

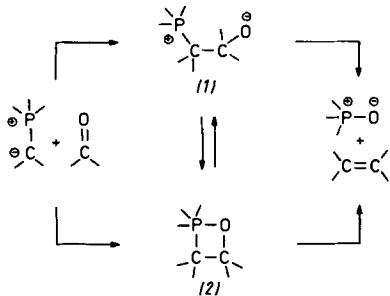
- [3] (3) und (6) entstehen in viel höherem Anteil (34 von 82% bzw. 25 von 65%) bei der Reduktion von (1) bzw. (4) mit NaBH_4 in Methanol bei 0°C .
[4] Bei J. E. McMurry, L. C. Blaszak, H. A. Johnson, Tetrahedron Lett. 1978, 1633, findet sich ein Beispiel dafür, wie der sterische Verlauf einer Metall-in-Ammoniak-Reduktion vom Wassergehalt des Ammoniaks abhängig sein kann.
[5] Produktverhältnis der Reduktion von (7) mit NaBH_4 in Methanol bei 0°C : 13% (8) und 83% (9).
[6] In diesem Zusammenhang ist an zusätzliche Solvatation der in (13) und (14) nur zweifach koordiniert gezeichneten Lithium-Ionen zu denken.
[7] G. Procter, F. Nesm  , J. D. Dunitz, noch unveröffentlicht; vgl. [1a], dort Fußnote [1].
[8] Die Konfiguration der Methoxycarbonylgruppen R^2 in (1)–(12) steht fest, die Zuordnung für R^1 ist jedoch nicht bewiesen (vgl. [1b]).
[9] Vgl. z. B. E. L. Eliel, W. F. Bailey, L. D. Kopp, R. L. Willer, D. M. Grant, R. Bertrand, K. A. Christensen, D. K. Dalling, M. W. Duch, E. Wenkert, F. M. Schell, D. W. Cochran, J. Am. Chem. Soc. 97, 322 (1975).
[10] Zur Bildung der thermodynamisch instabileren epimeren Alkohole bei der Reduktion von Ketonen mit Metallen in Ammoniak vgl. z. B. J. W. Huffman, J. T. Charles, J. Am. Chem. Soc. 90, 6486 (1968), zit. Lit.

Neuer Hinweis auf zwwitterionische Zwischenstufen bei der Wittig-Reaktion^[**]

Von Manfred Schlosser und Huynh Ba Tuong^[†]

Professor André S. Dreiding zum 60. Geburtstag gewidmet

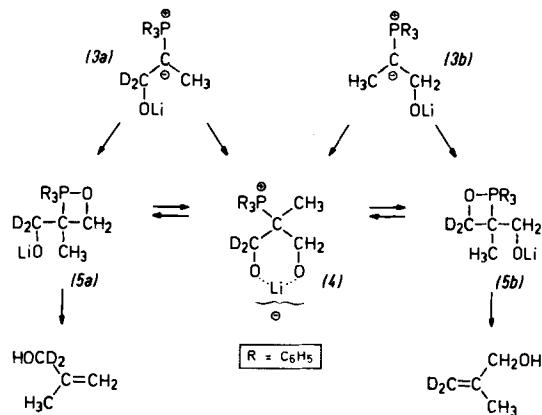
Lange wurden die offenkettigen „P-Betaine“ (1) als die ausschlaggebenden und vorübergehend haltbaren Zwischenstufen der Wittig-Reaktion^[1] angesehen, während die cyclischen Oxaphosphetane (2) als sehr energiereich und für einen Nachweis zu kurzlebig galten. Bis dann NMR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen das Vorliegen von – recht beständigen – Oxaphosphetanen anstelle der erwarteten Betaine aufdeckten^[2]. Darauf stützt sich nun die Vermutung, die Oxaphosphetane entst  nden stets unmittelbar, also unter Umgehung einer zwwitterionischen Vorstufe, aus den Komponenten Ylid und Aldehyd oder Keton^[2].



Diese Vereinfachung des Reaktionsmechanismus hat aber einen Nachteil: Die postulierte^[2] $[2_s + 2_a]$ -Cycloaddition vermag die *cis*-Stereoselektivit  t^[3] der Wittig-Reaktion in „salzfreiem Medium“ nicht widerspruchsfrei und den Salz-Einfluß auf Stereochemie und Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt nicht zu erklären. Wir halten deshalb an der ursprünglichen Ansicht fest, wonach die Adduktbildung einen betain-ähnlichen Übergangszustand durchl  ft und außerdem ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen den Betainen (1) und den – meistens, aber nicht immer – stabileren Oxaphosphetanen (2) besteht. Elektrophile wie Lithium-iodid^[4], Formaldehyd^[5] und Triphenylboran^[5] vermögen die Betaine aus dem Gleichgewicht abzufangen. Eine neue Best  igung für den raschen und wechselseitigen Übergang zwischen Oxaphosphetanen und Betainen fanden wir jetzt mittels Isotopenmarkierung.

Salzfrees Triphenylphosphonio-ethylylid wurde in Tetrahydrofuran bei -75°C nacheinander mit Formaldehyd-L  -

sung^[6] und *sec*-Butyllithium behandelt. Dabei entstand das „Betain-ylid“ (3b), an das Dideuterioformaldehyd angelagert wurde. Nach Zugabe von Kalium-*tert*-butoxid und Erw  men auf 25°C ließ sich in 80% Ausbeute 2-Methyl-allylalkohol abtrennen, der je zur Hälfte an der sauerstoffbe-nachbarten und der endständig-olefinischen Stellung zweifach deuteriert war (NMR-Befund). Das gleiche Produktegemisch entstand bei Einwirkung von deuteriumfreiem Formaldehyd auf das deuterierte Betain-ylid (3a).



Für das aus dem Zwitterion (3) und Formaldehyd gebil-dete Addukt erscheint bei -80°C im ³¹P-NMR-Spektrum das Hauptsignal bei $\delta = -55$ (daneben ein schwächeres Signal bei $\delta = -51$, rel. 85proz. H_3PO_4), woraus auf eine Oxaphosphetan-Struktur (5) zu schließen ist. Offen bleibt, ob diese unmittelbar bei der Vereinigung der Reaktionspartner entsteht, oder ob nicht zuerst eine Betain-Vorstufe, als Chelat (4) formuliert, durchlaufen wird. Wie dem auch sei, die beiden Spezies (4) und (5a)/(5b)) müssen miteinander in ei-nem Gleichgewicht stehen, das selbst bei -80°C sehr be-weglich zu sein scheint. Denn nach Zugabe von Acetylchlorid, das mit Lithium-alkoholaten bei -80°C augenblicklich reagiert, zum Betain-ylid/Formaldehyd-Addukt erhielten wir 2-Methyl-allylacetat, worin wiederum beide Sorten Me-thylengruppen mit gleicher Häufigkeit isotopenmarkiert wa-ren.

Die Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Al-dehyden mit Betain-yliden zu Allylalkoholen verl  ft meist hochgradig regio- oder stereoselektiv^[6,7]. Dies widerspricht keinesfalls dem geforderten Betain/Oxaphosphetan-Gleich-gewicht. Im Gegenteil: Aufgrund dieses Gleichgewichts kann die Reaktion über das sterisch am wenigsten behinderte Oxaphosphetan (keine sperrigen Gruppen in *cis*-Stellung!) und zum energetisch günstigsten Produkt hin ablaufen^[8].

Eingegangen am 6. Juni 1979 [Z 257]

[1] Zusammenfassungen: A. W. Johnson: Ylid Chemistry. Academic Press, New York 1966; M. Schlosser, Top. Stereochem. 5, 1 (1970); M. Schlosser in F. Korte, H. Zimmer, K. Niedenzu: Methodicum Chimicum, Bd. 7, S. 529–552. Thieme, Stuttgart 1976.

[2] E. Vedea, K. A. Snoble, J. Am. Chem. Soc. 95, 5778 (1973).

[3] M. Schlosser, K. F. Christmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967).

[4] M. Schlosser, Huynh Ba Tuong, C. Tarchini, Chimia 31, 219 (1977).

[5] Huynh Ba Tuong, M. Schlosser, unveröffentlicht; vgl. Dissertation Huynh Ba Tuong, Universität Lausanne 1976, S. 16–17.

[6] M. Schlosser, D. Coffinet, Synthesis 1971, 380.

[7] E. J. Corey, H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 92, 3523 (1970); M. Schlosser, K. F. Christmann, A. Piskala, D. Coffinet, Synthesis 1971, 29; M. Schlosser, D. Coffinet, ibid. 1972, 575; E. J. Corey, P. Ulrich, A. Venkateswarlu, Tetrahedron Lett. 1977, 3231.

[8] Bei derartigen Überlegungen ist eine Metalloxy-Gruppe wegen ihrer Neigung zur Solvatation und, noch mehr, Aggregation als sehr sperriger Substi-tuent zu betrachten.

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. Huynh Ba Tuong
Institut de Chimie Organique de l'Universit  

Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 2.467.0.75 und 2.693.0.76).