



## Reaktionen mit Phosphinalkylenen; VL<sup>1</sup>. Synthese von aryl-substituierten Allenen und Styryllallen aus Aldehyden und Phosphonium-yliden

Hans Jürgen BESTMANN\*, Herbert FREY

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

Die aus Aldehyden, Tetrabromomethan und Triphenylphosphan leicht zugänglichen 1,1-Dibromo-1-alkene **1** lassen sich mit Triton B in 1-Bromo-1-alkyne (**2**) überführen<sup>2</sup>. Bei der Umsetzung von **1** mit 3 Mol und von **2** mit 2 Mol Methylentriphenylphosphoran (**3**) bilden sich die acetylen-substituierten Ylide **4**, die Wittig-Reaktionen zu Enynen eingehen<sup>2</sup>. Wir haben nun gefunden, daß bei der Hydrolyse der Phosphorane **4** mit aromatischen Resten (**4a**, **b**, **c**) oder einem Styryl-Rest (**4d**) Allene (**5**) entstehen<sup>3</sup>. Bei aliphatischen Resten R nimmt die Hydrolyse von **4** einen komplexeren und nicht einheitlichen Verlauf.

**Allene (1,2-Alkadiene, 5); allgemeine Arbeitsvorschrift:**

Man bereitet nach Lit.<sup>2</sup> eine Lösung des 3-substituierten 2-Propynylidetriphenylphosphorans **4** (10 mmol) aus einer Verbindung **1** und 3 mol Methylentriphenylphosphoran (**3**) (Methode A) oder aus einer Verbindung **2** und 2 mol Methylentriphenylphosphoran (**3**) (Methode B), gibt zu dieser Lösung Wasser (10 ml) und rührt das Gemisch 30

min. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit Petrolether (3 × 25 ml) extrahiert. Der Extrakt wird eingengt und der Rückstand durch eine Kieselgel-Säure (25 cm) filtriert, die mit Petrolether nachgewaschen wird. Das Elutionsmittel wird abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne im Vakuum fraktioniert. Eine eventuelle Verunreinigung durch Alkyne R-C≡CH, die in geringer Menge in einer Konkurrenzreaktion aus **2** und **3** gebildet werden können, lassen sich leicht mit alkoholischer Silbernitrat-Lösung entfernen<sup>4</sup>.

Die Produkte **5a**, **b**, **d** sind gas-chromatographisch einheitlich. Das Produkt **5c** enthält 10% an isomerem 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-propyn, das sich im I.R.-Spektrum durch eine schwache Bande bei  $\nu = 2200 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen gibt.

Alle Verbindungen **5** zeigen im I.R.-Spektrum die typische Absorption um  $\nu = 1950 \text{ cm}^{-1}$  sowie im <sup>13</sup>C-N.M.R.-Spektrum das erwartete Signal<sup>5</sup> für das mittlere C-Atom des Allen-Systems bei  $\delta = 210 \text{ ppm}$ . Mit Ausnahme von **5d**<sup>6</sup> geben die allenischen Protonen im <sup>1</sup>H-N.M.R.-Spektrum Anlaß zum Auftreten eines AB<sub>2</sub>-Systems.

Eingang: 13. Mai 1983  
(geänderte Fassung: 2. August 1983)

\* Korrespondenz-Adresse.

<sup>1</sup> 44. Mitteilung: H. J. Bestmann, P. Ermann, *Chem. Ber.* **116**, 3269 (1983).

<sup>2</sup> H. J. Bestmann, H. Frey, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2061.

<sup>3</sup> Vgl. dazu u. a. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 609 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 583 (1965).

<sup>4</sup> M. Gaudemar, *Ann. Chim. (Paris)* **1956**, 183.

<sup>5</sup> W. Runge, J. Firl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 713 (1975).

<sup>6</sup> T. H. Chan, W. Mychajlowskij, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 171.

Tabelle. Hergestellte Allene (**5**)

<b>5</b>	Me-thode <sup>a</sup>	Aus-beute <sup>b</sup> [%]	Kp [°C]/ torr	Summenformel oder Kp [°C]/torr aus Literatur	I.R. (Film) $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>13</sup> C-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) $\delta_{\text{C}=\text{C}}$ [ppm]
<b>a</b>	B	43	80–82°/20	83–85°/24 <sup>e</sup>	1960	209.7
<b>b</b>	A	58	87–90°/20	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> (152.2) <sup>c</sup>	1940	209.5
	B	65				
<b>c</b>	A	65 <sup>d</sup>	90–93°/0.1	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> (130.2) <sup>e</sup>	1945	210.3
<b>d</b>	A	70	83–85°/0.1	70–75°/0.075 <sup>e</sup>	1930	212.6

<sup>a</sup> A: Edukt **1** + 3 mol equiv Phosphoran **3**; B: Edukt **2** + 2 mol equiv Phosphoran **3**.

<sup>b</sup> Bezogen auf **1** bzw. **2**.

<sup>c</sup> ber. C 91.08 H 8.93  
gef. 91.01 8.88

<sup>d</sup> Das Produkt enthält 10% an isomerem 1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-propyn.

<sup>e</sup> ber. C 92.26 H 7.74  
gef. 92.10 7.79