

ebenfalls  $\beta$ -Acetoxyposphanoxide **6** (98%<sup>[2b]</sup>) bzw. **8** (70%, Fp = 175–178 °C). Sie ergeben unter einfacher bzw. doppelter Eliminierung von Essigsäure die neuen ungesättigten Phosphanoxide **7** (Kp = 133–142 °C/0.004 mbar) bzw. **9** (Fp = 120–122 °C).

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 141]

- [1] J. Sander, K. Clauss, *Angew. Chem.* 92 (1980) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 131.  
 [2] a) H.-J. Kleiner, DBP 2040280 (1970), Hoechst; b) U. Dettmeier, H.-J. Kleiner, DBP 2064574 (1970), Hoechst; c) C. Beermann, H.-J. Kleiner, DOS 2133795 (1970), Hoechst.  
 [3] H.-J. Kleiner, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1974, 751.  
 [4] a) Lediglich die Herstellung von Dimethyl(vinyl)phosphanoxid auf anderem Weg ist in [4b] beschrieben; b) R. F. Struck, Y. F. Shealy, *J. Med. Chem.* 9 (1966) 414.

## Synthese trisubstituierter Olefine über trimethylsilylierte Phosphor-Ylide

Von Hans Jürgen Bestmann\* und Andreas Bomhard

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Herstellung von Phosphor-Yliden **6** mit  $R^1 \neq R^2$  ( $R^1, R^2 \neq H$ ) macht Schwierigkeiten, da bei der Umsetzung von sekundären Alkylhalogeniden mit Triphenylphosphan zu Phosphoniumsalzen auch Eliminierung eintritt. Durch Folgereaktionen erhält man ein schwer trennbares Gemisch isomerer Phosphoniumsalze. Auch die Alkylierung von Yliden **1** mit Alkylhalogeniden **5** führt zu Gemischen<sup>[1]</sup>.

Wir fanden, daß man auf folgendem Wege die reinen Ylide **6** aufbauen und sofort umsetzen kann: Reaktion von **1** mit **2** (Molverhältnis 2:1) ergibt unter Umylidierung<sup>[1a]</sup> das Salz **4** und die silylierten Ylide **3**<sup>[2,3]</sup>, die mit Halogenverbindungen **5** zu Phosphoniumsalzen **7**<sup>[3]</sup> reagieren. Durch Entsilylierung von **7** mit Caesiumfluorid<sup>[4]</sup> (mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid sind die Ausbeuten im allgemeinen schlechter) bilden sich die disubstituierten Ylide **6**. Gibt man bei der Entsilylierung (am besten in Dimethyl-

formamid) Aldehyde **8** zu, so erhält man durch Wittig-Reaktion trisubstituierte Olefine **9**<sup>[3]</sup>.

Auf diesem Wege lassen sich auch Wittig-Reaktionen mit Yliden wie **6d** und **6i** (siehe Tabelle 1) durchführen, die aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen wegen des gleichzeitig ablaufenden Hofmann-Abbaues kaum herstellbar sind<sup>[5a]</sup>.

Unsere Vorstellungen über den Mechanismus der Wittig-Reaktion<sup>[5b]</sup> lassen bei der Bildung von trisubstituierten Olefinen **9** aus **6** mit Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  ähnlicher sterischer und elektronischer Struktur keine hohe Stereoselektivität erwarten. Dies wird durch die Befunde in Tabelle 1 bestätigt.

Eingegangen am 12. März 1982 [Z 142]

- [1] a) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 609, 651, 850; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 583, 645, 830; b) H. J. Bestmann, H. Schulz, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2921.  
 [2] Für  $R^1 = H$  wurde die Reaktion schon beschrieben, desgleichen die anschließende Umsetzung mit Methyljodid: D. Seyferth, G. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4156; H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1032.  
 [3] **3**: 220 mmol **2** werden unter Rühren bei Raumtemperatur zu 400 mmol **1** in 1 l Benzol getropft. Man erhitzt 40 h unter Rückfluß, saugt von **4** ab und erhält das kristalline Ylid **3** durch Abziehen des Lösungsmittels. – **7**: 22 mmol **5** in 50 mL Ether werden bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 20 mmol **3** in 100 mL Ether getropft. Nach der Reaktion (Entfärbung) wird das Salz **7** abgesaugt und im Vakuum getrocknet. – **9**: 20 mmol **7**, 22 mmol **8** und 100 mL wasserfreies Dimethylformamid werden mit 22 mmol CsF versetzt und 1–2 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Hydrolyse mit 150 mL H<sub>2</sub>O wird dreimal mit je 50 mL Pentan extrahiert. Der Extrakt wird an Silicagel 60 mit Petrolether chromatographiert und anschließend destilliert.  
 [4] Analoge Entsilylierung von **7**,  $R^1 = R^2 = H$ , vgl. E. Vedejs, G. R. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6452.  
 [5] a) H. J. Bestmann, H. Häberlein, I. Pils, *Tetrahedron* 20 (1964) 2079; b) H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 771.

## Cs<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Te<sub>8</sub>, eine Verbindung mit [Fe<sub>4</sub>Te<sub>8</sub>]-Clustern

Von Welf Bronger\*, Manfred Kimpel und Dieter Schmitz

Professor Friedrich Asinger zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Kristallstrukturen der bisher bekannten Alkalimetallthioferrate und -selenoferrate sind gekennzeichnet durch über Kanten verknüpfte Tetraeder, deren Ecken durch Chalkogenatome und deren Zentren durch Eisenatome besetzt sind. So kristallisieren Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $AFeX_2$  mit  $A = K, Rb$  oder  $Cs$  und  $X = S$  oder  $Se$  in Kettenstrukturen mit einem  $[(FeX_4)_{1/2}]$ -Tetraedergerüst<sup>[1]</sup>, während die Natriumverbindungen  $Na_3FeX_3$  isolierte  $[FeX_2X_{2/2}]_2$ -Doppeltetraeder enthalten<sup>[2]</sup>.

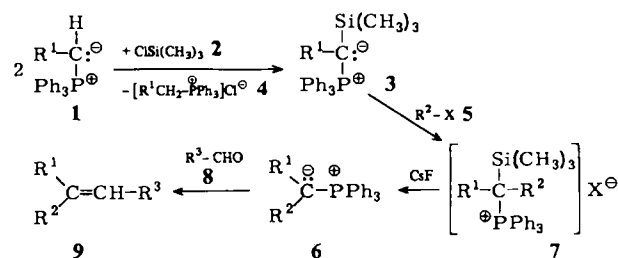


Tabelle 1. Hergestellte Produkte **7** und **9**.

	$R^1$	$R^2$	X	<b>7</b>	$R^3$	<b>9</b>	
				Ausb. [%]	Fp [°C] (Zers.)	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] E:Z [a]
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I	92	188–189	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66/12
b	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	84	198–201	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	108–112/16 58:42
c	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub>	I	94	186–187	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	78–81/1.0 53:47
d	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CH <sub>2</sub>	I	96	200–202	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90/0.05 11:89
e	CH <sub>3</sub>	Br	Br	[b]		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	102/12 4:96
f	CH <sub>3</sub>	I	I	[b]		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110/12 1:99
g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	I	88	198–201	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> [c]	70–75/0.6 [d]
h	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	I	93	192–194	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> [c]	125/1.8 57:43
i	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CH <sub>2</sub>	Br	91	197–199	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80/0.05 23:77

[a] Gaschromatographisch bestimmt. [b] Ohne Charakterisierung weiter umgesetzt. [c] (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>–C(CH<sub>3</sub>)=CH (**8g** = Citral). [d] **4** Isomere (22:39:15:24), nicht eindeutig zuzuordnen. [e] CH<sub>2</sub>=CH–(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>.

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, A. Bomhard  
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*] Prof. Dr. W. Bronger, M. Kimpel, Dr. D. Schmitz  
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
 Templergraben 55, D-5100 Aachen