

Günter Paulus Schiemenz<sup>1)</sup>, Jan Becker und Joachim Stöckigt

Ionen, II<sup>2)</sup>

## Wittig-Olefinierung mit Phosphoniumfluoriden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

(Eingegangen am 5. Februar 1970)



Phosphoniumfluoride sind durch Ionenaustausch zugänglich und gehen ohne Hilfsbase die Wittig-Reaktion ein.

Ions, II<sup>2)</sup>

### Wittig Olefination with Phosphonium Fluorides

Phosphonium fluorides are available by ion exchange and can be used for the Wittig reaction without an auxiliary base.



Phosphoniumsalze  $\text{R}_3\overset{\oplus}{\text{P}}-\overset{\text{R}'}{\underset{\text{R}''}{\text{C}}}(\text{H})\text{X}^\ominus$  sind CH-acide Verbindungen. Die Kationen verlieren unter dem Einfluß von Basen das Proton in  $\alpha$ -Stellung zum Phosphor; die so gebildeten Carbanionen („Ylide“) reagieren mit vielen elektrophilen Agentien<sup>3)</sup>, z. B. mit Carbonylverbindungen zu Olefinen („Wittig-Olefinition“)<sup>4)</sup>. Außer bei besonders aciden Phosphoniumsalzen ( $\text{R}' = \text{CO}_2\text{CH}_3$ , CN, COCH<sub>3</sub> u.ä.) wurden meist starke Basen zugesetzt, z. B. metallorganische Verbindungen und Alkoholate. Carbonylverbindungen gehen aber im basischen Medium bereitwillig andere Reaktionen ein (z.B. die Cannizzaro-Disproportionierung und die Aldolkondensation). Hier besteht also die Möglichkeit von Komplikationen, die gelegentlich auch tatsächlich eintreten<sup>5,6)</sup>. Wittig-Reaktionen im nicht-basischen Medium beanspruchen dadurch ein gewisses Interesse<sup>7)</sup>.

Der Zusatz einer Hilfsbase sollte eigentlich überflüssig sein. Das Phosphonium-Kation hat zwangsläufig ein Anion bei sich, das unter geeigneten Bedingungen die Funktion der Base übernehmen könnte. Namentlich Halogenid-Anionen sind in aprotischen, polaren Solventien stark nucleophil<sup>8)</sup>; in Phosphoniumhalogeniden sollten sie in der Lage sein, das eigene Kation anzugreifen.

<sup>1)</sup> Vorgetragen in Moskau, 25. 7. 1969 (5. Internat. Fluor-Symposium), und in Hamburg, 17. 9. 1969 (GDCh-Hauptversammlung); vgl. Abstracts des Fluor-Symposiums, S. 99 bis 100, Angew. Chem. **81**, 941 (1969).

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: G. P. Schiemenz und H. Rast, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2165.

<sup>3)</sup> H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583, 645, 830 (1965).

<sup>4)</sup> A. Maercker, Org. Reactions **14**, 270 (1965).

<sup>5)</sup> A. K. Sen Gupta, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5205.

<sup>6)</sup> A. K. Sen Gupta und D. A. Mitchard, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5207.

<sup>7)</sup> R. Oda, T. Kawabata und S. Tanimoto, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1653; S. Trippett, Chem. Commun. **1966**, 468; J. R. Shutt und S. Trippett, J. chem. Soc. [London] C **1969**, 2038.

<sup>8)</sup> A. J. Parker, Advances org. Chem. **5**, 1 (1965).

Wurden das Chlorid und das Bromid des besonders aciden Cyanmethyl-triphenylphosphonium-Kations mit *p*-Dimethylamino- bzw. *p*-Nitro-benzaldehyd 1 Woche in absol. Acetonitril ohne Base gekocht, so bildeten sich die entsprechenden Zimtsäure-nitrile in Ausbeuten zwischen ca. 6 und 42% (Tab. 1).

Bei anderen, zum Teil erheblich weniger aciden Phosphonium-Kationen wollten wir die größere Nucleophilie des Fluorid-Ions ausnutzen. Daß  $\text{F}^-$  grundsätzlich CH-Verbindungen zu deprotonieren vermag, war bekannt<sup>9,10)</sup>, kaum etwas dagegen über Phosphoniumfluoride. Viehe und Franchimont<sup>11)</sup> erhielten aus Triphenylphosphin und Fluoracetylen das offenbar sehr labile Äthynyl-triphenyl-phosphoniumfluorid. Urban und Dötzer<sup>12)</sup> beschrieben die Reaktion von Tetraphenylphosphoniumchlorid mit überschüssigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff zu einem sauren Fluorid; für das daraus hergestellte  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^{\oplus}\text{F}^-$  wurden keine Eigenschaften angegeben. Phosphoniumfluoride mit  $\alpha$ -Wasserstoff wurden uns überhaupt nicht bekannt.

Wir versuchten zunächst, ohne isolierte Phosphoniumfluoride auszukommen. Äquimolare Mengen *p*-Nitro-benzaldehyd und Acetyl-triphenyl-phosphonium-bromid bzw. Benzyl-tri-*p*-tolyl-phosphoniumchlorid wurden in Acetonitril in Gegenwart eines Überschusses des darin schwer löslichen Natriumfluorids 24 Std. gekocht. Nach chromatographischer Trennung wurden 22% *p*-Nitro-benzylidenaceton bzw. 7% *p*-Nitro-stilben isoliert. Die niedrigen Ausbeuten können auf der geringen  $\text{F}^-$ -Konzentration beruhen (vgl. Rand und Mitarbb.<sup>9)</sup>) und gewähren keinen Einblick, ob hier das Fluorid- oder das Chlorid- bzw. Bromid-Ion wirksam wurde.

Um mit höheren  $\text{F}^-$ -Konzentrationen in homogener Phase arbeiten zu können, gingen wir zu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^{\oplus}\text{F}^-$  über. Die Synthese aus dem Bromid und Silberfluorid<sup>13)</sup> ersetzen wir durch Ionenaustausch<sup>14)</sup> an einem fluoridbeladenen Harz Amberlite IRA 400. Aus äquimolaren Mengen Phosphoniumchlorid oder -bromid, *p*-Nitro-benzaldehyd und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^{\oplus}\text{F}^-$  entstanden glatt die Olefine (Tab. 1); die erheblich höheren Ausbeuten belegen die Rolle des Fluorid-Ions.

<sup>9)</sup> L. Rand, J. V. Swisher und C. J. Cronin, *J. org. Chemistry* **27**, 3505 (1962).

<sup>10)</sup> H. Baba, H. Midorikawa und S. Aoyama, *J. sci. Res. Inst. [Tokyo]* **52**, 99 (1958), C. A. **53**, 15960g (1959); M. Igarashi, H. Midorikawa und S. Aoyama, ebenda **52**, 105 (1958), C. A. **53**, 15960i (1959); A. Sakurai, H. Midorikawa und S. Aoyama, ebenda **52**, 112 (1958), C. A. **53**, 15961b (1959); M. Igarashi, H. Midorikawa und S. Aoyama, ebenda **52**, 151 (1958), C. A. **53**, 15961d (1959); H. Yasuda, H. Midorikawa und S. Aoyama, *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo]* **53**, 19 (1959), C. A. **54**, 3192a (1960); A. Sakurai, ebenda **53**, 250 (1959), C. A. **54**, 19478h (1960); S. Kambe, H. Yasuda und H. Midorikawa, ebenda **58**, 118 (1964), C. A. **63**, 8188d (1965); S. Kambe und H. Yasuda, ebenda **58**, 148 (1964), C. A. **62**, 10332a (1965); H. Yasuda, S. Aoyama und H. Midorikawa, *Jap. Pat.* 4516 (1962), C. A. **58**, 10086e (1963); E. Le Goff, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3975 (1962); A. Ostaszynski und J. Wielgat, *Bull. Acad. polon. Sci., Sér. Sci. chim.* **11**, 561 (1963), C. A. **60**, 10506a (1964); A. Ostaszynski, T. Urbański und J. Wielgat, ebenda **12**, 1 (1964), C. A. **61**, 1788b (1964); A. Ostaszynski, T. Wielgat und T. Urbański, Nitro Compds., Proc. Internat. Symp., Warsaw **1963**, 285, C. A. **64**, 584a (1966); A. Ostaszynski, J. Wielgat und T. Urbański, *Tetrahedron [London]* **25**, 1929 (1969); L. Rand, D. Haidukewych und R. J. Dolinski, *J. org. Chemistry* **31**, 1272 (1966); J. M. Patterson und M. W. Burnes, *Bull. chem. Soc. Japan* **40**, 2715 (1967), C. A. **69**, 18571w (1968); P. M. Lelean und J. A. Morris, *Chem. Commun.* **1968**, 239; ferner loc. cit. 8, 13) und die dort zitierte Literatur.

<sup>11)</sup> H. G. Viehe und E. Franchimont, *Chem. Ber.* **95**, 319 (1962).

<sup>12)</sup> Siemens-Schuckertwerke AG (Erf. G. Urban und R. Dötzer), D.A.S. 1191813, C. A. **63**, 14909d (1965). Herrn Professor Dr. R. Schmutzler, Braunschweig, verdanken wir die Kenntnis dieser Patentanmeldung.

<sup>13)</sup> J.-i. Hayami, N. Ono und A. Kaji, *Tetrahedron Letters [London]* **1968**, 1385.

<sup>14)</sup> Vgl. H. H. Willard, L. R. Perkins und F. F. Blicke, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 737 (1948).

Schließlich stellten wir durch Ionenaustausch methanolische Lösungen reiner Phosphoniumfluoride her. Sie waren frei von  $\text{Cl}^-$  bzw.  $\text{Br}^-$  und farblos bzw. schwach gelblich im Falle von Kationen mit entsprechender Eigenfarbe. Die Lösungen von Triphenyl-*p*-methyl- und -*p*-nitro-benzyl-phosphoniumfluorid wurden mit *p*-Nitrobenzaldehyd und Acetonitril versetzt und das Methanol dann allmählich herausdestilliert. Ohne daß die orangefarbene bzw. tiefrote Ylidfarbe auftrat, bildeten sich in 62- bzw. 84 proz. Ausb. die Stilbene. Bei neun Phosphoniumfluoriden dampften wir zunächst das Methanol ab und gaben dann Acetonitril und den Aldehyd zu; wiederum entstanden die Olefine, meist in hohen Ausbeuten (Tab. 2). Bei dieser Arbeitsweise bildeten sich jedoch mindestens aus den stärker aciden Kationen beim Entfernen des Methanols zunächst die Ylide, in entsprechenden Fällen kenntlich an der roten Farbe. Das so gebildete Triphenyl-[*p*-nitro-benzyliden]-phosphoran wurde in Chloroform aufgenommen und zeigte die langwellige Absorption lagegleich mit authentischem Ylid ( $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 19400/\text{cm}$ ). Andererseits war die blaßgelbe  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung des Fluorids unbeschränkt haltbar und zeigte noch nach Jahresfrist das gleiche UV-Spektrum wie das Chlorid.

Die Rolle des protischen Solvens ließ sich augenfällig zeigen<sup>15)</sup>: Wurde der rote Eindampfrückstand der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung behaucht, so solvatisierte die Feuchtigkeit das Anion, und der Belag wurde farblos. Nach Abtrocknen kehrte die Rotfärbung zurück; das Experiment läßt sich viele Male wiederholen, und die Ylidfarbe verblaßt erst nach etlichen Stunden, offenbar weil das Ylid nicht im basischen Medium gebildet wurde und dadurch die Bedingungen für seine Hydrolyse nicht vorteilhaft sind. In Chloroform-Lösung ist die Ylidfarbe tagelang haltbar.

Nur bei relativ schwach aciden Kationen konnten wir aus den Eindampfrückständen der  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösungen kristalline Salze isolieren, deren Fluor-Gehalt meist etwa der Formel der Hydrogendifluoride entsprach (Tab. 3). Sie sind leicht löslich in Wasser, Methanol und Chloroform; ihre UV-Absorption ist mit der der entsprechenden Chloride bzw. Bromide lagegleich, und die NMR-Spektren zeigen in  $\text{CDCl}_3$  für die  $\alpha$ -Protonen Dubletts wie in anderen Salzen: Die  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung bricht hier nicht durch ein Kation-Ylid-Gleichgewicht zusammen. Lediglich ein in einem nicht reproduzierbaren Versuch isoliertes kristallines Präparat des Fluorids des stark aciden Acetonyl-triphenyl-phosphonium-Kations zeigte in Acetonitril das Signal der 2  $\alpha$ -Protonen (nicht 1 Proton wie im Ylid) in ähnlicher Lage wie beim Bromid (und nicht wie beim Ylid), jedoch als Singulett ( $\delta = 5.43 \text{ ppm}$ , Bromid:  $\delta = 5.58 \text{ ppm}$ ,  $J = 12 \text{ Hz}$ ).

Furfurol ging in Gegenwart von n-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid und Butyllithium in Äther nur die Cannizzaro-Disproportionierung und nicht die Wittig-Olefinierung ein; in Dimethylformamid lieferte n-Butyliden-triphenyl-phosphoran mit Furfurol neben der Säure und dem Alkohol 7% des Wittig-Produkts<sup>5)</sup>. Um den präparativen Wert der Fluorid-Variante der Wittig-Reaktion zu prüfen, stellten wir aus n-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid am Ionenaustauscher eine  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung des Fluorids her und setzten dieses in Acetonitril mit Furfurol um. Nach Hydrierung wurden 36% 2-n-Pentyl-furan isoliert.

Die Furan-Olefinierung bearbeiteten wir mit freundlicher Zustimmung von Herrn Dr. A. K. Sen Gupta, dem wir für Vergleichspräparate sehr herzlich danken.

<sup>15)</sup> Vorlesungsversuch in Moskau und Hamburg.

## Beschreibung der Versuche

Bei allen Olefinierungen mit oder in Gegenwart von Fluoriden wurde Feuchtigkeit ausgeschlossen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, ausgeführt.

1. *Reaktion von Cyanmethyl-triphenyl-phosphoniumbromid und -chlorid mit p-Nitro- und p-Dimethylamino-benzaldehyd* (vgl. Tab. I)<sup>16)</sup>: Eine Lösung von je 20 mMol Phosphoniumsalz und *p*-Nitro-benzaldehyd siedete eine Woche lang, wurde dann eingedampft, der getrocknete Rückstand zweimal mit je 150 ccm Wasser ausgekocht und das ungelöste *p*-Nitro-zimtsäure-nitril aus Methanol umkristallisiert; Triphenylphosphinoxid blieb in der Mutterlauge. Bei der Umsetzung mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd wurde nach Herauslösen des nicht umgesetzten Phosphoniumsalzes mit Wasser der Gehalt an *p*-Dimethylamino-zimtsäurenitril mit Hilfe einer reinen Vergleichsprobe UV-spektroskopisch bei  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 27000/\text{cm}$  bestimmt<sup>17)</sup>; die Ausbeutewerte in Tab. I dürften wegen der beginnenden Absorption des Aldehyds etwas zu hoch sein. .

2. *Reaktion von Phosphoniumbromiden und -chloriden mit p-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Natriumfluorid* (vgl. Tab. I): Eine Lösung äquimolarer Mengen Phosphoniumsalz und Aldehyd wurde mit überschüssigem NaF 24 Std. gekocht, das ungelöste Salz nach Erkalten abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand an einer 50 cm langen Kieselgelsäule in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert. Die Aldehyd-Fraktionen ließen sich durch Tüpfeln mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin auf einer Kieselgelplatte, die Olefin-Fraktionen analog im Jodkasten erkennen. Die letzteren wurden eingedampft und der Rückstand umkristallisiert.

3. *Herstellung von Fluoriden am Ionenaustauscher*: Amberlite IRA 400 wurde in einer Säule (60 cm Schütthöhe, Durchmesser 1.4 cm) bei einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen/Sek. unter Wasser mit 500 ccm 4 proz. Natronlauge in die OH-Form gebracht, mit 1000 ccm Wasser völlig neutral gewaschen, dann mit 750 ccm 4 proz. währ. NaF-Lösung in die Fluorid-Form übergeführt und mit 1000 ccm Wasser gewaschen. Nach Verdrängen des Wassers durch Methanol war der Austauscher gebrauchsfertig. Nach Passieren von ca. 15 g Phosphoniumsalz war der Austausch nicht mehr vollständig. Deshalb wurde das Harz nach Einwirkung von 10 g Salz wieder mit Wasser gespült und dann in der gleichen Weise regeneriert. Wurde das Alkali nicht vollständig entfernt, so gingen die Phosphoniumsalze bereits auf der Säule in die Ylide über (in entsprechenden Fällen kenntlich an der Rotfärbung) und unterlagen dem Alkaliabbau zu den Phosphinoxiden.

Tab. 1. Reaktion von Phosphoniumchloriden und -bromiden mit

Kation	Phosphoniumsalz Anion	g	mMol	X	Aldehyd g	mMol	Acetonitril ccm	Art	Zusatz mg	mMol
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> CN	Cl $\ominus$	6.75	20	NO <sub>2</sub>	3.02	20	150	—	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> CN	Cl $\ominus$	6.75	20	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.98	20	150	—	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> CN	Br $\ominus$	7.64	20	NO <sub>2</sub>	3.02	20	150	—	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> CN	Br $\ominus$	7.64	20	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.98	20	150	—	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	Br $\ominus$	0.670	1.68	NO <sub>2</sub>	0.242	1.60	40	NaF	143	3.40
(p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl $\ominus$	0.951	2.21	NO <sub>2</sub>	0.303	2.00	40	NaF	188	4.48
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	Br $\ominus$	0.400	1.00	NO <sub>2</sub>	0.149	0.99	20	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NF	146	0.98
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P $\oplus$ CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> -(p)	Cl $\ominus$	0.188	0.47	NO <sub>2</sub>	0.071	0.47	20	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> NF	69	0.46

a) Ausb. UV-spektroskopisch bestimmt, vgl. Schiemenz und Engelhard<sup>17)</sup>, Produkt nicht isoliert.

16) Aus der Diplomarb. von J. Stöckigt, Kiel 1968. Das andere Material stammt aus der Diplomarb. von J. Becker, Kiel 1969.

17) Vgl. G. P. Schiemenz und H. Engelhard, Chem. Ber. 94, 578 (1961).

Eine Lösung von 2.78 g *Tetraäthylammoniumbromid* in 200 ccm Methanol und anschließend 500 ccm Methanol passierten den Austauscher. Das Eluat wurde mit Kohle aufgekocht, filtriert und eingedampft und der gelbe, ölige Rückstand mit absol. Acetonitril versetzt. Beim Abdampfen nahm das Nitril Wasserreste azeotrop mit. Aus der Lösung des Rückstands in 5 ccm Aceton fällten 250 ccm Äethylacetat 280 mg (14%) farblose Kristalle von *Tetraäthylammoniumfluorid*, Zers. 95–100°, Lit.<sup>13)</sup>: >80%.

Auf die gleiche Weise wurde ca. 1 g *Phosphoniumbromid* oder -chlorid in 100 ccm Methanol mit 500 ccm nachlaufendem Solvens in das Fluorid übergeführt (Tab. 3). Zur Isolierung der Fluoride wurde die mit Kohle geklärte CH<sub>3</sub>OH-Lösung eingedampft und der Rückstand in 2–5 ccm Aceton gelöst. Nach Zusatz von 200 ccm Äethylacetat kristallisierte aus der vorübergehend meist orangefarbenen oder roten Lösung das *Phosphoniumfluorid* in den in Tab. 3 zusammengestellten Fällen aus: farblose Kristalle.

**4. Reaktion von Phosphoniumbromiden und -chloriden mit *p*-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von *Tetraäthylammoniumfluorid*:** Die Reaktionspartner reagierten unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen; die Produkte wurden analog 2. isoliert.

**5. Umsetzung der Phosphoniumfluoride ohne Eindampfen:** Aus 1149 mg (2.86 mMol) *{p*-Methyl-benzyl}- sowie aus 356 mg (0.82 mMol) *{p*-Nitro-benzyl}-triphenyl-phosphoniumchlorid wurden nach 3. methanolische Lösungen der Phosphoniumfluoride hergestellt. Diese wurden stark eingeengt, jedoch so, daß noch keine Ylid-Farbe auftrat, und dann mit 427 mg (2.83 mMol) bzw. 128 mg (0.85 mMol) *p*-Nitro-benzaldehyd und je 100 ccm absol. Acetonitril versetzt. Aus den Lösungen wurde so lange Solvens (Methanol und Acetonitril) abdestilliert, bis der Sdp. des Acetonitrils erreicht war. Die Mischungen siedeten dann noch 24 Stdn. unter Rückfluß und wurden danach analog 2. aufgearbeitet. Nach Chromatographie wurden 419 mg (62%) 4'-Nitro-4-methyl-stilben (aus Methanol Schmp. 146–147°, Lit.<sup>18)</sup>: 150°) und 186 mg (84%) 4,4'-Dinitro-stilben (aus Ligroin Schmp. 287–288°, Lit.<sup>19)</sup>: 290°, 293°) isoliert.

**6. Umsetzung der Phosphoniumfluoride mit Eindampfen (vgl. Tab. 2):** Etwa 1 g *Phosphoniumbromid* oder -chlorid wurde in Methanol am Austauscher in das *Fluorid* übergeführt, das Solvens vollständig abgedampft, der Rückstand 24 Stdn. im Reaktionskolben über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, zusammen mit der äquimolaren Menge *p*-Nitrobenzaldehyd in 20 ccm absol. Acetonitril gelöst, dieses nach 24 stdg. Sieden abdestilliert und der Rückstand analog 2. aufgearbeitet.

**7. Reaktion von *n*-Butyl-triphenyl-phosphoniumfluorid mit Furfurol:** 2.78 g (7.0 mMol) *n*-Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid in 150 ccm Methanol passierten den Austauscher und gaben mit 500 ccm nachlaufendem Methanol eine verdünnte Lösung des *Fluorids*. Diese

aromatischen Aldehyden *pX-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CHO* in Acetonitril

Reaktionszeit	Phase	Produkt	Ausb. g	umkrist. %	Schmp.	Lit.- Schmp.
1 Woche	homogen	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-CN	1.46	42	CH <sub>3</sub> OH	194–197°
1 Woche	homogen	<i>p</i> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-CN	ca. 6a)	—		
1 Woche	homogen	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-CN	1.38	40	CH <sub>3</sub> OH	187–191°
1 Woche	homogen	<i>p</i> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-CN	ca. 12a)	—		
24 Std.	heterogen	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CHCOCH <sub>3</sub>	0.067	22	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	105°
24 Std.	heterogen	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.033	7	CH <sub>3</sub> OH	152–154°
24 Std.	homogen	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CHCOCH <sub>3</sub>	0.119	63	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	104–105°
24 Std.	homogen	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ( <i>p</i> )	0.078	69	CH <sub>3</sub> OH	146–147°
						150° <sup>18)</sup>

<sup>18)</sup> P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1777 (1915).

<sup>19)</sup> E. Bergmann und J. Hervey, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 893 (1929).

<sup>20)</sup> O. L. Brady und C. D. Thomas, J. chem. Soc. [London] **121**, 2098 (1922).

<sup>21)</sup> A. Baeyer und P. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1968 (1883).

<sup>22)</sup> P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1107 (1911).

Tab. 2. Reaktion von Phosphoniumfluoriden mit *p*-Nitro-benzaldehyd in Acetonitril

Kation	Phosphoniumfluorid <sup>a)</sup>			<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CHO			Produkt: <i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=CH-R			Schmp. aus umkrist. aus	Lit.-Schmp.
	Menge <sup>a)</sup> mg	mMol <sup>b)</sup> mg	mMol	R	Ausb. % <sup>c)</sup>	mg	Ausb. % <sup>c)</sup>	mg			
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (o)	79.1	2.05	302	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (o)	263	55	CH <sub>3</sub> OH	112-113 <sup>d)</sup>			
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (m)	91.7	2.37	337	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (m)	163	31	CH <sub>3</sub> OH	108-109 <sup>e)</sup>	146 <sup>e</sup>	150 <sup>f)</sup> -150 <sup>g)</sup>	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	105.6	2.73	391	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	452	73	CH <sub>3</sub> OH	137-139 <sup>e</sup>	143 <sup>e</sup> -24	140°-23°, 143°-24°	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (o,p,R)	51.5	1.23	184	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (o,p,R)	252	77	Ligroin	207-210 <sup>e</sup>	217 <sup>e</sup> -25	217 <sup>e</sup> -25	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (m)	68.0	1.63	236	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (m)	294	70	Ligroin	286-288 <sup>e</sup>	293 <sup>e</sup> -19	290°-293 <sup>e</sup>	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (p,g)	80.7	1.93	296	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> (p,g)	448	86	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	151-154 <sup>e</sup>	160°-160 <sup>e</sup>	160°-160 <sup>e</sup>	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (t,h)	123.4	3.36	497	CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	584	80	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	151-152 <sup>e</sup>	162.5 <sup>e</sup> -27	162.5 <sup>e</sup> -27	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (s,h)	86.0	2.15	322	COOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	400	74	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	150-152 <sup>e</sup>	155 <sup>e</sup> -22	155 <sup>e</sup> -22	
(p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P@CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79.6	1.92	271	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	19	CH <sub>3</sub> OH	150-152 <sup>e</sup>			

a) Über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneter Rückstand der CH<sub>3</sub>OH-Lösung, Formel unbekannt (die kristallinen Produkte der Tab. 3 wurden in weniger als 50 % Ausbeute isoliert und erlauben daher keine Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der Endphosphoniumfluoride), die wohl etwa auch bei Anwesenheit von Ylid im Rückstand anwendbar ist, z.B. nach



b) Willkürliche Bezugnahme auf die Formel des neutralen Phosphoniumfluorids, die unter der Voraussetzung unter der Unterschubkomponente unter der Voraussetzung der Formel des neutralen Phosphoniumfluorids, vgl. b).

c) Bezo gen auf die C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (239.3) Ber. N 5.85 Gef. N 5.83. e) C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (239.3) Ber. N 5.85 Gef. N 5.7.

d) Salz nicht isolierbar wegen Ylidbildung, Ylidgehalt im Rückstand nicht bestimmt.

e) Ruckstand rot (Ylid-Farbe). h) Das Ylid ist farblos.

Tab. 3. Isolierte Phosphoniumfluoride

Kation	eingesetzte A <sup>+</sup> Menge mg	isoliert als Anion Menge mg	Ausb. % <sup>a)</sup>	Schmp. <sup>a)</sup>	Bruttoformel	Mol.-Gew. ber.	Fluorgehalt ber. gef. δ (ppm)	P <sup>⊕</sup> -CH <sub>2</sub> δ (ppm) J (Hz)	NMR in CDCl <sub>3</sub> Weitere Signale δ (ppm) J (3 <sup>1</sup> P- <sup>1</sup> H) (Hz)	Art	Lit.-Schmp.
					Br <sup>⊕</sup>	HF <sup>⊖</sup>	Br <sup>⊕</sup>	HF <sup>⊖</sup>	Br <sup>⊕</sup>	HF <sup>⊖</sup>	
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup>	213.1	HF <sup>⊖</sup>	506	26	108-109 <sup>b)</sup>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> F <sub>3</sub> P	378.4	10.04	9.6	—	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	58.3	35	106-107 <sup>b)</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> F <sub>3</sub> P	392.4	9.68	8.9	—	—	—	nicht aufgelöst
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>3</sub>	198	24	85-86 <sup>c)</sup>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> P	316.3	12.01	10.83	3.13	13.5	13.0	144 <sup>e)</sup>
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> <sub>5</sub>	41.0	35	68-72 <sup>c)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> P	310.4	6.12	6.6	3.44 <sup>e)</sup>	4.0	3.67	19.8
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	59.0	34	67-70 <sup>c)</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> F <sub>2</sub> OP	346.4	10.97	8.6	5.63	5.01	14.5	nicht aufgelöst
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> (o)	121.1	42	177-180 <sup>c)</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> F <sub>3</sub> P	406.5	9.35	8.6	5.01	14.5	1.67	nicht aufgelöst
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> (p)	341	32	172-174 <sup>c)</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> F <sub>3</sub> P	406.5	9.35	8.9	4.98	14.5	2.09	nicht aufgelöst
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> (m)	103.9	28	151-152 <sup>c)</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> F <sub>3</sub> P	406.5	9.25	8.9	4.98	14.5	2.25	2.5
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> (p)	128.5	30	168-170 <sup>c)</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> P	437.4	8.69	15.5	14.5	10.9	2.47	0.5
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P <sup>⊕</sup> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> (m)	100.9	39	111-112 <sup>c)</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>29</sub> F <sub>3</sub> P	434.5	8.75	8.2	4.85	14.5	—	

a) Sichtbarer Schmelzhuß. Die Proben schrumpfen bereits 5-10° tiefer zusammen.

b) Bei nicht umkristallisierten Analysenproben.

c) Nach verlustreicher Umkristallisation aus Aceton farb. Spicke.

d) Hergestellt von Herrn Dipl.-Chem. K. Röhlk.

e) In D<sub>2</sub>O gegen DSS. f) Ber. für das neutrale Fluorid: F 4.91.

wurde stark eingeengt, mit Kohle geklärt, mit 0.58 ccm (7.0 mMol) *Furfurol* und 150 ccm absol. Acetonitril versetzt, analog 5. bis zum Sdp. des Acetonitrils destilliert, dann noch 24 Stdn. zum Sieden erhitzt, eingedampft und der Rückstand in Methylenechlorid an Kieselgel chromatographiert: 394 mg (41 %) farbl., flüss. *1-[*a*-Furyl]-penten-(1)*. Eine Lösung des rohen Olefins in 50 ccm n-Hexan nahm in Gegenwart von 5 % Pd/C bei 20° 62.2 ccm (89 %) Wasserstoff auf. Das vom Katalysator und Solvens befreite, flüssige Rohprodukt wurde zur Entfernung einer polaren Verunreinigung in Methylenechlorid an Kieselgel chromatographiert, Ausb. 347 mg *2-n-Pentyl-furan* (36 % über beide Stufen), farbl. Flüssigkeit. Die IR-Spektren des Produkts und einer authent. Probe stimmten überein, ebenso die NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  bis auf ein schwaches zusätzliches Singulett im neuen Präparat bei  $\delta = 5.3$  ppm und in der Vergleichsprobe bei  $\delta = 7.25$  ppm.

- 23) *P. Ruggli und A. Dinger*, Helv. chim. Acta **24**, 173 (1941).  
24) *P. L'Ecuyer, F. Turcotte, J. Giguère, C. A. Olivier und P. Roberge*, Canad. J. Res., Sect. B **26**, 70 (1948), C. A. **42**, 4989 (1948).  
25) *H. A. Harrison und H. Wood*, J. chem. Soc. [London] **1926**, 577.  
26) *J. J. Sudborough und L. L. Lloyd*, J. chem. Soc. [London] **73**, 81 (1898).  
27) *H. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1148 (1904).

[45/70]