

ÜBER DIE UMSETZUNG VON ÄTHOXYCARBONYL-METHYLEN-TRIPHENYLPHOSPHORAN MIT PHENYL- UND BUTYLLITHIUM

H. J. Bestmann*, R. Besold und D. Sandmeier

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-852 Erlangen, Henkestr. 42.

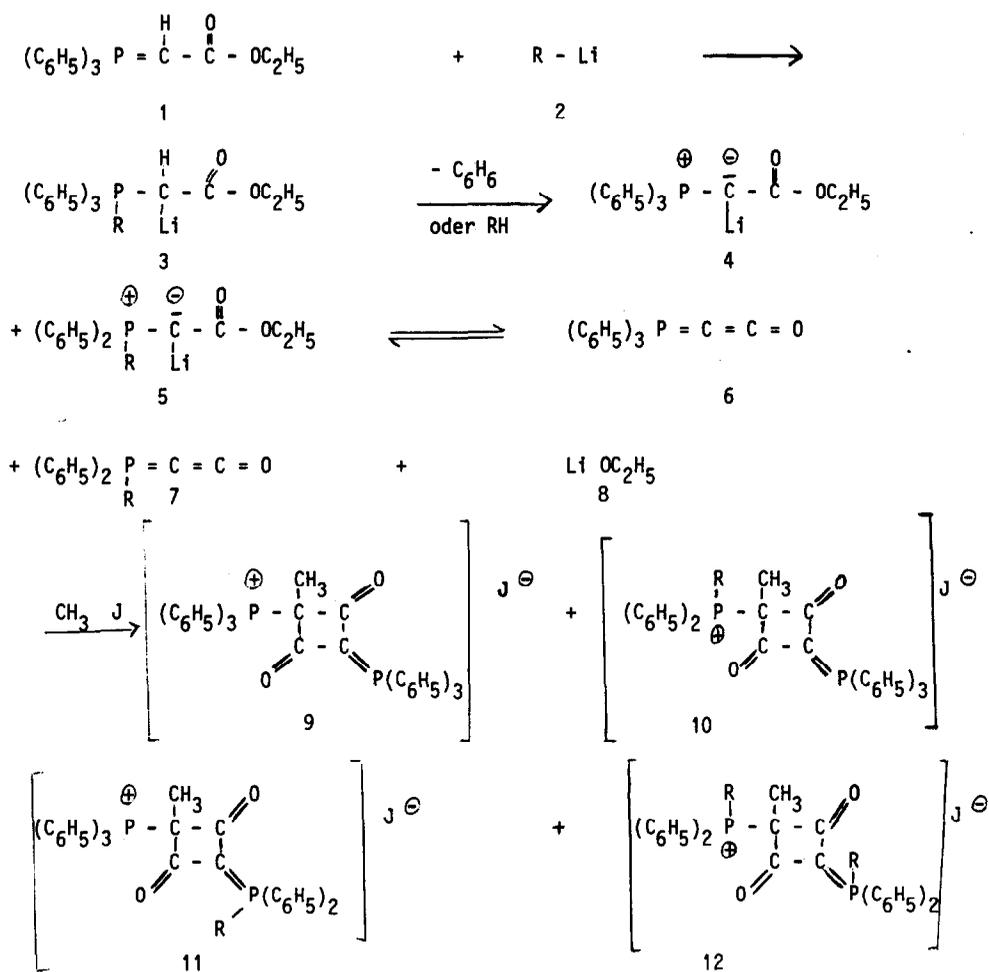
(Received in Germany 18 March 1975; received in UK for publication 19 May 1975)

Eine Notiz von J. Buckle und P. C. Harrison¹⁾ veranlaßt uns zu folgender Mitteilung²⁾. Setzt man Phenyllithium (2, R = C₆H₅) und Äthoxycarbonyl-methylen-triphenylphosphoran (1) in absolutem Benzol um, so entsteht eine orangefarbene Lösung, aus der nach Zugabe von Methyljodid in 82 proz. Ausbeute das Phosphoniumsalz 9 [Schmp. 171⁰, ¹H-NMR τ = 8.0 (d, J_{PaH} = 27 Hz, J_{PbH} = 2,5 Hz, CH₃; ³¹P-NMR (H₃PO₄ äußerer Standard) ppm = + 1.38 (d, J_{pp} = 6.86 Hz, P_b), - 25,96 (d, J_{pp} = 6.86 Hz, P_a)] ausfällt, das identisch ist mit der Verbindung, die aus Ketenyliden-triphenylphosphoran (6) und Methyljodid entsteht³⁾. Versetzt man die Reaktionslösung aus 1 und 2 (R = C₆H₅) mit der äquimolaren Menge Phenylisocyanat, so läßt sich das kumulierte Ylid 6 isolieren (Schmp. 171 - 172⁰, Ausb. 55 %).

Aus der Reaktion von Butyllithium (2, R = C₄H₉) mit 1 und anschließender Zugabe von Methyljodid resultiert ein Salzgemisch, das aufgrund der ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren zu 85 % aus 9 und zu 15 % aus zwei weiteren Verbindungen analogen Strukturtyps besteht. Letztere geben sich durch breite Signale zwischen τ = 8.2 und 9.2 im ¹H-NMR-Spektrum und durch jeweils zwei Dubletts bei - 26.97 und + 1.51 ppm (J_{pp} = 6.60 Hz) sowie - 23.67 und - 1.04 ppm (J_{pp} = 6.60 Hz) im ³¹P-NMR-Spektrum zu erkennen.

Aus diesen Ergebnissen folgern wir, daß aus 1 und Phenyllithium (2, R = C₆H₅) das metallierte Ylid 4 gebildet wird, das im Gleichgewicht mit 6 und Lithiumäthylat (8) steht, aus dem mit Methyljodid 6 und mit Phenylisocyanat 8 entfernt wird.

Bei der Reaktion von 1 mit Butyllithium (2, R = C₄H₉) entstehen über 4 und 5 die kumulierten Ylide 6 und 7, die mit Methyljodid zu den verschiedenen Salzen 9 bis 12 reagieren können, von denen neben 9 nur zwei andere in den Kernresonanzspektren sichtbar sind, und deren Struktur wir bisher nicht zuordnen können. Das wahrscheinlich gemachte Auftreten von Salzen des Typs 10 - 12 läßt vermuten, daß die Bildung von 6 und 7 mindestens teilweise über eine Verbindung 3 mit pentavalentem Phosphor verläuft.



Literatur:

1. J. Buckle und P. C. Harrison, *Journal of Organometallic Chemistry* 77, C 22 (1974)
2. Ergebnisse der Dissertation R. Besold, Erlangen 1973, Diplomarbeit D. Sandmeier, Erlangen 1974. Vorgetragen in München und Braunschweig 1973, Princeton, St. Louis, Boulder, San Francisco, Los Angeles, Santa Barbara, Wilmington, Hamburg, Danzig, Stettin 1974.
3. G. H. Birum und C. N. Matthews, *Journal of the American Chemical Society* 90, 3842 (1968).