

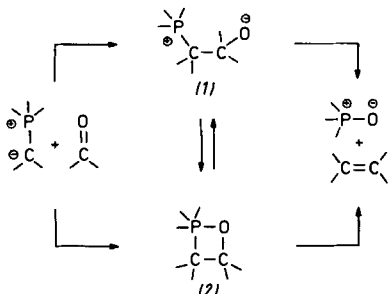
- [3] (3) und (6) entstehen in viel höherem Anteil (34 von 82% bzw. 25 von 65%) bei der Reduktion von (1) bzw. (4) mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol bei 0 °C.
- [4] Bei J. E. McMurry, L. C. Blaszk, H. A. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1633, findet sich ein Beispiel dafür, wie der sterische Verlauf einer Metall-Ammoniak-Reduktion vom Wassergehalt des Ammoniaks abhängig sein kann.
- [5] Produktverhältnis der Reduktion von (7) mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol bei 0 °C: 13% (8) und 83% (9).
- [6] In diesem Zusammenhang ist an zusätzliche Solvation der in (13) und (14) nur zweifach koordiniert gezeichneten Lithium-Ionen zu denken.
- [7] G. Procter, F. Némethy, J. D. Dunitz, noch unveröffentlicht; vgl. [1a], dort Fußnote [11].
- [8] Die Konfiguration der Methoxycarbonylgruppen R<sup>2</sup> in (1)-(12) steht fest, die Zuordnung für R<sup>1</sup> 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 zwitterionische Zwischenstufen bei der Wittig-Reaktion<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Schlosser und Huynh Ba Tuong<sup>[\*]</sup>

Professor André S. Dreiding zum 60. Geburtstag gewidmet

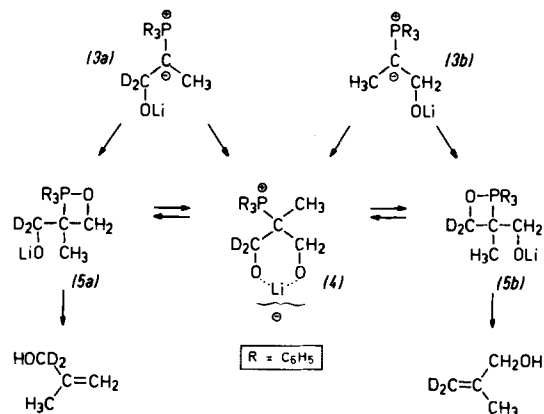
Lange wurden die offenkettigen „P-Betaine“ (1) als die ausschlaggebenden und vorübergehend haltbaren Zwischenstufen der Wittig-Reaktion<sup>[1]</sup> angesehen, während die cyclischen Oxaphosphetane (2) als sehr energiereich und für einen Nachweis zu kurzlebig galten. Bis dann NMR-Untersuchungen bei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



Diese Vereinfachung des Reaktionsmechanismus hat aber einen Nachteil: Die postulierte<sup>[2]</sup> [2<sub>s</sub> + 2<sub>a</sub>]-Cycloaddition vermag die *cis*-Stereo Selektivität<sup>[3]</sup> der Wittig-Reaktion in „salzfreiem Medium“ nicht widerspruchsfrei und den Salz-Einfluss<sup>[3]</sup> auf Stereochemie und Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt nicht zu erklären. Wir halten deshalb an der ursprünglichen Ansicht fest, wonach die Adduktbildung einen betain-ähnlichen Übergangszustand durchläuft und außerdem ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen den Betainen (1) und den – meistens, aber nicht immer – stabilen Oxaphosphetanen (2) besteht. Elektrophile wie Lithiumiodid<sup>[4]</sup>, Formaldehyd<sup>[5]</sup> und Triphenylboran<sup>[5]</sup> vermögen die Betaine aus dem Gleichgewicht abzufangen. Eine neue Bestätigung für den raschen und wechselseitigen Übergang zwischen Oxaphosphetanen und Betainen fanden wir jetzt mittels Isotopenmarkierung.

Salzfreies Triphenylphosphonio-ethylid wurde in Tetrahydrofuran bei –75 °C nacheinander mit Formaldehyd-Lö-

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



Für das aus dem Zwitterion (3) und Formaldehyd gebildete Addukt erscheint bei –80 °C im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum das Hauptsignal bei δ = –55 (daneben ein schwächeres Signal bei δ = –51, rel. 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 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 einem Gleichgewicht stehen, das selbst bei –80 °C sehr beweglich 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 Methylengruppen mit gleicher Häufigkeit isotopenmarkiert waren.

Die Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Aldehyden mit Betain-yliden zu Allylalkoholen verläuft meist hochgradig regio- oder stereoselektiv<sup>[6,7]</sup>. Dies widerspricht keinesfalls dem geforderten Betain/Oxaphosphetan-Gleichgewicht. 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<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 6. Juni 1979 [Z 257]

[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. Huynh Ba Tuong  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
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).

- [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 Chemicum*, Bd. 7, S. 529–552, Thieme, Stuttgart 1976.
- [2] E. Vedejs, 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 Solvation und, noch mehr, Aggregation als sehr sperriger Substituent zu betrachten.