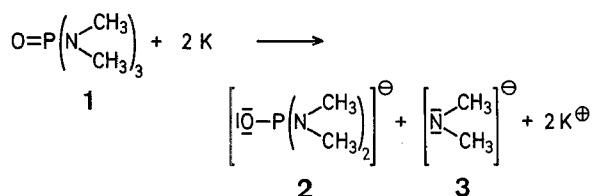


Reaktionen mit Phosphinalkylenen; XXXII¹. Herstellung und Reaktionen von Alkyldenphosphoranen (Phosphinalkylenen) in Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Verwendung von $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^\ominus$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ als Basen

H. J. BESTMANN und W. STRANSKY

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-852 Erlangen, Henkestr. 42

Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT, **1**) reagiert mit Kalium über blaue Radikalanionen-Lösungen zu den Anionen **2** und **3**².



Die beiden Basen **2** und **3** eignen sich vorzüglich, aus Phosphoniumsalzen (**4**) die korrespondierenden Ylide **5** im Lösungsmittel HMPT in Freiheit zu setzen. Wittig-Reaktionen solcher Ylid-Lösungen verlaufen besonders glatt. Bei Verwendung von Aldehyden (**6**) und Alkyldenphosphoranen (**5**) mit $\text{R}^1 = \text{Alk}$ entstehen in hoher Stereoselektivität^{3,4} die (Z)-Alkene **7** (vgl. Tabelle).

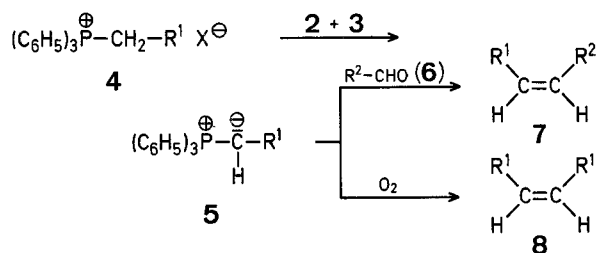


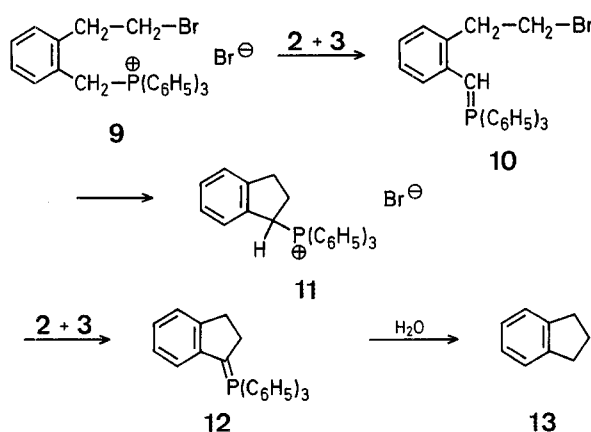
Tabelle. Alkene (**7** bzw. **8**) aus Alkyldenphosphoranen (**5**) und Aldehyden (**6**) oder durch Oxidation in HMPT (Basen $\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^\ominus$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)²

	R^1	R^2	Ausbeuten (%)		(Z)/(E)-Verhältnis in 7 und 8
			7	8	
a	C_6H_5	C_6H_5	84	70	47:53
b	CH_3	C_6H_5	55		86:14 ^a
c	C_2H_5	C_2H_5	82	70	96:4 ^a
d	<i>n</i> - C_3H_7	<i>n</i> - C_3H_7	76	60	95:5 ^a
e	<i>n</i> - C_4H_9	<i>n</i> - C_4H_9		48	95:5 ^a
f	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2 + \text{Cyclohexenon} \longrightarrow \text{Cyclohexenyliden} + \text{H}_2\text{O}$		69		
	5 ($\text{R}^1 = \text{H}$) 7f				

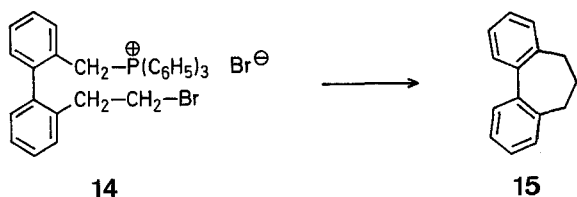
^a Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses erfolgte gas-chromatographisch (Säulenlänge: 5 m, Durchmesser: 1/8", Füllung: Chromosorb PAW 80-100 mesh, 1,2,3-Tris[2-cyanoäthoxy]-propan (10%), Silbernitrat (3%); Trägergas: Stickstoff).

Auch die Oxidation der nach dieser Methode hergestellten Ylid-Lösungen mit Sauerstoff, bei der aus **5** die Alkene **8** entstehen⁵, läßt sich mit sehr gutem Erfolg durchführen, wobei für $\text{R}^1 = \text{Alk}$ die gleiche (Z)-Stereoselektivität bei der Bildung von **8** eintritt (vgl. Tabelle).

Während die Acylierung von Alkyldenphosphoranen (**5**) mit Carbonsäurechloriden und Thiocarbonsäure-S-estern⁶ in HMPT nur zu sehr mäßigen Ausbeuten führt, ist die unter Ringschluß verlaufende intramolekulare C-Alkylierung der früheren von uns beschriebenen Methodik⁷ in anderen Lösungsmitteln überlegen. So entsteht aus dem Phosphoniumsalz **9** mit **2** und **3** das Ylid **10**, das durch intramolekulare nucleophile Substitution den Ring zu **11** schließt. Aus **11**



bildet sich mit weiterer Base das Phosphoran **12**, dessen Hydrolyse in 60% Ausbeute Indan (**13**) liefert. In analoger Reaktionsfolge gewinnt man aus dem Phosphoniumsalz **14** das 6,7-Dihydro-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten (**15**).



Die Wittig-Reaktion unter den oben genannten Bedingungen eignet sich insbesondere zur Synthese von Pheromonen und Pheromon-Analogen mit (Z)-Konfiguration⁸, worüber wir gesondert berichten werden.

Lösungen von Alkylidetriphenylphosphoranen in HMPT; allgemeine Herstellungsvorschrift:

Unter Stickstoff gibt man klein geschnittenes Kalium (1.96 g, 50 g-atom) in absolutes HMPT⁹ (50 ml). Nach 1–2 h hat sich alles Kalium gelöst. Zur Basen-Lösung wird eine Aufschlämmung eines Triphenylphosphoniumsalzes (50 mmol) in HMPT (50 ml) gegeben. Anschließend wird das gebildete Dimethylamin im Vakuum bei 10–14 torr unter Feuchtigkeitsausschluss weitgehend abgezogen. Nach 4 h Rühren kann die Ylid-Lösung für die Wittig-Reaktion eingesetzt oder der Oxidation unterworfen werden.

Stilben (7a bzw. 8a):

Methode A, durch Wittig-Reaktion: Zu einer aus Benzyltriphenylphosphonium-chlorid (19.4 g, 50 mmol) hergestellten Lösung von Benzylidetriphenylphosphoran (5a; 50 mmol) in HMPT läßt man unter Rühren Benzaldehyd (5.8 g, 55 mmol) tropfen. Nach 2 h Rühren wird Wasser (200 ml) zugegeben, mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzol-Phase nacheinander mit 5%iger Schwefelsäure, Natrium-hydrogensulfid-Lösung und Wasser gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Den Rückstand digeriert man mit eiskaltem Methanol (20 ml), saugt das ungelöste (E)-Stilben ab (Ausbeute: 4.0 g, 44%; F: 121°), destilliert aus dem Filtrat das Methanol ab und digeriert den Rückstand mit kaltem Petroläther. Das ungelöste Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt, aus dem Filtrat das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält (Z)-Stilben; Ausbeute: 3.6 g (40%); Kp: 134°/11 torr (Lit.¹⁰, Kp: 134°/10 torr).

Methode B, durch Oxidation: In einem Autoxidationsschlenkrohr^{5a} stellt man aus Benzyltriphenylphosphonium-bromid (2.91 g, 75 mmol) eine Lösung von Benzylidetriphenylphosphoran (5a) her und leitet durch diesen unter Eiskühlung solange Sauerstoff, bis keine Aufnahme mehr erfolgt^{5a} (Dauer ~ 3 h). Anschließend wird wie unter A aufgearbeitet; Ausbeute: 2.6 g (39%) (E)-Stilben und 2.1 g (31%) (Z)-Stilben.

1-Phenylpropen (7b):

Zu einer aus Äthyltriphenylphosphonium-bromid (18.6 g, 50 mmol) hergestellten Lösung von Äthylidetriphenylphosphoran (5b) in wasserfreiem HMPT gibt man unter Eiskühlung Benzaldehyd (5.8 g, 55 mmol) und arbeitet wie bei der Herstellung von 7a auf. Nach Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand im rotierenden Kugelrohr bei 15 torr und einer Badtemperatur von 80–90° destilliert und das Destillat im Vakuum fraktioniert; Ausbeute: 3.3 g (55%); Kp: 59°/15 torr (Lit.¹¹, Kp: 172–173°/754 torr); (Z)/(E)-Verhältnis s. Tabelle.

3-Hexen (7c bzw. 8c):

Methode A, durch Wittig-Reaktion: Zu einer aus Propyltriphenylphosphonium-bromid (19.3 g, 50 mmol) hergestellten Lösung von Propylidetriphenylphosphoran (5c) in HMPT gibt man unter Eiskühlung Propanal (3.1 g, 55 mmol). Nach 24 h destilliert man das 3-Hexen bei einer Badtemperatur von 80–100° aus dem Reaktionsgemisch heraus, nimmt das Destillat in Pentan auf, wäscht und trocknet die Lösung wie bei 7a beschrieben, destilliert das Lösungsmittel über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne ab und fraktioniert den Rückstand; Ausbeute: 3.5 g (82%); Kp: 63–65°/760 torr (Lit.¹², Kp: 63–65°/720 torr); (Z)/(E)-Verhältnis s. Tabelle.

Methode B, durch Oxidation: Eine Lösung des Phosphorans 5c (aus 28.9 g Phosphoniumsalz, 75 mmol) in HMPT wird wie bei 8a beschrieben oxidiert (Reaktionszeit 90 min) und dann aufgearbeitet wie bei Methode A; Ausbeute: 4.4 g (70%).

4-Octen (7d bzw. 8d):

Methode A, durch Wittig-Reaktion: Zu einer aus Butyltriphenylphosphonium-bromid hergestellten Lösung von Butylidetriphenylphosphoran (20.0 g, 50 mmol) in HMPT (50 ml) gibt man unter Eiskühlung Butanal (4.0 g, 55 mmol). Nach 12 h Reaktionszeit wird bei einer Badtemperatur von 120–126° das 4-Octen aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert und das Destillat wie bei 7c beschrieben aufgearbeitet; Ausbeute: 4.3 g (76%); Kp: 120°/760 torr (Lit.¹³, Kp: 122°/760 torr); (Z)/(E)-Verhältnis s. Tabelle.

Methode B, durch Oxidation: Eine Lösung des Phosphorans 5d (aus 30.0 g Phosphoniumbromid, 75 mmol) in HMPT wird wie bei 8a beschrieben oxidiert (Reaktionszeit 1 h) und aufgearbeitet wie in Methode A; Ausbeute: 6.1 g (60%).

5-Decen (8e):

Man leitet durch eine Lösung von Pentylidetriphenylphosphoran (5e; aus 36.4 g Pentyltriphenylphosphonium-bromid, 88 mmol) in HMPT (75 ml) bis zur beendeten Aufnahme Sauerstoff und arbeitet nach Zugabe von Wasser (200 ml) wie bei 7b beschrieben auf unter Verwendung von Pentan als Extraktionsmittel; Ausbeute: 2.9 g (48%); Kp: 59°/11 torr (Lit.¹⁴, Kp: 73°/30 torr); (Z)/(E)-Verhältnis s. Tabelle.

Methylenecyclohexan (8f):

Analog 7b aus einer Lösung von Methyltriphenylphosphoran (5f; aus 17.9 g Methyltriphenylphosphonium-bromid, 50 mmol) in HMPT (50 ml) und Cyclohexanon (5.4 g, 55 mmol); Reaktionszeit: 3 h. Nach Abdestillieren des Pentans über eine Kolonne wird der Rückstand fraktioniert; Ausbeute: 3.3 g (69%); Kp: 99 bis 100°/760 torr (Lit.¹⁴, Kp: 102–103°/760 torr).

Indan (13):

Zu einer Suspension von 2-(2-Bromoäthyl)-benzyl-triphenylphosphonium-bromid⁷ (9; 16.2 g, 30 mmol) in absolutem HMPT (50 ml) läßt man unter Rühren die äquivalente Menge einer aus Kalium und HMPT hergestellten Basen-Lösung zutropfen. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird 30 min auf 60° erwärmt, wobei sich die zunächst rote Lösung nach hellgelb aufhellt. Es wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann erneut eine aus Kalium (1.2 g, 30 g-atom) und HMPT bereitete Basen-Lösung zugegeben. Nach 1 h Rühren versetzt man mit Wasser (200 ml) und arbeitet wie bei 8e beschrieben auf; Ausbeute: 2.2 g (62%); Kp: 87–88°/45 torr (Lit.⁷, Kp: 117°/760 torr). Das ¹H-N.M.R.- und das Massen-Spektrum sind identisch mit dem der in Lit.⁷ beschriebenen Verbindung.

6,7-Dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (15):

Analog der Herstellung von 13 aus 2-(2-Bromoäthyl)-2'-(triphenylphosphoniomethyl)-biphenyl-bromid⁷ (14; 18.5 g, 30 mmol) und der aus HMPT und Kalium hergestellten Base (2 × 30 mmol). Nach Abziehen des Pentans chromatographiert man den Rückstand an Aluminiumoxid (Woellm, neutral, Aktivität II) mit Cyclohexan als Elutionsmittel (Säulenlänge 60 cm, Ø 2 cm). Aus dem Eluat wird das Cyclohexan abgedampft. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert; Ausbeute: 3.4 g (57%); Kp: 99 bis 100°/0.1 torr (Lit.¹⁴, Kp: 90–100°/0.1 torr). Das ¹H-N.M.R.- und Massen-Spektrum sind identisch mit dem der in Lit.⁷ beschriebenen Verbindung.

Eingang: 12. August 1974

¹ XXXI. Mitteil. H. J. Bestmann, S. Pfohl, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

² Vgl. dazu die Übersicht von H. Normant, *Angew. Chemie* **79**, 1029 (1967), *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 1046 (1967).

³ Über die (Z)-Stereoselektivität der Wittig-Reaktion bei Verwendung salzfreier Ylide vgl. M. Schlosser, K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 1 (1967).

- ⁴ Wir werden an anderer Stelle ausführlich über theoretische und präparative Aspekte der Stereochemie der Wittig-Reaktion berichten.
- ⁵ a: H. J. Bestmann, O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96**, 1899 (1963).
b: H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner, O. Kratzer, *Chem. Ber.* **99**, 2848 (1966).
- ⁶ H. J. Bestmann, R. Armsen, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).
- ⁷ H. J. Bestmann, R. Härtl, H. Häberlein, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 33 (1968).
- ⁸ Vorläufige Mitteilungen:
H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 207.
H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, A. Plenchette, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 779.
H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, H. Platz, *Chem. Zeitung* **98**, 161 (1974).
O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, E. Priesner, *Nachrichten aus Chemie und Technik* **21**, 501 (1973).
- ⁹ Lieferfirma, Wacker-Chemie, Burghausen. Absolutiert durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß über fein gepulvertem Calciumhydrid im Wasserstrahlvakuum und anschließende Destillation über eine Silberspiegelkolonne; Kp: 106°/11 torr.
- ¹⁰ T. W. J. Taylor, C. E. J. Cramford, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1130.
- ¹¹ H. Emde, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **44**, 3224 (1911).
- ¹² M. Lespian, L. T. Eby, *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 2684 (1941).
- ¹³ M. C. Hoff, K. W. Greenlee, C. E. Boord, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3329 (1951).
- ¹⁴ A. C. Cope, R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 1012 (1956).