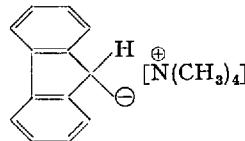


Synthesen über Stickstoff-ylide und Phosphor-ylene^a

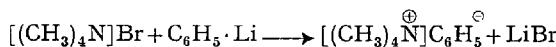
Von G. WITTIG^b, Tübingen

In dem letzten Jahrzehnt sind von WITTIG und seinen Mitarbeitern zwei in ihrer Konstitution verwandte Verbindungstypen erschlossen worden, die man vielseitig für präparative Zwecke heranziehen kann. Es handelt sich um die *Stickstoff-ylide* und *Phosphor-ylene*, deren Bildungsweisen und Strukturen einleitend beschrieben seien.

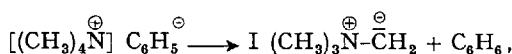
Das von SCHLENK und HOLTZ¹ synthetisierte *Benzyl-tetramethyl-ammonium* und das von uns später hergestellte *Fluorenyl-tetramethyl-ammonium*²:



sind ihrem Charakter nach als ätherunlösliche Verbindungen ausgesprochene Salze, obwohl dem zentralen Stickstoff jeweilig fünf Kohlenwasserstoffreste zugeordnet sind: Die Beständigkeit namentlich des Fluorenyl-Derivates lud dazu ein, auch das *Phenyl-tetramethyl-ammonium* durch Umsetzung von Tetramethyl-ammoniumbromid mit Phenyl-lithium herzustellen:



Aber die erwartete Ammonium-Verbindung zerfiel sofort in Benzol und in das zwitterionische Gebilde I:



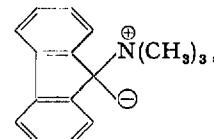
da das Phenyl-Anion als sehr wirksamer Protonenakzeptor ein Wasserstoffion aus einer Methylgruppe herausschlägt und sich zu Benzol stabilisiert.²

Das gleichzeitig entstehende Betain I haben wir *Ylid* genannt, um damit zum Ausdruck zu bringen, dass der Kohlenstoff der Methylengruppe durch eine homöopolare Valenz (yl) und durch eine Ionenbeziehung (id) mit dem Stickstoff verknüpft ist. Allerdings lässt sich das ätherunlösliche farblose *Trimethyl-ammonium-methyliid* (I) nicht von dem zuvor mitentstandenen Lithiumbromid abtrennen. Ob es sich um

ein komplexes Addukt zwischen beiden Partnern handelt oder ob I eine metallorganische Verbindung der Zusammensetzung:

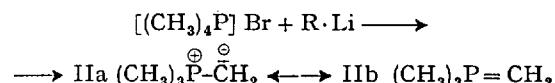


ist, bleibe dahingestellt. Erfahrungsgemäss reagiert dieser neue Verbindungstypus so, als ob er die Konstitution I besäße. Zudem sind gewisse Derivate wie das *Trimethyl-ammonium-fluorenylid*³:



das in Äther kaum löslich, aber ockergelb ist, salzfrei isoliert worden.

Analog liess sich *Tetramethyl-phosphonium-bromid* in Gegenwart von lithium-organischen Verbindungen in das zugehörige *Trimethyl-phosphonium-methyliid* (IIa)⁴ verwandeln:



Da der rein homöopolare Charakter des *Pentaphenyl-phosphors*⁵ beweist, dass der Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff ein Elektronendenzett ausbilden kann, dürfte II zutreffender mit einer P=C-Bindung zu formulieren und sinngemäss – der von STAUDINGER und Mitarbeitern⁶ bereits vorgeschlagenen Nomenklatur folgend – als *Trimethyl-phosphin-methylen* (IIb) zu benennen sein. Offenbar liegt hier eine Mesomerie zwischen der Ylid- und Ylen-Form vor, von denen IIa die reaktive Grenzform darstellt.

Triphenyl-methyl-phosphonium-bromid lieferte bei der Einwirkung von Protonenakzeptoren das zu erwartende *Triphenyl-phosphin-methylen*⁷, das aus Äther in hellgelben Prismen auskristallisiert.

In diesem Zusammenhang interessiert das Verhalten des *Tetramethyl-stibonium-bromids*, das bei seiner Umsetzung mit Methyl-lithium weder ein Ylid noch Ylen

^a Nach einem Vortrag, der in Zürich, in Basel und in Budapest Ende November 1955 gehalten wurde.

^b Chemisches Institut der Universität Tübingen.

¹ W. SCHLENK und J. HOLTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 274 (1917).

² G. WITTIG und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 557, 193, 201 (1945).

³ G. WITTIG und G. FELLETSCHIN, Liebigs Ann. Chem. 555, 133 (1944).

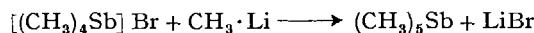
⁴ G. WITTIG und M. RIEBER, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949).

⁵ G. WITTIG und M. RIEBER, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 (1949).

⁶ H. STAUDINGER und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta 2, 638 (1919); 4, 639, 897 (1921).

⁷ G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).

bildet, sondern glatt in *Pentamethyl-antimon* übergeht⁸:



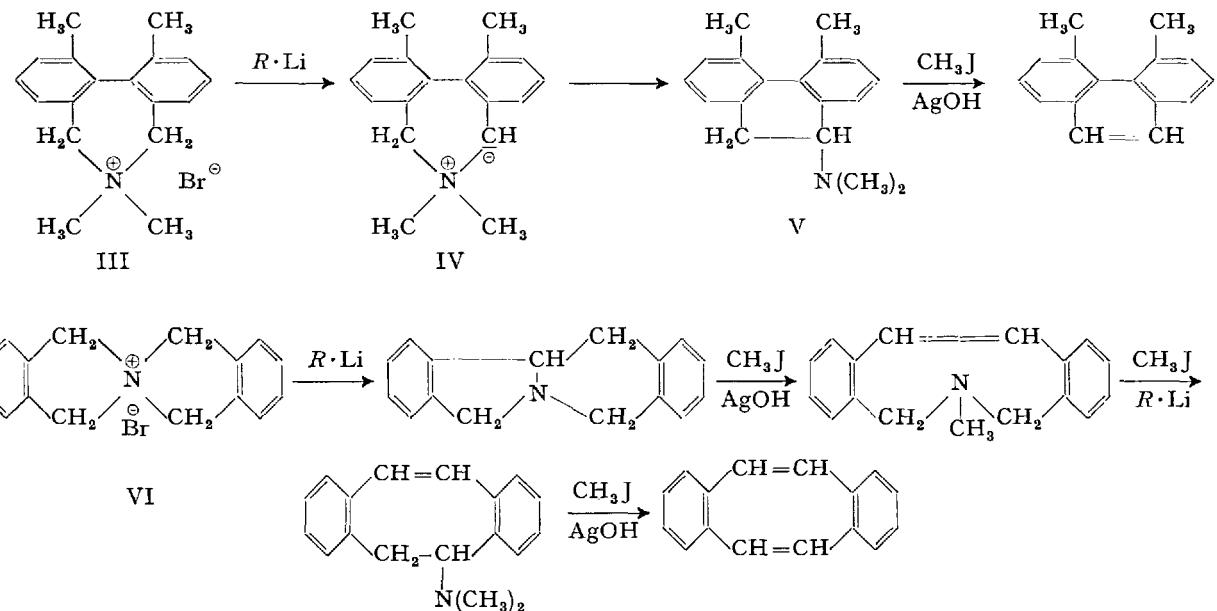
Diese metallorganische Verbindung ist eine bei 126 bis 127° siedende farblose Flüssigkeit, deren Aggregatzustand bereits eindrucksvoll auf ihren homöopolaren Zustand hindeutet.

Die beiden Verbindungstypen, die Stickstoff-ylide und Phosphor-ylene, sind nun zu zahllosen Abwandlungen befähigt. Doch seien nur diejenigen Reaktionsweisen in den Vordergrund gerückt, die präparativ bedeutungsvoll erscheinen und Gegenstand eigener Untersuchungen waren.

Die Reaktionsfreudigkeit der *Stickstoff-ylide*, zu denen auch die Diazomethane zu rechnen sind, ist auf die semipolare Bindung am Zentralatom zurückzuführen, die dem benachbarten Kohlenstoff ein freies Dublett und eine Minusladung aufzwingt. Das Streben des freien Elektronenpaares, wieder anteilig zu werden, verleiht dem semipolaren Liganden die Eigenschaften einer metallorganischen Gruppe. Daher kann sich diese nach Art von Grignard-Reaktionen an Carbonyl-Derivate anlagern und sich mit halogenierten Kohlenwasserstoffen kondensieren.

Besonderes Interesse bieten *intramolekulare* Reaktionen, die sich dann vollziehen, wenn am Stickstoff ausser der semipolaren Gruppe ein beweglicher Ligand haftet. Ein Beispiel hierfür ist das *Dimethyl-dibenzyl-ammonium-bromid*, das bei Einwirkung lithium-organischer Verbindungen in das kurzlebige *Benzylid* übergeht, wie die intermediente Gelbfärbung der Reaktionsmischung anzeigt. Das nicht isolierbare Ylid lagert sich nun zum *Dimethylamino-dibenzyl* um, da hier die Benzylgruppe kationisch aufgelockert ist

⁸ G. WITTIG und K. TORSSELL, Acta chem. Scand. 7, 1293 (1953).



und sich daher intramolekular vom positiven Stickstoff zum negativen Kohlenstoff bewegt; gleichzeitig wird das freie Dublett am Kohlenstoff wieder anteilig und das Betain entladen:



Diese Isomerisation nennen wir nach dem Autor, der sie allerdings unter anderen Versuchsbedingungen⁹ erstmalig beobachtet hat, die Stevens-Umlagerung.

Der Ylidprozess wurde nun von uns präparativ dagehend ausgewertet, Kohlenwasserstoffe, die entweder schwer oder sonst gar nicht zugänglich sind, auf der Basis der «Benzylverschiebung» zu synthetisieren.

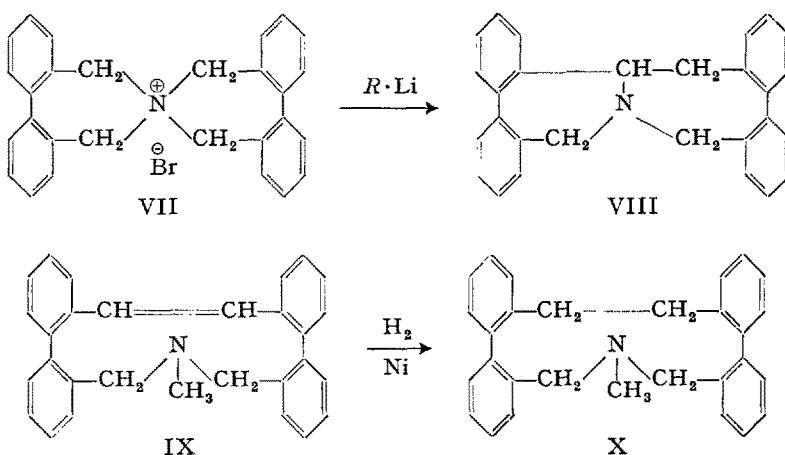
So lassen sich Phenanthrene einfacher als mittels der Pschorr-Synthese auf einem Wege gewinnen, der am Beispiel des *4,5-Dimethyl-phenanthrens*¹⁰ beschrieben sei. Das leicht zugängliche zyklische Ammoniumsalz III ging bei seiner Umsetzung mit Phenyl-lithium in das Ylid IV über, das sich im Sinne der Stevens-Umlagerung zum Dimethylamino-dihydrophenanthren V isomerisierte. Dessen mit Methyljodid und Silberoxyd hergestellte quartäre Base spaltete bereits bei Raumtemperatur nach Art des Hofmann-Abbaus Trimethylamin und Wasser ab und lieferte den gewünschten Kohlenwasserstoff, der sich mit dem von NEWMAN und WHITEHOUSE¹¹ anders präparierten identisch erwies.

Mit der hier gekennzeichneten Methodik, bei der alternierend die Stevens-Umlagerung und der Hofmann-Abbau zum Zuge kamen, liessen sich analog *Cyclopolyene* aufbauen.

⁹ T. S. STEVENS und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London 1930, 2107, 2119; 1932, 69, 1932.

¹⁰ G. WITTIG und H. ZIMMERMANN, Chem. Ber. 86, 629 (1953).

¹¹ M. S. NEWMAN und H. S. WHITEHOUSE, J. Amer. chem. Soc. 71, 3664 (1949).



Zur Synthese des *Dibenzo-cyclooctatetraens*¹² ging man von dem zyklischen Ammoniumsalz VI aus, das über die folgenden Stufen abgewandelt wurde (S. 42).

Das Endprodukt war mit dem von FIESER und PECHET¹³ auf ganz anderem Wege erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch.

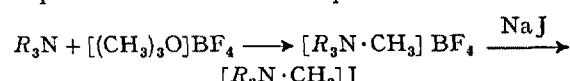
Die auch hier in allen Phasen erzielten zufriedenstellenden Ausbeuten ermutigten dazu, nun auch das *Tetrabeno-cyclododecahexaen*¹⁴ XII zu synthetisieren. Allerdings waren hier grössere Schwierigkeiten zu überwinden. In dem gut gewinnbaren zyklischen Ammoniumsalz VII sind wie in VI die vier Methylengruppen gleichwertig. Daher entstand bei Einwirkung von Phenyl-lithium nur ein einziges Ylid, das sich glatt zu dem in seiner Struktur bewiesenen Amin VIII umlagerte (S. 43).

Dessen Jodmethylat lieferte bei der thermischen Zersetzung der zugehörigen quartären Base zwei isomere Amine vom Smp. 194° und 200°. Dass beide die erwartete C=C-Bindung tragen und strukturidentisch sind, folgt aus ihrer katalytischen Hydrierung, wobei unter Aufnahme von je einem Mol Wasserstoff die zugehörigen Dihydroamine X vom Smp. 140° und 180° entstanden (S. 43).

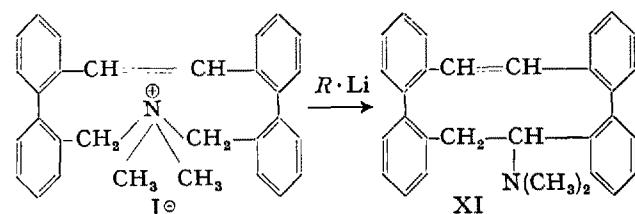
Nun scheint dieses Resultat zunächst gegen die *cis-trans*-Isomerie der ungesättigten Amine IX zu sprechen, da man nach Absättigung der C=C-Bindung nur ein einziges Dihydroamin erwarten sollte. Es stellte sich aber heraus, dass man beide Dihydroamine ineinander in der Schmelze umwandeln kann, wobei sich ein Gleichgewicht beider Formen ($\frac{2}{5}$ und $\frac{3}{5}$) ausbildet. Wir stossen also hier auf die Erscheinung der Atropisomerie, die nur thermisch zu überwinden ist. Betrachtungen an den Stuart-Briegleb-Kalotten bestätigen, dass die freie Drehbarkeit um die Äthanbindung infolge der dicht aufeinanderstossenden Diphenylsysteme aufgehoben ist.

Die Auswertung der Infrarotspektren der ungesättigten Amine IX gestattete, ihnen mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit ihre Konfigurationen zuzuordnen. Danach ist das Amin vom Smp. 194°, das bei $10,5 \mu$ die charakteristische starke Bande der Out-of-plane-Schwingung von *trans*-ständigem Wasserstoff zeigt, das *trans*-Isomere und das andere vom Smp. 200° das *cis*-Isomere.

Die für den Fortgang der Kohlenwasserstoff-Synthese notwendige Quaternisierung der *cis-trans*-isomeren Amine bereitete Schwierigkeiten, da sich die üblichen Methylierungsmittel wie Methyljodid und Dimethylsulfat nicht am Stickstoff anlagern liessen. Diese hier zutage tretende sterische Hinderung am Stickstoff liess sich jedoch durch Einsatz des von MEERWEIN entdeckten *Trimethyl-oxonium-borfluorids* überwinden. Über die glatt sich bildenden Komplexsalze erhielt man entsprechend dem Schema:



die gewünschten Jodmethylate. Beide wandelten sich bei Einwirkung von Phenyl-lithium im Sinne der Stevens-Umlagerung zu den stereoisomeren Aminen XI vom Smp. 229° und 148° um:



Von diesen führte nur das Jodmethylat des Amins vom Smp. 148° zum *Tetrabeno-cyclododecahexaen*. Beim Hofmann-Abbau erhielt man neben Phenanthren drei Kohlenwasserstoffe der Summenformel $C_{28}H_{20}$, die bei 298°, 164° und 237° schmolzen.

Aus dem oxydativen Abbau zur Diphensäure und aus der katalytischen Hydrierung zum Kohlenwasser-

¹² G. WITTIG und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 572, 3 (1951).

¹³ L. FIESER und M. M. PECHET, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 (1946).

¹⁴ G. WITTIG und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 593, 127 (1955).

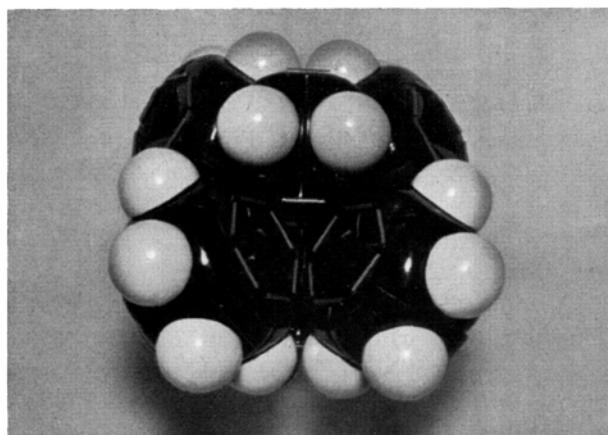


Abb. 1
cis-cis-Form

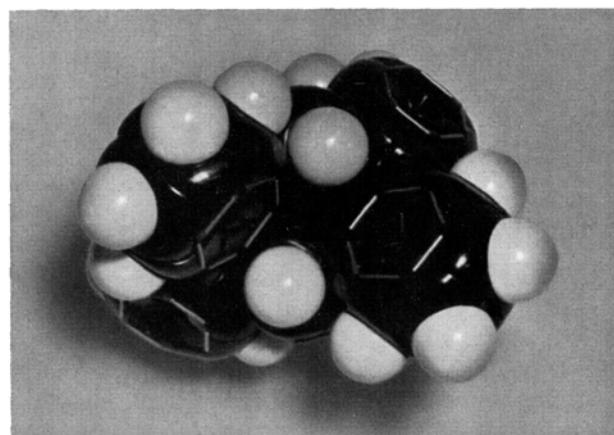


Abb. 2
trans-trans-Form

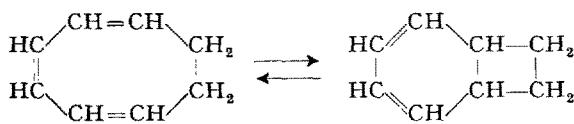
Tetrabenzo-cyclododecahexaen

stoff XIII folgt, dass die Verbindungen vom Smp. 298° und 164° *cis-trans*-Isomere vom erwarteten *Tetrabenzo-cyclododecahexaen* (XII) sind. Die Infrarot-Spektroskopie zeigt, dass der höherschmelzenden Form die *cis-cis*-Konfiguration und der tieferschmelzenden die *trans-trans*-Konfiguration zukommt. Wie die Kalottenmodelle (Abb. 1 und 2) erkennen lassen, sind in der *cis-cis*-Form die Atome spannungsfrei verknüpft, während das *trans-trans*-Isomere eine merkliche Spannung aufweist.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen ähnelt das UV-Spektrum des *cis-cis*-Isomeren im Kurvenverlauf und in der Lage des Extinktionsmaximums sehr dem des *Dibenzo-cyclooctatetraens*, von dem mit Hilfe des Kalottenmodells nur eine *cis-cis*-Form konstruierbar ist. (Abb. 3)

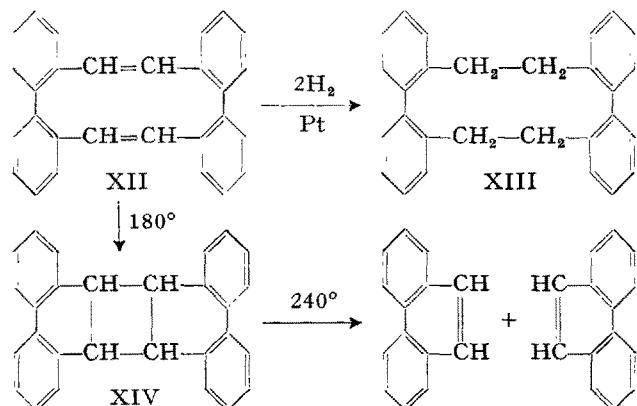
Da bei allen Cyclopolyenen das in sich geschlossene System von konjugierten Doppelbindungen stark aus der Ebene herausgedrängt ist, wird verständlich, dass diese Kohlenwasserstoffe farblos sind.

Während nun das *cis-cis*-Isomere XII beim Erhitzen unverändert sublimierte, lagerte sich die *trans-trans*-Form bei 180° in den vorher erwähnten Kohlenwasserstoff vom Smp. 237° um. Seine Indifferenz gegenüber Kaliumpermanganat und gegenüber der katalytischen Hydrierung weisen auf die Struktur XIV hin, derzufolge der *Cyclododecahexaen*-Ring (XII) entsprechend dem bekannten Übergang vom Cyclooctatrien zum Bicyclo-octadien¹⁵:



zu einem Tricyclo-dodecatetraen (XIV) formiert wird. Betrachtungen am Kalottenmodell bestätigen, dass nur im *trans-trans*-Kohlenwasserstoff XII die beiden

olefinischen C=C-Bindungen so dicht genähert sind, dass ein Cyclobutan-Ring geschlossen werden kann. Streng beweisend für die Konstitution XIV der Verbindung vom Smp. 237° ist ihr Verhalten bei höherer Temperatur; bei 240° zerfiel sie quantitativ in zwei Molekülen Phenanthren:

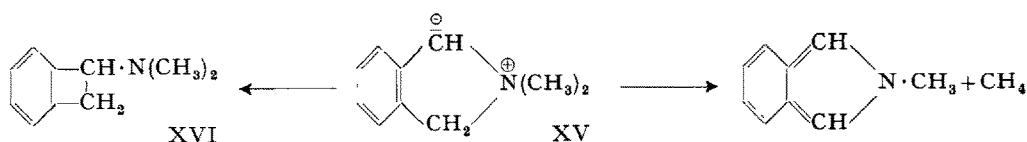


Die hier immer wieder angewandte kombinierte Methodik der Stevens-Umlagerung und des Hofmann-Abbaus wurde nun zur Synthese des noch unbekannten *Benzo-cyclobutadien*s eingesetzt. Das *N,N-Dimethyl-isoindolinium-bromid* bildete mit lithium-organischen Verbindungen das erwartete Ylid XV, wie an der vorübergehenden Gelbfärbung zu erkennen war. Aber XV ging nicht die Stevens-Isomerisation zum Amin XVI ein, das dann über sein Jodmethylat zum Benzo-cyclobutadien hinüberleiten sollte. Statt dessen bildete sich unter Methan-Entwicklung ausschliesslich *N-Methyl-isoindol*¹⁶ (S. 45).

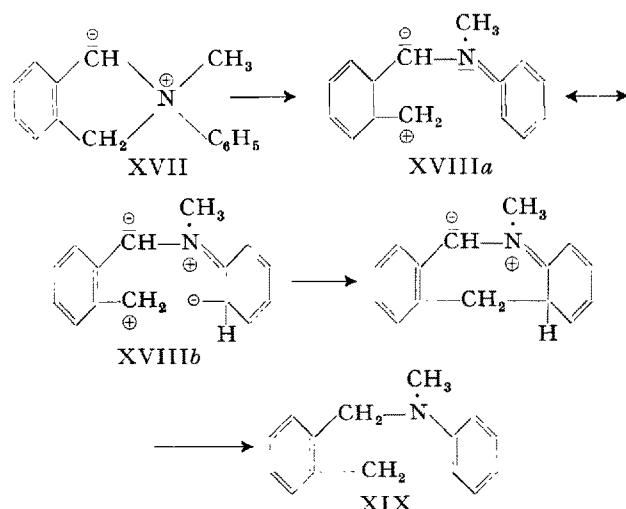
Erwähnt in diesem Zusammenhang sei das *N-Methyl-N-phenyl-isoindolinium-bromid*, da dessen Ylid XVII eine Isomerisation einging, die bislang noch un-

¹⁵ Vgl. dazu K. ALDER und H. JACOBS, Chem. Ber. 86, 1529 (1953).

¹⁶ G. WITTRIG und W. SCHÖCH, Liebigs Ann. Chem. 572, 20 (1951).



bekannt war. Man erhielt nämlich dabei das *Aza-N-methyl-cycloheptadien* XIX, wie durch Synthese des Vergleichspräparates auf anderem Wege bewiesen wurde¹⁷. Der Chemismus der Umlagerung ist so zu interpretieren: Im zunächst aus dem Isoindoliniumsalz entstehenden Ylid löst sich die Methylengruppe kationisch vom Stickstoff unter Bildung des Betains XVIIIa. Hier ist so wenig wie beim vorher genannten Ylid XV ein Vierringschluss im Sinne einer Stevens-Isomerisation möglich, da dem die Ringspannung entgegenwirkt. Statt dessen wird über die mesomere Form XVIIIb¹⁸ das Doublet am Benzolkern mit dem Kohlenstoff des Methylen-Kations anteilig, und der dabei entstehende Siebenring aromatisiert sich zum gefundenen Amin XIX:



Dieser Vorgang ist also mit einer elektrophilen Substitution am Anilinkern gekoppelt und hat daher weder mit der Stevens- noch mit der in anderem Zusammenhang aufgefundenen Sommelet-Umlagerung¹⁹ irgend etwas gemein, sondern repräsentiert einen dritten Typus der Ylid-Isomerisationen.

Die bis jetzt beschriebenen Synthesen haben zur gemeinsamen Basis, dass gewisse quartäre Ammoniumsalze bei Einwirkung von Protonenakzeptoren in ihre Ylide übergehen, die außerordentlich reaktiv sind, da sie nach einer Entladung streben. Diese betonte Reaktionsfreudigkeit zeigen nun die eingangs genannten *Phosphor-ylene* nicht, da – wie gesagt – der Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff dazu befähigt

ist, seine äußere Elektronenschale zu einem Dezett aufzuweiten, und daher das freie Doublet am Nachbar-kohlenstoff unter Ausbildung einer P=C-Bindung zu sich herüberzieht. Da aber dieser Entladungsprozess am Bindungsort entsprechend der Mesomerie zwischen der Ylid- und Ylen-Form nur ein partieller ist, sind Ligandenverschiebungen nach Art einer Stevens-Umlagerung hier nicht unmöglich, sondern nur erschwert, wie eingehende Untersuchungen dargetan haben²⁰. Der Charakter einer immerhin partiellen Doppelbindung zusammen mit dem Streben des Phosphors zur Dezettbildung prägen die Phosphor-ylene zu eigenwilligen Verbindungen, deren spezifische Reaktionsweise die Grundlage zu andersartigen Synthesen liefert.

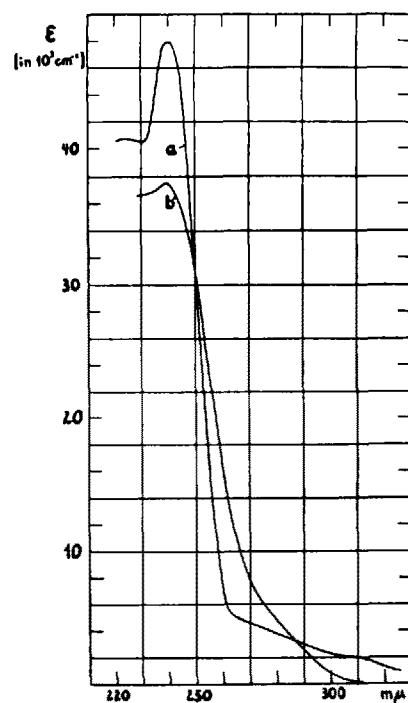
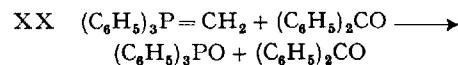


Abb. 3

a Dibenzo-cyclooctatetraen
b cis-cis-Tetrabenzo-cyclododecahexaen

Die Untersuchungen hierüber nahmen ihren Ausgang von der Beobachtung, dass sich *Triphenyl-phosphin-methylen* (XX) mit *Benzophenon* in einem Reaktionsgang bei Raumtemperatur zu *Triphenyl-phosphinoxyd* und *asymm. Diphenyl-äthylen* umsetzte⁷:



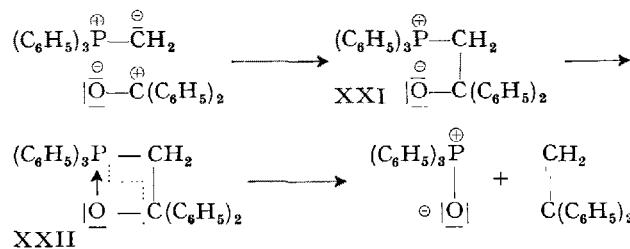
¹⁷ G. WITTIG und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 594, 89 (1955).

¹⁸ In den nicht frei existierenden Formen XVIIIa und b findet der Übergangszustand von XVII nach XIX seinen bildhaften Ausdruck.

¹⁹ G. WITTIG und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 560, 116, (1948); 572, 1 (1951).

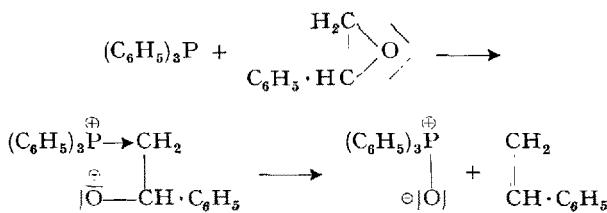
²⁰ G. WITTIG und H. LAIB, Liebigs Ann. Chem. 580, 57 (1953).

Der merkwürdige Vorgang kann nur so gedeutet werden, dass sich zunächst das Phosphor-ylene über seine mesomere Ylidform an die polar aufgerichtete C=O-Bindung des Ketons zum Betain XXI addiert:



Dem Drängen des Phosphors zur Dezettbildung entgegenkommend, wird nun eines der freien Dublette am Sauerstoff mit dem Zentralatom anteilig, und über den Vierring XXII hinweg erfolgt der Zerfall zu Triphenyl-phosphinoxyd und Diphenyl-äthylen, wobei die bindenden Dublette von den Haftatomen im Sinne der gestrichelten Linie abgelöst werden. Dass zunächst das Betain XXI entsteht, folgt aus der Umsetzung von *Benzaldehyd*²² mit Triphenyl-phosphin-methylen, da hierbei das zwitterionische Addukt isolierbar ist. Dieses zerfällt erst bei 60–70° in Triphenyl-phosphinoxyd und nun *Styrol*.

Wie die jüngsten Arbeiten²¹ gezeigt haben, gelangt man zu denselben Endprodukten, die man bei der Umsetzung von XX mit Benzaldehyd erhielt, wenn man *Styroloxyd* mit *Triphenyl-phosphin* auf 165° erhitzt. Während *Styrol* zum grössten Teil abdestilliert, verbleibt in angenehrt gleicher Ausbeute (um 85%) Triphenyl-phosphinoxyd im Kolben. Sehr wahrscheinlich mündet der sich hier abspielende Vorgang entsprechend dem Schema:



in den bei der Reaktion von XX mit Carbonylverbindungen beschriebenen Prozess ein.

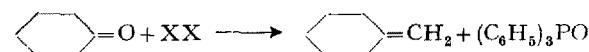
Die Reduktion von Äthylenoxyden mittels Triphenyl-phosphins wird dann präparativ bedeutungsvoll, wenn jene nicht aus den zugehörigen Olefinen, sondern zweckmässig anders gewonnen werden. Als Beispiel sei der *β-Phenyl-glycidester* aufgeführt, der auf dem Wege der Darzens-Kondensation aus Benzaldehyd und Chloressigester hergestellt wird. Zur Reduktion wurde er mit Triphenyl-phosphin in Gegenwart von *Hydro-*

chinon erhitzt, das in doppelter Funktion als Säure die Sprengung des Dreiringes katalysieren und als Inhibitor die Polymerisation der entstehenden ungesättigten Verbindung hintanhalten sollte. Die Umsetzung erfolgte bereits bei 125°, wobei *Zimtsäureester* und Triphenyl-phosphinoxyd in 75%iger Ausbeute zu isolieren waren.

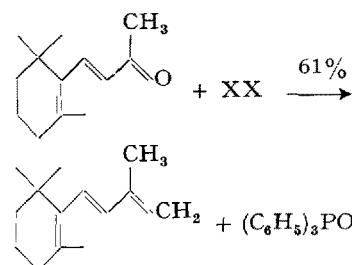
Die eingehend studierten Olefinierungen von Carbonyl-Derivaten²² mit Triphenyl-phosphin-methylen führten zu dem Resultat, dass der Vorgang einerseits schonend verläuft und andererseits konstitutionell einheitliche Verbindungen liefert. So wandelte sich *p-Nitro-benzophenon* bei Einwirkung von XX in *p-Nitro-diphenyl-äthylen* um, ohne dass also die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen wurde. Ferner konnte das Keton XXIV, das aus dem bei 100° schmelzenden Kohlenwasserstoff XXIII hergestellt wurde, mit XX in guter Ausbeute in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt werden (S. 46).

Bei der üblichen Synthese derartiger Olefine, die man durch Addition von Methyl-magnesiumhalogenid an die Carbonylgruppe und durch nachfolgende Dehydrierung zu gewinnen versucht, erhält man im allgemeinen Isomerengemische, da sich die C=C-Bindung vorzugsweise zwischen sekundärem, bzw. tertiärem Kohlenstoff ausbildet. Diese in der Saytzeff-Regel zum Ausdruck gelangende Erfahrung verliert bei Anwendung unserer neuen Methodik ihre Gültigkeit; denn die Phosphor-ylene liefern bei ihrer Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen stets Olefine, in denen die C=C-Bindung dort ausgebildet ist, wo ursprünglich die C=O-Gruppe sass.

Daher konnte nach dem neuen Verfahren erstmalig isomerenfrei das *Cyclohexyliden-methan* entsprechend:

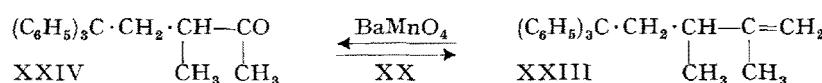


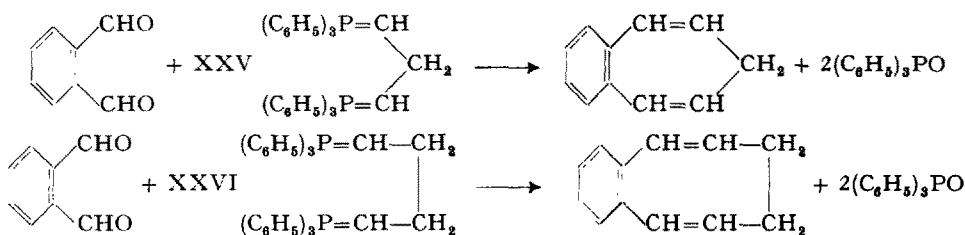
synthetisiert werden. Auch mehrfach ungesättigte Carbonyl-Derivate liessen sich bei Einwirkung von XX strukturell eindeutig olefinieren; zum Beispiel ging *β-Jonon* unter diesen Bedingungen in das eindeutig definierte *β-Jonylidene-methan*²³ über:



²² G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

²³ G. RAPP, Diss. Tübingen 1955.



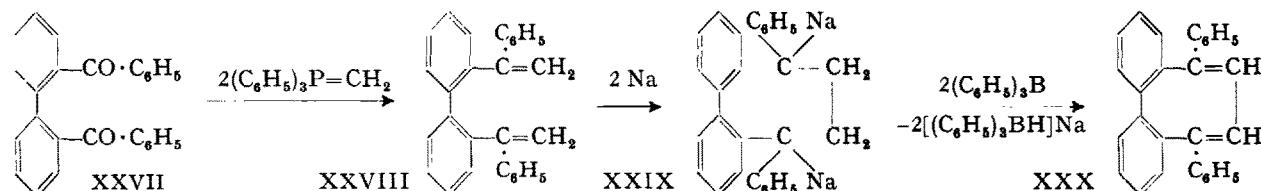


Wie noch unveröffentlichte Untersuchungen²⁴ gezeigt haben, lassen sich auch *bifunktionelle Phosphorylene* aus Dihalogeniden über die zugehörigen Diphosphoniumsalze mit lithium-organischen Verbindungen herstellen. Das aus Trimethylendibromid so bereitete Ylen XXV lieferte bei seiner Kondensation mit *Phthalodialdehyd* in 35%iger Ausbeute *Benzo-cycloheptadien* (S. 47).

Entsprechend wurde das homologe Ylen XXVI mit dem Dialdehyd zum *Benzo-cyclooctatrien* umgesetzt (S. 47).

Dieser Kohlenwasserstoff bildete wie das Cyclooctatrien selbst²⁵ mit Silbernitrat ein kristallisiertes Addukt, über das eine Reinigung möglich war.

Weiterhin sei ein modifiziertes Verfahren zur Synthese von Cyclopolyyenen beschrieben, in das bei einer Stufe ebenfalls eine Olefinierung mit Phosphor-ylenen eingeschaltet ist²⁶. Der Weg vom Dibenzoyl-diphenyl zum *Diphenyl-dibenzo-cyclooctatetraen* führt über die folgenden Etappen:



Das Diketon XXVII lieferte bei seiner Umsetzung mit 2 Molen XX in 80%iger Ausbeute den ungesättigten Kohlenwasserstoff XXVIII, der nach dem üblichen Grignard-Verfahren nicht erhältlich ist. Bei Einwirkung von Natrium schloss sich der Ring zu XXIX, und in ebenfalls guten Ausbeuten liess sich bei Ein-

²⁴ P. DUFFNER, Diplomarbeit Tübingen 1955. – U. SCHÖLLKOPF, Diss. Tübingen 1955.

²⁵ Vgl. A. C. COPE und F. A. HOCHSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 72, 2515 (1950).

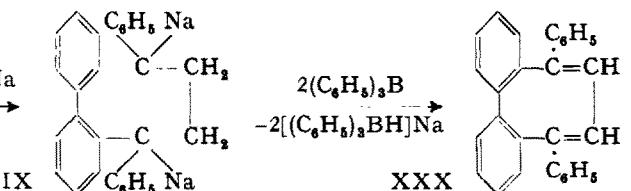
²⁶ W. STILZ, Diss. Tübingen 1955.

wirkung von Triphenyl-bor²⁷ die Abspaltung von 2 Molen Natriumhydrid erzwingen, wobei das Cyclopolyen XXX entstand. Diese Verbindung liegt dem Kalottenmodell zufolge in der Wannenform vor.

Abschliessend seien einige Olefinierungen erwähnt, die darauf hinweisen, dass sich die Phosphin-methylen-Methode auch zur Synthese gewisser Naturstoffe eignet. So haben INHOFFEN und Mitarbeiter²⁸ aus dem Keton XXXI mit XX ein Methylenderivat hergestellt, für das sie die Konstitution XXXII eines «*trans*»-Vitamin *D*₂-Derivates wahrscheinlich gemacht haben (S. 47).

Auf der Basis der neuen Methodik haben BOHLMANN und VIEHE²⁹ die natürlich vorkommenden Polyyene *Oenanthesol* (XXXIII) und *Cicutol* (XXXIV) synthetisiert, deren hier gebrachte Formulierungen die Kondensationsstellen erkennen lassen (S. 47).

POMMER³⁰ gelang, wie die schematische Formel XXXV zeigt, die Synthese des *Dehydro-β-carotins* (S. 48).



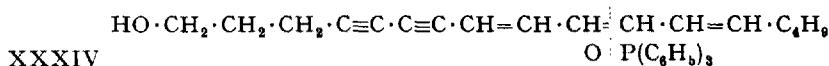
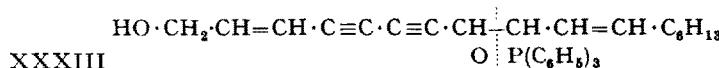
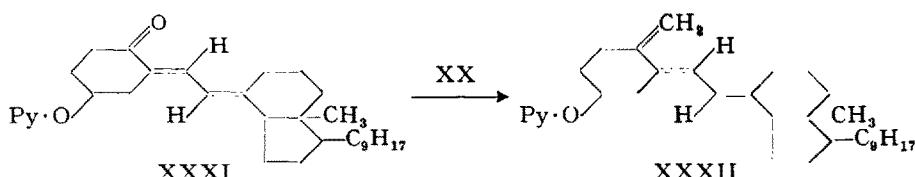
Ebenfalls in Zusammenarbeit mit POMMER³⁰ wurde ein neuer Zugang zum *Vitamin A* erschlossen. γ -Brommethyl-crotonsäure-ester wurde mit Triphenyl-phosphin zum Phosphoniumsalz XXXVI vereinigt, das bei

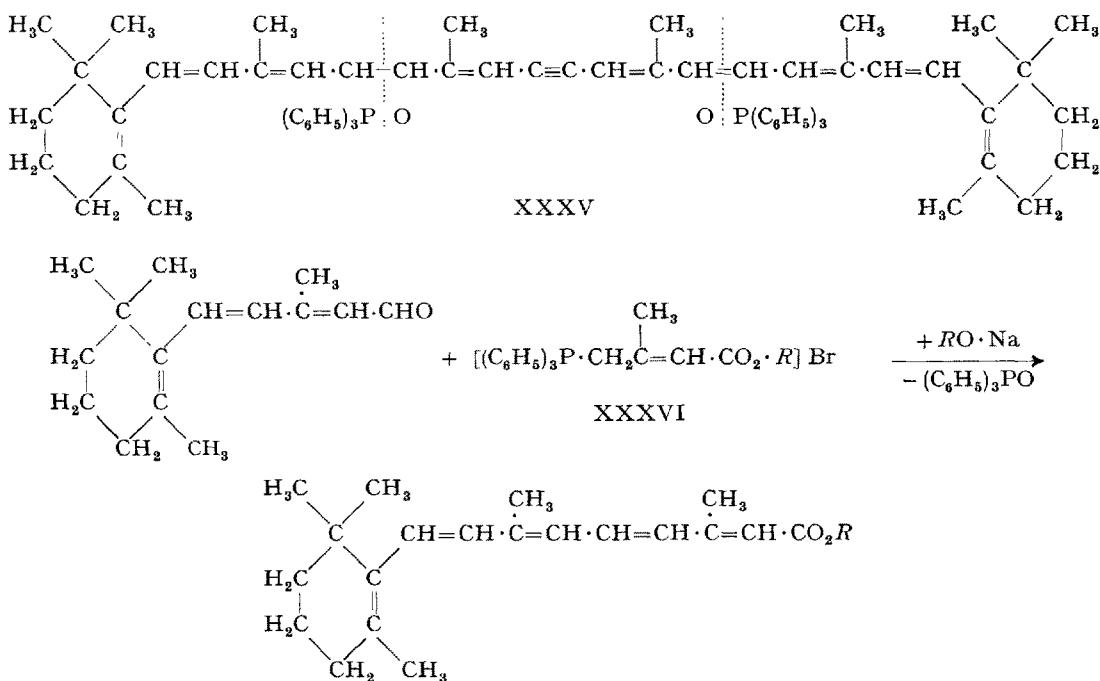
²⁷ Vgl. G. WITTIG und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 563, 113 (1949).

²⁸ H. H. INHOFFEN und Mitarbeiter, Angew. Chem. 67, 276 (1955).

²⁹ F. BOHLMANN und H.-G. VIEHE, Chem. Ber. 88, 1245, 1347 (1955).

³⁰ Deutsche Bundes-Patent-Anmeldung der Badischen Anilin- und Soda-fabrik, Ludwigshafen am Rhein (Erfinder: G. WITTIG und H. POMMER).





der Umsetzung mit *β-Jonyliden-acetaldehyd* in Gegenwart von Natrium-alkoholat in Alkohol *Vitamin-A-säure-ester* lieferte (S. 48).

Das neue Verfahren erwies sich einfacher als die bislang bekannten und führt in zufriedenstellender Ausbeute zum Endprodukt.

Rückblickend auf die hier zusammengefassten theoretischen Betrachtungen mit ihren experimentellen Konsequenzen ergibt sich, dass die im letzten Jahrzehnt gestaltete organische Anionochemie³¹ – als Gegenstück zu der von MEERWEIN inaugurierten und seitdem eingehend bearbeiteten Kationochemie – nicht nur wissenschaftlich interessierende Probleme aufwirft, sondern auch beginnt, sich praktisch auszuwirken. Die *Stickstoff-ylide* und *Phosphor-ylene*, als Anwendungsbeispiele aus der Anionochemie, sind prä-

parative Hilfsmittel geworden, die man vielseitig einsetzen kann und welche erst den Beginn einer Entwicklung abstecken, die in ihrem Umfange noch nicht abzusehen ist.

Summary

The action of proton acceptors on quaternary ammonium- or phosphonium-salts produces unusually reactive compounds, which are called N-ylids or P-ylenes respectively. The N-ylids, which undergo the Stevens rearrangement, have found preparative application in newly developed syntheses of phenanthrene derivatives and cyclopolynes. Appropriate representatives of the ylids are transformed into the formerly unknown iso-indoles. The P-ylenes also possess the noteworthy ability to convert aldehydes and ketones to the corresponding homogeneous olefines. With their help, new approaches to cyclopolynes have been opened up, and naturally occurring substances containing polyene and polynine chains, such as *β*-carotene, oenanthenol and vitamin A, have been synthesized.

³¹ G. WITTIG, Angew. Chem. 66, 10 (1954).