

- [1] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5614 (1974); E. J. Corey, D. J. Brunelle, P. J. Stork, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3405; H. Gerlach, A. Thalmann, *Helv. Chim. Acta* 57, 2661 (1974); S. Masamune, S. Kamata, W. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3515 (1975); T. Mukaijama, M. Usui, K. Saigo, *Chem. Lett.* 1976, 49.
- [2] T. Kurihara, Y. Nakajima, O. Mitsunobu, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2455.
- [3] Vgl. Übersicht über Makrolidsynthesen: K. C. Nicolaou, *Tetrahedron* 33, 683 (1977).
- [4] H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 75, 296 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 212 (1963); *Helv. Chim. Acta* 48, 1746 (1965).
- [5] H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* 75, 296 (1963); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 211 (1963); *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 821.
- [6] Der Polymerisationsgrad wurde massenspektroskopisch bestimmt. Für die Felddesorptionsmassenspektren von (5b) [m=3 (M+H), m/e=847; m=4 (M+H), m/e=1129] danken wir Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz, Technische Universität Berlin.
- [7] Die mögliche Umwandlung von primären und sekundären Alkoholen mit Dimethylformamid-dineopentylacetal und Halogenid-Ionen in die entsprechenden primären und sekundären Halogenide wird von uns zur Zeit untersucht.

Darstellung und Reaktionen eines cyclischen Phosphaallenylids

Von Hans Jürgen Bestmann, Kurt Roth und Rolf W. Saalfrank^[*]

Diethoxyvinyliden-triphenylphosphoran (1) hat in kristallinem Zustand eine gewinkelte Struktur ($\angle PC_2C_6 = 125.6^\circ$), in Toluol-Lösung zeigt jedoch sein ¹H-NMR-Spektrum auch bei -70°C für die beiden C_2H_5 -Gruppen jeweils nur ein scharfes Triplet und Quartett. Daraus folgern wir, daß in Lösung eine schnelle Inversion der Triphenylphosphoniogruppe stattfindet^[1]. Aufgrund der Struktur von (1) ist zu erwarten, daß cyclische Phosphaallenylide auch im Bereich kleiner Ringgrößen existenzfähig sind^[2]. Wir berichten über die Synthese und Reaktionsweise eines ersten Beispiels für diesen Verbindungstyp.

Wird eine Lösung von (1) in Toluol 3d unter Rückfluß erhitzt, so läßt sich das kristalline Produkt 1,3-Diethoxy-1,1-di-

phenyl-1 λ^5 -phosphaindol (5) isolieren (Fp, ¹H- und ³¹P-NMR-Daten sowie Ausbeuten aller neuen Verbindungen vgl. Tabelle 1). Wir diskutieren folgenden Mechanismus für die Bildung von (5) aus (1): Das Phosphaallenylid (1) lagert sich zunächst in (3) um; ob dabei die Phosphoniumalkoholat-Stufe (2) durchlaufen wird, ist noch ungeklärt^[3]. (3) läßt sich durch die beiden Hauptgrenzstrukturen (3A) und (3B) beschreiben, die sich in ihrer Geometrie und Elektronenverteilung unterscheiden. Aus (3B) erfolgt ein intramolekularer elektrophiler Angriff des C_β -Atoms auf eine der Phenylgruppen unter Bildung des intermediären σ -Komplexes (4), der sich unter Protonenwanderung zu (5) stabilisiert.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf (5) bildet sich neben Ethylacetat das Phosphoniumchlorid (6). Dieses kann mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid^[4] bei -25°C in das fünfgliedrige cyclische Phosphaallenylid (7) übergeführt werden, das sich in kristalliner Form isolieren läßt. Die Verbindung ist unter Kühlung begrenzt haltbar. Besonders auffällig ist die starke negative Verschiebung des Phosphorsignals im ³¹P-NMR-Spektrum [$\delta = -38.5$] gegenüber dem von (1) [$\delta = -2.8$].

Folgende Umsetzungen von (7) beweisen seine Struktur: Ethanol wird zu (5)^[3] addiert. In wässrigem Medium führt Hydrolyse zum Phosphanoxid (8), das unter gleichen Bedingungen auch aus (5) entsteht. Mit Methyliodid reagiert (7) zum Phosphoniumiodid (11).

Die Umsetzung von (7) mit Carbonylverbindungen ist hinsichtlich mechanistischer Überlegungen zum Verlauf der Wittig-Reaktion von besonderem Interesse. Aus dem Phosphaallenylid (7) und Aldehyden oder Ketonen (9), die keine aciden CH_2 -Gruppen tragen, bilden sich die kristallinen Primärprodukte der Wittig-Reaktion (12A). Die angegebene Anordnung der Liganden am pentakoordinierten Phosphor (³¹P-NMR: $\delta = +52.0$ bis $+57.6$) stützt sich auf die bekannten Regeln über den Ein- und Austritt nucleophiler Gruppen beim wechselseitigen Übergang tetra- und pentakoordinierter Phos-

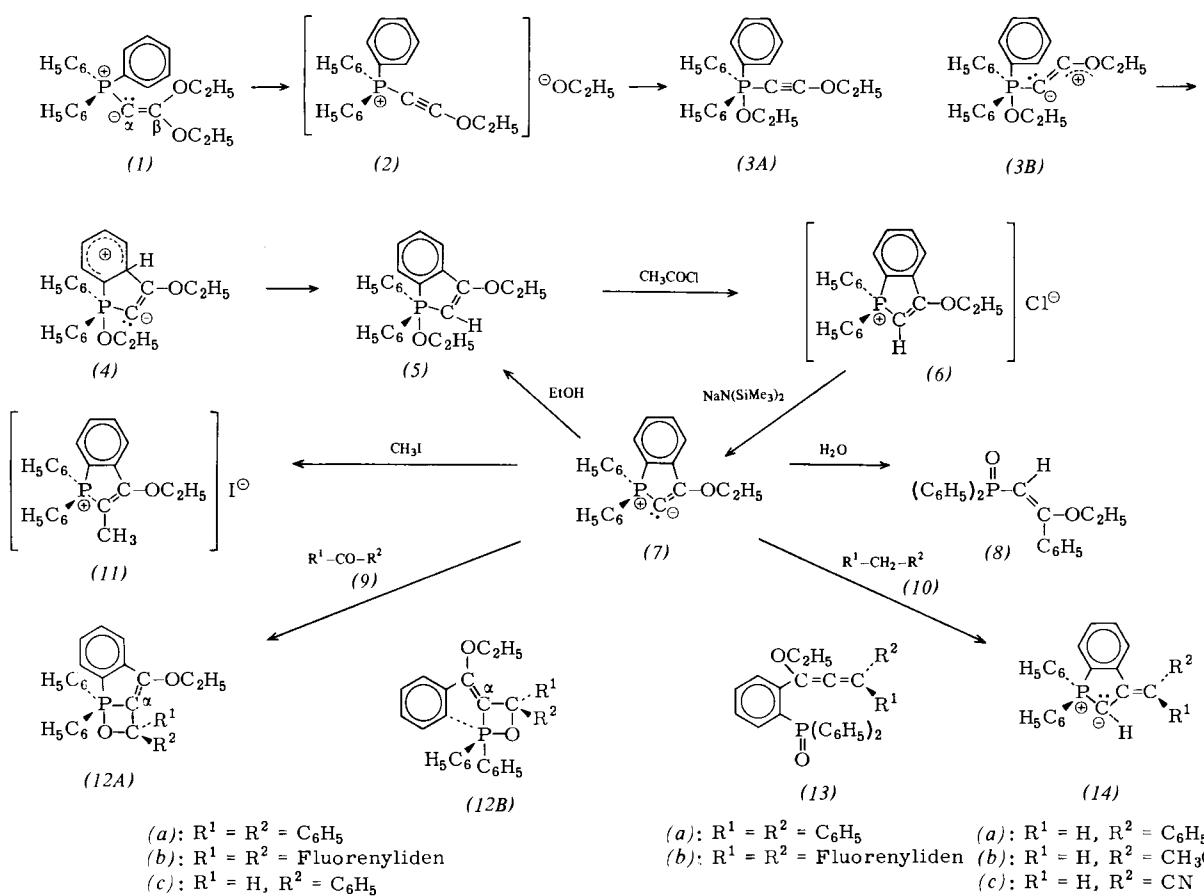
Tabelle 1. Schmelzpunkte, NMR-Daten und Ausbeuten.

Verbin- dung	Fp [°C]	³¹ P-NMR [a]	¹ H-NMR (τ -Werte) OCH ₂ OCH ₂ CH ₃	P—C—H (J_{PH} in Hz)	Ausb. [%]	
(5)	189 (Zers.)	+73.6 [b]	6.65 [b] 5.98	8.97 8.80	4.92 (19)	81
(6)	182 (Zers.)	-26.6 [c]	5.27 [c]	8.43	2.80 (22)	91
(7)	>60 (Zers.)	-38.5 [b]	4.84 [b]	8.50		93
(8)	151	-20.0 [c]	5.96 [c]	8.60	4.68 (10)	81
(11)	175 (Zers.)	-31.0 [c]	5.06 [c]	8.44	7.57 (15) [d]	62
(12a)	135 (Zers.)	+57.6 [c]	6.05 [c]	8.98		74
(12b)	178 (Zers.)	+56.9 [c]	6.68 [c]	9.23		70
(12c)	139 (Zers.)	+52.0 [c]	6.10 [c, e]	8.89	4.40 (13.5) [f]	83
(13a)	179	-30.7 [c]	6.65 [c]	9.16		96
(13b)	154	-31.2 [c]	6.48 [c]	9.24		76
(14a)	197 (Zers.)	-26.1 [c]		3.25 (37)		48
(14b)	185 (Zers.)	-26.1 [c]		3.67 (36)		46
(14c)	196 (Zers.)	-21.5 [c]		5.84 (29)		45

[a] 100 MHz-PFT-Technik, δ -Werte rel. H_3PO_4 ext. [b] In C_6D_6 . [c] In $CDCl_3$. [d] P—C—CH₃ anstelle von P—C—H. [e] Die CH_2 -Gruppe erscheint wegen ihrer Diastereotopie als Multiplett. [f] P—O—CH bzw. P—C—CH anstelle von P—C—H.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Roth, Priv.-Doz. Dr. R. W. Saalfrank
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

phorverbindungen^[5] sowie die Röntgen-Strukturanalyse des Addukts aus Hexaphenylcarbodiphosphoran mit Hexafluoraceton^[6]. Die Lösung der P—C-Bindung in den 1,2-Oxaphosphetanen (12A) sollte nur dann möglich sein, wenn ein Ligan-



denumordnungsprozeß von (12A) in Richtung auf (12B) wirksam wird^[5]. Eine solche Pseudorotation ist jedoch aus sterischen Gründen außerordentlich erschwert. Die Verbindungen (12A) sind daher bemerkenswert stabil. (12A) wandelt sich beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt zu 96 % in das Allen (13a) (IR: $\nu_{\text{C=C}} = 1933$, $\nu_{\text{P=O}} = 1198 \text{ cm}^{-1}$) um. Bei mehrstündigem Kochen von (12b) in Toluol isoliert man 76 % des Allens (13b) (IR: $\nu_{\text{C=C}} = 1930$, $\nu_{\text{P=O}} = 1197 \text{ cm}^{-1}$) und 8 % Fluoren, das durch Retrocycloaddition entstanden ist.

Verbindungen mit aciden CH_2 -Gruppen [(10), R^1 und R^2 Gruppen mit $-\text{I}$ -Effekt] reagieren mit (7) unter Michael-Addition und anschließender Eliminierung von Ethanol^[7] zu den Phosphindolinyliden (14), die sich durch mehrere Grenzstrukturen beschreiben lassen.

Ein eingegangen am 12. September 1977 [Z 842]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 21882-77-9 / (1), Ylid-Form: 53472-13-2 / (3A): 64627-16-3 /
 (5): 64627-15-2 / (6): 64627-14-1 / (7): 64627-13-0 /
 (7), Ylid-Form: 64627-00-5 / (8): 64627-12-9 / (9a): 119-61-9 /
 (9b): 486-25-9 / (9c): 100-52-7 / (10a): 28652-72-4 / (10b): 67-64-1 /
 (10c): 75-05-8 / (11): 64627-11-8 / (12a): 64627-10-7 / (12b): 64627-09-4 /
 (12c): 64627-08-3 / (13a): 64627-07-2 / (13b): 64627-06-1 /
 (14a): 64627-05-0 / (14a), Ylid-Form: 64627-01-6 / (14b): 64627-04-9 /
 (14b), Ylid-Form: 64627-02-7 / (14c): 64627-03-8 /
 (14c), Ylid-Form: 64626-99-9.

[1] Übersicht: H. J. Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 349 (1977).

[2] Ein cyclisches Phosphaallenylid wurde als Zwischenstufe postuliert: H. A. E. Aly, J. H. Barlow, D. R. Russel, D. J. H. Smith, M. Swindles, S. Tripett, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1976, 449.

[3] Vgl. dazu H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Buchner, Chem. Ber. 106, 1238 (1973).

[4] H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).

[5] Vgl. dazu D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, Angew. Chem. 85, 99 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 91 (1973).

[6] G. Chioccola, J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1968, 568. Über die Addukte von Alkylidentriphenylphosphoranen und Ketenen vgl. G. Wittig, A. Haag, Chem. Ber. 96, 1535 (1963).

[7] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, Chem. Ber. 109, 403 (1976); H. J. Bestmann, M. Ettlinger, R. W. Saalfrank, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 276.

Einfache stereoselektive Synthese von Eburnamonin^[**]

Von Friederike Klatte, Ulrich Rosentreter und Ekkehard Winterfeldt^[*]

Die regioselektive Ringöffnung definiert konfigurierter Cyclopropanlderivate kann zum stereoselektiven Aufbau sp^3 -hybridisierter Zentren benutzt werden^[1]. Als erstes Ziel bei der Untersuchung ihres Synthesepotentials auf dem intensiv bearbeiteten Vincamin-Gebiet^[2] wählten wir das Eburnamonin (1), bei dem die *cis*-D,C-Verknüpfung das entscheidende stereochemische Problem in dieser Serie repräsentiert.

Hohe Stereoselektivität fanden wir bei der Kondensation der Cyclopropanaldehyde (3)^[3] mit Tryptamin (2). Im Falle $\text{R} = \text{H}$ wird als kinetisches Produkt ausschließlich (4a) (*trans*-Isomer) isoliert, aber auch für $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ist (5a) mit 85 % das Hauptprodukt, während (5b) nur zu 15 % gebildet wird.

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt, F. Klatte, Dipl.-Chem. U. Rosentreter
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

[**] Reaktionen an Indolderivaten, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (U. R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium). – 35. Mitteilung: J. Müller, E. Winterfeldt, Chem. Ber., im Druck.