

Phosphanalkylene, 52^[1]**Umsetzung von [1-(Trimethylsilyl)alkyliden]triphenylphosphoranen mit Kohlendioxid und Folgereaktionen**

Hans Jürgen Bestmann*, Roman Dostalek und Reiner Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 7. Februar 1992

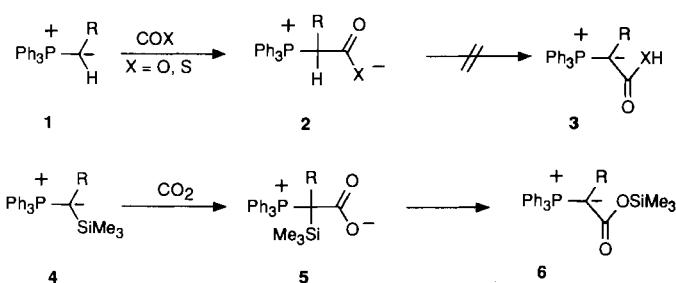
Key Words: Phosphonium ylides / Wittig reaction**Phosphane Alkenes, 52^[1]. – Reactions of [1-(Trimethylsilyl)alkylidene]triphenylphosphoranes with Carbon Dioxide**

2-(Triphenylphosphoranylidene) carboxylic acid esters **6** have been synthesized from 1-(trimethylsilylalkylidene)phosphoranes **4** and carbon dioxide. The reactions of the ylides **6** with

aldehydes **9** lead to α,β -unsaturated silyl esters **10** in good yields and with high (*E*) stereoselectivity. Thermolysis of **6d** affords (oxovinylidene)triphenylphosphorane (**7**).

Nachdem (1-Trimethylsilylalkyliden)phosphorane **4**^[2] aus Yliden **1** und Halogensilanen nach zwei Varianten in sehr guter Ausbeute und unter milden Bedingungen allgemein zugänglich geworden sind^[1], haben wir uns dem systematischen Studium des Reaktionsverhaltens dieser Verbindungs-klasse zugewandt. Wie die Umsetzungen von **4** mit Silyl-estern und Carbonsäureanhydriden zu Acylyliden gezeigt haben^[1], wird das Reaktionsverhalten von 1-silylierten Yliden entscheidend durch die Wanderungsfähigkeit der Trimethylsilyl-Gruppe vom Kohlenstoff- zum Sauerstoff-Atom geprägt^[3]. Wir haben nun gefunden, daß dieser Silatropie-Effekt auch bei der Reaktion von **4** mit Kohlendioxid auftritt.

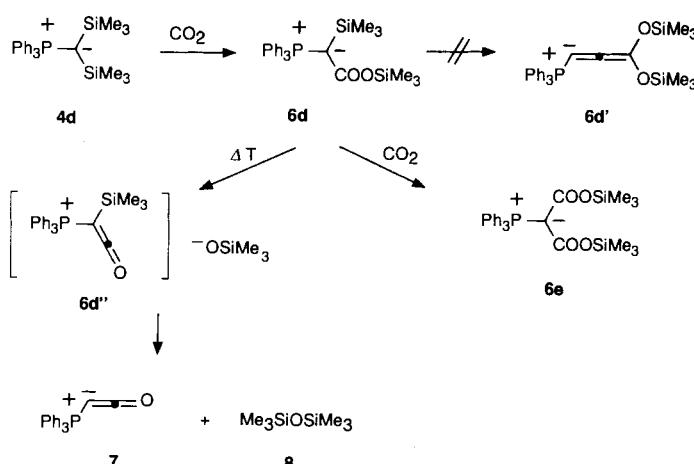
Während Ylide **1** mit Kohlendioxid und Kohlenoxidsulfid zu Betainen **2** reagieren^[4], wobei keine 1,3-Protonen-Verschiebung zu den isomeren Alkylidenphosphoranen **3** erfolgt, erhält man bei der Reaktion der silylierten Ylide **4** mit Kohlendioxid die neuen Ester-Ylide **6**^[5].



Als Triebkraft für die Silyl-Wanderung im Primärprodukt **5** ist die Bildung der thermodynamisch besonders stabilen Si–O-Bindung anzusehen. Formal ist die Reaktion als Einschubreaktion von **CO₂** in die C–Si-Bindung von **4** aufzufassen.

Tab. 1 veranschaulicht die Anwendungsbreite dieser Reaktion zur Darstellung von 2-(Triphenylphosphoranylidene)-carbonsäure-trimethylsilylestern **6**. Von besonderem Inter-

esse ist die Reaktion, wenn **4** zwei α -ständige Trimethylsilyl-Gruppen trägt (**R** = SiMe₃; **4d**). Neben dem zu erwartenden Produkt **6d** erhält man mit ca. 25% Ausbeute die Verbindung **6e**, die offensichtlich aus primär gebildetem **6d** und einem zweiten Äquivalent **CO₂** resultiert. Wendet man dra-



Tab. 1. 2-(Triphenylphosphoranylidene)carbonsäure-trimethylsilylester **6** aus 1-(Trimethylsilyl)alkylidenphosphoranen **4** und **CO₂**

6	R	Reak-tions-zeit	Ausb. (%)	IR ^[a] $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	NMR (δ -Werte) ²⁹ Si ^[b] ³¹ P ^[c]
a	H	15 min	80	1620	15.0
b	Et	1.5 h	76	1605	—
c	Ph	15 h	77	1570	15.8
d	SiMe ₃	10 h	43	1600	15.6, —5.9 ^[d]
e	CO ₂ SiMe ₃	48 h	60	1690	17.3 ^[e]
f	Br ^[f]	2 h	72	1630	18.1 ^[g]
					23.2 ^[g]

[a] KBr. — [b] C₆D₆, TMS. — [c] C₆D₆, 85% H₃PO₄ ext. Stand. — [d] d, ²J_{PSi} = 18.7 Hz. — [e] d, ⁴J_{PSi} = 1.2 Hz. — [f] Das Ausgangsmaterial **4f** ist aus **4a** und 1,2-Dibromtetrafluorethan zugänglich, vgl. Lit.^[6]. — [g] In CDCl₃.

stischere Bedingungen (Autoklavenreaktion bei 55 bar CO₂-Druck) an, so erhält man ausschließlich das Folgeprodukt **6e**.

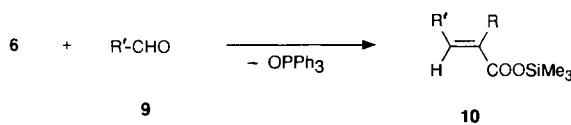
Die kristallinen Ylide **6** zeigen im Vergleich zu den 1-silylierten Vorläufern **4** eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Eine Ausnahme bilden hierbei die Ylide **6c** und **6d**, die sehr leicht hydrolysiert werden und daher auch unter Schutzgas nur schwer zu reinigen sind.

Bis auf **6e** weisen die Verbindungen **6** im IR-Spektrum eine langwellig verschobene Estercarbonyl-Bande bei $\tilde{\nu} = 1600\text{ cm}^{-1}$ auf, wie sie auf Grund der Delokalisierung des Elektronenpaars am ylidischen C-Atom für resonanzstabilisierte Ylide dieses Typs charakteristisch ist^[7]. Im Falle der Verbindung **6e**, bei der sich die carbanionische Ladung zu gleichen Teilen auf beide π -Akzeptoren verteilt, tritt die Carbonyl-Bande bei $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$ auf.

Die ²⁹Si-NMR-Spektren der Ylide **6** zeigen Singulettsignale im Bereich von $\delta = 15 - 18$. Eine ⁴J_{P, Si}-Kopplung zwischen Silicium- und Phosphor-Atom tritt nicht auf oder ist, wie im Falle von **6e**, sehr klein. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **6d** zeigt ein Singulett bei $\delta = 15.6$ und ein Dublett bei $\delta = -5.9$ mit einer Si,P-Kopplung von $J = 18.7\text{ Hz}$. Aufgrund dieses Befundes schließen wir eine prinzipiell zu diskutierende, durch 1,3-Silyl-Verschiebung mögliche Keten-Acetal-Struktur **6d'** aus.

Erhitzt man **6d** auf 110–120°C, so zerfällt es in einer 1,3-Eliminierung unter Bildung von (Oxovinylidene)triphenylphosphoran (**7**)^[8] und Hexamethyldisiloxan (**8**), möglicherweise über die Zwischenstufe **6d''**.

Mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden **9** reagieren die Ylide **6** unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid zu α,β -ungesättigten Carbonsäure-trimethylsilylestern **10**.



Tab. 2 zeigt das Ergebnis der durchgeföhrten Wittig-Reaktionen. Mit **6f** ist wegen seiner geringen Reaktivität keine Wittig-Reaktion möglich. Die Umsetzungen von **6c** und **6d** mit Aldehyden sind von Nebenreaktionen (Desilylierung und Decarboxylierung mit **6c**, im Falle von **6d** Thermolyse zu **7**) begleitet und daher präparativ wenig brauchbar.

Tab. 2. α,β -Ungesättigte Carbonsäure-trimethylsilylester **10** aus Yliden **6** und Aldehyden **9**

10	R	R'	Reaktionsbedingungen	Ausb. (%)	Sdp. [°C/Torr] [^a]	Isomerenverhältnis (E)/(Z)
a	H	4-MeOC ₆ H ₄	24 h/Benzol	79	95/0.05	5.6:1 ^[b]
b	H	MeO ₂ C[CH ₂] ₂	3 h/Benzol	75	68/0.035	5.7:1 ^[b]
c	Et	4-MeOC ₆ H ₄	4 d/Toluol	51	108/0.09	4.9:1 ^[c]
d	Et	Bu	4 d/Toluol	35	54/0.65	6.1:1 ^[c]
e	Br	Ph	4 d/Benzol	64	71/0.01	7.3:1 ^[c]

^[a] Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur. — ^[b] Verhältnis der olefinischen H-Atome im ¹H-NMR-Spektrum. — ^[c] Gaschromatographisch bestimmt.

Man erhält die α,β -ungesättigten Ester **10** als (Z)/(E)-Gemische, in denen das (E)-Isomer deutlich überwiegt. Dieser Befund steht im Einklang mit unseren Vorstellungen zum Mechanismus und zur Stereochemie der Wittig-Reaktion^[9]. Die Isomerenverhältnisse wurden mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie und der Gaschromatographie ermittelt. Die Konfigurationszuordnung der trisubstituierten Olefine erfolgte durch Vergleich ihrer ¹H-NMR-Daten mit berechneten Werten nach der Inkrementmethode^[10].

Wir danken der Volkswagen-Stiftung, Hannover, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff in einer Atmosphäre aus nachgereinigtem und mit KOH getrocknetem Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, destilliert und unter N₂-Schutz aufbewahrt. — IR: Spektralphotometer 1, 3 und 8, Fa. Beckman. — ¹H-, ³¹P- und ²⁹Si-NMR: JNM-PMX 60, JNM-PS 100 und JNM-GX 400 FT, Fa. Jeol. — MS: Varian MAT CH-4B (EFO-4B Quelle, Direkteinlaß, 70 eV). — GC-Analysen: Sigma 1, Fa. Perkin-Elmer, Split 1:100, N₂ 22 ml/s, Kapillarsäule (25 m, Innen-durchmesser 0.25 mm, SE-54). — Elementaranalysen: Verbrennungsautomat Heraeus CHN-Rapid. — Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — Die silylierten Ausgangs-Ylide **4a**–**4e** wurden nach Lit.^[1], **4f** wurde analog der entsprechenden Iod-Verbindung nach Lit.^[6] hergestellt.

[Brom(trimethylsilyl)methylen]triphenylphosphoran (4f): Eine Lösung von 17.9 g (51.2 mmol) **4a** in 170 ml Diethylether wird bei 0°C unter Rühren zügig mit 5.68 g (25.6 mmol) 1,2-Dibromtetrafluorethan in 20 ml des gleichen Solvens versetzt und anschließend 20 h unter Rückfluß erhitzt. Danach filtriert man ausgefallenes Triphenyl[(trimethylsilyl)methyl]phosphonium-bromid ab, befreit das Filtrat vom Lösungsmittel, nimmt den Rückstand mit 110 ml Hexan auf und filtriert heiß von Verunreinigungen ab. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur und schließlich auf –25°C fällt **4f** in Form von langen, gelben Kristallnadeln an. Der Kristallbrei wird kalt abgesaugt, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen und erneutes Abkühlen kann aus der Mutterlauge noch weiteres **4f** erhalten werden; Ausb. 9.40 g (86%), Schmp. 83–90°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.24$ (s, 9H, SiMe₃), 6.95–7.45 und 7.60–8.20 (m, 15H, Aryl-H). — ³¹P-NMR (C₆D₆): $\delta = 17.8$. — ²⁹Si-NMR (C₆D₆): $\delta = -3.4$ (d, ²J_{P, Si} = 27.4 Hz). — MS: *m/z* = 426/428 [M⁺].

C₂₂H₂₄BrPSi (427.4) Ber. C 61.82 H 5.67 Gef. C 61.85 H 5.66

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von 2-(Triphenylphosphoranylidene)carbonsäure-trimethylsilylestern **6**:* In eine Lösung von 20 mmol Phosphoran **4** in ca. 100 ml Benzol bzw. THF wird über eine Gasbrause ein mäßiger Strom Kohlendioxid eingeleitet, das vorher Waschflaschen mit konz. H₂SO₄ und P₂O₅ passiert hat. Die Einleitungsdauer ist Tab. 1 zu entnehmen. Zur Darstellung von **6e** bringt man eine Lösung von 30 mmol Ylid **4d** in 45 ml THF in einen 0.25-l-Autoklaven und setzt sie 2 d bei 30°C einem CO₂-Druck von 55 bar aus. Nach Beendigung der Reaktion wird das Solvens unter verminderterem Druck entfernt, der Rückstand mit ca. 100 ml Diethylether aufgenommen und — gegebenenfalls auch heiß — von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf –25°C fallen die Phosphorane **6** meist kristallin an. Unter Umständen muß durch Hexan-Zusatz die Bildung von Kristallkeimen angeregt werden. Man filtriert ab und

trocknet bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum. Die folgenden Verbindungen wurden auf diese Weise hergestellt (Ausb., IR-, ^{29}Si -NMR und ^{31}P -NMR-Daten vgl. Tab. 1; aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit ist für die Verbindungen **6b**–**6e** eine zuverlässige Schmelzpunktangabe nicht möglich).

2-(Triphenylphosphoranylidene)essigsäure-trimethylsilylester (6a): Aus **4a**^[1]; weiße Nadeln, Schmp. 80–82°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.07$ (s, 9H, SiMe₃), 2.8 (d, $J_{\text{P},\text{H}} = 24$ Hz, 1H, PCH), 7.15–7.9 (m, 15H, Aryl-H). — MS: $m/z = 392$ [M $^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{PSi}$ (392.5) Ber. C 70.38 H 6.42 Gef. C 70.47 H 6.49

2-(Triphenylphosphoranylidene)butansäure-trimethylsilylester (6b): Aus **4b**^[1]; blaßgelbe Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.2$ (s, 9H, SiMe₃), 1.2 (t, $J_{\text{H},\text{H}} = 8$ Hz, 3H, CH₃), 2.3 (dq, $J_{\text{P},\text{H}} = 19$ Hz, $J_{\text{H},\text{H}} = 8$ Hz, 2H, CH₂CH₃), 6.9–7.9 (m, 15H, Aryl-H). — MS: $m/z = 420$ [M $^+$].

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PSi}$ (420.1) Ber. C 71.41 H 6.90 Gef. C 71.19 H 6.81

2-Phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)essigsäure-trimethylsilylester (6c): Aus **4c**^[1]; weiße Kristalle. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.18$ (s, 9H, SiMe₃), 6.7–8.1 (cm, 20H, Aryl-H). — MS: $m/z = 468$ [M $^+$].

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{PSi}$ (468.6) Ber. 74.32 H 6.25 Gef. C 74.21 H 6.33

2-(Trimethylsilyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)essigsäure-trimethylsilylester (6d): Aus **4d**^[1]. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.2$ und 0.23 (jeweils s, zus. 18H, SiMe₃ und OSiMe₃), 6.85–7.3 und 7.4–8.0 (m, 15H, Aryl-H). — MS: $m/z = 464$ [M $^+$]. — Die Substanz wurde nicht analysenrein erhalten.

2-(Triphenylphosphoranylidene)malonsäure-bis(trimethylsilyl-ester) (6e): Aus **4d** bei 55 bar CO₂-Druck. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.22$ (s, 18H, SiMe₃), 6.9–7.3 und 7.4–8.0 (m, 15H, Aryl-H). — MS: $m/z = 508$ [M $^+$].

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{PSi}_2$ (508.8) Ber. C 63.74 H 6.55
Gef. C 64.18 H 6.31

2-Brom-2-(triphenylphosphoranylidene)essigsäure-trimethylsilylester (6f): Aus **4f**; weiße Kristalle, Schmp. 162–163°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.1$ (s, 9H, SiMe₃), 7.1–8.0 (m, 15H, Aryl-H). — MS: $m/z = 470/472$ [M $^+$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BrO}_2\text{PSi}$ (471.4) Ber. C 58.61 H 5.14
Gef. C 58.40 H 5.13

(Oxovinylidene)triphenylphosphoran (7): Man erhitzt 500 mg (1.07 mmol) **6d** in einer Kugelrohrapparatur langsam auf 120°C. Dabei destilliert ab 110°C **8**, das gaschromatographisch identifiziert wird. Als Rückstand verbleiben 296 mg (91%) **7**, Schmp. und Misch-Schmp. 170°C (Lit.^[8] 171–172°C). Die IR- und ^{31}P -NMR-Daten sind identisch mit denen authentischen Materials.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von α,β -ungesättigten Carbonsäure-trimethylsilylestern 10: Ca. 5 mmol Phosphoran **6** werden in 40 ml Benzol bzw. Toluol gelöst, mit der äquivalenten Menge Aldehyd **9** versetzt und 1–4 d unter Rückfluß erhitzt. Danach entfernt man das Solvens im Vakuum, nimmt den Rückstand mit 20 ml Petrolether auf und filtriert vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid ab. Unter verminderter Druck befreit man erneut vom Lösungsmittel und reinigt den ölichen Rückstand durch Destillation (KGR = Kugelrohrdestillation). Die folgenden Verbindungen wurden auf diese Weise hergestellt [Reaktionsdauer, Ausb., Sdp., und (E)/(Z)-Verhältnis vgl. Tab. 2].

3-(4-Methoxyphenyl)-2-propensäure-trimethylsilylester (10a): Aus **6a** und 4-Anisaldehyd. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1685$ cm $^{-1}$ (CO). —

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.35$ (s, 9H, SiMe₃); 3.2 (s, 3H, OCH₃); AB-System: $\delta_A = 6.2$ (d, $J_{\text{A},\text{B}} = 16$ Hz, 1H, Olefin-H), $\delta_B = 7.6$ (d, $J_{\text{A},\text{B}} = 16$ Hz, 1H, Olefin-H); AB-System: $\delta_A = 6.9$ (d, $J_{\text{A},\text{B}} = 9$ Hz, 2H, Aryl-H), $\delta_B = 7.4$ (d, $J_{\text{A},\text{B}} = 9$ Hz, 2H, Aryl-H). — MS: $m/z = 250$ [M $^+$].

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$ (250.4) Ber. C 62.36 H 7.25 Gef. C 62.59 H 7.34

5-(Methoxycarbonyl)-2-pentensäure-trimethylsilylester (10b): Aus **6a** und 4-Oxobutansäure-methylester. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1705$ cm $^{-1}$ (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.23$ (s, 9H, SiMe₃), 2.37 (m, 4H, O₂C[CH₂]₂), 3.6 (s, 3H, OCH₃), 5.45–5.9 (m, 1H, Olefin-H), 6.5–7.1 (m, 1H, Olefin-H). — MS: $m/z = 230$ [M $^+$].

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Si}$ (230.4) Ber. C 52.08 H 7.81 Gef. C 52.06 H 7.92

2-Ethyl-3-(4-methoxyphenyl)-2-propensäure-trimethylsilylester (10c): Aus **6b** und 4-Anisaldehyd. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1680$ cm (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.37$ (s, 9H, SiMe₃); 1.2 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 2.5 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂CH₃); 3.8 (s, 3H, OCH₃); AB-System: $\delta_A = 6.8$ (d, $J_{\text{A},\text{B}} = 9$ Hz, 2H, Aryl-H), $\delta_B = 7.3$ (d, $J_{\text{A},\text{B}} = 9$ Hz, 2H, Aryl-H); 7.7 (s, 1H, Olefin-H). — MS: $m/z = 278$ [M $^+$].

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}$ (278.5) Ber. C 64.69 H 7.98 Gef. C 64.59 H 7.74

2-Ethyl-2-heptensäure-trimethylsilylester (10d): Aus **6b** und Valeraldehyd. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1680$ cm $^{-1}$ (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.28$ (s, 9H, SiMe₃), 0.7–1.7 (m, 10H, CH₃CH₂CH₂ und CH₂CH₃), 1.9–2.5 (m, 4H, C=CCH₂), 6.7 (t, $J_{\text{H},\text{H}} = 7$ Hz, 1H, Olefin-H). — MS: $m/z = 228$ [M $^+$]. — Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

2-Brom-3-phenyl-2-propensäure-trimethylsilylester (10e): Aus **6b** und Benzaldehyd. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1695$ cm $^{-1}$ (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.22$ [s, 9H, SiMe₃, (Z)], 0.38 [s, 9H, SiMe₃, (E)], 7.2–8.1 (m, 5H, Aryl-H), 8.3 (s, 1H, Olefin-H). — MS: $m/z = 298/300$ [M $^+$].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2\text{Si}$ (299.3) Ber. C 48.16 H 5.06
Gef. C 48.22 H 4.93

1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylethen: Aus **6c** und 4-Anisaldehyd; Ausb. 30%, Sdp. 150°C/0.015 Torr. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 1600$ cm $^{-1}$ (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]DMSO): $\delta = 3.7$ (s, 3H, OCH₃), 6.3–7.5 (m, 11H, Aryl- und Olefin-H). — MS: $m/z = 210$ [M $^+$]. — Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

^[1] 51. Mitteilung: H. J. Bestmann, A. Bomhard, R. Dostalek, R. Pichl, R. Riemer, R. Zimmermann, *Synthesis*, im Druck.

^[2] 1-Silyl-substituierte Alkylenphosphorane wurden insbesondere durch H. Schmidbaur et al. erschlossen; Übersichten: H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 62–70; H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1982**, Bd. E1, S. 648–651.

^[3] Weitere Silyl-Wanderungen vom Kohlenstoff- zum Sauerstoff-Atom: H. Gilman, R. H. Tomasi, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3647–3650; H. Schmidbaur, H. Stühler, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 345–346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 321–322; W. Malisch, H. Blau, S. Voran, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 827–828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 780; F. Plénat, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4705–4708.

^[4] ^[4a] H. J. Bestmann, T. Denzel, H. Salbaum, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1275–1276. — ^[4b] H. J. Bestmann, H. Salbaum, *Bull. Soc. Chem. Belg.* **1979**, 88, 951–956.

^[5] Vgl. die Umsetzung von Dimethyl(phenyl)[1-(trimethylsilyl)methylen]phosphoran mit Heterocumulen: K. Itoh, H. Hayashi, M. Fukui, Y. Ishii, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, 339–346.

^[6] H. J. Bestmann, H. C. Rippel, R. Dostalek, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5261–5262.

^[7] H. J. Bestmann, H. Schulz, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 674, 11–17.

- [⁸] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274–277.
[⁹] H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th Ed.* **1982**, Bd. E1, S. 713–717.
[¹⁰] U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon, S. Sternhell, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 691–697.

[57/92]

CAS-Registry-Nummern

4a: 3739-97-7 / **4b:** 82294-34-6 / **4c:** 99328-15-1 / **4d:** 36050-78-9 /
4f: 141293-44-9 / **6a:** 141293-38-1 / **6b:** 141293-39-2 / **6c:** 141293-
40-5 / **6d** (\equiv **4e**): 141293-41-6 / **6e:** 141293-42-7 / **6f:** 141293-43-8 /
7: 15596-07-3 / **9a:** 123-11-5 / **9b:** 13865-19-5 / **9d:** 110-62-3 / **9e:**
100-52-7 / **10a:** 141293-45-0 / **10b:** 141293-46-1 / **10c:** 141293-
47-2 / **10d:** 141293-48-3 / **10e:** 141293-49-4 / CO₂: 124-38-9