

Über die Umsetzung von Phosphor-yliden mit Epoxyden, 1. Mitt.

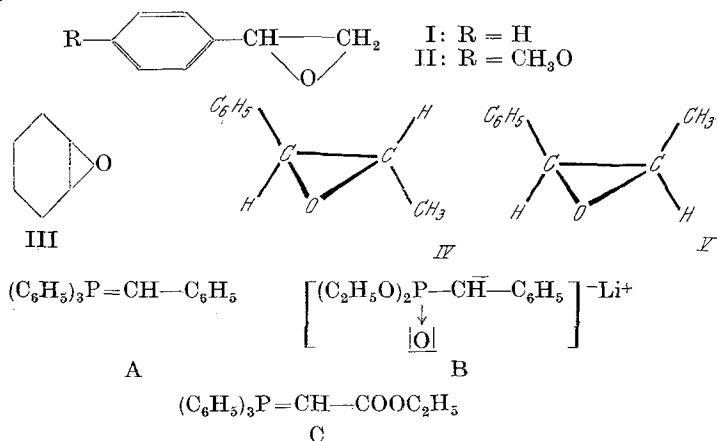
Von

E. Zbiral

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Juli 1962)

Untersuchungen über das Verhalten von Epoxyden gegenüber Phosphor-yliden wurden mit einer Ausnahme¹ bisher nicht durchgeführt. Bei formalem Ersatz der Sauerstoffvalenzen durch den jeweiligen reaktiven Rest aus dem Phosphor-ylid war die Bildung von Cyclopropan-derivaten zu erwarten. Prinzipiell mußte man auch an gleichzeitig verlaufende Isomerisierungen denken. Der Temperaturbereich, der bei den nachstehenden Reaktionen eingehalten wurde, betrug 40—150°. Bisher ergaben sich bei der Untersuchung der Verbindungen I—V folgende Befunde:



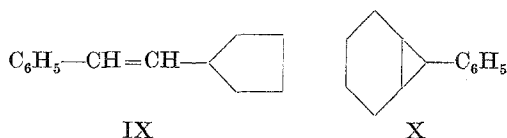
I lieferte mit A fast ausschließlich das *cis*-1,3-Diphenylpropen VI. Dies folgt aus dem Bromadditionsprodukt², das man aus dem Koh-

¹ W. S. Wadsworth und W. D. Emmons, *Chemiker-Ztg.* **13**, 476 (1961).

² W. Dieckmann und H. Kämmerer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **39**, 3049 (1906).

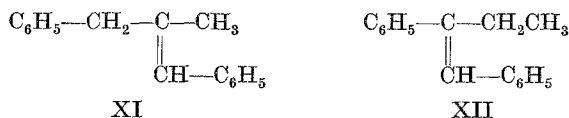
lenwasserstoff erhält. Die Bildung von VI kann jedoch kaum über intermediär gebildeten Phenylacetaldehyd laufen, da I allein auch bei wesentlich längerem Erhitzen keine Veränderung erleidet. Im Hinblick auf die Ergebnisse, die bei IV und V erhalten wurden, ist es sehr wahrscheinlich, daß I mit A unter gleichzeitiger Wanderung eines Hydridions und nicht eines Phenylrestes reagiert. Daß vorwiegend die *cis*-Verbindung entsteht, ist auffällig; denn etwa intermediär gebildeter Phenylacetaldehyd hätte nach den Ergebnissen von G. Wittig und U. Schöllkopf³ eher das *trans*-Isomere geben müssen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse für die Umsetzung von II mit A. II ist verständlicherweise wesentlich reaktionsfähiger als I. Bei 40–50° erfolgt bereits vollständige Umsetzung. Auch hier entstand als Hauptprodukt VII, das *cis*-1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenylpropen. Geringe Mengen des *trans*-Isomeren VIII (Schmp. 134°) konnten auch isoliert werden.

Verbindung III lieferte die beiden Kohlenwasserstoffe IX und X:



IX, das zu etwa 64% im Kohlenwasserstoffgemisch vorliegt, ist also unter gleichzeitiger Ringverengung entstanden, während X (36%) das nach den eingangs skizzierten Vorstellungen erwartete Produkt darstellt.

Verbindung IV, die mit A etwa sechsmal rascher reagiert als Verbindung V, ergab als Hauptreaktionsprodukt XI und zu etwa 20–30% XII:



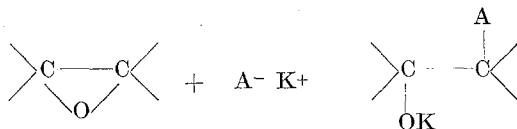
Verbindung V zeigt eine größere Stereospezifität bei der Umsetzung mit A. Hier erhält man nur den Kohlenwasserstoff XII. Über die prozentualen Anteile an *cis*- und *trans*-Isomeren können zur Zeit keine Angaben gemacht werden. Es sind also sowohl bei IV als auch bei V im Gefolge der Umsetzung mit A Hydridwanderungen eingetreten und nicht Wanderungen von Phenylresten! Auch hier konnte, obwohl die Reaktion erst bei 150° in Anisol abläuft, gezeigt werden, daß sowohl IV und V für sich als auch A für sich unter diesen Bedingungen überhaupt keine Veränderungen erleiden. Auch bei Gegenwart von Li⁺-Ionen⁴ findet

³ G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 139 (1954).

⁴ Die Anwesenheit von Li⁺ ergibt sich zwangsläufig bei der Darstellung der Phosphorylidverbindung aus dem entsprechenden Phosphoniumsalz mittels C₆H₅Li.

keine Isomerisierung von IV und V statt. Die Cyclopropananteile betrugen jeweils 10—15% (dieser Wert wurde mittelbar durch Titration der Doppelbindungsanteile mit Benzopersäure bestimmt).

Da, wie erstmals *H. Pommer*⁵ feststellte und in der Folge auch andere Autoren bestätigten^{1, 6}, Ylide vom Typus B wesentlich reaktionsfähiger sind, untersuchte ich auch das Verhalten von B gegenüber I, III, IV und V. Eigenartigerweise reagiert nur III bereits bei Zimmertemperatur spontan unter weitgehender Bildung von X. Hier wird also tatsächlich das Cyclopropanderivat Hauptprodukt. Hingegen gelang es auch nach wochenlangem Stehen nicht, IV und V zur Reaktion zu bringen. Erhöht man die Reaktionstemperatur, so tritt wohl Reaktion ein, aber die isolierbaren Produkte, die nicht näher untersucht wurden, enthalten jeweils Li^+ , d. h. der Epoxydring wird nach dem Schema



angegriffen. Insofern dürften also die an sich reaktionsfähigeren Phosphorylide vom Typ B nicht anwendbar sein. Es können gegenwärtig keine Vorstellungen darüber entwickelt werden, wieso Verbindung III spontan bei Zimmertemperatur unter Cyclopropanbildung reagiert.

Verbindung C ist wesentlich reaktionsträger. Erst nach 16 Stunden entstand bei der Umsetzung mit I in ca. 30% Ausbeute der *trans*-1-Phenylcyclopropan-carbonsäureäthylester-(2)⁷, während die restlichen 70% unumgesetztes Ausgangsmaterial darstellten.

Der BASF Ludwigshafen dankt der Autor für die Überlassung von Triphenylphosphin.

⁵ *H. Pommer*, Angew. Chem. **72**, 811, 911 (1960).

⁶ *S. Trippett* und *D. M. Walker*, Chem. and Ind. **1961**, 990.

⁷ *H. L. de Wad* und *G. W. Perold*, Chem. Ber. **85**, 574 (1952).