

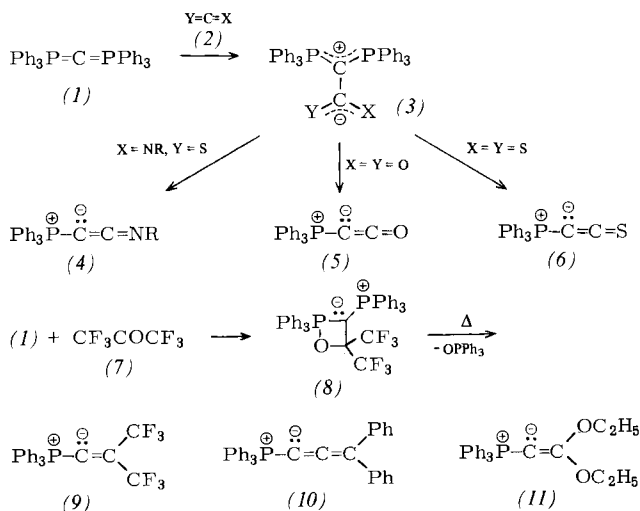
Professor Georg Wittig zum 80. Geburtstag gewidmet

Phosphacumulenylyde und Phosphaallenlylyde 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<sup>[1-3]</sup>, die gezeigt haben, daß Phosphorylyde als nucleophile Reaktionspartner in der organischen Chemie in ihrer Anwendungsbreite und der Vielfältigkeit ihrer Reaktionen den Grignard-Verbindungen gleichen<sup>[4]</sup>. Initiiert wurden diese Arbeiten durch die von Wittig und Mitarbeitern gefundene Carbonylolefinierung. 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 Hexaphenylcarbidodiphosphorans (1)<sup>[5]</sup>. Birum und Matthews setzten es später mit den Verbindungen (2) zu den Betainen (3) um, bei deren Thermolyse das Ketenyliden-triphenylphosphoran (5)<sup>[6]</sup>, die analoge Thioverbindung (6)<sup>[6]</sup> und die Iminoderivate (4)<sup>[7]</sup> entstanden.



Aus (1) und Hexafluoracetone (7) erhielten die gleichen Autoren das 1,2-Oxaphosphetanderivat (8), das thermisch in Triphenylphosphanoxid und (9) zerfällt<sup>[8]</sup>.

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

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

## 2. Struktur der Phosphacumulenylyde und -allenlylyde

Für Phosphaallenlylyde des allgemeinen Typs (12) sind zwei Strukturen mit verschiedenem Hybridisierungsgrad am Ylid-C-Atom denkbar. Ist dieses C-Atom sp<sup>2</sup>-hybridisiert, so ist eine Struktur (12A) mit einem Winkel P—C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> 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<sub>α</sub> mit den d-Orbitalen des Phosphors anzunehmen, wobei über die Art dieser Wechselwirkung noch keine Klarheit herrscht<sup>[13, 14]</sup>.



Die Röntgenstrukturanalyse des Diethoxyvinyliden-triphenylphosphorans (11) [(12), R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sup>[15]</sup> ergab eine gewinkelte Struktur mit einem P—C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub>-Winkel von 125.6°. Die C<sub>α</sub>—C<sub>β</sub>-Bindung hat mit 1.314 Å die Länge einer Doppelbindung im Allen. In der erwarteten Position für das freie Elektronenpaar im besetzten sp<sup>2</sup>-Hybridorbital am Ylid-C-Atom wurde ein Maximum der Elektronendichte gefunden, das fast so intensiv erscheint wie die Elektronendichte eines Wasserstoffatoms am Benzolring.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (11) geben die beiden Alkylgruppen Anlaß zu jeweils nur einem scharfen Triplet bei τ = 8.96 und einem Quartett bei τ = 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 Phosphaallenlylyden (12) isoelektronisch sind, wurden Inversionsbarrieren von 9.2 bzw. 12.2 kcal/mol gemessen<sup>[16]</sup>.

[\*] 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<sub>3</sub>P=C=C=X als Phosphacumulenylyde und solche vom Typ R<sub>3</sub>P=C=CR<sub>2</sub> als Phosphaallenlylyde zu bezeichnen.

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



$X = O, S, NR$

Tabelle 1. Winkel  $P-C_{\alpha}-C_{\beta}$  und Bindungslängen  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  in Phosphaallenyliden vom Typ (12) und Phosphacumulenylyden vom Typ (13).

Typ	Verb.	Winkel $P-C_{\alpha}-C_{\beta}$ [°]	Abstand $C_{\alpha}-C_{\beta}$ [Å]
(12)	(11)	125.6	1.314
(13)	(4), $X=NC_6H_5$	134.0	1.248
(13)	(5), $X=O$	145.5	1.210
(13)	(6), $X=S$	168.0	1.204

Mit zunehmendem Elektronenacceptorcharakter von X und seiner abnehmenden Tendenz, Doppelbindungen einzugehen, sollte die Grenzform (13B) stärker beteiligt sein. Es ist daher zu erwarten, daß in der Reihenfolge (4), (5), (6) der Winkel  $P-C_{\alpha}-C_{\beta}$  zunimmt und der Abstand  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  abnimmt. Diese Annahmen werden durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen (4),  $R=C_6H_5$  [17], (5) [18] und (6) [19], die in Tabelle 1 mit den entsprechenden Daten von (11) zusammengefaßt sind, bestätigt.

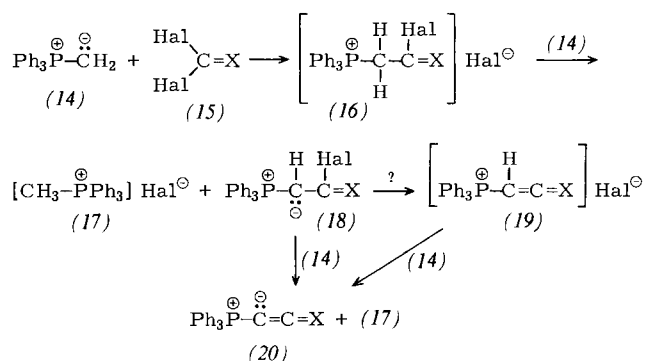
Von (11) über (4) und (5) nach (6) wird das Molekül zunehmend weniger gewinkelt, und der  $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Abstand wird kürzer. Wegen der wachsenden Beteiligung der Grenzstruktur (13B) und damit der verstärkten Delokalisierung des carbanionischen freien Elektronenpaares sollte die nucleophile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

### 3. Synthese von Phosphacumulenylyden und -allenyliden

#### 3.1. Phosphacumulenylyde aus Methyltriphenylphosphoran und geminalen Dihalogenvverbindungen

Für Phosphacumulenylyde des allgemeinen Typs (20) haben wir eine Synthese aus Methyltriphenylphosphoran (14) und geminalen Dihalogenvverbindungen (15) entwickelt [20, 21]. Setzt man (14) mit einer geminalen Dihalogenvverbindung (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 Phosphacumulenylyd (20). Ob vorher (18) in das Salz (19) übergeht, konnte bisher nicht bewiesen werden.

Als Gesamtreaktion ergibt sich:  $3(14) + 1(15) \rightarrow 1(20) + 2(17)$ . 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),  $Hal=Cl$ ,  $R=Alkyl$  oder Aryl, erhält man Iminoketenyliden-triphenylphosphorane (4) und ausgehend von Thio-



a,  $X=S$ ; b,  $X=NR$ ; c,  $X=\begin{array}{c} R^1 \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ R^2 \end{array}$ ;  $Hal=Cl, Br$

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

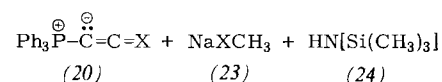
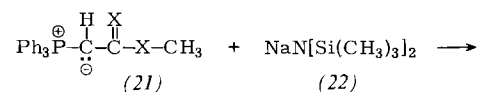
X	Hal in (15)	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR $\nu_{C=C=X}$ [ $cm^{-1}$ ]
$NC_6H_5$	Cl	85	151-152	2000
$NCH_3$	Cl	70	157-158	1980
$N-c-C_6H_{11}$	Cl	68	137-139	2000
S	Cl	60	218-220	1950, 2110
$C_{13}H_8$ [a]	Br	80	188-189	1960
$C(CO_2CH_3)_2$	Cl	19	205	2100
$C(CN)CO_2CH_3$	Cl	51	220	2060

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

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

#### 3.2. Phosphacumulenylyde durch $\beta$ -Eliminierung aus Methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran und seinem Dithioanalogon

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



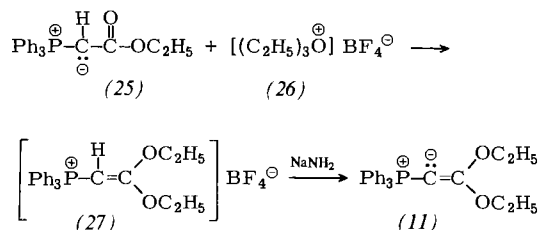
a,  $X=S$ ; d,  $X=O$

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 Phosphacumulenylyd (6) [= (20a)] (Ausb. 76%) neben (24) und Natriummethanthiolat (23a).

Der Mechanismus der Eliminierungsreaktion wurde bisher nicht näher untersucht<sup>[26]</sup>.

### 3.3. Synthese von Diethoxyvinyliden-triphenylphosphoran (11)

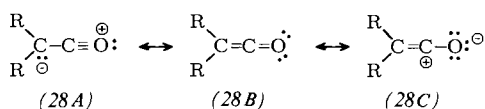
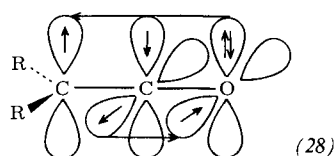
Die Synthese des Acetals (11) von (5) geht von Ethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (25) aus, das von Triethyloxoniumtetrafluoroborat (26) am Sauerstoff unter Bildung des Vinylphosphoniumsalzes (27) alkyliert wird. Die Deprotonierung von (27) mit Natriumamid liefert das korrespondierende Ylid (11)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



## 4. Nucleophile Substitution der Phosphacumulenyliide und -allenylide

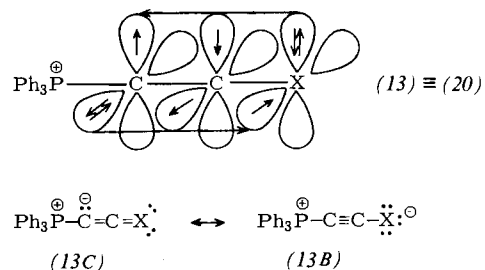
### 4.1. Allgemeines Reaktionsschema

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



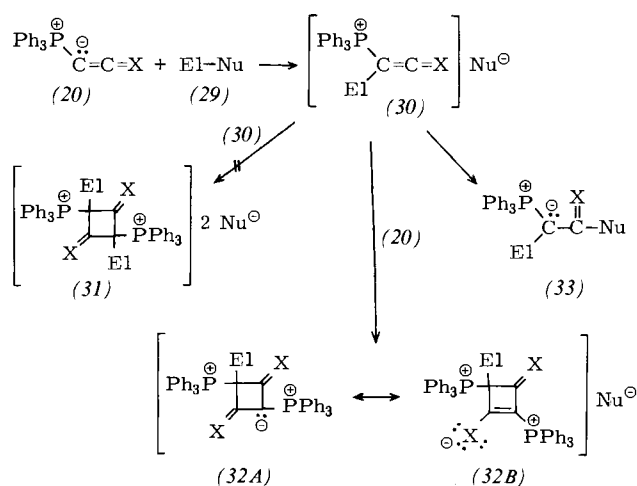
stoffs macht das  $\pi^4$ -Elektronensystem nucleophil mit einer negativen Partialladung an  $\text{C}_\beta$ . Zugleich induziert die Acceptor-eigenschaft des O-Atoms im  $\pi^2$ -System eine positive Partialladung an  $\text{C}_\alpha$ . Die Ketene (28) haben dipolaren Charakter mit Nucleophilie an  $\text{C}_\beta$  und Elektrophilie an  $\text{C}_\alpha$  [(28A)  $\leftrightarrow$  (28B)  $\leftrightarrow$  (28C)]. Diese Dipolarität dürfte die treibende Kraft der Dimerisierung sowie vieler Cycloadditionsreaktionen der Ketene sein<sup>[27]</sup>.

In den Phosphacumulenyliiden vom Typ (13) [= (20)] sind beide orthogonalen  $\pi$ -Elektronensysteme mit vier Elektronen besetzt<sup>[28]</sup>. Diese Verbindungen sind isoelektronisch mit Kohlendioxid, Isocyanaten und Carbodiimiden. Im Gegensatz zu den Ketenen (28) mit nucleophilem  $\pi^4$ - und elektrophilem  $\pi^2$ -System sind die beiden  $\pi^4$ -Systeme in den Phosphacumulenyliiden (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 Phosphacumulenyliiden (20) eine nucleophile Substitution an einer Verbindung  $\text{El}-\text{Nu}$  (29) durch, so bildet sich primär ein Phosphoniumsalz (30). Durch die Anlagerung des Elektrophils  $\text{El}$  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  $\text{Nu}^-$  ist, mit einem zweiten Molekül nicht umgesetztem (20) in einer [2+2]-Cycloaddition zu den 1,3-Cyclobutandionderivaten (32), die wie alle  $\alpha$ -Ketoyle durch die Mesomerie (32A)  $\leftrightarrow$  (32B) beschrieben werden können<sup>[29]</sup>.

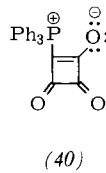
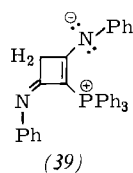
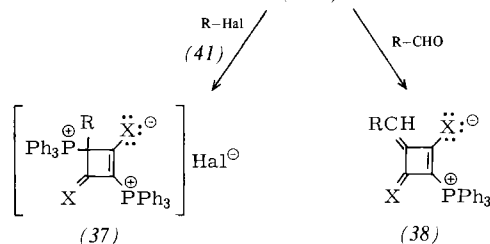
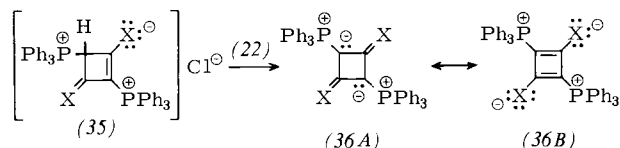
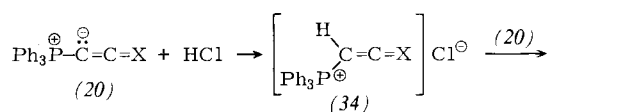
Ist das Anion  $\text{Nu}^-$  ein stärkeres Nucleophil als (20), so bildet sich das Ylid (33).

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 Cyclobutandionderivate (32), deren Ring sich durch nucleophile Reagentien leicht unter Bildung offenkettiger  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen öffnen läßt.

### 4.2. Dimere der Phosphacumulenyliide

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

von (20) mit HCl im Molverhältnis 2:1<sup>[31]</sup>. 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.



*b*, X = NPh ; *d*, X = O; Hal = Halogen

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

Bei der Hydrolyse von (36*b*) erhält man die Verbindung (39)<sup>[33]</sup>. Die Oxidation von (36*d*) mit dem Addukt von Ozon an Triphenylphosphit<sup>[34]</sup> führt zum Cyclobutantrionderivat (40), dessen strukturelle Verwandtschaft mit der Quadratsäure evident ist [IR: 1769, 1651, 1629 cm<sup>-1</sup> (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 π<sup>4</sup> ⊥ π<sup>4</sup>-System ein dipolares π<sup>4</sup> ⊥ π<sup>2</sup>-System geworden. An die Substitution schließt sich daher sofort eine [2+2]-Cycloaddition von (20) an (42) zu den viergliedrigen Ylidphosphoniumsalzen (37) an<sup>[35, 36]</sup>, die man auch aus (36) und (41) erhält.

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

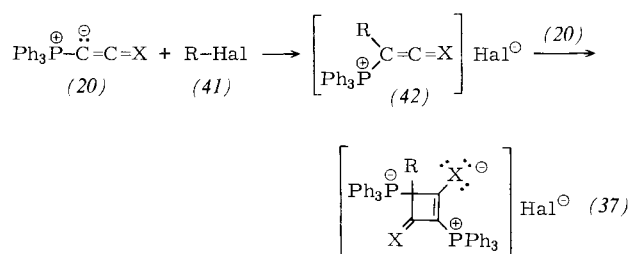


Tabelle 3. Phosphoniumsalze (37) aus Phosphacumulenyliden (20) und Halogenverbindungen (41) [35].

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

[a] Alle angeführten Verbindungen schmelzen unter Zersetzung.

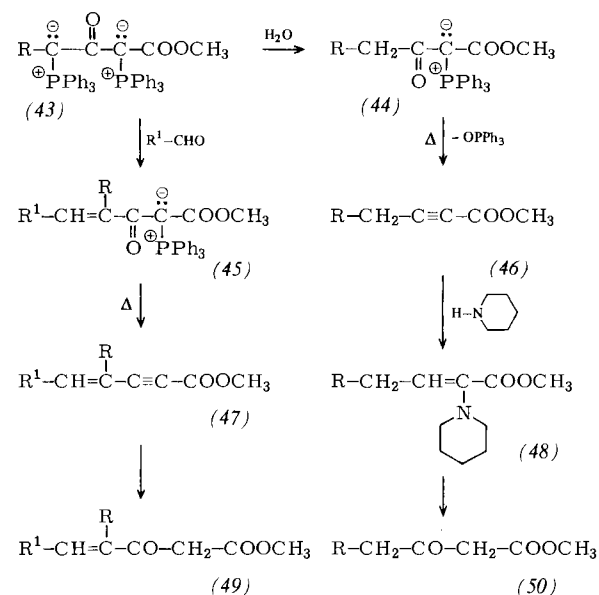
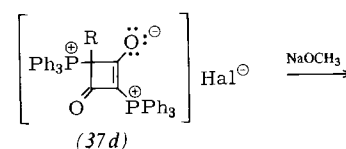
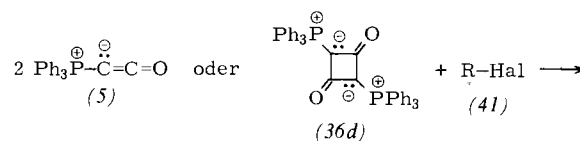


Tabelle 4. Bisylide (43) aus Phosphoniumsalzen (37*d*) und Natriummethanolat; Monosylide (44) durch Hydrolyse von (43).

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

[a] Aus (35*d*) mit Methanol. [b] Schmelzen unter Zersetzung.

Im  $^{31}\text{P}$ -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 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard). Zwischen beiden P-Atomen findet über den Ring hinweg eine Koppelung statt ( $J_{\text{PP}} = 5-7$  Hz).

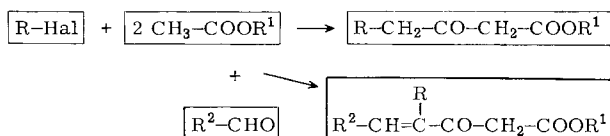
#### 4.3.2. Synthesemöglichkeiten für $\beta$ -Oxo- und Acetylen-carbonsäureester

Die aus (20) und (36) mit Halogenverbindungen (41) einfach zugänglichen 1,3-Cyclobutandionderivate (37) reagieren leicht unter Ringöffnung. Behandelt man die aus (5) [= (20),  $\text{X}=\text{O}$ ] oder (36) mit (41) erhältlichen Verbindungen (37) mit Natriummethanolat, so entstehen die Bisylide (43)<sup>[35]</sup>. 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),  $\text{R}=\text{H}$ <sup>[31]</sup>.

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

(1-Acyl)methoxycarbonylmethylen-triphenylphosphorane (44) gehen bei der Thermolyse in Acetylen-carbonsäureester (46) über<sup>[37, 38]</sup>. Die Verbindungen (45) liefern analog die Alkenincarbon-säureester (47). Addiert man an die Dreifachbindung in (46) Piperidin, so gelangt man zu den Enaminen (48), die sich mit Oxalsäure zu den  $\beta$ -Oxocarbonsäureestern (50) verseifen lassen<sup>[38]</sup>. Aus (47) bilden sich in gleicher Reaktionsfolge die  $\gamma,\delta$ -ungesättigten  $\beta$ -Oxoester (49).

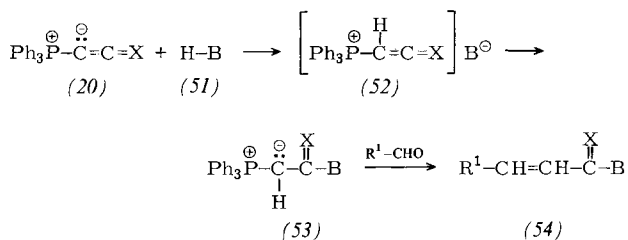
Da man (5) und damit auch (37d) ausgehend von Essigsäureestern (Bromierung, Phosphoniumsalz- und Ylidbildung) nach den hier beschriebenen Methoden leicht herstellen kann, bietet sich für die Synthese von  $\beta$ -Oxoestern (49) und (50) ein äußerst variables Aufbauschema an:



#### 4.4. Addition acider Verbindungen

##### 4.4.1. Allgemeines Reaktionsschema

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



$\text{B} = \text{OR}, \text{SR}, \text{NR}_2, \text{CR}_3$

erfolgen. Es fehlen bisher jedoch Angaben über die Anlage-rungsprodukte.

Wir haben gefunden, daß die Phosphorane (20) ganz allgemein mit aciden Verbindungen  $\text{H}-\text{B}$  (51) reagieren. In den primär gebildeten Ionenpaaren (52) ist die Nucleophilie des Anions  $\text{B}^{\ominus}$  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 verschieden starke nucleophile Charakter der Verbindungen (20) mit  $\text{X}=\text{NR}$  [= (4)],  $\text{X}=\text{O}$  [= (5)] und  $\text{X}=\text{S}$  [= (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  $\text{CH}_2$ -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 aciden Aminen an die Phosphacumulenylyde (20). Tabelle 5 gibt einen Überblick über die von uns durchgeführten Untersuchungen.

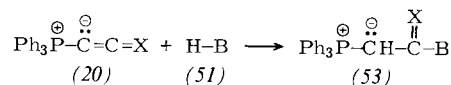




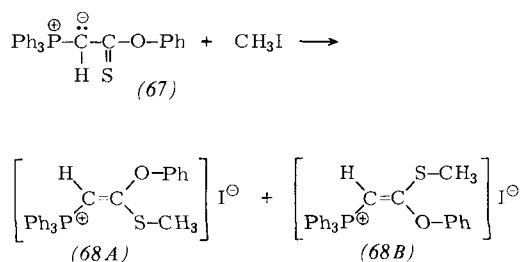


Tabelle 5. Addition von Alkoholen, Thiolen und NH-aciden Verbindungen  $\text{H}-\text{B}$  (51) an Phosphacumulenylyde (20) zu Produkten vom Typ (53).

Produkt	X	B	Fp [°C]	Ausb. [%]
(55)	$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{OCH}_3$	179	72
(56)	$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{OC}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-p$	159	68
(57)	$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{SC}_6\text{H}_5$	151	59
(58)	$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{SCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	173	53
(59)	$\text{NC}_6\text{H}_5$		161	62
(60)	$\text{NC}_6\text{H}_5$		184	75
(61) [a]	$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{H}-\text{B} = p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2$	215	57
(62)	O	$\text{SCH}_3$	208	68
(63)	O	$\text{SC}_6\text{H}_5$	186	72
(64)	O		185	71
(65)	O		197	75
(66)	O	$\text{NH}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	195	83
(67)	S	$\text{OC}_6\text{H}_5$	109	69

[a] Produkt:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}-\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{CH}=\text{C}(\text{N}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3-p)-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ .

Durch Wittig-Reaktion der in Tabelle 5 aufgeführten Ylide (55) bis (67) lassen sich nach dem allgemeinen Schema (53) +  $\text{R}^1-\text{CHO} \rightarrow$  (54) in großer Variationsbreite Carbon-



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

Bei der Umsetzung von (67) mit Methyljodid findet eine S-Methylierung unter Bildung der beiden geometrischen Isomere des Vinylphosphoniumsalzes (68) statt<sup>[25, 42, 45]</sup>.

#### 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  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , z. B. 1,3-Dicarbonylverbindungen (69), Cyanessigester und Malonitril<sup>[46]</sup>.

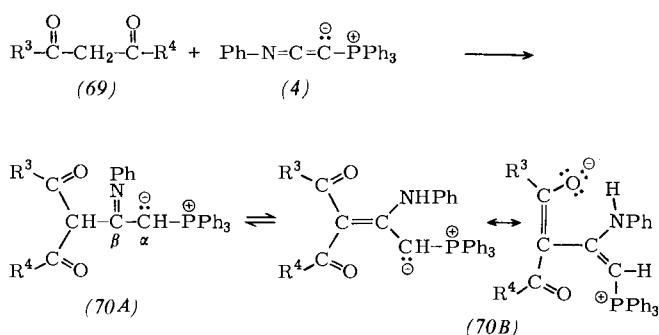


Tabelle 6. Phosphorane (70) aus Verbindungen vom Typ (20),  $\text{X}=\text{NC}_6\text{H}_5$  [= (4)], oder (20),  $\text{X}=\text{O}$  [= (5)], und 1,3-Dicarbonylverbindungen (69).

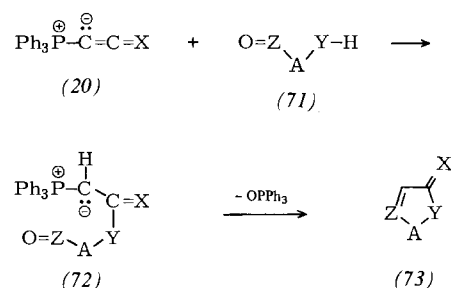
X in (20)	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	Fp [°C]	Ausb. [%]
$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	85	166
$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	73	181
$\text{NC}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	75	188
O	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	78	147
O	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	71	151
O	$\text{CH}_3$	$\text{OCH}_3$	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<sup>[46, 47]</sup>.

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

Phosphacumulenyliide (20) werden zu interessanten Synthesebausteinen für Heterocyklen, 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<sup>[48]</sup>. 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).

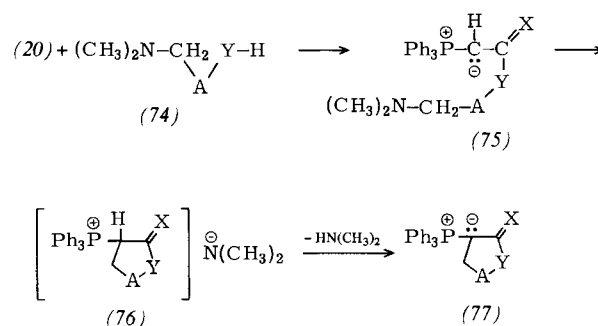


Tabelle 7. Heterocyklen vom Typ (73) und (77) aus Phosphacumulenyliiden (20) und Molekülen der allgemeinen Struktur (71) bzw. (74).

(71)	(73)	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
		O	117	73
		$\text{NC}_6\text{H}_5$	137	68
		$\text{C}_{13}\text{H}_8$ [a]	197	41
		$\text{C}_{13}\text{H}_8$ [a]	162	78
		O	149	58
		$\text{NC}_6\text{H}_5$	209	29
		$\text{NC}_6\text{H}_5$	183	71
		O	81	86
		$\text{NC}_6\text{H}_5$	99	81
(74)	(77)	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
		O	217	69
		S	172 [b]	93

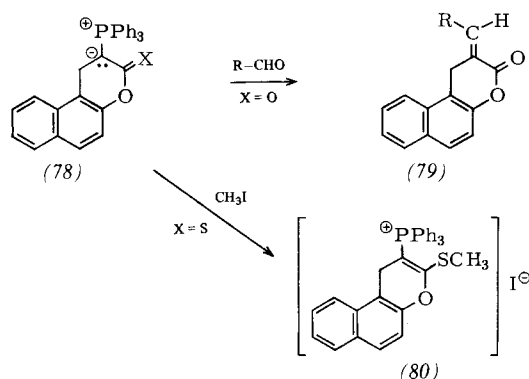
[a]  $\text{C}_{13}\text{H}_8$  = 9-Fluorenyliiden.

[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<sup>[1-3]</sup>.

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



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

Die größere Reaktivität des 2,2-Diethoxyvinyliden-triphenylphosphorans (11) gegenüber den Phosphacumulenyleniden (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-CH<sub>2</sub>-Gruppe tragen, da sie den Aufbau von  $\gamma,\delta$ -ungesättigten  $\beta$ -Di-

carbonylverbindungen, deren Enolethern sowie 2,3-Dihydro-4-pyranonen gestattet<sup>[50]</sup>.

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  $\alpha$ -Ketoaliden vinyllogenen 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<sup>-1</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (84), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=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  $\gamma,\delta$ -ungesättigten  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen. Sie lassen sich mit Säuren in die ungesättigten  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen (87) spalten, die fast vollständig in einer ihrer Enolformen (87B) oder (87C) vorliegen (Tabelle 8). Ist in (87) R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup> aromatisch und R<sup>3</sup> aliphatisch, so cyclisieren diese Verbindungen zu den 2-Alkyl-6-aryl-2,3-dihydro-4-pyranonen (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  $\gamma,\delta$ -ungesättigte  $\beta$ -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<sup>[51]</sup>. 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-

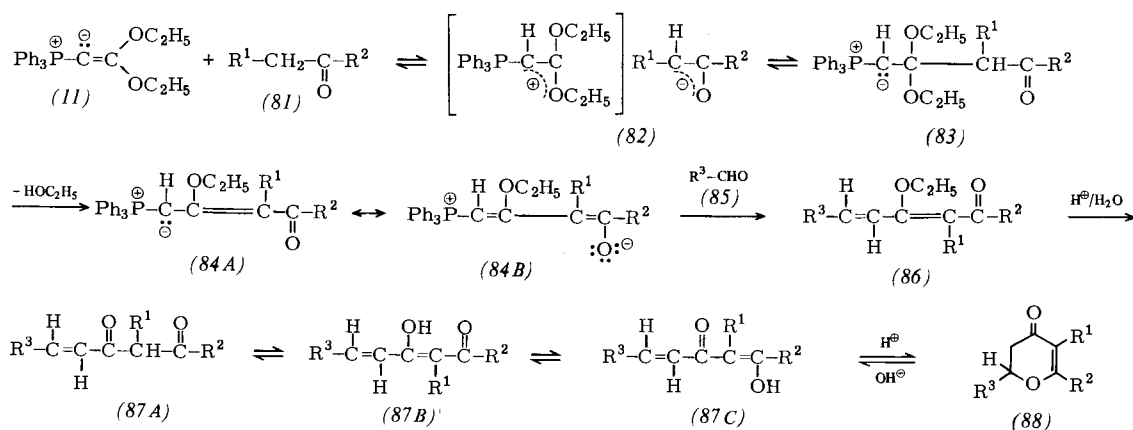


Tabelle 8. Phosphorane (84) aus Ketonen (81) und dem Phosphaallenylid (11); Enolether (86) und 1,3-Dicarbonylverbindungen (87) aus (84) und Aldehyden (85).

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

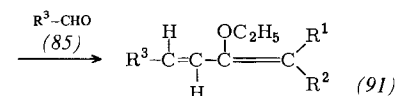
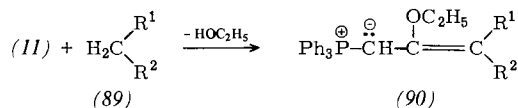
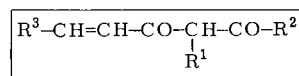
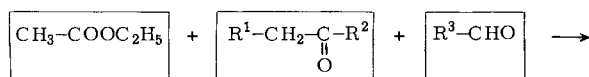


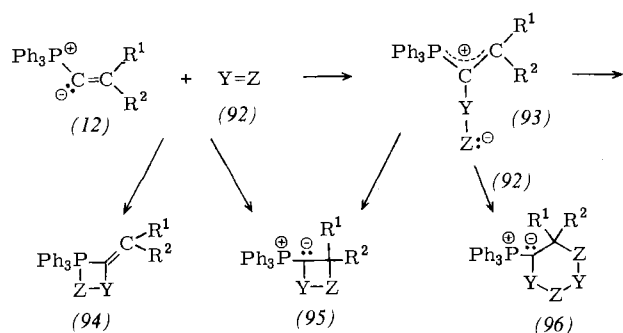
Tabelle 9. Phosphorane (90) aus dem Phosphaallenylid (11) und CH-aciden Verbindungen (89).

(89)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp [°C] (90)	Ausb. [%]
a Nitromethan	H	NO <sub>2</sub>	211	49
b Acetonitril	H	CN	168	44
c Benzylcyanid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	170	44
d Dimethylsulfon	H	SO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	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 Phosphacumulenylyde 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<sup>2</sup>-Doppelbindungssystemen (92) sind die Cycloaddukte (94), (95) und/oder (96) zu erwarten<sup>[52]</sup>.



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<sub>β</sub>-Atom kann aus (93) der viergliedrige Ring (95) mit einer Ylidfunktion an C<sub>γ</sub> 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-Cyclobutanondionderivaten

Setzt man die Phosphacumulenylyde (20) mit Aldehyden oder Ketonen (97) um, so bilden sich mit (4) [= (20), X=NR]<sup>[53]</sup> und (5) [= (20), X=O]<sup>[36]</sup> die 1,3-Cyclobutanondionderivate (100), die man auch aus den Dimeren (38) und Aldehyden erhält [(100) = (38), R<sup>1</sup>=H]. Welcher der beiden skizzierten Reaktionswege zu (100) führt, kann noch nicht entschieden werden.

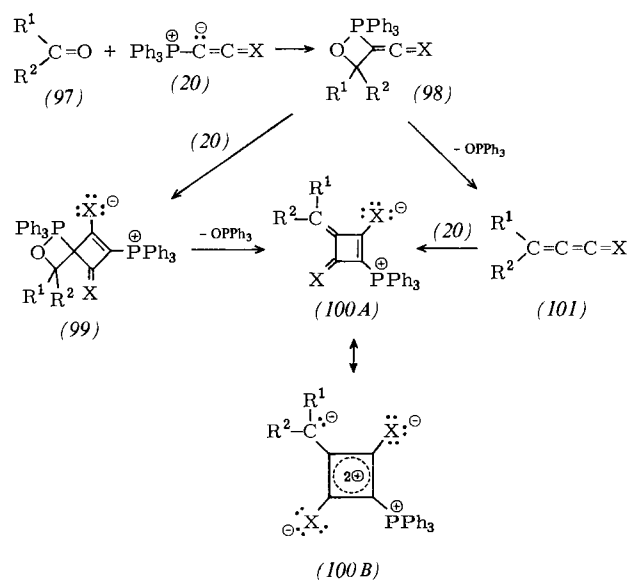


Tabelle 10. Phosphorane (100) aus Phosphacumulenylyden (20) und Carbo-nylverbindungen (97).

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

[a] C<sub>13</sub>H<sub>8</sub> = 9-Fluorenyliden.

Durch [2+2]-Cycloaddition der C=O-Bindung von (97) an die ylidische C-P-Bindung von (20) bildet sich das Oxa-phosphetan (98)<sup>[54]</sup>, 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 Triphenylphosphanoxid (100) entsteht. Der zweite mög-



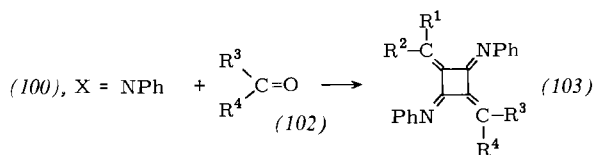


Tabelle 11. Verbindungen (103) aus den Phosphoranen (100),  $X = \text{NC}_6\text{H}_5$ . Die relative Anordnung von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  konnte bisher nicht bestimmt werden. Die angegebene geometrische Isomerie ist willkürlich.

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	Fp [°C]	Farbe	Ausb. [%]
$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	H	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	H	245	schwarzrot	65
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	H	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	H	239	rot	36
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	H	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	H	221	rotviolett	40
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	H	$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	H	248	rot	54
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	H	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	H	218	rotviolett	35

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

Die cyclischen Ylide (100) mit  $X = \text{O}$  sind einer weiteren Wittig-Reaktion nicht zugänglich. Dagegen führen die *N*-Phenyliminoderivate (100),  $X = \text{NC}_6\text{H}_5$ , mit Carbonylverbindungen (102) zu den tief farbigen 1,3-Bis(arylmethylen)-2,4-bis(phenylimino)cyclobutanen (103) (Tabelle 11), zu denen man auch gelangt, wenn man (97) und (5) im Molverhältnis 1:1 umsetzt<sup>[53]</sup>. Das intermediär gebildete (100) reagiert dann mit dem zweiten Molekül (97) zu (103),  $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{R}^3/\text{R}^4$ . Die Reaktivität der Ylide (100),  $X = \text{NC}_6\text{H}_5$ , wird entscheidend von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  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  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , z. B. in (100e) durch die Benzoylgruppe und in (100d) durch den Fluorenylidenrest, weiter delokalisiert.

### 5.2.2. Synthese von Allenen und Butatrienen

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

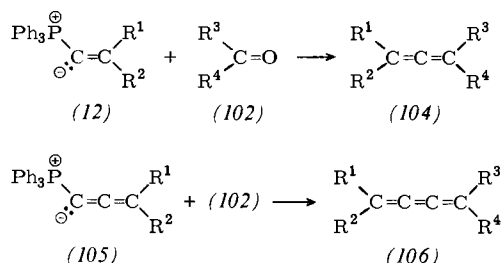


Tabelle 12. Butatriene (106) aus Phosphacumulenylyden (105) und Carbonylverbindungen (102).

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	Fp [°C]	Ausb. [%]
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	H	136	69
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	H	113	80
$\text{C}_{12}\text{H}_8$ [a]		$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	H	288	68
$\text{C}_{12}\text{H}_8$ [a]		$\text{C}_{12}\text{H}_8$ [a]		323	71

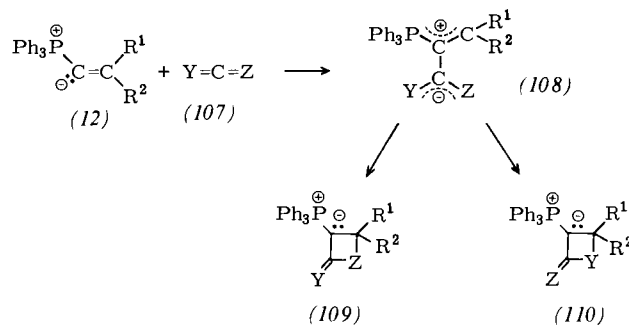
[a]  $\text{C}_{12}\text{H}_8$  = Biphenylylen

zu Allenen (104) ein<sup>[12,56]</sup>. Diese Reaktion ist bei (11) [= (12),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ ] nur dann möglich, wenn in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe keine  $\text{CH}_2$ -Gruppe steht, da sonst die in Abschnitt 4.4.5 diskutierte Michael-Addition eintritt<sup>[50]</sup>. Die aus (11) erhältlichen Allene (104) sind besonders reaktiv.

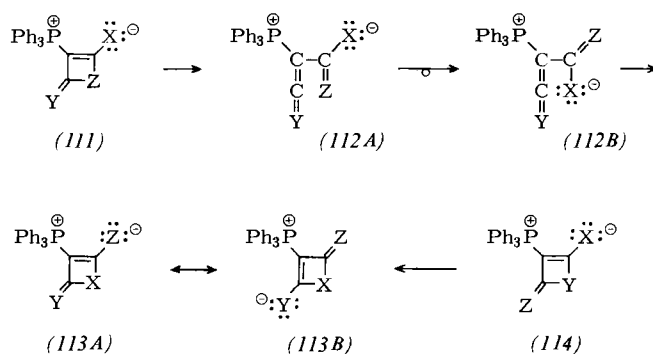
Sie dimerisieren in bekannter Weise<sup>[12]</sup> oder gehen Sekundärreaktionen ein<sup>[57]</sup>. Aus Phosphacumulenylyden (105) und Carbonylverbindungen (102) entstehen analog Butatriene (106) (Tabelle 12)<sup>[11,21]</sup>.

### 5.3. Reaktionen mit Heteroallen

Aus Heteroallen (107) und den Phosphaallenylyden (12) können sich die polaren Zwischenstufen (108) bilden, die eine 1,4-Cyclisierung sowohl zu (109) als auch zu (110) einzugehen 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-

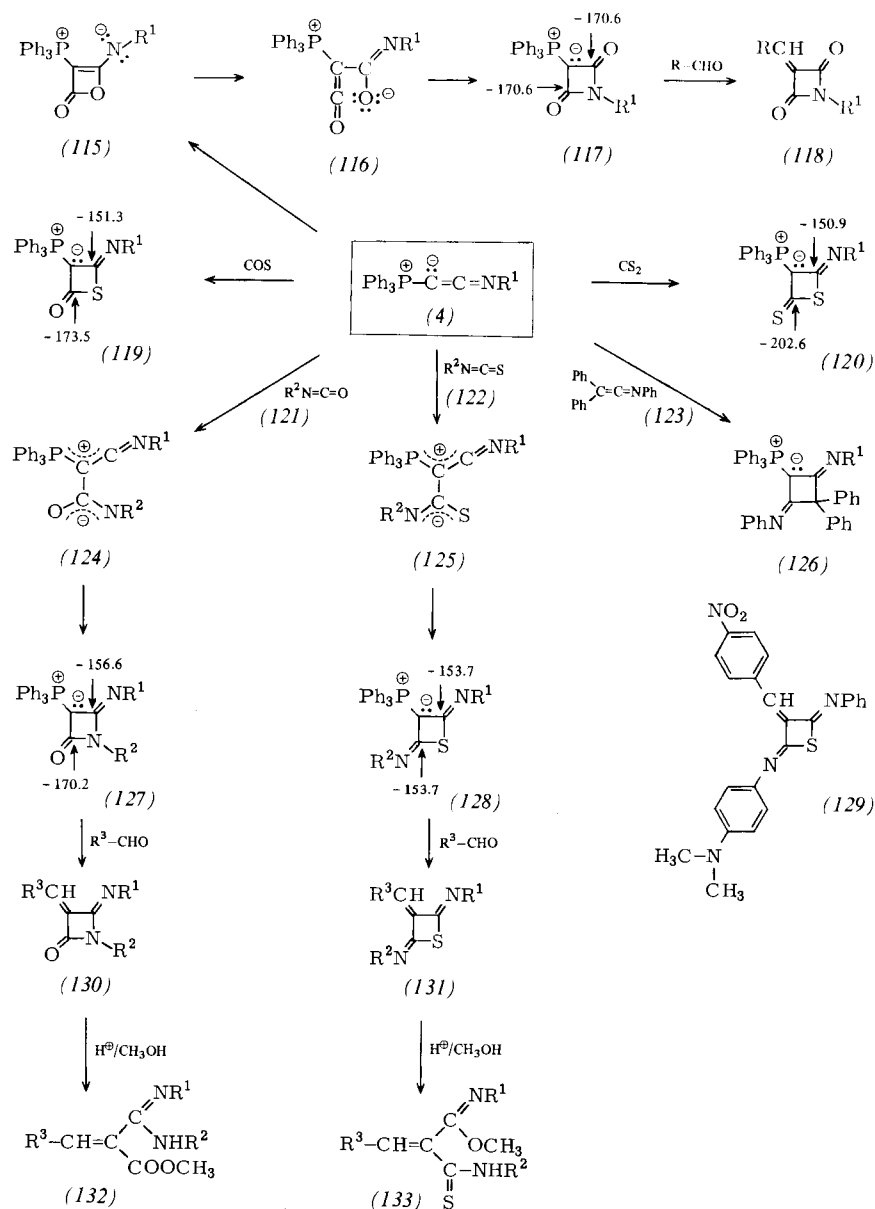
ge läuft auf ein Vertauschen des exocyclischen Substituenten X gegen das Ringglied Z hinaus. Analog kann sich (114) in (113) umlagern. Die Strukturzuordnung der Verbindungen (111), (113) und (114) gelingt insbesondere durch  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz, da die C-Atome der  $\text{C}=\text{O}$ -,  $\text{C}=\text{N}-\text{R}$ - und  $\text{C}=\text{S}$ -Gruppierungen charakteristische Signale liefern<sup>[58, 59]</sup> (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  $\text{CO}_2$  ergibt das Malonimidylid (117)<sup>[40]</sup> (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  $\text{CS}_2$  zu (120)<sup>[40]</sup>.

Nach der Reaktion zwischen (4) und Isocyanaten (121) lassen sich die Cycloaddukte (127) isolieren. Ihre  $^{13}\text{C}$ -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<sup>[40]</sup>. Bei der Wittig-Reaktion von (127) mit Aldehyden entstehen die neuartigen N-substituierten Arylmethylen- und Alkyliden-azetidinonderivate (130), bei deren saurer Methanolyse die Amidine (132) gebildet werden<sup>[40]</sup>.



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

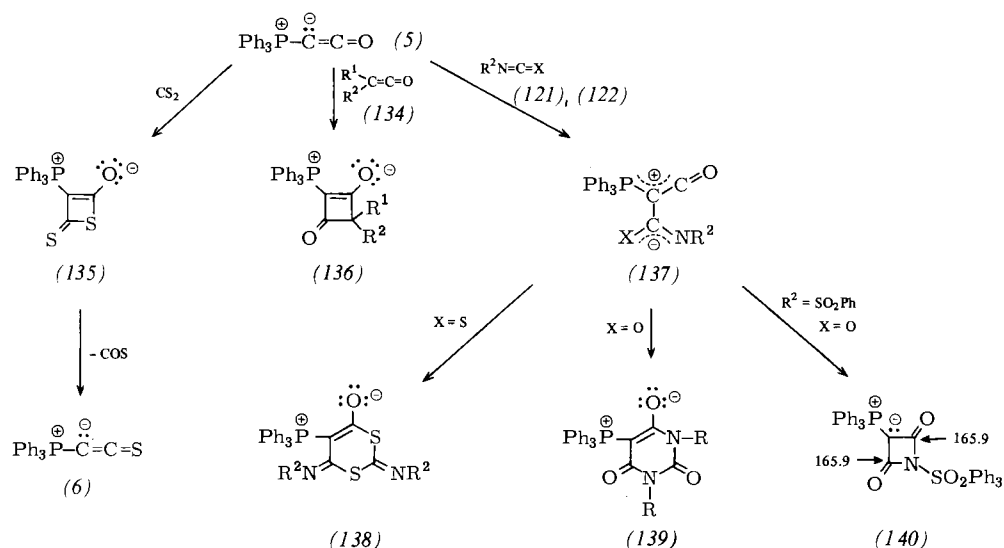
Abschnitt besprochenen Folge elektrocyclischer Reaktionen unter Durchlaufen der offenkettigen Zwischenstufe (116) in (117) umlagert. Die Wittig-Reaktion von (117) mit Aldehyden führt zu den Alkyliden- oder Arylmethylenmalonimiden

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)<sup>[40]</sup>, die die ersten Thietan-

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

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

2,4-diimine sind (Tabelle 13). Ihre Struktur ergibt sich aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Auch hier deutet das Auftreten einer Masselinie 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 Methanolyse macht die Iminoether der Arylmethylen- und Alkyliden-monothioamide (133) der Malonsäure zugänglich, die wie (132) als Ausgangsmaterial für Heterocyclensynthesen von Interesse sein dürften.



Das aus (4), R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und (*p*-Dimethylaminophenyl)isothiocyanat (122), R<sup>2</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, erhaltene Thietan (128) läßt sich mit *p*-Nitrobenzaldehyd in (129) überführen. Diese Verbindung ist aufgrund der in Konjugation stehenden Donor- und Acceptorsubstituenten an den Phenylresten in kristalliner Form schwarzrot und gibt tiefrote Lösungen<sup>[40]</sup>. Weitere Farbstoffe dieser Art lassen sich leicht aufbauen.

*N*-Phenyl-diphenylketenimin (123) vereinigt sich mit (4) zu viergliedrigen carbocyclischen Phosphoranen (126)<sup>[40]</sup>.

### 5.3.2. Cycloadditionen des Ketenyliden-triphenylphosphorans (5)

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

Isocyanate (121) vereinigen sich mit (5) im Molverhältnis 2:1 zu den Pyrimidinderivaten (139)<sup>[36, 60]</sup>. Führt man die Umsetzung mit Benzolsulfonylisocyanat (121), R<sup>2</sup> = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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)<sup>[41]</sup>.

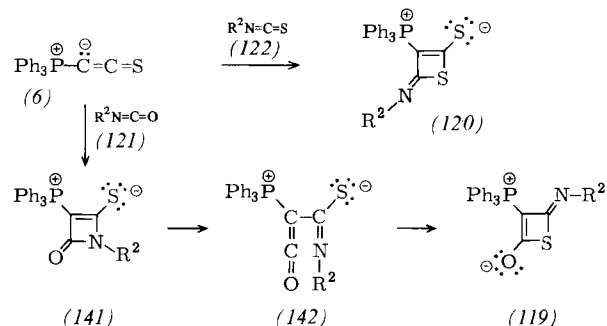
Isothiocyanate (122) reagieren mit (5) wiederum im Molverhältnis 2:1; jedoch fungiert nunmehr der gegenüber dem Stickstoff nucleophilere Schwefel als Ringschlußpartner. Es bilden sich die Dithianderivate (138), deren Struktur aus den <sup>13</sup>C-NMR- und den Massenspektren hervorgeht<sup>[60]</sup>.

Ungeklärt bleibt zunächst die Frage, warum Iminoketenyliden-triphenylphosphorane (4) im Molverhältnis 1:1 und Ketenyliden-triphenylphosphoran im Molverhältnis 2:1 mit den Heteroallen (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<sup>+</sup> stabiler ist als H—C=NH<sup>+</sup><sup>[61]</sup> und daß die Donorstärke eines O-Atoms in Keten größer ist als die der NR-Gruppe in Ketenimin<sup>[62]</sup>.

Warum Benzolsulfonylisocyanat (121), R<sup>2</sup> = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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<sup>[41]</sup>.

Wir nehmen eine electrocyclische 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 vereinigen, 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<sub>2</sub><sup>[41]</sup>.

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 Heteroallen (107) wird die positive Ladung in den polaren Zwischenstufen der allgemeinen Form (108) durch die beiden Ethoxygruppen besonders gut delokalisiert. Aus (11) und CO<sub>2</sub> (146), X=O, entsteht die polare Verbindung (144), X=O, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für beide OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-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<sub>2</sub>-O-Bindungen zu (145), X=O, um<sup>[63]</sup>.

Setzt man (11) mit CS<sub>2</sub> (146), X=S, um, so unterliegt das Primärprodukt (144), X=S, wegen der stärkeren Nucleophilie des Schwefels der 1,4-Cyclisierung zu (143), dessen

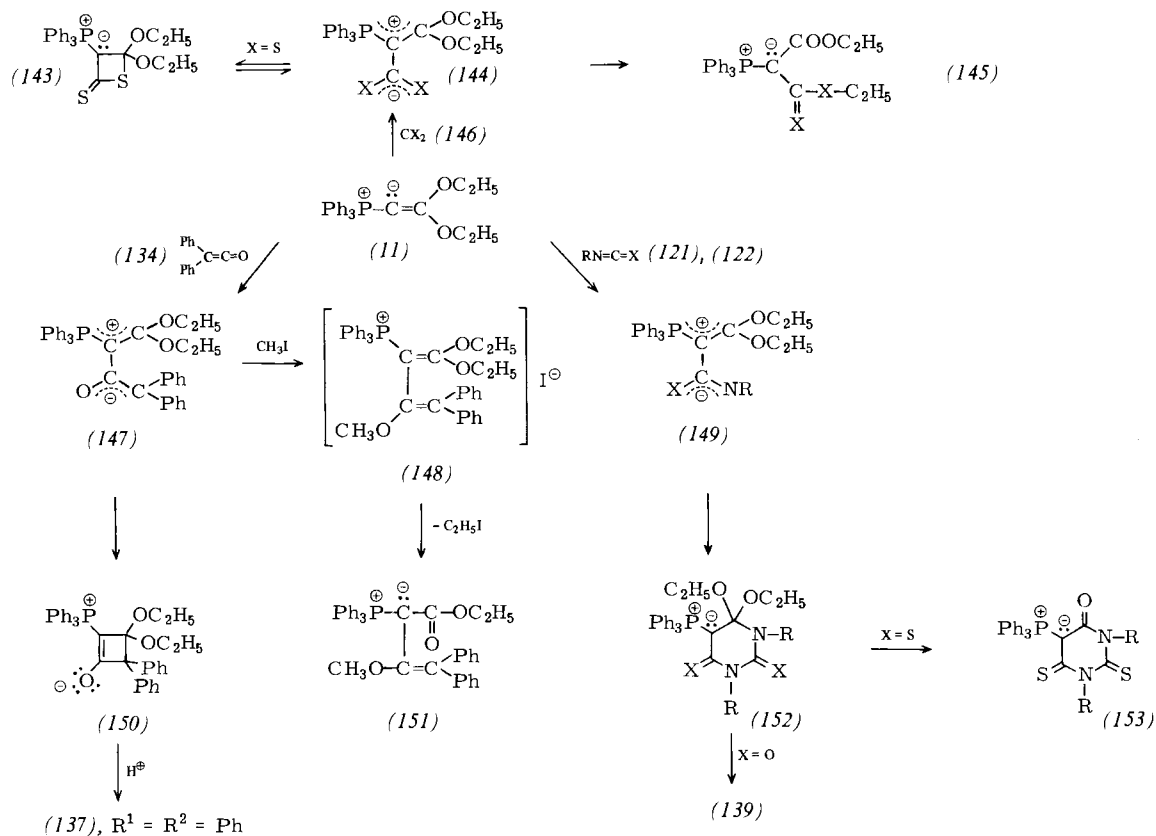
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für beide C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen ein Triplett und wegen der Diastereotopie der H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppen zwei eng beieinander liegende Quartetts zeigt. Beim Erhitzen geht (143) in das offenkettige, polare (144), X=S, über, das sich dann in (145), X=S, umlagert<sup>[63]</sup>.

Aus (11) und Diphenylketen (134), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildet sich in der Kälte der Dipol (147), der sich wieder im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch zwei in ihrer Lage stark verschiedene Triplets und Quartetts zu erkennen gibt. Von Methyljodid wird (147) am Sauerstoff angegriffen. Es bildet sich das Phosphoniumjodid (148), das durch nucleophile Substitution unter Abspaltung von Ethyljodid 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<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, liefert, das man auch aus (5) und (134), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, erhält<sup>[63]</sup>.

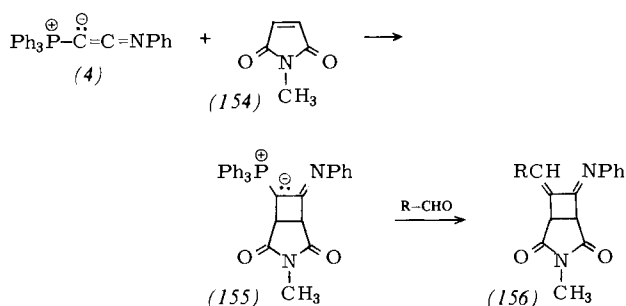
Die Lebensdauer der aus (11) und Isocyanaten (121) oder Isothiocyanaten (122) gebildeten polaren Verbindung (149) ist wegen der Stabilisierung der positiven Ladung durch die beiden Ethoxygruppen so groß, daß die [4+2]-Cycloaddition gegenüber der 1,4-Cyclisierung zum Zuge kommt: Man kann die Sechsringe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

### 5.4. Cycloaddition an C=C-Doppelbindungen

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

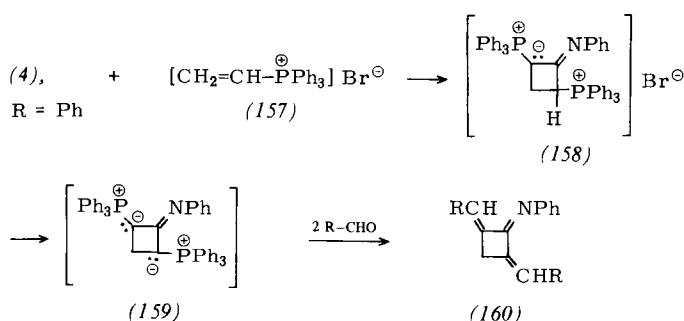


nucleophilen Verbindungen (20) mit elektronenarmen Doppelbindungen reagieren. Aus (4), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und *N*-Methylmaleinimid (154) erhielten wir das *N*-Phenyliminocyclobutan-derivat (155), das Wittig-Reaktionen zu (156) eingeht<sup>[65]</sup>.



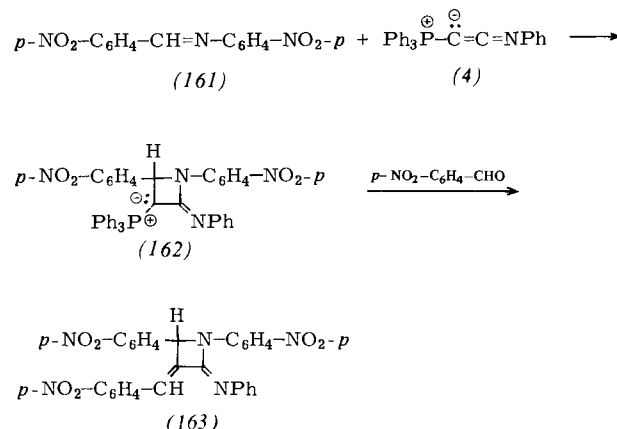
Aus (4), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, und Maleinsäure- und Fumarsäuredimethylester bilden sich im Molverhältnis 2:1 gleiche Produkte. Ihre Struktur ist noch nicht endgültig geklärt<sup>[40]</sup>.

(4), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 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 tieffarbigem Cyclobutan-derivaten (160) abfangen<sup>[65]</sup>.



## 5.5. Cycloaddition an C=N-Doppelbindungen

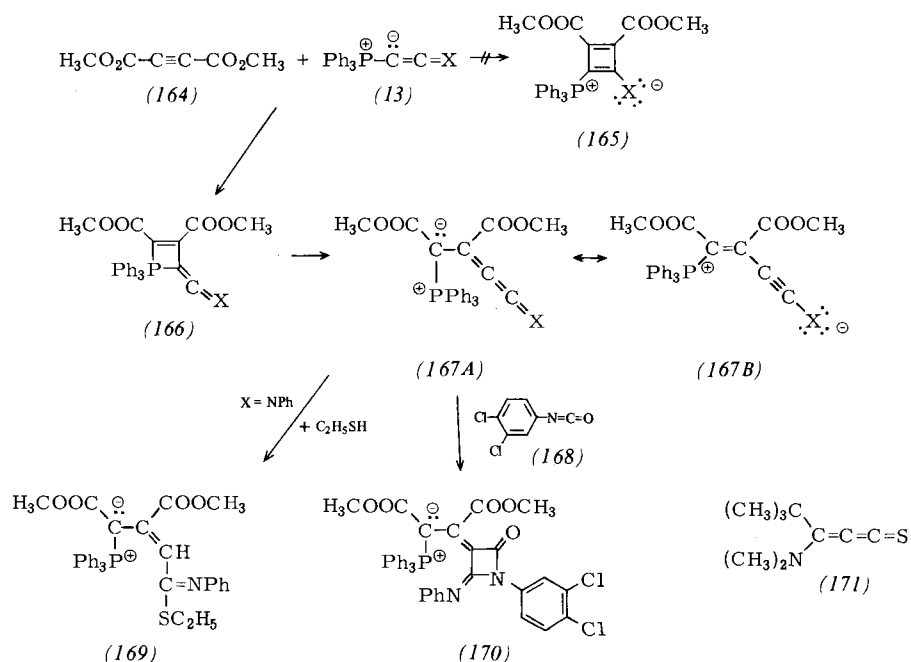
Schiff-Basen reagieren im allgemeinen nicht mit den Phosphacumulenylen (20). Es gelang uns jedoch, das aktivierte *N*-(*p*-Nitrobenzyliden)-*p*-nitroanilin (161) mit (4), R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, umzusetzen. Dem Cycloaddukt kommt die Struktur (162) zu. Es reagiert mit *p*-Nitrobenzaldehyd zum 2-(Phenylimino)-azetidinderivat (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.

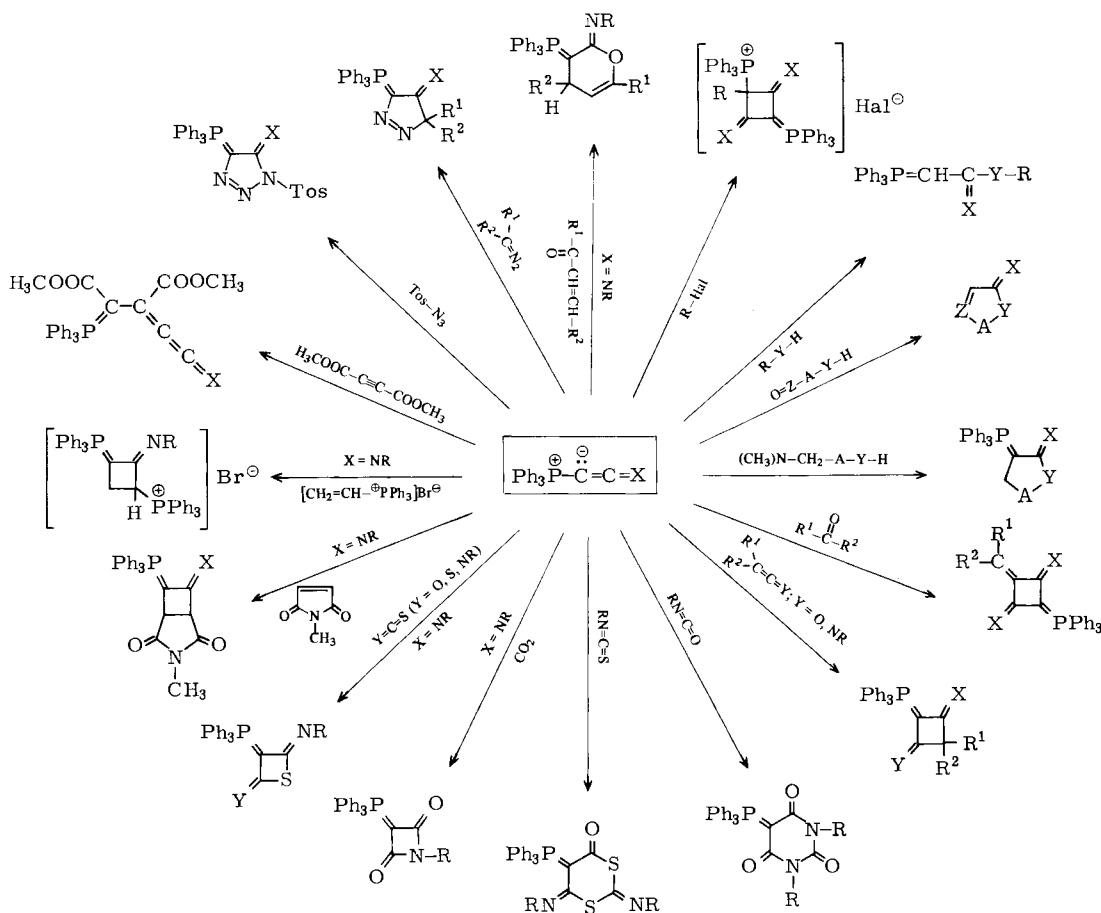
Die Addition von Acetylendicarbonyldimethylester (164) an die C=C-Doppelbindung von (20) würde jedoch die Bildung einer Verbindung (165) zur Folge haben, die in der abgebildeten mesomeren Form ein Cyclobutadienderivat ist. Die Reaktionspartner (20) und (164) vereinigen sich zum energetisch günstigeren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





## 8. Schlußbetrachtung

Das orthogonale, stark nucleophile  $\pi^4 \perp \pi^4$ -Elektronensystem der Phosphacumulenylyde (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.



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

Die Addukte sind Ylide, die in viele Reaktionen dieser Verbindungsklasse<sup>[1-3]</sup> 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 Phosphacumulenylyden sowie in den aus ihnen gebildeten Cycloaddukten von Interesse sein<sup>[14]</sup>.

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. Kieselowski sowie die Röntgenstrukturanalysen von Prof. Dr. H. Burzlaff, Dr. U. Voll und Dr. E. Wilhelm. Ihnen sowie meinen Kollegen, insbesondere Dr. P. Hoffmann,

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).

- [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 Chemicum. 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 Yliden 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 (21d) zur Darstellung von Yliden 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 Literaturzitate findet man bei L. Ghosez, M. J. O'Donnel 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<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> 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<sub>α</sub>—C<sub>β</sub> 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 Alkyldenphosphoranen 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 PCI<sub>5</sub> 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. Pfohl, 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. Zelig, 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 Oxaphosphetan-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 Alkyldenketenen 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. Kolc, 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: <sup>13</sup>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 Look, 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. Galloy, 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.