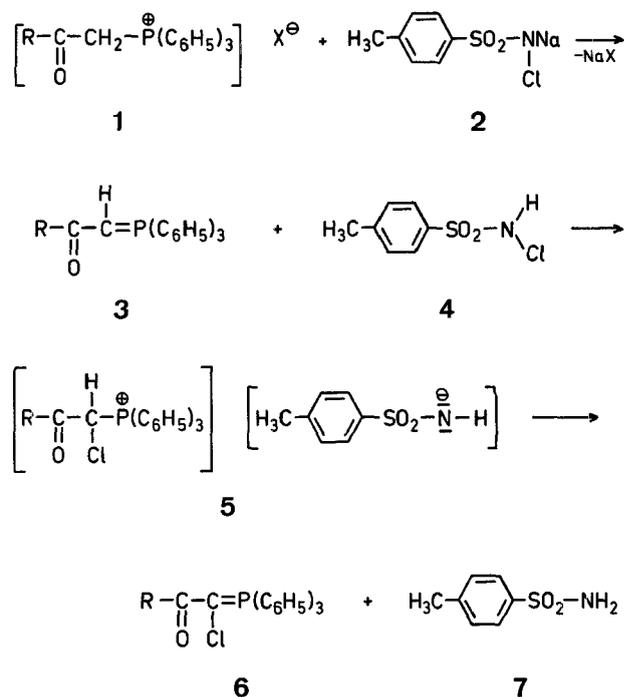


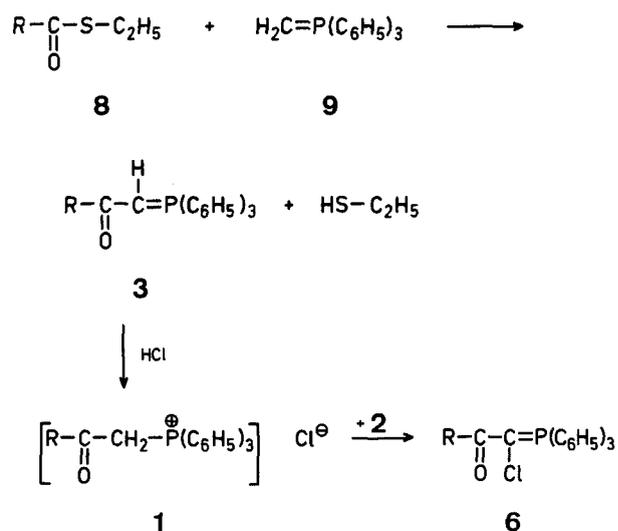
Lösung eine besonders einfache Methode zur Gewinnung der α -Chlor-acylmethylen- bzw. α -Chlor-alkoxycarbonylmethylen-triphenylphosphorane (**6**) darstellt:



R = OR', Alkyl, Aryl

Es wird angenommen, daß aus **1** und **2** zunächst das Ylid **3** und die Verbindung **4** entstehen. Das Phosphoran **3** übernimmt dann nucleophil das Chloratom unter Bildung des Salzes **5**, das in das chlorierte Ylid **6** und *p*-Toluolsulfonsäure (**7**) zerfällt.

Da sich die Acylylide **3** leicht aus Säurechloriden oder Thioestern (**8**) und Methyltriphenylphosphoran (**9**) herstellen lassen⁴, ergibt sich folgende variationsreiche Aufbaumethode für die Verbindungen **6**:



Eine einfache Methode zur Herstellung von α -Chlor-acylmethylen- und α -Chlor-alkoxycarbonylmethylen-phosphoranen¹

Hans Jürgen BESTMANN und Rötger ARMSEN

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

Die Chlorierung von Acylmethylen- oder Alkoxycarbonylmethylen-phosphoranen (**3**) wurde bisher mit Chlor bei -70°C oder mit Phenyljodidchlorid in Chloroform oder Methanol in Gegenwart von Triäthylamin³ durchgeführt.

Wir fanden nun, daß die Umsetzung von Phosphoniumsalzen des Typs **1** mit Chloramin T (**2**) in heißer wäßriger

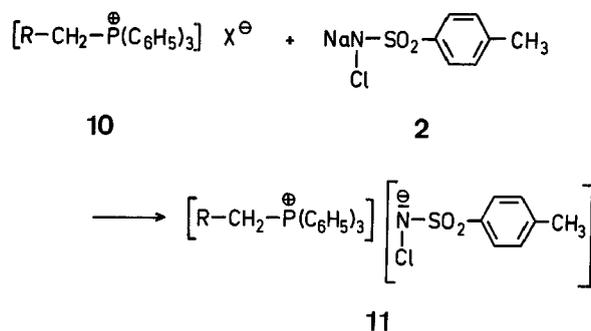
Nach der Reaktion zwischen **8** und **9** wird das gebildete **3** in der äquivalenten Menge 2 *N* Salzsäure gelöst und die so entstandene wäßrige Lösung von **1** mit **2** zu **6** umgesetzt. Die Wittig-Reaktion einiger α -Chlor-acylmethylen- (bzw. -alkoxycarbonylmethylen-)phosphorane (**6**) zu 1-Chlor-1-acyl- (bzw. -alkoxycarbonyl)- Δ^1 -alkenen wurde bereits beschrieben^{2,3}.

Tab. 1. α -Chlor-acylmethylen(bzw. -alkoxycarbonylmethylen)-triphenylphosphorane (6) aus Phosphoniumsalzen (1) und Chloramin T (2).

Eingesetztes Phosphoniumsalz 1	Isoliertes α -Chlor-ylid 6	Ausbeute %	F
$[\text{H}_3\text{COOC}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{Cl}^\ominus$	$\text{H}_3\text{COOC}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	91	172–173°
$[\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{Cl}^\ominus$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	71	176°
$[\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{Cl}^\ominus$	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	86	191°
$[\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{Cl}^\ominus$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	73	154°

Alle in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen wurden durch Misch-Schmelzpunkte mit authentischem Material charakterisiert.

Die Umsetzung von Phosphoniumsalzen des Typs 10 (R=Alkyl oder Aryl) mit Chloramin T (2) führt zu Phosphoniumsalzen des Typs 11, deren Reaktionen zur Zeit untersucht werden:



α -Chlor-acylmethylen- bzw. α -Chlor-alkoxycarbonylmethylen-triphenylphosphorane (6); allgemeine Herstellungsvorschrift: 0,1 mol des Acylmethylen-triphenylphosphorans (3, R=Alkyl oder Aryl) bzw. des Alkoxycarbonylmethylen-triphenylphosphorans (3, R=OR') wird in Wasser (50 ml) mit 2 N Salzsäure (5 ml) bei 60–80° in Lösung gebracht. Dazu gibt man unter Rühren eine auf 70–80° erwärmte Lösung von Chloramin T (2; 2,81 g) in Wasser (20 ml). Das sich abscheidende Öl wird noch heiß vom Wasser getrennt und mit Äther verrieben, wobei Kristallisation eintritt. Man saugt ab, trocknet und kristallisiert die Verbindung 6 aus Essigsäure-äthylester/Äther oder Essigsäure-äthylester/Petroläther um.

Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. H. Beyer zum 65. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 13. August 1970

¹ Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXIX; XXVIII. Mitteilung: H. J. BESTMANN, G. GRAF, H. HARTUNG, S. KOLEWA, E. VILSMAIER, Chem. Ber. **103**, im Druck.

² D. B. DENNEY, S. T. ROSS, J. Org. Chem. **27**, 998 (1962).

³ G. MÄRKL, Chem. Ber. **94**, 2996 (1961); **95**, 3003 (1962).

⁴ H. J. BESTMANN, B. ARNASON, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).