

44. Eine einfache Allencarbonsäureester-Synthese mittels der Wittig-Reaktion¹⁾

von Robert W. Lang²⁾ und Hans-Jürgen Hansen

Institut für Organische Chemie der Universität, Pérolles, CH-1700 Freiburg i. Ü.

(27.XII.79)

A Simple Synthesis of Alkyl Allenecarboxylates (Allenic Esters) by the Wittig-Reaction

Summary

A simple one-pot synthesis of variously substituted α -allenic esters (7–23, cf. Scheme 4) is described. Either of the phosphonium salts **1** and **2** or the phosphoranes **3–6** in methylene chloride (or acetonitrile) when treated with acid chlorides at room temperature in the presence of triethylamine give the corresponding allenic compounds in fairly good yields (cf. Tables 3a and 3b). This procedure shows for the first time, that the Wittig-reaction with acid chlorides as starting material can also be used for the synthesis of 2-H-substituted allenic esters (7–13; for numbering see Scheme 7). The deuterium labeled compounds **26–31** (cf. Scheme 7) are prepared in the same manner. The course of the reaction involves an *in situ* generation of ketenes which are trapped by the resonance stabilized phosphonium ylides. The thus formed betains readily decompose, already at room temperature, to the anticipated allenes by the well known Wittig-reaction.

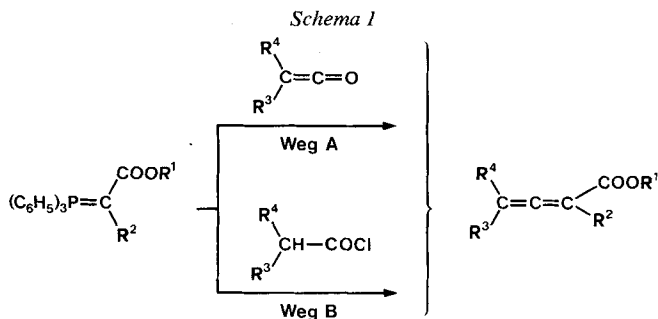
1. Einleitung. – Allene mit Elektronenakzeptor-Substituenten sind reaktive, elektrophile Reaktionspartner (vgl. z. B. [1–6]) – insbesondere bei Michael-Additionen [7] [8] – und vom präparativen sowie mechanistischen Standpunkt aus betrachtet auch interessante Dipolarophile bei Cycloadditionen mit Diazoverbindungen [9] (vgl. [1]), Nitril-iminen, Nitril-oxiden, Aziden [10] sowie Nitril-yliden [11]. Darüberhinaus haben die besonderen strukturellen Gegebenheiten des Allengerüsts allgemein zu zahlreichen stereochemischen und spektroskopischen Untersuchungen angeregt (vgl. [12]). Zur Synthese von Allenen mit Elektronenakzeptor-Substituenten werden vorwiegend Isomerisierungs-, Umlagerungs- und Olefinierungsreaktionen verwendet (vgl. [1] [13] [14] sowie neuere Beispiele in [15–17]). Wir benötigten im Zusammenhang mit ¹H-NMR.-spektroskopischen Untersuchungen in Gegenwart von Europium-Verschiebungsreagenzien [18] [19] einfache, vorwiegend alkyl-

¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20. Oktober 1979 in Bern.

²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Freiburg i. Ü.

substituierte Allencarbonsäureester. Da sich die *Wittig*-Reaktion zur Synthese dieser Verbindungen aufgrund der leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien besonders eignet, versuchten wir die bislang bekannten Reaktionen (vgl. [14] und dort zit. Lit. sowie [20]) zu verallgemeinern. Im folgenden berichten wir über die präparativen und mechanistischen Aspekte eines einfachen «Eintopf-Verfahrens» zur Herstellung von zum Teil neuen und nach der *Wittig*-Variante bisher nicht zugänglichen Allencarbonsäureestern.

2. Synthese von Allencarbonsäureestern. – Zwei Reaktionsweisen nach der *Wittig*-Variante haben sich besonders bewährt (*Schema 1*, Wege A und B).



Weg A: Bereits 1922 gelang *Lüscher* [21] die Umsetzung von Diphenylmethyldientriphenylphosphoran mit Diphenylketen zum Tetraphenylallen. Nachdem sich *Wittig & Haag* [22] eingehend mit dieser Reaktionsweise auseinandergesetzt hatten, stellten 1966 *Bestmann & Hartung* [23] 2-Methyl-2,3-butadiensäure-äthylester auf diese Weise her. Allerdings war bereits zuvor mittels der *Wittig-Horner-Emmons*-Reaktion, d.h. durch die Umsetzung von deprotoniertem (Diäthoxyphosphoryl)-essigsäure-äthylester mit Äthylphenylketen, 4-Phenyl-2,3-hexadiensäure-äthylester bereitet worden [24]. In der Folge wurde diese Reaktionsweise von verschiedenen Autoren weiter ausgearbeitet [6] [20] [25–28].

Der Anwendungsbereich von Weg A beschränkte sich dabei im allgemeinen auf die Verwendung von isolierbaren Ketoketenen³⁾, zumal die reaktiveren Aldoketene³⁾ – ausser Keten selbst [27] – nicht im präparativen Maßstab eingesetzt werden konnten [20a]⁴⁾.

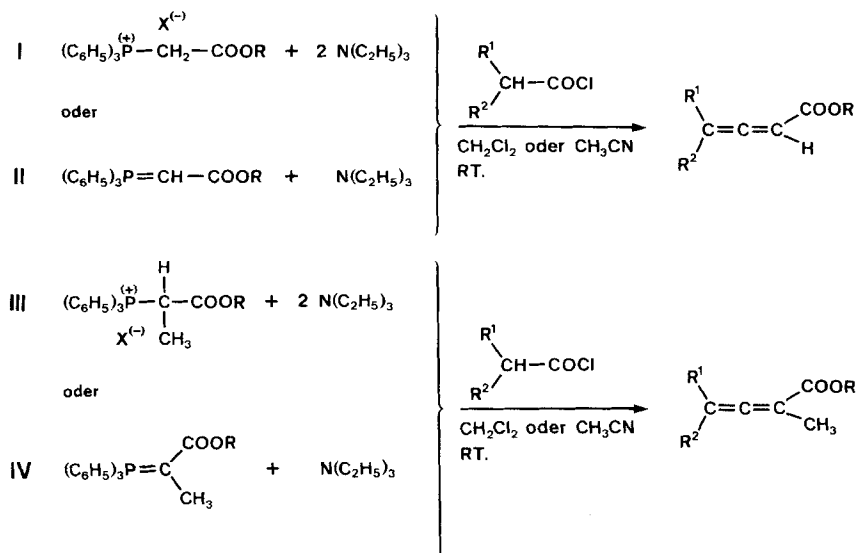
Weg B: Besonders leicht zugänglich wurden Allencarbonsäureester durch die von *Bestmann & Hartung* [23] [31] entwickelte Umsetzung von Phosphoranen mit Säurechloriden. Auf diese Weise wurden auch Allencarbonsäureester bereitet, welche formal einer Umsetzung von Phosphoranen mit Aldoketenen entsprachen (bez. Mechanismus *vide infra*). Dieser Syntheseweg wird auch heute noch beschritten (vgl. z.B. [32]). Die entsprechende *Wittig-Horner-Emmons*-Variante des Weges B wurde von *Runge et al.* [20a] ausgearbeitet, liefert jedoch im allgemeinen etwas geringere Ausbeuten als das Verfahren von *Bestmann & Hartung*.

Grundsätzlich ist der Weg B nur dadurch eingeschränkt, dass die eingesetzten resonanzstabilisierten Phosphorane am Ylid-C-Atom als weiteren Substituenten

³⁾ Nach alter Gepflogenheit nennen wir hier disubstituierte Ketene, Ketokene und monosubstituierte Aldoketene (vgl. [29]).

⁴⁾ In einer Arbeit über die Herstellung von 4-Methylenpyranen wurde darauf hingewiesen, dass *in situ* erzeugte Ketene (z.B. aus Diazokörpern über eine *Wolff*-Umlagerung oder aus Säurechloriden durch Einwirkung von Basen) prinzipiell durch stabilisierte Phosphorane zu entsprechend substituierten Allenen abgefangen werden können. Die als Zwischenstufen postulierten Allenylverbindungen konnten jedoch nicht isoliert werden [30] (vgl. auch [7]).

Schema 2



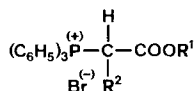
kein H-Atom tragen dürfen⁵⁾. Der Möglichkeit, auch diese letzte Hürde zu überwinden, sind die im folgenden beschriebenen Experimente gewidmet.

Es ist bekannt, dass das zweite Äquivalent Phosphoran, welches in der Variante von *Bestmann & Hartung* (Weg B) als Base zur Deprotonierung der intermediär durchlaufenen Acylphosphoniumverbindung dient (*vide infra*), prinzipiell durch eine entsprechende andere Base (z. B. Triäthylamin) ersetzt werden kann [33] [34]. Durch die generelle Verwendung von Triäthylamin gelang es uns, die Allencarbonsäureester-Synthese zu vereinfachen und zu erweitern (*Schema 2*). Die wesentlichen Punkte der in *Schema 2* zusammengefassten Reaktionsprinzipien sind: a) Die Umsetzungen I und II mit Säurechloriden ohne α -Substituenten (z. B. Propionylchlorid) führen allgemein zu Allencarbonsäureestern, welche bislang nicht über eine *Wittig*-Reaktion zugänglich waren, da nun selbst Phosphorane mit einem H-Atom am Ylid-C-Atom diese Reaktion eingehen; b) Die Phosphoniumsalze reagieren unter Einwirkung von 2 Mol-Äquiv. Triäthylamin mit Säurechloriden direkt zu Allencarbonsäureestern (Umsetzung I und III), wodurch das aufwendige Trocknen der aus wässriger Lösung gewonnenen Phosphorane (Umsetzung II und IV) umgangen wird (vgl. dazu [18], Fussnote 19); c) Alle Umsetzungen I-IV laufen bei Raumtemperatur in kurzer Zeit ab; d) Beim Verwenden von Acetonitril als Lösungsmittel lassen sich die gebildeten Allencarbonsäureester auf einfache Weise isolieren (vgl. exper. Teil).

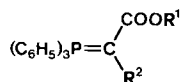
Um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktionen I-IV zu überprüfen, setzten wir die Phosphorverbindungen 1-6 (*Schema 3*) mit verschiedenen Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur in Methylenchlorid oder

⁵⁾ Alkoxy-carbonylphosphorane mit einem H-Atom am Ylid-C-Atom reagieren mit Säurechloriden nach Acylierung unter Umylidierung [33].

Schema 3



- 1 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$
 2 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{CH}_3$



- 3 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$
 4 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$
 5 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{H}$
 6 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{CH}_3$

Schema 4

Nr.	R^1	R^2	R^3
7	CH_3	H	H
8	CH_3	CH_3	H
9	C_2H_5	CH_3	H
10	CH_3	C_2H_5	CH_3
11	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H
12	C_2H_5	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H
13	CH_3	C_6H_5	H

Nr.	R^1	R^2	R^3
14	C_2H_5	H	H
15	C_2H_5	CH_3	H
16	C_2H_5	CH_3	CH_3
17	C_2H_5	$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	H
18	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H
19	CH_3	C_6H_5	H
20	C_2H_5	C_6H_5	H
21	C_2H_5	C_6H_5	C_2H_5
22	C_2H_5	COOCH_3	H
23	C_2H_5	Cl	Cl

Schema 5

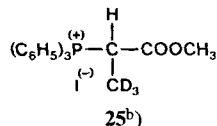
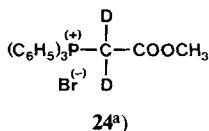
Phosphoran	Bedingungen	Ausbeute	Allencarbonsäureester
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ 5	2 Mol-Äquiv. 5 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \uparrow^{\text{b)}$, 50 Std. 5 + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{RT.}$, 40 Min.	0 %^{a)} 71 %	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ 9
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ 6	2 Mol-Äquiv. 6 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \uparrow^{\text{b)}$, 49 Std. 6 + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{RT.}$, 60 Min.	66 %^{c)} 77 %	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}=\overset{\text{COOC}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ 15

a) Vgl. Fussnote 5.

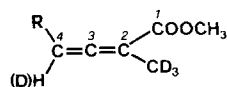
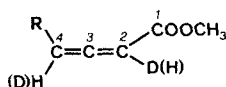
b) $\uparrow$ steht für Kochen unter Rückfluss.

c) Unsere optimierte Ausbeute (vgl. [18]). Nach [26] wurde **15** auf diese Weise nur in 45% Ausbeute synthetisiert.

Schema 6



- a) Durch zweimalige Umkristallisation von **1** aus siedendem D₂O; D-Gehalt $\geq 96\%$.
 b) Durch Umsetzung von **3** mit Trideuteriomethyljodid nach [35]; D-Gehalt $\geq 97\%$.

Schema 7^{a)} b)

Nr.		D-C(2)	D-C(4)	Nr.		D ₃ C-C(2)	D-C(4)
26	R = H	65	35	30	R = H	100	0
27	R = CH ₃	75	25	31	R = CH ₃	100	0
28	R = C(CH ₃) ₃	75	25				
29	R = C ₆ H ₅	50	50				

a) Angabe der relativen Isotopenverteilung (s. Kap. 6).

b) Die Numerierung der Atome folgt der systematischen Bezeichnung der 2,3-Butadiensäureester (vgl. auch Fussnote 7 in [18]).

Acetonitril um. Dieses nicht weiter optimierte «Eintopf-Verfahren»⁶⁾ ergibt die Allencarbonsäureester **7–23** (Schema 4; vgl. auch Tab. 3, exper. Teil) im Vergleich zu den bislang bekannten Methoden [20a] [23] in guten Ausbeuten; die besonderen Vorteile lassen sich aus den Umsetzungen der Phosphorane **5** und **6** mit Propionylchlorid zusammenfassen (Schema 5). Während ausgehend von **5** nur die Triäthylamin-Variante zum Allencarbonsäureester **9** führt, lässt sich **15** nach unserer Methode unter milderen Bedingungen synthetisieren⁷⁾.

Nach obiger Methode liessen sich auch die isotonenmarkierten Allencarbonsäureester **26–31** (Schema 7; vgl. auch Tab. 4, exper. Teil) aus den leicht zugänglichen deuteriummarkierten Phosphoniumsalzen **24** und **25** (Schema 6) herstellen.

3. Spektroskopische Charakterisierung der Allencarbonsäureester. – Aufgrund ihrer IR.- und ¹H-NMR.-Spektren lassen sich Allencarbonsäureester im allgemeinen eindeutig und hinreichend charakterisieren.

Im IR.-Spektrum (Film) erscheint im Bereich von 1970–1950 cm⁻¹ (je nach Substituenten) eine ausgeprägte, für Allencarbonsäureester charakteristische Bande, welche in den Fällen terminaler H-Substitution als Dublett auftritt (**7** und **14**, vgl. Tab. 3b, exper. Teil). Diese Absorptionslage wird den antisymmetrischen Streckschwingungen des dreiatomigen Gerüst-Oszillators zugeschrieben⁸⁾. Im

⁶⁾ Die Phosphoniumsalze und Säurechloride sind im allgemeinen leicht zugänglich und grossenteils käuflich (vgl. exper. Teil).

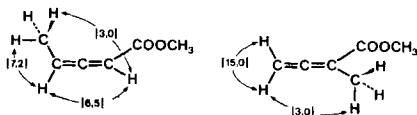
⁷⁾ Interessant ist auch der Befund, dass die Allencarbonsäureester **19** und **20** aus den Umsetzungen mit Phenylacetylchlorid nach unserem Verfahren in guten Ausbeuten isoliert werden (vgl. dazu [20a] [23]).

⁸⁾ Über Untersuchungen von IR.-Spektren verschiedenartig substituierter Allene s. [36] (vgl. auch [12b]).

Bereich um 1080 cm^{-1} liegen die Absorptionen der symmetrischen Streckschwingungen, welche «IR-verbotten» sind und nur bei unsymmetrischer Gerüst-Substitution als Bande von schwacher bis mittlerer Intensität erscheinen [12b]. Das meistens breite Signal der Estercarbonylgruppe erscheint im Bereich von $1730\text{--}1715\text{ cm}^{-1}$ (typisch für olefinisch konjugierte Ester [37]).

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (90 MHz, CCl_4) von Allencarbonsäureestern absorbieren Protonen, welche direkt an das kumulierte System gebunden sind, mit einer Bandbreite von ca. 0,7 ppm und Zentrum bei 5,3 ppm, wobei das Signal für $\text{H-C}(2)$ im tieffeldverschobenen Bereich erscheint. Trägt C(4) einen π - und/oder σ -Akzeptorsubstituenten, so führt dies zu einer allgemeinen Tieffeldverschiebung⁹). Die Signalzentren von Methylgruppen, welche direkt an das Allengerüst gebunden sind, liegen bei 1,8 ppm (vgl. Tab. 3b, exper. Teil). Die signifikanten Kopplungskonstanten von Allencarbonsäureestern (s. Schema 8) lassen sich teilweise nur in Gegenwart von Europium-Verschiebungsreagenzien ermitteln [19].

Schema 8a)



a) Angegeben sind Mittelwerte von $J_{\text{H,H}}$ in Hz; bez. Substituenteneinflüsse vgl. [12b] [19] [39].

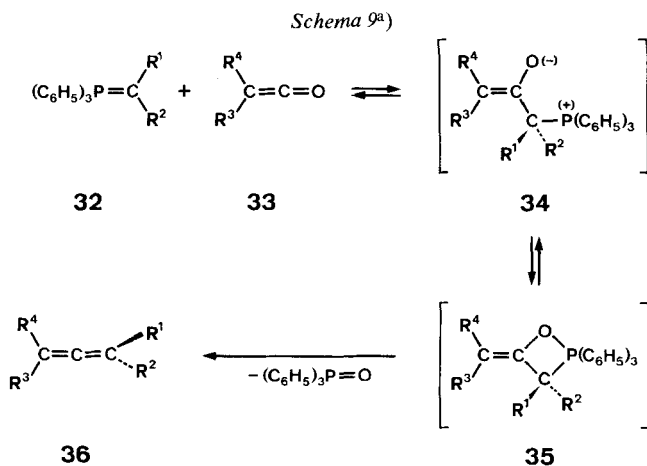
4. Mechanistische Untersuchungen. – Die voranstehend beschriebenen präparativen Aspekte unserer Allencarbonsäureester-Synthese – namentlich der neue Zugang zu den 2-H-substituierten Verbindungen 7–13 werfen die Frage auf, ob die bekannten mechanistischen Vorstellungen unsere experimentellen Befunde erklären.

Aufgrund der bisher beschriebenen Untersuchungen lässt sich für die Umsetzungen von resonanzstabilisierten Phosphoranen 32 ($\text{R}^1 = \text{COOR}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, Alkyl) mit den Ketenen 33 der in Schema 9 wiedergegebene Mechanismus formulieren.

Im Falle von $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ und $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5$ wurde das entsprechende Betain 34 isoliert und durch Erhitzen auf ca. 150° in das Allenderivat 36 übergeführt [22], was bedeutet, dass im erwähnten Beispiel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid ist. Dagegen zeigt eine kinetische Studie über die Reaktion von resonanzstabilisierten Phosphoranen (z.B. 32 mit $\text{R}^1 = \text{COOR}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) mit Benzaldehyd, dass dabei die Bildung des Betains 34 geschwindigkeitsbestimmend ist [40], d.h. die Aktivierungsenergie der Triphenylphosphinoxid-Abspaltung sinkt stark, wenn als Ausgangssubstanz ein resonanzstabilisiertes Ylid eingesetzt wird. Diese Tatsache trifft offenbar auch für die entsprechenden Allencarbonsäureester-Synthesen (ausgehend von isolierbaren Ketenen) zu, denn diese lassen sich schon bei Raumtemperatur ausführen [19] [26–28]. Primär dürften die σ - und π -Akzeptoreigenschaften der Esterfunktion für den raschen Zerfall des Betains 34 via das Oxaphosphetan 35 [41] verantwortlich sein. Andererseits wirkt sich das im Vierring auftretende sp^2 -hybridisierte C-Atom gegenüber dem weit häufigeren Fall, dass in Oxaphosphetanen zwei sp^3 -hybridisierte C-Atome vorliegen, aus Gründen der sich aufbauenden Ringspannung eher nachteilig auf die Ausbildung von 35 und auf die damit verbundene rasche Abspaltung von Triphenylphosphinoxid aus¹⁰).

⁹) Bezüglich semiempirischer Berechnungen von $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzlagen in verschiedenen substituierten Allenen vgl. [38].

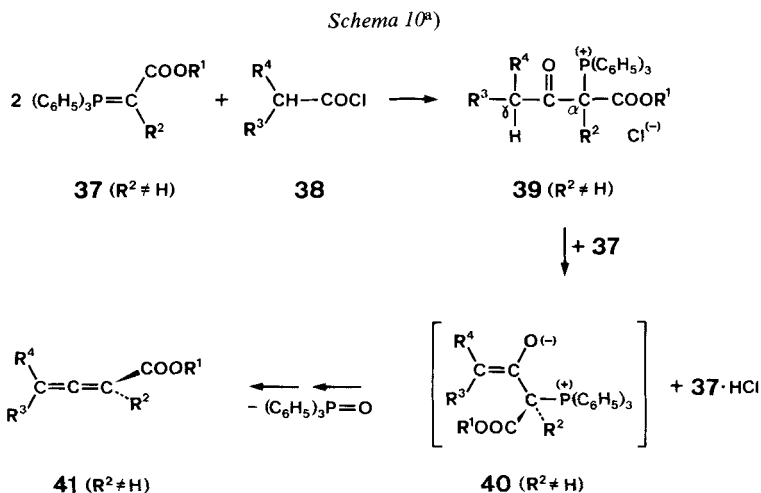
¹⁰) Die Abspaltung von Triphenylphosphinoxid aus acylierten Methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoranen unter Bildung von Propiolsäure-methylestern erfolgt erst bei $220\text{--}250^\circ$ [42]. Hierbei sollten Oxaphosphetene mit zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen durchlaufen werden. Vgl. auch die Umsetzungen von Enolat-yliden [43].



^{a)} Die gezeichneten Formeln drücken keine bevorzugte Stereoselektivität aus.

Bestmann & Hartung haben den Mechanismus ihrer Allencarbonsäureester-Synthese – Umsetzungen von resonanzstabilisierten Phosphoranen **37** ($\text{R}^2 \neq \text{H}$) mit Säurechloriden **38** – eingehend untersucht [23]; die grundlegenden Reaktionsschritte sind in *Schema 10* zusammengefasst.

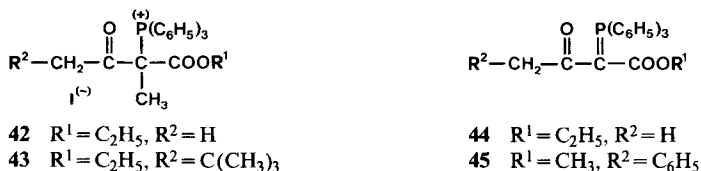
Im ersten Reaktionsschritt wird ein Mol-Äquiv. des Phosphorans **37** zum isolierbaren Salz **39** acyliert¹¹⁾, welches im darauffolgenden Reaktionsschritt mit dem zweiten Mol-Äquiv. **37** als Base zum Betain **40** γ -deprotoniert wird. Der abschliessende Zerfall von **40** zum Allencarbonsäureester **41**



^{a)} Die gezeichneten Formeln drücken keine bevorzugte Stereoselektivität aus.

¹¹⁾ Mit der Isolierung von **39** (Umsalzung zum Jodid) haben die Autoren gezeigt, dass die Reaktion nicht über *in situ* erzeugte Ketene (durch Einwirkung von **37** als Base auf **38** gebildet) nach der in *Schema 9* angegebenen Sequenz abläuft.

Schema 11



ist mit der Sequenz **34** → **36** (Schema 9) vereinbar. Untersuchungen über den kinetischen Verlauf dieser Umsetzungen sind uns nicht bekannt; es darf jedoch aufgrund der voranstehenden Betrachtungen angenommen werden, dass auch hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Zweistufenprozess der Betain-Bildung verankert ist¹²⁾.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass Phosphorane vom Typ **37** mit $\text{R}^2 = \text{H}$ nach diesem Reaktionsmodus (Schema 10) keine Allencarbonsäureester ergeben. Der Grund für diese Einschränkung ist die stark erhöhte α -Acidität in **39** (Ladungsstabilisierung in der konjugierten Base durch drei Akzeptorsubstituenten); d.h. die ausschliessliche α -Deprotonierung in Gegenwart von **37** führt unter Umylidierung (vgl. dazu [33]) zum acylierten Phosphoran, welches unter den erwähnten Bedingungen nicht weiterreagiert¹³⁾. Die Möglichkeit, mit unserer Modifizierung der Reaktionsbedingungen (Schema 2) dennoch 2-H-substituierte Allencarbonsäureester **41** ($\text{R}^2 = \text{H}$) zu synthetisieren, veranlasste uns, in erster Linie den γ -Deprotonierungsschritt (**39** → **40** — → **41**, Schema 10) näher zu untersuchen. Würde die Reaktion nach den modifizierten Bedingungen mit **37** ($\text{R}^2 = \text{H}$) ebenfalls über eine primäre Acylierung verlaufen (**37** + **38** → **39**), so müsste unter Einwirkung von Triäthylamin ein konkurrierendes Gleichgewicht γ - versus α -Deprotonierung auftreten, aus welchem die Allencarbonsäureester abgefangen werden könnten. Für diese Untersuchungen stellten wir nach bekannten Verfahren die Verbindungen **42**–**45** her (Schema 11; vgl. Tab. 1 und 2, exper. Teil).

Anhand der Phosphoniumsalze **42** und **43** (welche den als Jodid isolierbaren primären Acylierungsprodukten **39** ($\text{R}^2 \neq \text{H}$) entsprechen), verfolgten wir den Einfluss der Basenstärke auf die Bildung von Allencarbonsäureestern **41** ($\text{R}^2 \neq \text{H}$) bei Raumtemperatur in Methylenchlorid (Standardbedingungen). Die Ergebnisse (Tab. 5, exper. Teil) zeigen, dass Allencarbonsäureester dann gebildet werden, wenn der pK_a -Wert der eingesetzten Base über 8 liegt¹⁴⁾. Bei der Einwirkung von Strychnin ($\text{pK}_a = 8,26$ [44]) auf **43** isolierten wir den entsprechenden racemischen

¹²⁾ Wir haben die Acylierungen der Phosphorane **4** und **6** (Schema 3) bei Raumtemperatur in Gegenwart äquimolarer Mengen *t*-Butylacetylchlorid ¹H-NMR.-spektroskopisch (in CD_2Cl_2) verfolgt und gefunden, dass nach 72 Std. noch ca. 50% des freien Säurechlorids vorliegen; die Bildung von Allencarbonsäureestern wird nicht beobachtet.

¹³⁾ Analog den Angaben in Fussnote 12 haben wir die Acylierung der Phosphorane **3** und **5** (Schema 3) ¹H-NMR.-spektroskopisch untersucht. Die Säurechloridkonzentration nimmt nur langsam ab (in 10 Std. ca. 30%) und es werden umyliidierte Phosphoran und protoniertes Ausgangsylid beobachtet; die entsprechenden Allencarbonsäureester entstehen nicht, können aber nach Zugabe von wenig Triäthylamin sofort mittels DC. und GC. nachgewiesen werden.

¹⁴⁾ Diese Resultate korrelieren prinzipiell mit den Hinweisen in der Literatur [33] [34]. Die pK_a -Werte der freien Phosphorane **3** und **5** sind 8,8 bzw. 8,95 (gemessen in 80proz. wässrigem Alkohol bei RT.) [40]. Demgegenüber dürften die Verbindungen **4** und **6** aufgrund des σ -Donoreffektes der Methylgruppe eine leicht erhöhte Basizität aufweisen.

Allencarbonsäureester **18** ($R^1 = C_2H_5$) in 7% Ausbeute (vgl. *Tab. 5*, exper. Teil). Interessant ist die Beobachtung, dass der analoge racemische Allencarbonsäureester **18** ($R^1 = CH_3$) bei der direkten Umsetzung von **4** mit *t*-Butylacetylchlorid in Gegenwart von einem Mol-Äquiv. Strychnin unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen in 60% Ausbeute erhalten wurde. Dieser Befund lässt sich nur mit stereochemischen Argumenten erklären, zumal die direkte Umsetzung zeigt, dass die Basenstärke von Strychnin prinzipiell für die Synthese von Allencarbonsäureestern ausreicht. Ein Angriff des stark raumbeanspruchenden Strychnins auf die sauren γ -Protonen in **43** ist aufgrund der raumerfüllenden Nachbargruppen offenbar behindert, und wir postulieren deshalb, dass der direkte Zugang zu **18** aus dem Phosphoran **4** und Säurechlorid primär eine Abfangreaktion von *in situ* erzeugtem Aldoketen ist¹⁵). Somit verläuft die Hauptreaktion in der direkten Variante – nach vorgelagerter, basenkatalysierter Ketenbildung aus dem Säurechlorid (vgl. [45]) – nach dem in *Schema 9* wiedergegebenen Mechanismus. Dies bedeutet, dass der von *Bestmann & Hartung* [23] vorgeschlagene Reaktionsweg (*Schema 10*) unter den modifizierten Bedingungen mit Strychnin als Base eine untergeordnete Rolle bei der Bildung von **41** mit $R^2 \neq H$ spielt¹⁶).

Wesentlich einfacher scheint die Beurteilung des Verlaufs von Reaktionen mit Phosphoranen des Typs **37** ($R^2 = H$) zu sein, zumal hierbei Allencarbonsäureester nur mit Triäthylamin als Base entstehen (vgl. *Schema 5*). Um zu zeigen, dass unter den vorliegenden Bedingungen die Allencarbonsäureester-Bildung nicht über konkurrierende γ - und α -Deprotonierungs-/Protonierungsreaktionen erfolgt, haben wir die Verbindungen **44** und **45** in Gegenwart von katalytischen Mengen Triäthylamin mit Triäthylamin-hydrochlorid umgesetzt (vgl. *Tab. 5*, exper. Teil)¹⁷). In beiden Fällen wurde kein Allencarbonsäureester gebildet, d.h. dass die Bildung der Verbindungen **7–13** nur über den Weg von *in situ* erzeugten Ketenen – diese werden von Phosphoranen des Typs **37** ($R^2 = H$) nach dem Reaktionsmodus in *Schema 9* abgefangen – möglich ist.

5. Zusammenfassung. – Durch die Umsetzung von resonanzstabilisierten Phosphoranen mit Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin haben wir die allgemeine Anwendbarkeit der *Wittig*-Reaktion auf die Allencarbonsäureester-Synthese (vgl. *Schema 4*) aufgezeigt. Die besonderen Vorteile unserer Methode sind der Zugang zu neuen 2-H-substituierten Allencarbonsäureestern und die Möglichkeit, unter milden Bedingungen (Raumtemperatur, kurze Kontaktzeiten der Reaktanten) Allencarbonsäureester zu synthetisieren, welche aufgrund ihrer bekannten Unbeständigkeit [23] bislang noch nicht oder nur in geringen Ausbeuten hergestellt werden konnten (z.B. **19** und **20**, vgl. dazu [20a] [23]). Die Reaktionen verlaufen unter den gegebenen Bedingungen über *in situ* erzeugte Aldo- oder Ketoketene¹⁸), die

¹⁵) In der Literatur wird die *In-situ*-Bildung von Aldoketenen mittels Brucin ($pK_a = 8,28$ [44]) für die Synthese von optisch aktiven β -Lactonen beschrieben [45].

¹⁶) Geplante Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit sich diese beiden Reaktionswege in unserer Allencarbonsäureester-Synthese ausgehend von stabilisierten Phosphoranen des Typs **37** ($R^2 \neq H$) in Gegenwart von Triäthylamin als Base überschneiden.

¹⁷) Die entsprechenden acylierten Zwischenprodukte **39** ($R^2 = H$) sind über die Phosphorane **3** und **5** aufgrund der bereits erwähnten Umylidierungs-Reaktion [33] nicht ohne weiteres zugänglich.

¹⁸) Der Mechanismus der Ketenbildung aus Acylhalogeniden mit Basen (z.B. Triäthylamin) scheint noch nicht im Detail bekannt zu sein [46].

Tabelle 1. Phosphoniumsalze: Experimentelle Daten

$\begin{array}{c} R^3 \\ \\ (C_6H_5)_3P-C-COOR^1 \\ \\ X^{(-)} R^2 \end{array}$	Summenformel (MG.)	Smp. [°]	Ausbeute [%]	1H -NMR.-Spektrum ^{a)} δ [ppm], J [Hz]	Lit.
1 $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = H, X = Br$	$C_{21}H_{20}BrO_2P$ (415,27)	169-170 ^{b)}	87,0 ^{c)}	8,20-7,50 (<i>m</i> , 15 arom. H); 5,50 (<i>d</i> , $J = 13,8$, 2 H-C(2)); 3,56 (<i>s</i> , CH_3O) vgl. 1: D-Gehalt $\geq 96\%$	[48]
24 $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = D, X = Br$	$C_{21}H_{18}BrD_2O_2P$ (417,29)	168-169	90,0 ^{d)}		
49 $R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = H, X = I$	$C_{22}H_{22}IO_2P$ (476,30)	152-154	70,5 ^{e)}	8,20-7,55 (<i>m</i> , 15 arom. H); 6,25 ($d \times qa$, $J = 18,0$ und 7,5, H-C(2)); 3,58 (<i>s</i> , CH_3O); 1,70 ($d \times d$, $J = 18,0$ und 7,5, 3 H-C(3)) vgl. 49: D-Gehalt $\geq 97\%$	[35]
25 $R^1 = CH_3, R^2 = CD_3, R^3 = H$, $X = I$	$C_{22}H_{19}D_3IO_2P$ (479,32)	151-153	70,5 ^{e)}		
2 $R^1 = C_2H_5, R^2 = CH_3, R^3 = H$, $X = Br$	$C_{23}H_{24}BrO_2P$ (443,32)	178-180	80,0 ^{f)}	8,25-7,55 (<i>m</i> , 15 arom. H); 6,53 ($d \times qa$, $J = 18,0$ und 7,5, H-C(2)); 4,05 (<i>qa</i> , $J = 7,0$, CH_3CH_2O); 1,70 ($d \times d$, $J = 18,0$ und 7,5, 3 H-C(3)); 1,02 (<i>t</i> , $J = 7,0$, CH_3CH_2O)	[23] [48]
42 $R^1 = C_2H_5, R^2 = COCH_3$, $R^3 = CH_3, X = I$	$C_{25}H_{26}IO_3P$ (532,36)	146	53,0 ^{f)}	8,10-7,53 (<i>m</i> , 15 arom. H); 4,20 (<i>qa</i> , $J = 7,1$, CH_3CH_2O); 2,63 (<i>s</i> , 3 H-C(4)); 2,18 (<i>d</i> , $J = 18,0$, $H_3C-C(2)$); 1,13 (<i>t</i> , $J = 7,1$, CH_3CH_2O)	[23]
43 $R^1 = C_2H_5, R^2 = COCH_2C(CH_3)_3$, $R^3 = CH_3, X = I$	$C_{29}H_{34}IO_3P$ (588,47)	156	53,0 ^{g)}	8,14-7,53 (<i>m</i> , 15 arom. H); 4,32-3,93 (<i>m</i> , CH_3CH_2O); 2,84 (<i>AB</i> -System, 2 H-C(4)); 2,10 (<i>d</i> , $J = 18,0$, $H_3C-C(2)$); 1,12 (<i>t</i> , $J = 7,0$, CH_3CH_2O); 0,99 (<i>s</i> , 9 H, $C(CH_3)_3$)	

a) 90 MHz in $CDCl_3$.b) Umkristallisiert aus siedendem H_2O .c) Bez. *a*-Bromester.d) Bez. 1: 2mal umkristallisiert aus siedendem D_2O .e) Bez. 3: umgesetzt mit CH_3I bzw. CD_3I (vgl. [35]).

f) Bez. Acetylchlorid; umkristallisiert aus Methanol/Äther.

g) Bez. *t*-Butylacetylchlorid; umkristallisiert aus Acetonitril/Äther. Herstellung in Analogie zur Vorschrift für 42 (vgl. [23]).

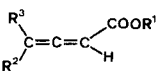
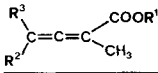
Tabelle 2. Phosphoniumylide: Experimentelle Daten

$\begin{array}{c} \text{COOR}^1 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{C} \\ \\ \text{R}^2 \end{array}$	Summenformel (MG.)	Smp. [°]	Ausbeute [%]	$^1\text{H-NMR-Spektrum}^a$ δ [ppm], J [Hz]	Lit.
3 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$ (334,36)	159-160	87,0 ^{b)}	7,85-7,25 (<i>m</i> , 15 arom. H); 3,45 (<i>s</i> , CH_3O); 2,83 (<i>br. s</i> , $\text{H}-\text{C}(2)$)	[18] [48]
4 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (348,38)	151-153	46,0 ^{b)}	7,85-7,25 (<i>m</i> , 15 arom. H); 3,32 (<i>s</i> , CH_3O); 1,55 (<i>d</i> , $J = 13,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$)	[18] [48]
5 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{H}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (348,38)	126-127	^{c)}	7,85-7,25 (<i>m</i> , 15 arom. H); 3,88 (<i>qa</i> , $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2,77 (<i>br. s</i> , $\text{H}-\text{C}(2)$); 1,02 (<i>t</i> , $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$)	
6 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{CH}_3$	$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$ (362,41)	159-160	75,0 ^{b)}	7,80-7,20 (<i>m</i> , 15 arom. H); 3,77 (<i>qa</i> , $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,55 (<i>d</i> , $J = 13,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 0,75 (<i>br. t</i> , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$)	[18] [23] [48]
44 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{COCH}_3$	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ (390,42)	152	95,0 ^{d)}	7,86-7,30 (<i>m</i> , 15 arom. H); 3,73 (<i>qa</i> , $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 2,46 (<i>s</i> , 3 $\text{H}-\text{C}(4)$); 0,66 (<i>t</i> , $J = 7,0$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$)	[42]
45 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$ (452,49)	147-149	88,5 ^{d)}	7,65-7,10 (<i>m</i> , 20 arom. H); 4,22 (<i>s</i> , 2 $\text{H}-\text{C}(4)$); 3,15 (<i>s</i> , CH_3O)	[42]

a) 90 MHz; **3-6** in CD_2Cl_2 , **44** und **45** in CDCl_3 .b) Bez. α -Bromester.c) K äufliches Produkt (*Fluka A G*).

d) Bez. Säurechlorid; Ylid umkristallisiert aus Essigester/Pentan.

Tabelle 3a. Allencarbonsäureester: Experimentelle Daten

	Summen- formel ^{a)} (MG.)	Phos- phor- ver- bin- dung ^{b)}	Säurechlorid (Vorschrift)	Lösungs- mittel (Reak- tions- dauer)	Aus- beute [%]	Sdp. ^{c)} [°/Torr]
7 R ¹ = CH ₃ , R ² = R ³ = H	C ₅ H ₆ O ₂ (98,10)	1	CH ₃ COCl (A)	CH ₂ Cl ₂ (10 Min.)	40	40/14
8 R ¹ = CH ₃ , R ² = CH ₃ , R ³ = H	C ₆ H ₈ O ₂ (112,13)	3	CH ₃ CH ₂ COCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (30 Min.)	58	60/14
9 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = CH ₃ , R ³ = H	C ₇ H ₁₀ O ₂ (126,16)	5	CH ₃ CH ₂ COCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (40 Min.)	71	75/14
10 R ¹ = CH ₃ , R ² = C ₂ H ₅ , R ³ = CH ₃	C ₈ H ₁₂ O ₂ (140,18)	1	CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CHCOCl (A)	CH ₃ CN (2 1/2 Std.)	25	70/14
11 R ¹ = CH ₃ , R ² = (CH ₃) ₃ C, R ³ = H	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154,21)	1	(CH ₃) ₃ CCH ₂ COCl (A)	CH ₃ CN (2 Std.)	55	85/14
12 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = (CH ₃) ₃ C, R ³ = H	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168,24)	5	(CH ₃) ₃ CCH ₂ COCl (B)	CH ₃ CN (2 Std.)	55	100/14
13 R ¹ = CH ₃ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = H	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ (174,20)	3	C ₆ H ₅ CH ₂ COCl (B)	CH ₃ CN (1 1/2 Std.)	23	60/0,1
						
14 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = R ³ = H	C ₇ H ₁₀ O ₂ (126,16)	2	CH ₃ COCl (A)	CH ₂ Cl ₂ (30 Min.)	59	50/14
		6	CH ₃ COCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (30 Min.)	61	
15 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = CH ₃ , R ³ = H	C ₈ H ₁₂ O ₂ (140,18)	2	CH ₃ CH ₂ COCl (A)	CH ₂ Cl ₂ (45 Min.)	74	55/14
		6	CH ₃ CH ₂ COCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (60 Min.)	77	
16 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = R ³ = CH ₃	C ₉ H ₁₄ O ₂ (154,21)	6	(CH ₃) ₂ CHCOCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (18 Std.)	39	85/14
17 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = CH ₃ (CH ₂) ₄ , R ³ = H	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ (196,29)	2	CH ₃ (CH ₂) ₅ COCl (A)	CH ₂ Cl ₂ (2 Std.)	61	80/0,1
		6	CH ₃ (CH ₂) ₅ COCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (60 Min.)	66	
18 R ¹ = CH ₃ , R ² = (CH ₃) ₃ C, R ³ = H	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ (168,24)	4	(CH ₃) ₃ CCH ₂ COCl (B)	CH ₃ CN (60 Min.)	66	90/14
19 R ¹ = CH ₃ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = H	C ₁₂ H ₁₂ O ₂ (188,23)	4	C ₆ H ₅ CH ₂ COCl (B)	CH ₃ CN (45 Min.)	43	85/0,1
20 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = H	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (202,25)	2	C ₆ H ₅ CH ₂ COCl (A)	CH ₂ Cl ₂ (60 Min.)	70	100/0,1
		6	C ₆ H ₅ CH ₂ COCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (60 Min.)	74	
21 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (230,31)	6	CH ₃ CH ₂ (C ₆ H ₅)CHCOCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (2 1/2 Std.)	49	110/0,1
22 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = COOCH ₃ , R ³ = H	C ₉ H ₁₂ O ₄ (184,19)	6	H ₃ COOCCH ₂ COCl (B)	CH ₂ Cl ₂ (2 Std.)	27	100/14
23 R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = R ³ = Cl	C ₇ H ₈ Cl ₂ O ₂ (195,05)	6	Cl ₂ CHCOCl (B)	CH ₃ CN (60 Min.)	10	40/0,1

a) Alle Elementaranalysenwerte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 0,3\%$) mit den berechneten Werten überein.

b) Vgl. Tabellen 1 und 2.

c) Ermittelt aufgrund der Kugelfrohrdestillation im Luftbad. Das bei höher siedenden Allencarbonsäureestern mitdestillierende Triphenylphosphinoxid wurde mit wasserfreiem Zinkchlorid komplexiert und abgetrennt (vgl. [18] und dort zit. Lit.).

Tabelle 3b. Allencarbonsäureester: Spektroskopische Daten

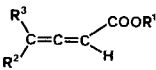
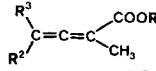
		IR.-Spektrum ^{a)}			¹ H-NMR.-Spektrum ^{b)}				Lit. ^{c)}
		C=C	C=O	Aromat	R ¹	H-C(2)	R ²	R ³	
7	R ¹ = CH ₃ , R ² = R ³ = H	1965 1725 1940			3,68 (s)	5,65-5,35 ^{d)}	5,25-5,00 ^{e)}		[19][26][39] [50] [51]
8	R ¹ = CH ₃ , R ² = CH ₃ , R ³ = H	1968 1725			3,65 (s)	5,70-5,30 (m)	1,80 (m)	5,70-5,30 (m)	
9	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = CH ₃ , R ³ = H	1965 1720			4,11 (qa, J = 7,0) 1,26 (t, J = 7,0)	5,68-5,25 (m)	1,78 (m)	5,68-5,25 (m)	
10	R ¹ = CH ₃ , R ² = C ₂ H ₅ , R ³ = CH ₃	1962 1725			3,68 (s)	5,41 (m)	2,08 (m) 1,08 (t, J = 7,5)	1,82 (br. d)	[51]
11	R ¹ = CH ₃ , R ² = (CH ₃) ₃ C, R ³ = H	1962 1725			3,66 (s)	5,51 (s)	1,11 (s)	5,51 (s)	
12	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = (CH ₃) ₃ C, R ³ = H	1962 1722			4,11 (qa, J = 7,0) 1,25 (t, J = 7,0)	5,51 (s)	1,12 (s)	5,51 (s)	
13	R ¹ = CH ₃ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = H	1962 1725 1601 1583 1499			3,70 (s)	5,89 (d, J = 6,4)	7,23 (br. s)	6,50 (d, J = 6,4)	
					R ¹	H ₃ C-C(2)	R ²	R ³	
14	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = R ³ = H	1970 1715 1945			4,15 (qa, J = 7,1) 1,27 (t, J = 7,1)	1,83 (t, J = 3,1)	5,00 (qa, J = 3,1)		[20a] [23] [27]
15	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = CH ₃ , R ³ = H	1960 1710			4,15 (qa, J = 7,1) 1,25 (t, J = 7,1)	1,80 (d, J = 3,0)	1,74 (d, J = 7,2)	5,33 (qa × qa, J = 7,2 und 3,0)	[18] [20a] [26]
16	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = R ³ = CH ₃	1968 1715			4,13 (qa, J = 7,0) 1,27 (t, J = 7,0)	1,80 (s)	1,79 (s)	1,79 (s)	[23] [26]
17	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = CH ₃ (CH ₂) ₄ , R ³ = H	1959 1710			4,16 (qa, J = 7,1) 1,20 (t, J = 7,1)	1,82 (d, J = 3,0)	2,25-0,65 (m)	5,57-5,24 (m)	[23]
18	R ¹ = CH ₃ , R ² = (CH ₃) ₃ C, R ³ = H	1962 1722			3,67 (s)	1,83 (d, J = 3,0)	1,10 (s)	5,33 (qa, J = 3,0)	
19	R ¹ = CH ₃ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = H	1951 1720 1601 1583 1499			3,67 (s)	1,97 (d, J = 3,0)	7,20 (br. s)	6,34 (qa, J = 3,0)	[52]
20	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = H	1952 1715 1603 1585 1502			4,16 (qa, J = 7,0) 1,23 (t, J = 7,0)	1,96 (d, J = 3,0)	7,20 (br. s)	6,36 (qa, J = 3,0)	[20a] [23]

Tabelle 3b (Fortsetzung)

$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{COOR}^1 \\ \quad \\ \text{R}^2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$				R ¹	H ₃ C-C(2)	R ²	R ³		
21	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = C ₂ H ₅	1951	1713	1598 1579 1493	4,16 <i>(qa, J = 7,1)</i> 1,23 <i>(t, J = 7,1)</i>	1,95 (<i>s</i>)	7,45-6,95 <i>(m)</i>	2,50 <i>(qa, J = 7,2)</i> 1,15 <i>(t, J = 7,2)</i>	[20b] [53]
22	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = COOCH ₃ , R ³ = H	1961	1720		4,25 <i>(qa, J = 7,0)</i> 1,33 <i>(t, J = 7,0)</i>	2,00 <i>(d, J = 3,0)</i>	3,76 (<i>s</i>)	5,80 <i>(qa, J = 3,0)</i>	[18]
23	R ¹ = C ₂ H ₅ , R ² = R ³ = Cl	1970	1725		4,25 <i>(qa, J = 7,0)</i> 1,33 <i>(t, J = 7,0)</i>	2,05 (<i>s</i>)			

a) Aufgenommen als Film; Angaben in cm^{–1}.b) Bei 90 MHz in CCl₄; chemische Verschiebungen in ppm, Multiplizität, Kopplungskonstanten *J* in Hz; vgl. [18].

c) In der zit. Lit. fehlen zum Teil die vorliegenden Spektraldaten.

d) X-Teil des A₂X-Systems (⁴*J*_{A,X} = 6,6).e) A-Teil des A₂X-Systems (⁴*J*_{A,X} = 6,6).Tabelle 4. Deuterium-markierte Allencarbonsäureester^{a)}

$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_3 \\ \quad \\ \text{R}^2 \quad \text{R}^1 \end{array}$		Phosphor- verbin- dung ^{b)}	Säurechlorid (Lösungsmittel)	Reaktions- dauer (Ausbeute)	Lage der Markierung ^{c)} , D-Anteile ^{d)}
26	R ¹ = D, R ² = R ³ = H	24	CH ₃ COCl (CH ₂ Cl ₂)	10 Min. (40%)	D–C(2) = 65 ^{d)} D–C(4) = 35 ^{d)} e)
27	R ¹ = D, R ² = CH ₃ , R ³ = H	24	CH ₃ CH ₂ COCl (CH ₃ CN)	20 Min. (36%)	D–C(2) = 75 D–C(4) = 25
28	R ¹ = D, R ² = (CH ₃) ₃ C, R ³ = H	24	(CH ₃) ₃ CCH ₂ COCl (CH ₃ CN)	2 Std. (51%)	D–C(2) = 75 D–C(4) = 25
29	R ¹ = D, R ² = C ₆ H ₅ , R ³ = H	24	C ₆ H ₅ CH ₂ COCl (CH ₃ CN)	2 Std. (23%)	D–C(2) = 50 D–C(4) = 50
30	R ¹ = CD ₃ , R ² = R ³ = H	25	CH ₃ COCl (CH ₃ CN)	30 Min. (38%)	D ₃ C–C(2) = 100 ^{d)} D–C(4) = 0 ^{d)} e)
31	R ¹ = CD ₃ , R ² = CH ₃ , R ³ = H	25	CH ₃ CH ₂ COCl (CH ₃ CN)	30 Min. (24%)	D ₃ C–C(2) = 100 ^{d)} D–C(4) = 0 ^{d)}

a) Die Formeln der 1. Spalte sind nach der letzten Spalten zu interpretieren (Prozentsatz der Markierung).

b) Vgl. Tabelle 1.

c) Bestimmung aufgrund von ¹H-NMR.-Spektren (90 MHz in CCl₄); Protonen der Ester-methylgruppe als Integrationsstandard (vgl. Tab. 3b). Bei 26–29 erfolgte die ¹H-NMR.-spektroskopische D-Bestimmung in Gegenwart von Eu(fod)₃. Bez. Spektraldaten der 30 und 31 entsprechenden nichtdeuterium-markierten Verbindungen vgl. [19] bzw. [18].d) Zusätzliche unabhängige Bestimmung aufgrund der ²H-NMR.-Spektren (15,4 MHz in CCl₄).

e) Der Prozentsatz bezieht sich auf die zwei H(D)–C(4).

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [18]. Die Bereitung der zur Allencarbonsäureester-Synthese verwendeten Phosphoniumsalze (Tab. 1) bzw. Phosphoniumylide (Tab. 2) erfolgte nach bekannten Vorschriften [18] [23] [35] [42] [48]; es werden hier nur die wesentlichen experimentellen und spektroskopischen Aspekte wiedergegeben. Die eingesetzten allgemein käuflichen Säurechloride wurden destilliert oder wie im Falle von 2-Phenylbutyryl- und *t*-Butylacetylchlorid (= 3,3-Dimethylbutyrylchlorid) aus den entsprechenden Säuren mit Thionylchlorid nach [49] hergestellt. Acetonitril (*Merck, p.a.*) wurde über Phosphorpentoxid getrocknet und destilliert; Methylenchlorid (*Merck, p.a.*) wurde über Aluminiumoxid (basisch, *Woelm*, Aktivitätsstufe I) filtriert. Triäthylamin (*Fluka AG, puriss.*) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

1. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Allencarbonsäureestern (Tab. 3). – A. *Umsetzungen von Phosphoniumsalzen (s. Tab. 1).* Zu einer Lösung von 10 mmol Phosphoniumsalz in 40 ml Methylenchlorid (oder Acetonitril) unter N₂ werden bei RT. 20 mmol Triäthylamin in 10 ml Methylenchlorid (oder Acetonitril) gegeben. Anschliessend werden 10 mmol Säurechlorid in 10 ml Methylenchlorid (oder Acetonitril) so zu der klaren Lösung getropft, dass die Temp. nicht ansteigt. Die Bildung der Allencarbonsäureester erfolgt meist sehr rasch und kann mittels DC. verfolgt werden (vgl. [18]). Nach beendeter Reaktion wird wie folgt aufgearbeitet: *In Methylenchlorid.* Eindampfen der Lösung i.RV. ($\leq 20^\circ/12\text{--}14$ Torr), Ausschütteln des viskosen Rückstandes mit ca. 50 ml Pentan, Filtrieren der Pentanphase und erneutes Eindampfen i.RV., abschliessende Vakuumdestillation im Kugelrohr. *In Acetonitril.* Verdünnen der Lösung mit der gleichen Menge Wasser, 3mal Ausschütteln mit je 20 ml Pentan, Trocknen der Pentanphase über MgSO₄ und Vakuumdestillation im Kugelrohr der i.RV. eingedampften Lösung.

Tabelle 5. Umsetzungen von acylierten Phosphorverbindungen

Phosphor- verbindung ^{a)}	Base (pK _a) ^{b)}	Lösungsmittel (Reaktionsdauer)	Allencarbon- säureester (Ausbeute)
4,0 mmol 42	6,2 mmol Pyridin (5,25 [44])	10 ml CH ₂ Cl ₂ (19 Std.)	– ^{c)}
4,0 mmol 42	4,3 mmol N(C ₂ H ₅) ₃ (11,01 [44])	10 ml CH ₂ Cl ₂ (2½ Std.)	14 (84%)
4,0 mmol 42	6,8 mmol DBU ^{d)} (> 11) ^{e)}	10 ml CH ₂ Cl ₂ (17 Std.)	14 (81%)
4,0 mmol 42	4,5 mmol BuLi (> 40) ^{f)}	10 ml CH ₂ Cl ₂ (4 Std.)	14 (60%)
1,6 mmol 43	0,8 mmol Strychnin (8,26 [44])	15 ml CH ₃ CN (19 Std.)	18 (R ¹ = C ₂ H ₅) (7%)
2,0 mmol 44	2,0 mmol N(C ₂ H ₅) ₃ · HCl + [N(C ₂ H ₅) ₃]	20 ml CH ₃ CN (50 Std.)	– ^{c)}
2,5 mmol 45	2,5 mmol N(C ₂ H ₅) ₃ · HCl + [N(C ₂ H ₅) ₃]	20 ml CH ₃ CN (2 Std.) ^{g)}	– ^{c)}

^{a)} Vgl. Tabellen 1 und 2.

^{b)} pK_a-Wert der konjugierten Säure.

^{c)} Allencarbonsäureester-Bildung nicht nachweisbar (DC.).

^{d)} DBU = 1,5-Diaza-5-bicyclo[5.4.0]undecen [54].

^{e)} Das vergleichbare 1,5-Diaza-5-bicyclo[4.3.0]nonen [55] ist eine stärkere Base als Triäthylamin (vgl. [56]).

^{f)} Vgl. hierzu [57] (siehe auch [58]).

^{g)} Nach 2 Std. bei RT. wurde 18 Std. unter Rückfluss gekocht.

B. *Umsetzungen von Phosphoniumyliden* (s. Tab. 2). Gleiches Vorgehen wie bei den unter A beschriebenen Umsetzungen, nur dass 1 Mol-Äquiv. (10 mmol) Triäthylamin anstelle von 2 Mol-Äquiv. (vgl. A) eingesetzt wird. Aufarbeitung wie oben.

2. *Deuterium-markierte Allencarbonsäureester*. – Durch Umsetzen der deuterium-markierten Phosphoniumsalze **24** und **25** (Tab. 1) mit Säurechloriden nach der allgemeinen Vorschrift A werden die deuterierten Allencarbonsäureester **26–31** hergestellt (Tab. 4).

3. *Umsetzungen von acylierten Phosphorverbindungen*. – Die Phosphoniumsalze **42** und **43** (Tab. 1) bzw. die Phosphoniumylide **44** und **45** (Tab. 2) wurden mit verschiedenen Basen bei RT. umgesetzt, s. Tabelle 5. Entstanden dabei Allencarbonsäureester, so wurden diese wie unter A aufgearbeitet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. R. Taylor, 'The Chemistry of Allenes', Chem. Rev. 67, 317 (1967).
- [2] J. E. Baldwin, R. H. Fleming & D. M. Simons, J. org. Chemistry 37, 3963 (1972).
- [3] J. Tendil, M. Verny & R. Vessière, Bull. Soc. chim. France 1972, 4027; *idem*, *ibid.* 1976, 273; *idem*, Tetrahedron 30, 579 (1974).
- [4] R. Gompper & D. Lach, Angew. Chemie 85, 582 (1973).
- [5] E. Schaumann & H. Mrotzek, Tetrahedron 35, 1965 (1979).
- [6] a) R. Gompper & U. Wolf, Liebigs Ann. Chem. 1979, 1388; b) *idem*, *ibid.* 1979, 1406.
- [7] H. Strzelecka, Ann. Chim. 1966, 201.
- [8] G. R. Harvey & K. W. Ratts, J. org. Chemistry 31, 3907 (1966).
- [9] A. Aspect, P. Battioni, L. Vo-Quang & Y. Vo-Quang, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. (C) 269, 1063 (1969).
- [10] a) P. Battioni, L. Vo-Quang & Y. Vo-Quang, Bull. Soc. chim. France (II) 1978, 401; b) *idem*, *ibid.* (II) 1978, 415.
- [11] A. Huwiler, Dissertation, Universität Freiburg i. Ü. 1977.
- [12] a) W. Runge, 'Stereochemistry of Allenes', S. R. Lander Eds., im Druck; b) *idem*, 'Structural Chemistry', in S. Patai, 'The Chemistry of Allenes', im Druck; c) *idem*, 'Chirality and Chiroptical Properties', *ibid.*, im Druck.
- [13] S. R. Sandler & W. Karo, 'Organic Chemistry', Vol. 12II, Academic Press, N.Y. 1971, S. 1.
- [14] M. Murray, 'Allene bzw. Kumulene', in Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», Vol. 5 (2a), Herausgeber E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, S. 963 ff.
- [15] J. M. Reuter & R. G. Salomon, Tetrahedron Letters 1978, 3199.
- [16] A. P. Cowling & J. Mann, Chem. Commun. 1978, 1006.
- [17] M. Franck-Neumann & F. Brion, Angew. Chemie 91, 736 (1979).
- [18] R. W. Lang & H.-J. Hansen, Helv. 62, 1025 (1979).
- [19] R. W. Lang & H.-J. Hansen, Helv. 62, 1458 (1979).
- [20] a) W. Runge, G. Kresze & E. Ruch, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1361; b) *idem*, *ibid.* 756, 112 (1972).
- [21] G. Lüscher, Dissertation, ETH-Zürich 1922.
- [22] G. Wittig & A. Haag, Chem. Ber. 96, 1535 (1963).
- [23] H.-J. Bestmann & H. Hartung, Chem. Ber. 99, 1198 (1966).
- [24] W. S. Wadsworth, jr. & W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 1733 (1961).
- [25] G. Aksnes & P. Frøyen, Acta chem. Scand. 22, 2347 (1968).
- [26] S. D. Andrews, A. C. Day & R. N. Inwood, J. chem. Soc. (C) 1969, 2443.
- [27] Z. Hamlet & W. D. Barker, Synthesis 1970, 543.
- [28] V. Y. Orlov, S. A. Lebedev, S. V. Ponomarev & I. F. Lutsenko, Ž. obšč. Chim. 45, 696 (1975).
- [29] D. Borrmann, in Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie», Vol. 7 (4), Herausgeber E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968, S. 53 ff.
- [30] H. Strzelecka, M. Simaly-Siemiatycki & C. Prévost, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 257, 926 (1963); M. Simaly, H. Strzelecka & M. Dupré, *ibid.* (C) 265, 1284 (1967).
- [31] H.-J. Bestmann & H. Hartung, Angew. Chemie 75, 297 (1963); vgl. H.-J. Bestmann & R. Zimmermann, in 'Carbon-Carbon Bond Formation', Vol. I, R. L. Augustine, Ed., Marcel Dekker, Inc. New York 1979, S. 353 ff.

- [32] *P. Kolsaker & S. Borresen*, *Acta chem. Scand. B* 33, 133 (1979).
- [33] a) *H.-J. Bestmann*, *Angew. Chemie* 77, 651 (1965); b) *H.-J. Bestmann & B. Arnason*, *Chem. Ber.* 95, 1513 (1962).
- [34] *S. T. D. Gough & S. Trippett*, *J. chem. Soc.* 1964, 543.
- [35] *H.-J. Bestmann & H. Schulz*, *Chem. Ber.* 95, 2921 (1962).
- [36] *J. H. Wotiz & D. E. Mancuso*, *J. org. Chemistry* 22, 207 (1957).
- [37] *H. J. Hediger*, «Infrarotspektroskopie», in «Methoden der Analyse in der Chemie», Bd. 11, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971, S. 88.
- [38] *W. Runge*, *Z. Naturforsch.* 32b, 1296 (1977).
- [39] *W. Runge*, *Z. Naturforsch.* 33b, 932 (1978).
- [40] *S. Fliszár, R. F. Hudson & G. Salvadori*, *Helv.* 46, 1580 (1963).
- [41] *M. Schlosser & H. B. Tuong*, *Angew. Chemie* 91, 675 (1979).
- [42] *G. Märkl*, *Chem. Ber.* 94, 3005 (1961).
- [43] *C. Brouquet*, *Tetrahedron* 29, 3595 (1973).
- [44] 'Handbook of Chemistry & Physics', 55th Edition, The Chemical Rubber Company, Cleveland 1974.
- [45] *D. Borrmann & R. Wegler*, *Chem. Ber.* 99, 1245 (1966); *idem*, *ibid.* 100, 1575 (1967).
- [46] *F. I. Luknitskii & B. A. Vovsi*, *Russian Chem. Rev.* 38, 487 (1969).
- [47] *J. Cymerman Craig & M. Moyle*, *J. chem. Soc.* 1963, 5356; *R. J. Bushby*, *Quart. Rev.* 24, 585 (1970).
- [48] *O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller*, *Helv.* 40, 1242 (1957).
- [49] «Organikum», VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969, 9. Aufl., S. 469.
- [50] *E. C. Taylor, R. L. Robey & A. McKillop*, *J. org. Chemistry* 37, 2797 (1972).
- [51] *L. Crombie, P. A. Jenkins & D. A. Mitchard*, *J. chem. Soc. (Perkin I)* 1975, 1081; *L. Crombie, P. A. Jenkins & J. Roblin*, *ibid.* 1975, 1090.
- [52] *W. Runge & J. Firl*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 79, 913 (1975).
- [53] *H.-J. Bestmann & I. Tömösközi*, *Tetrahedron* 24, 3299 (1968).
- [54] *H. Oediger & F. Möller*, *Angew. Chemie* 79, 53 (1967).
- [55] *H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller & K. Eiter*, *Chem. Ber.* 99, 2012 (1966).
- [56] *A. K. Bose, C. S. Narayanan & M. S. Manhas*, *Chem. Commun.* 1970, 975.
- [57] *R. E. Dessy, W. Küchling, Th. Psarras, R. Salinger, A. Chen & T. Chivers*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 460 (1966).
- [58] *D. J. Cram*, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, Inc., New York 1965, S. 19.