

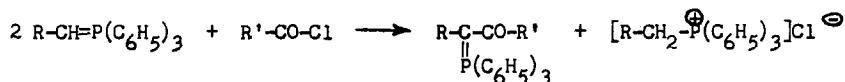
C-ACYLIERUNG VON TRIPHENYLPHOSPHIN-ALKYLENEN MIT AKTIVIERTEN ESTERN

H.J. Bestmann und B. Arnason

Organisch Chemisches Institut der Technischen Hochschule, München

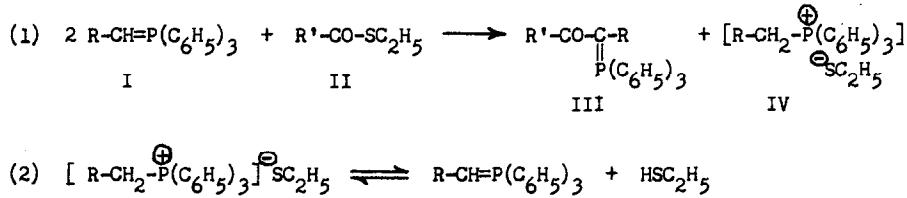
(Received 20 July 1961)

TRIPHENYLPHOSPHIN-ALKYLENE lassen sich mit Säurechloriden nach folgendem Schema acylieren:¹



Wir haben nun gefunden, dass man statt der Säurechloride auch aktivierte Ester verwenden kann, wie z.B. Phenylester oder Thiophenylester. Dabei entstehen neben den Triphenylphosphin-acyl-alkylenen die entsprechenden Phosphonium-phenolate bzw. Thiophenolate.

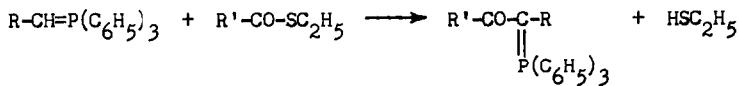
Die Reaktion mit diesen Verbindungen verläuft in zwei Stufen:



Das zunächst gebildete Phosphonium-ethylmercaptid IV spaltet in einer Gleichgewichtsreaktion beim Erwärmen Mercaptan ab. Dabei entsteht das Ylid I, das mit weiterem Thiolester reagiert und so aus dem Gleichgewicht entfernt

¹ H.J. Bestmann, Tetrahedron Letters No. 4, 7 (1960).

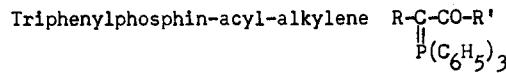
wird. Es resultiert also folgender Gesamtreaktionsablauf:



Man spart also gegenüber dem Säurechloridverfahren 1 Mol Phosphinalkylen ein.

Zum Beweis des Vorliegens des in Gleichung 2 angeführten Gleichgewichtes wurde aus Triphenylphosphin-methylen und Aethylmercaptan das kristallisierte Phosphoniummercaptid (IV, R=H) dargestellt, und dieses dann unter Erwärmen mit Benzophenon umgesetzt. Dabei entsteht durch Wittig-Reaktion mit dem im Gleichgewicht befindlichen Triphenylphosphin-methylen (I, R=H) 1,1-Diphenylmethylen neben Aethylmercaptan.

In der folgenden Tabelle sind die durch Acylierung von Triphenylphosphin-alkylenen mit Thioestern dargestellten Triphenylphosphin-acyl-alkylene aufgeführt.



Nr	R	R'	Schmp (°C)	Ausbeute in % d. Th bez. auf einges. Thioester
1	H	CH ₃	200	78
2	H	C ₆ H ₅	180	80
3	H	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	149	80
4	CH ₃	C ₆ H ₅	170	93
5	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH=CH	205	68
6	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	165	76

Aus den Verbindungen 1-6 lassen sich durch Wittig-Reaktion,^{1,2} durch

² G. Wittig und U. Schöllkopf Chem. Ber. 87, 1318 (1954); F. Ramirez und S. Dershowitz J. Org. Chem. 22, 41 (1957).

Hydrolyse¹ oder durch reduktive Spaltung mit Zink in Eisessig³ verschiedenartigste Ketone gewinnen.

³ vergl. S. Trippett und D.M. Walker, J.Chem.Soc. 1266 (1961).