



**Aceton-1,3-bis-[triphenylphosphoniumbromid] (4):**

1,3-Dibromoaceton (108.0 g, 0.5 mol) wird in Dimethylformamid (200 ml) unter Rühren langsam zu einer eisgekühlten Lösung von Triphenylphosphin (262.0 g, 1.0 mol) in Dimethylformamid (600 ml) getropft. Es scheidet sich schnell das weiße Bis-phosphoniumbromid ab, das abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert oder aus Dichlormethan und Essigester umgefällt wird; Ausbeute: 175.0 g (60%); F: 305°.

C <sub>39</sub> H <sub>34</sub> Br <sub>2</sub> OP <sub>2</sub>	ber.	C 63.26	H 4.63
(740.5)	gef.	63.68	4.55

**1,3-Bis-[triphenylphosphoranyliden]-aceton (7):**

Methode A: Mit Natriumamid: Alle beschriebenen Reaktionen werden unter Stickstoffschutz und bei Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Zu einer Lösung von Natriumamid (aus 0.46 g, 20 mmol Natrium nach Lit.<sup>9a</sup> hergestellt) in flüssigem Ammoniak (100 ml) gibt man das Bis-phosphoniumsalz **4** (7.4 g, 10 mmol), das vorher sorgfältig über Phosphor(V)-oxid getrocknet wurde. Anschließend läßt man den Ammoniak über ein Quecksilberventil abdampfen und kocht den Rückstand mit heißem absolutem Benzol (3 bis 4 × 100 ml) aus und filtriert. Der Filterkuchen sollte zum Schluß nur noch aus dem Natriumbromid bestehen und nicht mehr gelb sein. Darauf destilliert man das Lösungsmittel ab. Das Bis-ylid **7** bleibt kristallin zurück; Ausbeute: 5.1 g (88%); F: 240° (Verkohlung).

C <sub>39</sub> H <sub>32</sub> OP <sub>2</sub>	ber.	C 80.95	H 5.57
(578.6)	gef.	80.86	5.66

Methode B: Mit Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid: Alle Operationen sind unter Stickstoffschutz und Sauerstoffausschluß durchzuführen. Zu einer Lösung von Natrium-bis-[trimethylsilyl]-amid (**6**; 2.75 g, 15 mmol) in absolutem Benzol (25 ml) gibt man **4** (5.5 g, 7.5 mmol) und rührt sodann 1 h bei Raumtemperatur. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Benzol (10 ml) und kocht den Filterkuchen wie bei Methode A beschrieben aus. Nach Vereinigung aller Filtrate wird das Lösungsmittel abgedampft; Ausbeute: 3.47 g (80%).

**Arylmethylen-acetylmethylidetriphenylphosphorane (3a, b); allgemeine Herstellungsvorschrift:**

Zu einer Suspension von **7** (1.73 g, 3 mmol) in absolutem Essigester (10 ml) gibt man die Carbonyl-Verbindung **8** (0.1 mol), rührt sodann 1 h bei Raumtemperatur und kocht anschließend 1 h unter Rückfluß. Bis zu diesem Zeitpunkt sind alle Reaktionen unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. **3a** kristallisiert beim Abkühlen auf 0° aus. Zur Gewinnung von **3b** wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit heißem Ether (10 ml) versetzt und der gebildete Niederschlag aus wenig Essigester umkristallisiert.

**Alkyliden-acetylmethylidetriphenylphosphorane (3c, d); allgemeine Herstellungsvorschrift:**

Zu einer Suspension von **7** (1.73 g, 3 mmol) in Toluol (20 ml) gibt man den vorher destillierten Aldehyd **8** (R<sup>2</sup> = H; 1 ml) und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Anschließend schüttelt man die Reaktionslösung mit 0.1 normaler Salzsäure (2 × 25 ml) aus. Die Salzsäurelösung des gebildeten, zu **3** korrespondierenden Phosphoniumchlorids, das sich in manchen Fällen an der Phasengrenze kristallin abscheidet und dann mit der wäßrigen Phase vereinigt wird, wird mit Benzol überschichtet und dann langsam unter Rühren mit normaler Natronlauge (60 ml) versetzt. Das ausgefällte Ylid **3** geht dabei in die Benzolphase, die über Magnesiumsulfat getrocknet wird. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wird der meist ölige Rückstand mit wenig Ether versetzt, wobei Kristallisation eintritt. Die so erhaltenen Produkte sind meistens analytisch rein.

**Divinylketone 10:**

Man kocht **3** (2 mmol) mit einem Aldehyd **9** (2 mmol) in Toluol (20 ml) 12 h unter Rückfluß, vertreibt das Lösungsmittel und versetzt den Rückstand mit wenig heißem Methanol. Beim Abkühlen kristallisieren die Verbindungen **10** aus.

**1,5-Bis-[2-formylphenyl]-pentadien-3-on (12):**

Ylid **7** (1.16 g, 2 mmol) und Phthalaldehyd (0.56 g, 4 mmol) werden in Toluol (20 ml) 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Ether (2 × 10 ml) extrahiert, wobei auskristallisierendes Triphenylphosphinoxid abgetrennt wird. Nach Vertreiben des Ethers wird das zurückbleibende Öl mit Methanol (2 ml) versetzt. Nach einigen Stunden kristallisiert die Verbindung **13** aus. Sie kann aus wenig Chloroform umkristallisiert werden; Ausbeute: 0.3 g (52%); F: 126°.

C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	ber.	C 78.61	H 4.86
(290.3)	gef.	78.23	5.05

M.S.:  $m/e = 290$  (M<sup>+</sup>).

I.R. (KBr):  $\nu_{\max} = 1680, 1650$  (CO) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H-N.M.R. (DCCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.25$  ppm (s, CHO).

Eingang: 25. Oktober 1978

<sup>1</sup> XXXVI. Mitteil. H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, W. Roth, *Chem. Ber.* im Druck.

<sup>2</sup> M. P. Cooke, R. Goswami, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 642 (1977).

<sup>3</sup> (a) H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).  
(b) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 651 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 645 (1965).

<sup>4</sup> D. B. Denney, J. Song, *J. Org. Chem.* **29**, 495 (1964).

<sup>5</sup> H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, W. Stransky, *Chem. Ber.* **109**, 1694 (1976).

<sup>6</sup> Über Reaktionen von **7** *in situ* ohne Isolierung des Bis-ylids, vgl. Lit.<sup>4, 7, 8</sup>.

<sup>7</sup> A. Hercouet, M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2491; *Tetrahedron* **33**, 33 (1977).

<sup>8</sup> J. A. Ford, C. V. Wilson, *J. Org. Chem.* **26**, 1433 (1961).

<sup>9</sup> H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 609, 850 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 583, 830 (1965).

H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Chem.-Ztg.* **96**, 649 (1972).

H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **20**, 1 (1971).