A) eingehen. Nach einer Rotation um die C=C-Bindung zur Konformation (112B) ist ein Ringschluß zum Vierring (113) möglich. Die gesamte Reaktionsfol-

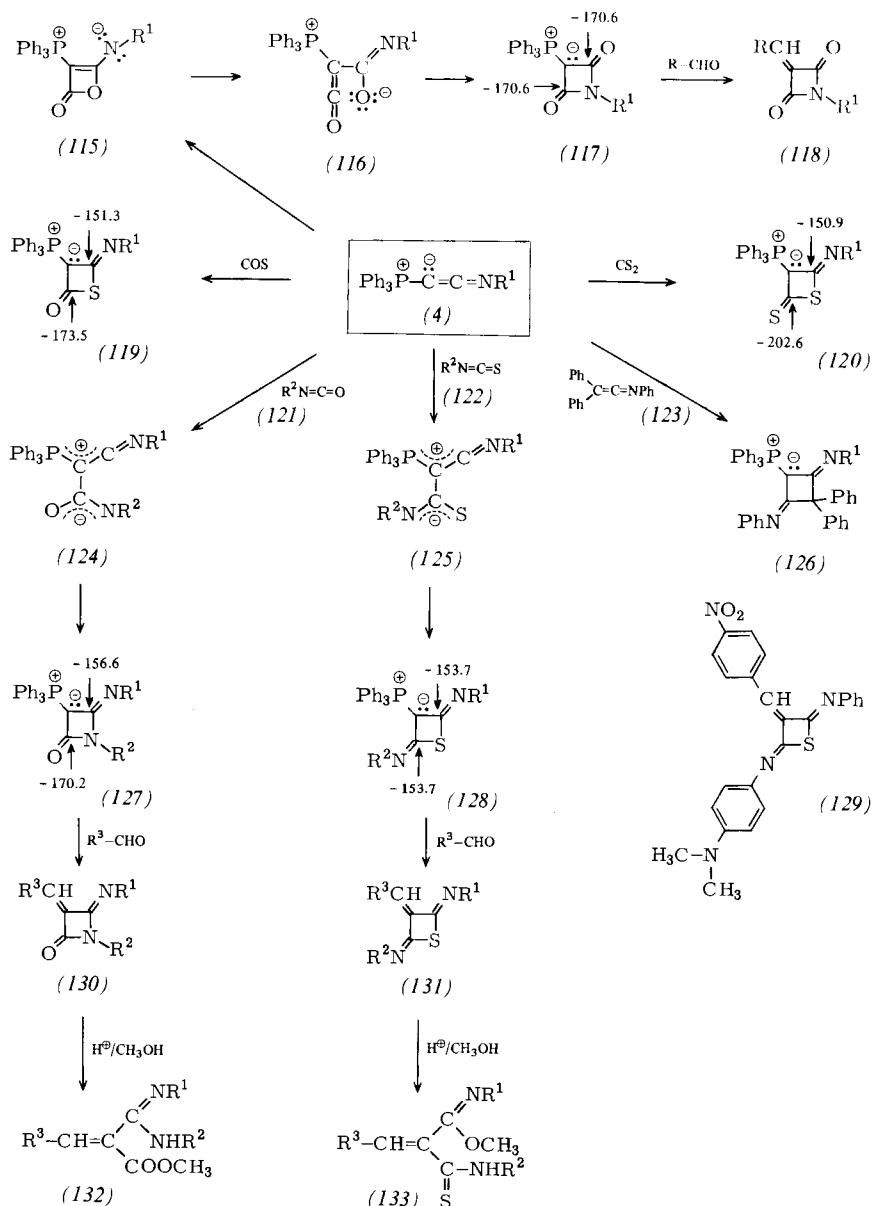
ge läuft auf ein Vertauschen des exocyclischen Substituenten X gegen das Ringglied Z hinaus. Analog kann sich (114) in (113) umlagern. Die Strukturzuordnung der Verbindungen (111), (113) und (114) gelingt insbesondere durch ^{13}C -Kernresonanz, da die C-Atome der $\text{C}=\text{O}$ -, $\text{C}=\text{N}-\text{R}$ - und $\text{C}=\text{S}$ -Gruppierungen charakteristische Signale liefern^[58, 59] (Beispiele siehe Schema 1).

5.3.1. Cycloaddition der N-substituierten Keteniminyliden-triphenylphosphorane

Die Reaktion des N-Phenylketeniminyliden-triphenylphosphorans (4), $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, mit CO_2 ergibt das Malonimidylid (117)^[40] (siehe Schema 1). Wir postulieren, daß sich primär das Cycloaddukt (115) bildet, das sich in der im vorigen

(118). COS vereinigt sich mit (4) zu (119) und CS_2 zu (120)^[40].

Nach der Reaktion zwischen (4) und Isocyanaten (121) lassen sich die Cycloaddukte (127) isolieren. Ihre ^{13}C -NMR-Spektren beweisen, daß der Ringschluß über den Stickstoff erfolgt ist. Das Massenspektrum des Rohproduktes zeigt, daß in geringer Menge auch ein Sechsring analog der in Abschnitt 5.3.2 besprochenen Verbindung (139) entstanden ist. Wir vermuten daher, daß (127) in mehrstufiger Reaktion über die polare Zwischenstufe (124) gebildet wird^[40]. Bei der Wittig-Reaktion von (127) mit Aldehyden entstehen die neuartigen N-substituierten Arylmethylen- und Alkyliden-azetidinonderivate (130), bei deren saurer Methanolysen die Amidine (132) gebildet werden^[40].



Schema 1. Für einige Verbindungen ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) sind chemische Verschiebungen der C-Atome (Pfeil) angegeben (TMS als Standard).

Abschnitt besprochenen Folge elektrocyclischer Reaktionen unter Durchlaufen der offenkettigen Zwischenstufe (116) in (117) umlagert. Die Wittig-Reaktion von (117) mit Aldehyden führt zu den Alkyliden- oder Arylmethylenmalonimiden

Bei der Reaktion von (4) mit Isothiocyanaten (122) erfolgt die 1,4-Cyclisierung in der polaren Zwischenstufe (125) über den Schwefel, der nucleophiler als das Stickstoffatom ist. Man kommt zu den Phosphoranen (128)^[40], die die ersten Thietan-

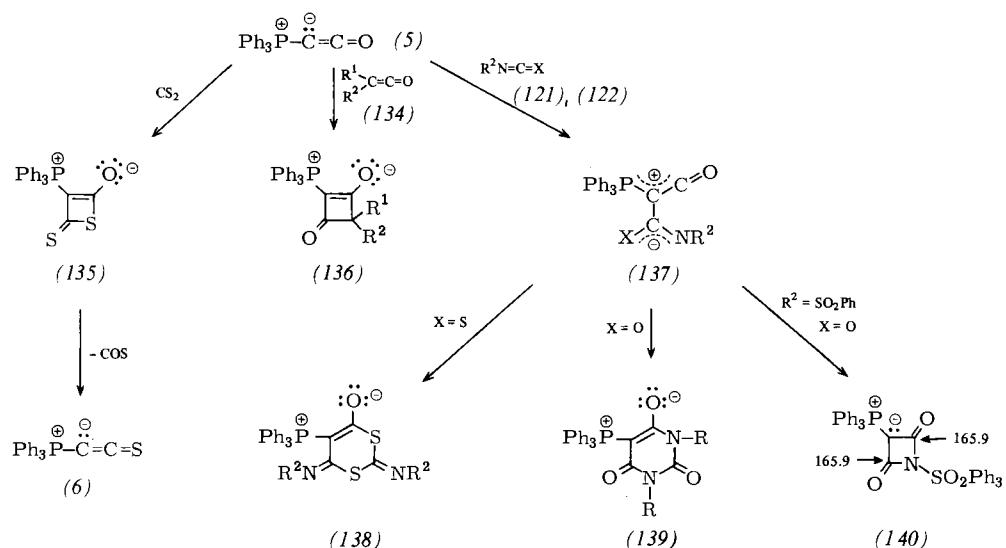
Tabelle 13. Thietanderivate (128) aus (4) und Isothiocyanaten (122).

| R ¹ | R ² | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|-------------------------------|---|---------|-----------|
| C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 191 | 73 |
| C ₆ H ₅ | CH ₃ | 156 | 71 |
| CH ₃ | CH ₃ | 127 | 53 |
| C ₆ H ₅ | p-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ | 200 | 68 |

2,4-diimine sind (Tabelle 13). Ihre Struktur ergibt sich aus den ¹³C-NMR-Spektren. Auch hier deutet das Auftreten einer Massenlinie einer aus (122) und (4) im Molverhältnis 2:1 entstandenen Verbindung im Rohprodukt auf einen polaren Mechanismus hin. Die Wittig-Reaktion von (128) mit Aldehyden liefert die Thietanderivate (131); ihre saure Methanolysen macht die Iminoether der Arylmethylen- und Alkylen-monothioamide (133) der Malonsäure zugänglich, die wie (132) als Ausgangsmaterial für Heterocyclensynthesen von Interesse sein dürften.

Isothiocyanate (122) reagieren mit (5) wiederum im Molverhältnis 2:1; jedoch fungiert nunmehr der gegenüber dem Stickstoff nucleophile Schwefel als Ringschlußpartner. Es bilden sich die Dithianderivate (138), deren Struktur aus den ¹³C-NMR- und den Massenspektren hervorgeht^[60].

Ungeklärt bleibt zunächst die Frage, warum Iminoketenyliden-triphenylphosphorane (4) im Molverhältnis 1:1 und Ketenyldien-triphenylphosphoran im Molverhältnis 2:1 mit den Heteroallenen (121) und (122) reagieren. Nimmt man an, daß die Stabilisierung der positiven Ladung in der polaren Zwischenstufe (137) durch das O-Atom größer ist als die Stabilisierung durch die NR-Gruppierung in (124) und (125), so ließe sich der unterschiedliche Reaktionsablauf erklären. In Einklang mit solchen Annahmen stehen Berechnungen, die zeigen, daß das Ion H—C=O⁺ stabiler ist als H—C=NH⁺^[61] und daß die Donorstärke eines O-Atoms in Ketenen größer ist als die der NR-Gruppe in Keteniminien^[62].



Das aus (4), $\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, und (*p*-Dimethylaminophenyl)isothiocyanat (122), $\text{R}^2=(\text{CH}_3)_2\text{N—C}_6\text{H}_4$, erhaltene Thietan (128) läßt sich mit *p*-Nitrobenzaldehyd in (129) überführen. Diese Verbindung ist aufgrund der in Konjugation stehenden Donor- und Acceptor-substituenten an den Phenylresten in kristalliner Form schwarzrot und gibt tiefrote Lösungen^[40]. Weitere Farbstoffe dieser Art lassen sich leicht aufbauen.

N-Phenyl-diphenylketenimin (123) vereinigt sich mit (4) zu viergliedrigen carbocyclischen Phosphoranen (126)^[40].

5.3.2. Cycloadditionen des Ketenyldien-triphenylphosphorans (5)

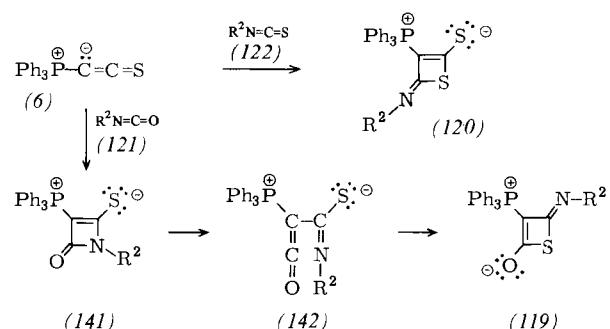
Ketene (134) gehen mit Ketenyldien-triphenylphosphoran (5) eine [2+2]-Cycloaddition zu den 1,3-Cyclobutandionen (136) ein^[36]. Aus (5) und CS_2 erhält man das Thioketenyliden-triphenylphosphoran (6). Der als Primärprodukt anzunehmende Vierring (135) zerfällt in einer Cycloreversion in COS und (6)^[36].

Isocyanate (121) vereinigen sich mit (5) im Molverhältnis 2:1 zu den Pyrimidinderivaten (139)^[36, 60]. Führt man die Umsetzung mit Benzolsulfonylisocyanat (121), $\text{R}^2=\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, durch, so läuft auf der dipolaren Zwischenstufe (137) die 1,4-Cyclisierung der [4+2]-Cycloaddition mit einem zweiten Molekül Isocyanat (121) den Rang ab. Man erhält das Malonimidderivat (140)^[41].

Warum Benzolsulfonylisocyanat (121), $\text{R}^2=\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, mit (5) im Molverhältnis 1:1 reagiert, ist bisher unklar.

5.3.3. Cycloadditionen des Thioketenyliden-triphenylphosphorans (6)

Während sich die Verbindungen (4) und (5) sowohl mit aromatischen als auch mit aliphatischen Verbindungen (121) und (122) umsetzen, reagiert das reaktionsträgere Thioketenyliden-triphenylphosphoran (6) nur noch mit den aromatischen und den Benzolsulfonylheteroallen (121) und (122).



Aus (6) und Isocyanaten (121) bilden sich die gleichen Ylide (119), die auch aus (4) und COS erhältlich sind^[41].

Wir nehmen eine elektrocyclische Ringöffnung des primären Cycloaddukts (141) zu (142) an, der eine Retrocyclisierung über den Schwefel zu (119) folgt. Prinzipiell wäre auch ein Zerfall von (141) in (5) und ein Isothiocyanat (122) denkbar, die dann in einer [2+2]-Cycloaddition zu (119) reagierten. Da sich jedoch nach unseren Untersuchungen (5) und (122) immer in einer [2+2+2]-Cycloaddition zu einem Sechsring vereinigten, schließen wir diesen Weg der Bildung von (142) aus.

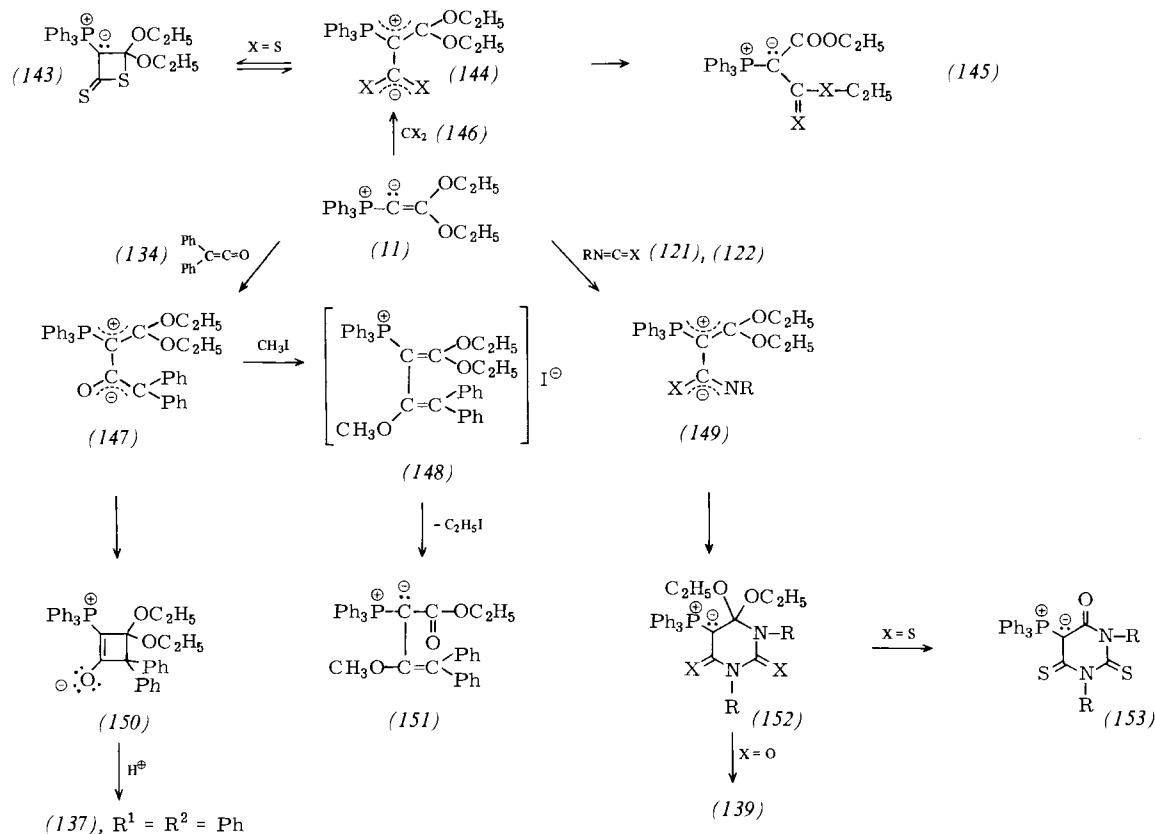
Bei der Umsetzung von (6) mit Isothiocyanaten (122) erfolgt die Cycloaddition wieder an der C=S-Bindung; das erhaltene Phosphoran (120) entsteht auch aus (4) und CS_2 ^[41].

Die geringe Donorwirkung des Schwefels in der C=S-Bindung als Beitrag zur Stabilisierung der positiven Ladung in einer polaren Zwischenstufe analog (138) könnte auch hier den Ausschlag geben, daß (6) mit (121) und mit (122) im Molverhältnis 1:1 reagiert.

5.3.4. Cycloadditionen des Diethoxyvinyliden-triphenylphosphorans (11)

Bei Cycloadditionen von (11) mit Heteroallenlen (107) wird die positive Ladung in den polaren Zwischenstufen der allgemeinen Form (108) durch die beiden Ethoxygruppen besonders gut delokalisiert. Aus (11) und CO_2 (146), X=O, entsteht die polare Verbindung (144), X=O, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für beide OC_2H_5 -Gruppen zwei in ihrer Lage verschiedene Triplets und Quartetts zeigt. Beim Erwärmen lagert sich (144), X=O, durch intramolekulare nucleophile Substitution an einer der beiden polaren CH_2-O -Bindungen zu (145), X=O, um^[63].

Setzt man (11) mit CS_2 (146), X=S, um, so unterliegt das Primärprodukt (144), X=S, wegen der stärkeren Nucleophilie des Schwefels der 1,4-Cyclisierung zu (143), dessen



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für beide C_2H_5 -Gruppen ein Triplet und wegen der Diastereotropie der H-Atome der CH_2 -Gruppen zwei eng beieinander liegende Quartetts zeigt. Beim Erhitzen geht (143) in das offenkettige, polare (144), X=S, über, das sich dann in (145), X=S, umlagert^[63].

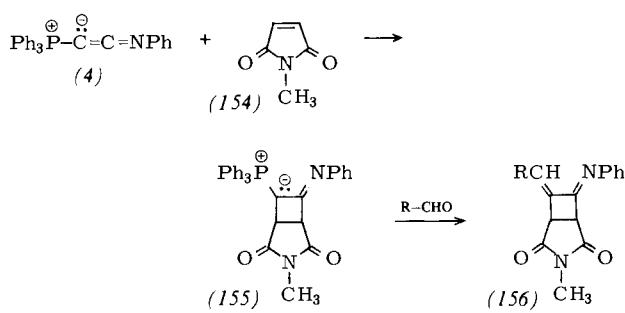
Aus (11) und Diphenylketen (134), $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, bildet sich in der Kälte der Dipol (147), der sich wieder im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch zwei in ihrer Lage stark verschiedene Triplets und Quartetts zu erkennen gibt. Von Methyliodid wird (147) am Sauerstoff angegriffen. Es bildet sich das Phosphoniumiodid (148), das durch nucleophile Substitution unter Abspaltung von Ethyliodid in (151) übergeht. Beim Erwärmen von (147) auf 30–40°C tritt irreversible 1,4-Cyclisierung zu (150) ein, das beim Behandeln mit Säure das Cyclobutandionderivat (137), $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, liefert, das man auch aus (5) und (134), $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, erhält^[63].

Die Lebensdauer der aus (11) und Isocyanaten (121) oder Isothiocyanaten (122) gebildeten polaren Verbindung (149) ist wegen der Stabilisierung der positiven Ladung durch die beiden Ethoxygruppen so groß, daß die [4+2]-Cycloaddition gegenüber der 1,4-Cyclisierung zum Zuge kommt: Man kann die Sechsringe (152) isolieren. Bei der sauren Spaltung der Verbindungen (152), X=O, resultieren die Pyrimidintronide (139), die auch aus (5) und (121) gebildet werden^[63]. Die analoge Hydrolyse der Thioverbindungen (152), X=S, ergibt die Dithioxopyrimidinone (153), die auf anderem Wege nicht zugänglich sind^[60].

5.4. Cycloaddition an C=C-Doppelbindungen

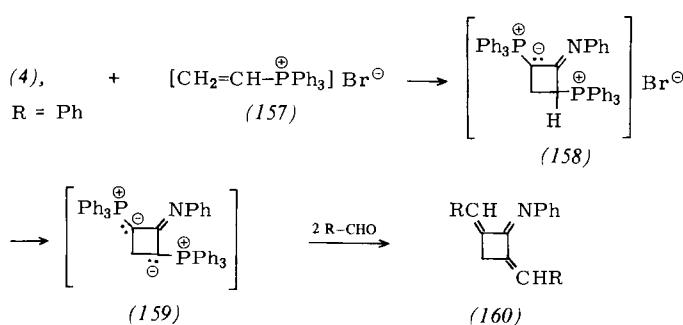
Während Ketene sich bevorzugt an elektronenreiche C=C-Doppelbindungen cycloaddieren^[64], ist zu erwarten, daß die

nucleophilen Verbindungen (20) mit elektronenarmen Doppelbindungen reagieren. Aus (4), $R=C_6H_5$, und *N*-Methylmaleinimid (154) erhielten wir das *N*-Phenyliminocyclobutan-derivat (155), das Wittig-Reaktionen zu (156) eingeht^[65].



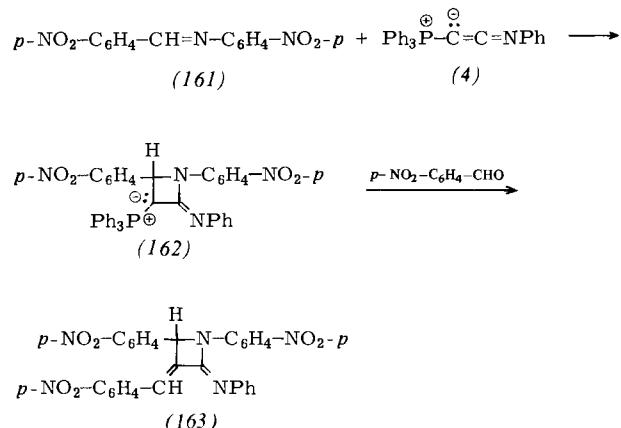
Aus (4), $R=C_6H_5$, und Maleinsäure- und Fumarsäuredimethylester bilden sich im Molverhältnis 2:1 gleiche Produkte. Ihre Struktur ist noch nicht endgültig geklärt^[40].

(4), $R=C_6H_5$, und Triphenyl(vinyl)phosphoniumbromid (157) addieren sich zum Vierring (158). Es gelang uns bisher nicht, aus (158) das Bisylid (159) in Substanz darzustellen. Es lässt sich jedoch mit Aldehyden zu den tieffarbigen Cyclobutanderivaten (160) abfangen^[65].



5.5. Cycloaddition an C=N-Doppelbindungen

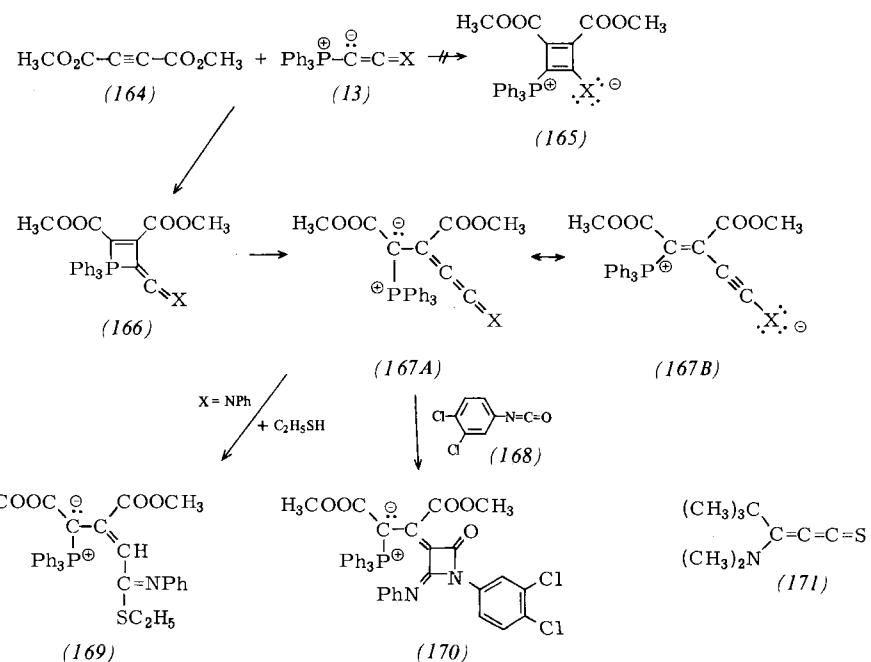
Schiff-Basen reagieren im allgemeinen nicht mit den Phosphacumulenyliden (20). Es gelang uns jedoch, das aktivierte *N*-(*p*-Nitrobenzyliden)-*p*-nitroanilin (161) mit (4), $R=C_6H_5$, umzusetzen. Dem Cycloaddukt kommt die Struktur (162) zu. Es reagiert mit *p*-Nitrobenzaldehyd zum 2-(Phenylimino)-azetidinderivat (163).



5.6. Cycloaddition an C≡C-Dreifachbindungen

Die [2+2]-Cycloadditionen von (20) erfolgen, wie aus den bisher geschilderten Ergebnissen zu ersehen ist, bevorzugt an der C=C-Doppelbindung von (20). Eine Ausnahme bildet lediglich die C=O-Doppelbindung der Aldehyde und Ketone, die an der Ylidbindung addiert wird.

Die Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester (164) an die C=C-Doppelbindung von (20) würde jedoch die Bildung einer Verbindung (165) zur Folge haben, die in der abgebildeten mesomeren Form ein Cyclobutadien-derivat ist. Die Reaktionspartner (20) und (164) vereinigen sich zum energetisch günstigeren Phosphacyclobuten (166)^[66], das eine elektrocyclische Ringöffnung zu (167) eingeht^[67]. Die



Ylide (167) sind zusammen mit der gleichzeitig gefundenen Verbindung (171)^[68] die ersten stabilen Alkylidenketenimine bzw. Alkylidenthioketene^[55].

Aufgrund der geringen Tendenz des Schwefels zur Bildung von Doppelbindungen ist für (167) mit $X=S$ eine erhöhte Beteiligung der Grenzstruktur (167B) zu erwarten. In Übereinstimmung damit ist (167), $X=NC_6H_5$, reaktiver als (167), $X=S$. Die Analogie bezüglich der Reaktivität zwischen den Verbindungen (20) und (167) ist evident.

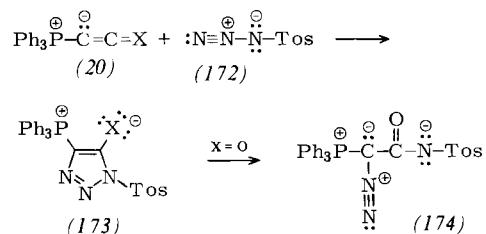
(167), $X = NC_6H_5$, addiert Ethanthiol zu (169) und geht mit 3,4-Dichlorphenylisocyanat eine Cycloaddition zu (170) ein.

6. 1,3-Dipolare Cycloaddition

Das Studium der Phosphacumulenylide und -allenylide als 1,3-Dipolarophile steht noch am Anfang. Unsere bisherigen Ergebnisse sind in den drei folgenden Abschnitten zusammengegestellt.

6.1. Reaktion der Phosphacumulenylide (20) mit Toluolsulfonylazid

Die Verbindungen (20) addieren Toluolsulfonylazid (172) zu den Triazolderivaten (173)^[40, 41].

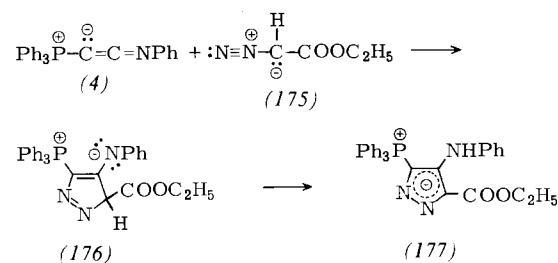


Tos = *p*-CH₃-C₆H₄-SO₂

Für $\text{X}=\text{O}$ schließt sich an die Cycloaddition eine Ringöffnung zum Endprodukt (174) an, dessen Charakter als aliphatische Diazoverbindung sich im IR-Spektrum durch eine ausgeprägte Bande bei 2150 cm^{-1} zu erkennen gibt.

6.2. Reaktion von (4) mit Diazoessigester

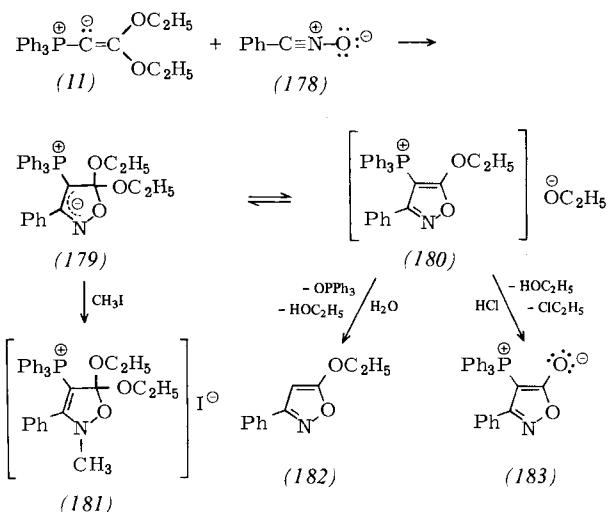
Diazoessigester (175) reagiert mit (4), $R = C_6H_5$, zu (176). Diese Verbindung lagert sich, wie das 1H -NMR- und das IR-Spektrum zeigen, in das tautomere Pyrazolderivat (177) um^[40].



Aufgrund der Delokalisierung des Ylidelektronenpaares im aromatischen Heterocylus gehen die Verbindungen (173) und (177) keine Ylidreaktionen mehr ein.

6.3. Reaktion von (11) mit Phenylnitron

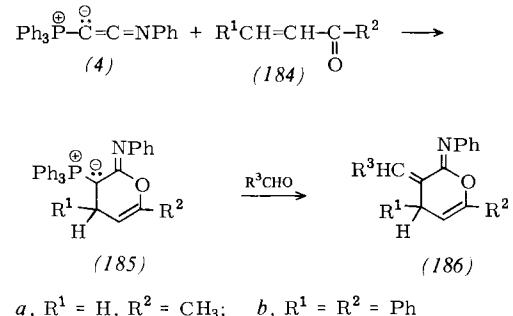
Das acetalische Ylid (11) und Phenylnitron (178) bilden das Isoxazolderivat (179), das, wie seine Reaktionen und sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen, mit dem Phosphoniumalkoholat (180) im Gleichgewicht steht. Setzt man (179) \rightleftharpoons (180) mit Methyliodid um, so wird (179) durch *N*-Methylierung aus dem Gleichgewicht entfernt. Man erhält das Phosphoniumsalz (181).



Behandelt man das Reaktionsprodukt aus (11) und (178) mit Wasser, so bildet sich aus (180) das Phosphoniumhydroxid, das nach bekanntem Hydrolyseschema^[11] in Triphenylphosphanoxid und 5-Ethoxy-3-phenyloxazol (182) zerfällt. Mit wäßriger Salzsäure geht (180) in das Phosphoniumchlorid über, das äußerst leicht Ethylchlorid unter Bildung des Phosphorans (183) abspaltet^[63].

7. [4 + 2]-Cycloaddition. Synthese ungesättigter cyclischer Iminoether

α,β -ungesättigte Ketone (184) wie Vinylmethylketon (184a) und Benzylidenacetophenon (184b) reagieren mit (4), $R = C_6H_5$, in einer [4+2]-Cycloaddition^[69] zu den cyclischen Iminoether-yliden (185)^[65]. Ihre Struktur ergibt sich u.a. aus den ^{13}C -NMR-Spektren, die für das C-Atom der $C=N$ -Doppelbindung ein Signal bei -155 bis -157 ppm zeigen, jedoch kein Signal für ein C-Atom an einer $C=O$ -Doppelbindung, wie dies für ein [2+2]-Cycloaddukt zu erwarten wäre.



Die Phosphorane (185) reagieren mit Aldehyden nach Wittig zu den α -Arylmethylen- oder Alkyldieniminolactonen (186)^[70].

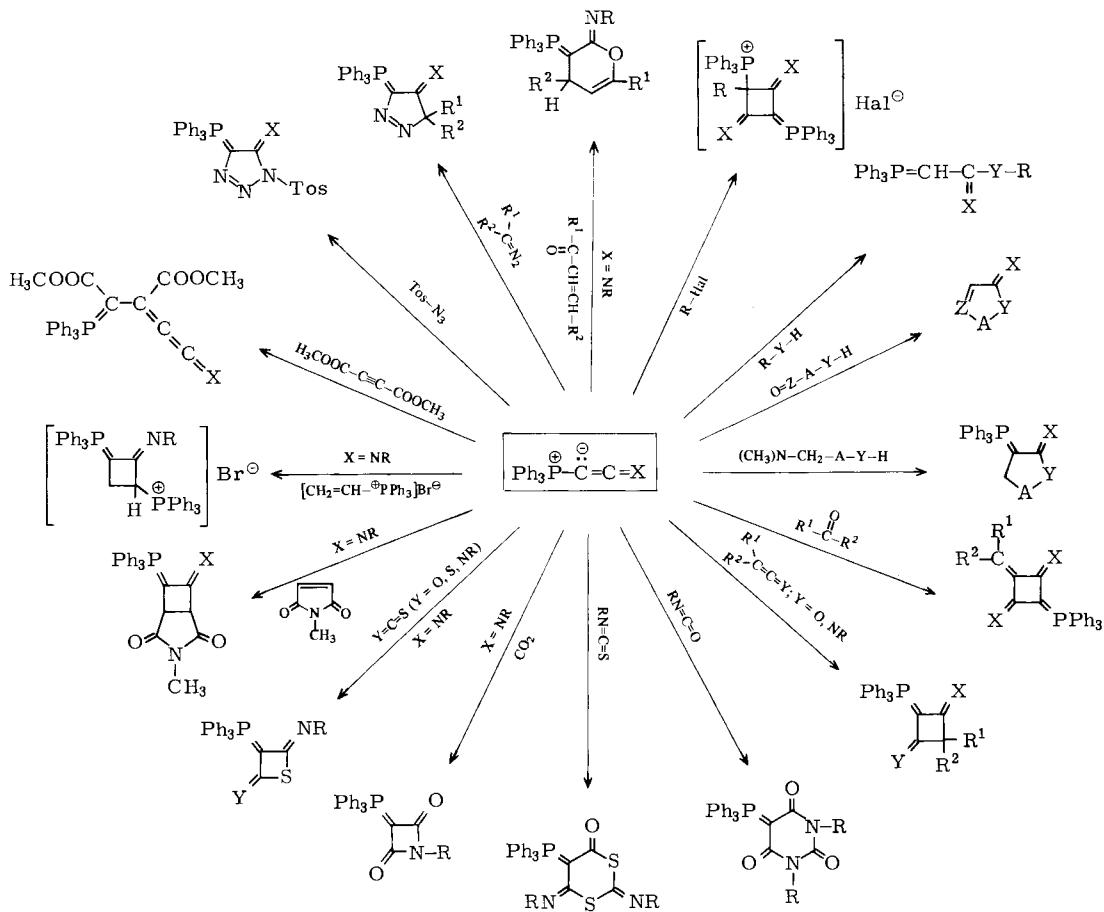
8. Schlußbetrachtung

Das orthogonale, stark nucleophile $\pi^4 \perp \pi^4$ -Elektronensystem der Phosphacumulenylide (20) [= (13)] sowie seine Fähigkeit, durch Addition eines Elektrophils in das dipolare $\pi^4 \perp \pi^2$ -System der Ketene überzugehen, gibt Anlaß zu vielen Additionsreaktionen, von denen die hier behandelten in Schema 2 zusammengefaßt sind.

gilt mein besonderer Dank für viele anregende Diskussionen. Wir alle sind überzeugt, daß das hier Niedergeschriebene nur den ersten Teil eines neuen, interessanten Kapitels der Ylid-Chemie bildet.

Eingegangen am 10. März 1977 [A 165]

- [1] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 604, 651, 850 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 583, 645, 830 (1965).
 [2] H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)* 20, 1 (1971).



Schema 2. Additionsreaktionen der Phosphacumulenylide. Die meisten Addukte sind in der „Phosphoranform“ mit C=P-Doppelbindung gezeichnet (vgl. [14]).

Die Addukte sind Ylide, die in viele Reaktionen dieser Verbindungsklasse^[1-3] eingesetzt werden können. Die [2+2]-Cycloadditionen führen oft zu viergliedrigen carbo- oder heterocyclischen Carbonyl- oder Iminoverbindungen, die unter Ringöffnung reagieren können und damit ihrerseits interessante Synthesebausteine sind. Dem präparativ arbeitenden Chemiker bietet sich hier ein weites Feld für neue Experimente. Für den Theoretiker dürften die Bindungsverhältnisse in den Phosphacumulenyliden sowie in den aus ihnen gebildeten Cycloaddukten von Interesse sein^[1,4].

Dieser Bericht war nur möglich durch die begeisterte experimentelle Arbeit von Dr. G. Schmid, Dr. D. Sandmeier, Dr. R. W. Saalfrank, Dr. M. Ettlinger, Dipl.-Chem. Ch. Geismann und Dipl.-Chem. L. Kisielowski sowie die Röntgenstrukturanalysen von Prof. Dr. H. Burzlaff, Dr. U. Voll und Dr. E. Wilhelm. Ihnen sowie meinen Kollegen, insbesondere Dr. P. Hoffmann,

- [3] *H. J. Bestmann, R. Zimmermann*, Chem.-Ztg. 96, 649 (1972).
 - [4] Weitere Übersichten: Vgl. *A. W. Johnson*: *Ylid Chemistry*. Academic Press, New York 1966; *H. J. Bestmann, R. Zimmermann* in *G. M. Kosolapoff, L. Maier*: *Organophosphorus Compounds*. Wiley, New York 1972, Bd. 3; *M. Schlosser* in *H. Zimmer, K. Niedenzu*: *Methodicum Chimicum*. Thieme, Stuttgart 1976, Bd. 7, S. 529; *S. Trippett*: *Organophosphorus Chemistry*. Specialist Periodical Reports, Chemical Society, London 1970-1975, Bd. 1-6.
 - [5] *F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie*, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).
 - [6] *C. N. Matthews, G. H. Birum*, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; *C. N. Matthews, J. S. Driscoll, G. H. Birum*, Chem. Commun. 1966, 736.
 - [7] *G. H. Birum, C. N. Matthews*, Chem. Ind. (London) 1968, 653; Röntgenstrukturanalyse: *R. Chiocolla, J. J. Daly*, J. Chem. Soc. A 1968, 568.
 - [8] *G. H. Birum, C. N. Matthews*, Chem. Commun. 1967, 137.
 - [9] *C. N. Matthews, G. H. Birum*, Acc. Chem. Res. 2, 373 (1969).
 - [10] *K. W. Ratts, D. B. Partos*, J. Am. Chem. Soc. 91, 6112 (1969).
 - [11] *H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank*, Angew. Chem. 82, 359 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 367 (1970); *H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, J. P. Snyder*, Chem. Ber. 106, 2601 (1973).
 - [12] Verwendung von (1) und (5) als Komplexliganden: *W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte*, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); *H. Berke, E. Lindner*, Angew. Chem. 85, 668 (1973);

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 667 (1973); *E. Lindner*, J. Organomet. Chem. 74, 229 (1976).
- [13] Vgl. dazu Berechnungen von einfachen Yilden ohne cumulierte Doppelbindungen: *R. Hoffmann*, *D. B. Boyd*, *St. Z. Goldberg*, J. Am. Chem. Soc. 92, 3929 (1970); *D. B. Boyd*, *R. Hoffmann*, ibid. 93, 1064 (1971); *I. Absar*, *J. R. Van Wazer*, ibid. 94, 2382 (1972); *K. A. Ostoja Starzewski*, *H. tom Diek*, *H. Bock*, J. Organomet. Chem. 65, 311 (1974); *J. M. F. van Dijk*, *H. M. Buck*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 155 (1974); *K. A. Ostoja Starzewski*, *H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. 98, 8486 (1976); *H. Lischka*, ibid. 99, 353 (1977).
- [14] Wir bevorzugen für die Formeln die polare Schreibweise gegenüber derjenigen mit einer $C=P$ -Doppelbindung.
- [15] *H. Burzlaff*, *U. Voll*, *H. J. Bestmann*, Chem. Ber. 107, 1949 (1974).
- [16] *J. C. Jochims*, *F. A. L. Anet*, J. Am. Chem. Soc. 92, 5524 (1970).
- [17] *H. Burzlaff*, *E. Wilhelm*, *H. J. Bestmann*, Chem. Ber., im Druck.
- [18] *J. J. Daly*, *P. Wheatley*, J. Chem. Soc. A 1966, 1703.
- [19] *J. J. Daly*, J. Chem. Soc. A 1967, 1913.
- [20] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 273 (1974).
- [21] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, Tetrahedron Lett. 1975, 4025.
- [22] *H. J. Bestmann*, *D. Sandmeier*, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 634 (1975).
- [23] *U. Wannagat*, *H. Niederprüm*, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- [24] Zur Verwendung von (22) zur Darstellung von Yilden vgl. *H. J. Bestmann*, *W. Stransky*, *O. Vostrowsky*, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- [25] *H. J. Bestmann*, *R. Engler*, *H. Hartung*, Angew. Chem. 78, 1100 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 1040 (1966).
- [26] Zur Reaktion von (21d) mit Organolithiumverbindungen vgl. *H. J. Bestmann*, *R. Besold*, *D. Sandmeier*, Tetrahedron Lett. 1975, 2293; *J. Buckle*, *P. G. Harrison*, *J. Organomet. Chem.* 77, C22 (1974).
- [27] Eine ausgezeichnete Behandlung dieser Thematik mit erschöpfenden Literaturzitaten findet man bei *L. Ghosez*, *M. J. O'Donnell* in *Marchand, Lehr: Pericyclic Reactions*. Academic Press, New York 1977, Bd. 2, im Druck.
- [28] Die Tatsache, daß die Moleküle nach der Röntgenstrukturanalyse einen von 180° abweichenden Winkel $P-C_\alpha-C_\beta$ aufweisen, kann für diese Betrachtungen außer acht gelassen werden. Eine Wechselwirkung zwischen dem carbanionischen freien Elektronenpaar und den in der gleichen Ebene befindlichen π -Elektronen der $C=O$ -Gruppe findet auch bei nicht linearer Anordnung von $P-C_\alpha-C_\beta$ statt.
- [29] Da nach IR-spektroskopischen Befunden der Betainform das größte Gewicht zukommt, wird hier meistens für die α -Carbonylphosphorane die Betainform verwendet.
- [30] *R. Gompper*, *G. Seybold*, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 824 (1968); ibid. 83, 44 (1971) bzw. 10, 67 (1971); *R. Gompper*, *S. Mensch*, *G. Seybold*, ibid. 87, 711 (1975) bzw. 14, 704 (1975); *R. Gompper*, *J. Kroner*, *G. Seybold*, *H. U. Wagner*, Tetrahedron 32, 629 (1976); *H. J. Lindner*, *B. v. Gross*, Chem. Ber. 107, 598 (1974); *M. Neuenschwander*, *A. Niederhauser*, Chimia 22, 491 (1968); Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).
- [31] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, *D. Sandmeier*, *L. Kisielowski*, Angew. Chem. 87, 275 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 268 (1977).
- [32] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, *D. Sandmeier*, *L. Kisielowski*, *Ch. Geismann*, unveröffentlicht.
- [33] Zur Hydrolyse von Alkylenphosphoraten vgl. [1].
- [34] *H. J. Bestmann*, *L. Kisielowski*, *W. Distler*, Angew. Chem. 88, 297 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 298 (1976).
- [35] *H. J. Bestmann*, *Ch. Geismann*, unveröffentlicht.
- [36] *G. H. Birum*, *C. N. Matthews*, J. Am. Chem. Soc. 90, 3842 (1968).
- [37] *G. Märkl*, Chem. Ber. 94, 3005 (1961); *S. T. D. Gough*, *S. Trippett*, J. Chem. Soc. 1962, 2333; vgl. auch die Bildung von (46) aus (44) durch Reaktion mit PCl_5 und $NaOH$: *G. Märkl*, Angew. Chem. 74, 217 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 160 (1962).
- [38] *H. J. Bestmann*, *Ch. Geismann*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 282; dort weitere Literaturzitate.
- [39] *C. N. Matthews*, *G. H. Birum*, Tetrahedron Lett. 1966, 5707.
- [40] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, unveröffentlicht; *G. Schmid*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1974.
- [41] *H. J. Bestmann*, *D. Sandmeier*, unveröffentlicht; *D. Sandmeier*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
- [42] *H. J. Bestmann*, *S. Pföhl*, Angew. Chem. 81, 750 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 762 (1969).
- [43] *H. J. Bestmann*, *H. Salbaum*, unveröffentlicht; vgl. auch [2].
- [44] *H. A. Staab*, *N. Sommer*, Angew. Chem. 74, 294 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 270 (1962).
- [45] Vgl. dazu auch *H. Yoshida*, *M. Matsuura*, *T. Ogata*, *S. Inokawa*, Chem. Lett. 1974, 1065; Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 2907 (1975).
- [46] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, *D. Sandmeier*, unveröffentlicht.
- [47] Vgl. dazu *H. J. Bestmann*, *G. Joachim*, *I. Lengyel*, *J. F. M. Oth*, *R. Merényi*, Tetrahedron Lett. 1966, 3355; *H. I. Zeliger*, *J. P. Snyder*, *H. J. Bestmann*, ibid. 1969, 2199; 1970, 3313; *J. P. Snyder*, *H. J. Bestmann*, ibid. 1970, 3317.
- [48] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, *D. Sandmeier*, Angew. Chem. 88, 92 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 115 (1976).
- [49] Zu der von *E. E. Schweizer* et al. entwickelten Methode der Cyclisierung mit Vinylphosphoniumsalzen und Carbonylverbindungen mit aciden H-Atomen vgl. die Literaturübersicht in [2] und [3].
- [50] *H. J. Bestmann*, *R. W. Saalfrank*, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 367 (1970); Chem. Ber. 109, 403 (1976).
- [51] *H. J. Bestmann*, *M. Ettlinger*, *R. W. Saalfrank*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 276.
- [52] Zur [2+2]-Cycloaddition und ihren Zwischenstufen vgl. *R. Gompper*, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 312 (1969).
- [53] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 473 (1974).
- [54] Zum Nachweis der Oxaephosphetan-Zwischenstufe bei der Wittig-Reaktion vgl. [9, 27]; *E. Vedejs*, *K. A. J. Snoble*, J. Am. Chem. Soc. 95, 5778 (1973); *H. J. Bestmann*, *W. Downey*, *K. Geibel*, unveröffentlicht; *W. Downey*, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975; *M. Schlosser*, *A. Piskala*, *C. Tarchini*, *H. B. Tuong*, Chimia 29, 341 (1975).
- [55] Zum möglichen Auftreten von Alkylenketenen als Intermediärprodukte sowie deren Nachweis vgl. *G. A. Taylor*, Chem. Commun. 1968, 1314; J. Chem. Soc. C 1969, 1755; *M. Rey*, *E. Dunkelblum*, *R. Allain*, *A. S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta 53, 2159 (1970); *R. F. C. Brown*, *F. W. Eastwood*, *K. J. Harrington*, Aust. J. Chem. 27, 2373 (1974); *R. F. C. Brown*, *G. L. McMullen*, ibid. 27, 2385 (1974); *R. F. C. Brown*, *F. W. Eastwood*, *K. J. Harrington*, *G. L. McMullen*, ibid. 27, 2393 (1974); *R. F. C. Brown*, *F. W. Eastwood*, *S. Tinglim*, *G. L. McMullen*, ibid. 29, 1705 (1976); *G. J. Baxten*, *R. F. C. Brown*, ibid. 28, 1551 (1975); *H. Hart*, *D. L. Dean*, *D. N. Buchman*, J. Am. Chem. Soc. 95, 6294 (1973); *O. L. Chapman*, *C. C. Chang*, *J. Kole*, *N. R. Rosenquist*, *H. Tomioka*, ibid. 97, 6586 (1975).
- [56] *H. Gilman*, *R. A. Tomasi*, J. Org. Chem. 27, 3647 (1962).
- [57] *R. W. Saalfrank*, Tetrahedron Lett. 1973, 3985; 1974, 4509; 1975, 4405; Angew. Chem. 86, 162 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 143 (1974).
- [58] *E. Breitmaier*, *W. Voelter*: ^{13}C -NMR Spectroscopy. Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [59] *G. L'abbé*, *S. Toppet*, *G. Verhelst*, *C. Martens*, J. Org. Chem. 39, 3770 (1974); *G. L'abbé*, *E. van Loock*, *G. Verhelst*, *S. Toppet*, J. Heterocycl. Chem. 12, 607 (1975); *G. L'abbé*, *G. Vermeulen*, *J. Flémal*, *S. Toppet*, J. Org. Chem. 41, 1875 (1976); *G. L'abbé*, *G. Verhelst*, *S. Toppet*, ibid., im Druck.
- [60] *H. J. Bestmann*, *D. Sandmeier*, *R. W. Saalfrank*, unveröffentlicht.
- [61] *W. A. Lathan*, *L. A. Curtiss*, *W. J. Hehre*, *J. B. Lisle*, *J. A. Pople*, J. Phys. Org. Chem. 11, 175 (1974).
- [62] *E. Sonveaux*, *L. Ghosez*, *J. M. Andre*, *A. Delhalle*, unveröffentlicht; zitiert in [27].
- [63] *H. J. Bestmann*, *R. W. Saalfrank*, unveröffentlicht; *R. W. Saalfrank*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1970.
- [64] *R. Huisgen*, *L. A. Feiler*, Chem. Ber. 102, 339 (1969); *R. Huisgen*, *L. A. Feiler*, *P. Otto*, ibid. 102, 3405 (1969); *L. A. Feiler*, *R. Huisgen*, ibid. 102, 3428 (1969).
- [65] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, unveröffentlicht.
- [66] *H. J. Bestmann*, *O. Rothe*, Angew. Chem. 76, 569 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 512 (1964).
- [67] *H. J. Bestmann*, *G. Schmid*, *D. Sandmeier*, Angew. Chem. 87, 34 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 53 (1975).
- [68] *M. Parmentier*, *J. Gallo*, *M. van Meerssche*, *H. G. Viehe*, Angew. Chem. 87, 33 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 53 (1975).
- [69] Zur [4+2]-Cycloaddition zwischen Ketenen und Vinylketonen vgl. die Zusammenfassung [52].
- [70] Methoden zur Synthese von α -Methylenlactonen vgl. *P. A. Grieco*, Synthesis 1975, 67.