

## Synthese von Alkinen aus Enolestern

Von J. Cymerman Craig, M. D. Bergenthal, I. Fleming und J. Harley-Mason<sup>[\*]</sup>

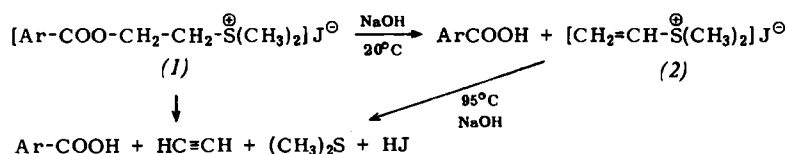
*Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über Eliminierungen, die von Enolsulfonaten, Enolphosphaten und Enolphosphoniumsalzen zu Alkinen führen. Bei der Bildung der Dreifachbindung ist gewöhnlich die Eliminierung am Olefin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Enolester können möglicherweise auch in der Biosynthese der Alkine eine Rolle spielen.*

### 1. Einleitung

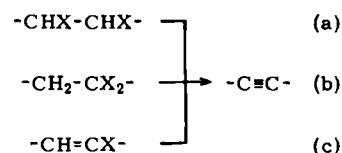
#### 1.1. Allgemeine Eliminierungsmethoden zur Darstellung von Alkinen

Im Laboratorium werden Alkine (Acetylene) im allgemeinen durch Eliminierung nach den Gleichungen (a), (b) oder (c) dargestellt, in denen X = Halogen oder

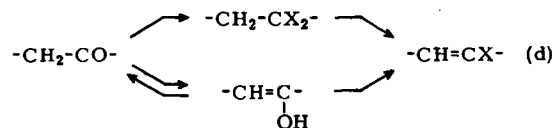
Die alkalische Spaltung der 2-Aroyl-oxyäthyl-dimethylsulfoniumjodide (1), die durch doppelte Eliminierung in Alkine übergehen<sup>[6]</sup>, wurde als Beispiel für Reaktion (a) angesehen. Später fand man<sup>[7]</sup>, daß die Reaktion in zwei Stufen abläuft, von denen die erste zur Eliminierung der Aroycarbonsäure und zur Bildung des Dimethylvinylsulfoniumjodids (2) führt, das erst bei 95 °C weiterreagiert. Die Dreifachbindung bildet sich also nach Reaktion (c).



eine äquivalente nucleofuge Gruppe (z. B. Tosylat) ist; eine starke Base löst die Reaktion aus<sup>[1–5]</sup>.



Ausgangsmaterial für Reaktion (b) ist im allgemeinen ein Keton; es wird entweder in ein Dihalogen-Derivat überführt, das (durch Abspaltung von Halogenwasserstoff) in ein Halogenolefin übergeht, oder es wird die Enolform des Ketons halogeniert, die direkt das Halogenolefin liefert [Gl. (d)]. In beiden Fällen ist der Schritt, der zum Alkin führt, ebenfalls ein Beispiel für Reaktion (c).



[\*] Prof. J. Cymerman Craig und Dr. M. D. Bergenthal  
Department of Pharmaceutical Chemistry  
University of California School of Pharmacy  
San Francisco, Calif. 94122 (USA)  
Dr. I. Fleming und Dr. J. Harley-Mason  
University Chemical Laboratory  
University of Cambridge  
Lensfield Road, Cambridge (England)

[1] T. L. Jacobs, Org. Reactions 5, 1 (1949).

[2] F. Bohlmann, Angew. Chem. 69, 82 (1957).

[3] W. Franke, W. Ziegenbein u. H. Meister, Angew. Chem. 72, 391 (1960).

[4] J. F. Arens, Advances org. Chem. 2, 121 (1960).

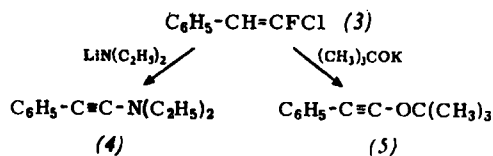
[5] G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).

Bei der Dehydrohalogenierung eines Fluorolefins, des  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -fluor-styrols (3), entstehen das Inamin (4) und der Äthinyläther (5)<sup>[8]</sup>.

[6] C. W. Crane u. H. N. Rydon, J. chem. Soc. (London) 1947, 766.

[7] P. Mamalis u. H. N. Rydon, J. chem. Soc. (London) 1955, 1049.

[8] H. G. Vlehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 477 (1963).



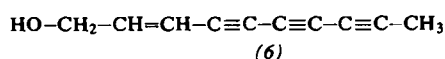
Dieser Aufsatz gibt nur einen Überblick über Eliminierungen nach Gl. (c), in denen die olefinische Komponente ein Enolester oder eine verwandte Verbindung ist.

## 1.2. Biogenese der Alkine

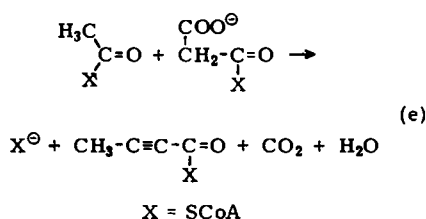
Während 1950 ungefähr sieben natürliche Alkine bekannt waren, ist ihre Zahl bis heute auf über 450 angestiegen [9–14]. Alle natürlichen Acetylene und Polyacetylene sind langkettige Verbindungen, die manchmal ringförmig, aber niemals verzweigt sind. Sie enthalten 8 bis 18 Kohlenstoffatome. Ihre Verwandtschaft mit den Fettsäuren erscheint naheliegend, und es gibt auch schon direkte experimentelle Beweise dafür, daß eine solche Beziehung besteht.

Die Alkine bilden sich in der Natur aus Acetyl-Coenzym A. In C<sub>10</sub>- und C<sub>18</sub>-Alkinen ist jedes zweite Kohlenstoffatom markiert, wenn man für die Biosynthese [1-<sup>14</sup>C]-Acetat anbietet. Das beweist, daß das Molekül durch regelmäßigen Einbau von Acetatresten entsteht [15, 16].

Außerdem ließ sich zeigen, daß bei der Biosynthese Acyl-Coenzym-A-Derivate wiederholt mit Malonyl-Coenzym A (das durch Carboxylierung von Acetyl-Coenzym A entsteht) kondensiert werden. Bietet man *Tricholoma grammopodium* [2-<sup>14</sup>C]-Malonat an, so trägt der daraus isolierte C<sub>10</sub>-Alkohol (6) (Dehydromatricarianol) <sup>14</sup>C nur im ersten Teil der Kette (C-1 bis C-8), nicht aber im C<sub>2</sub>-Endstück (C-9 und C-10),



das wahrscheinlich direkt aus Acetyl-Coenzym A stammt [17, 18]. Dieser „Acetat + n-Malonat-Reak-



[9] F. Bohlmann u. H. J. Mannhardt, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Wien) 14, 1 (1957).

[10] J. D. Bu'lock, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 10, 371 (1956).

[11] N. A. Sørensen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 98.

[12] E. R. H. Jones, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 199.

[13] J. D. Bu'lock, Progr. org. Chem. 6, 86 (1964).

[14] F. Bohlmann, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Wien) 25, 1 (1967).

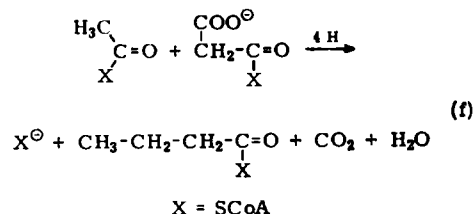
[15] J. D. Bu'lock, D. Allport u. W. B. Turner, J. chem. Soc. (London) 1961, 1654.

[16] J. D. Bu'lock u. G. N. Smith, Biochem. J. 1962, 35P.

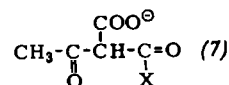
[17] J. D. Bu'lock u. H. M. Smalley, J. chem. Soc. (London) 1962, 4662.

[18] J. D. Bu'lock u. G. N. Smith, J. biol. Chemistry 237, 1778 (1962).

tionsweg“ ist in Gl. (e) dargestellt. Die Fettsäurebiosynthese dagegen läuft nach Gl. (f) ab.

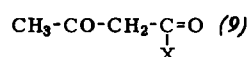
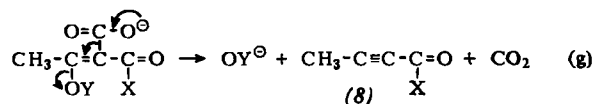


In beiden Reaktionen tritt das Acetylmalonat-Derivat (7) als Zwischenstufe auf. Das hat zu dem interessan-



ten Vorschlag geführt [19], daß Alkine wie (8) durch synchrone Decarboxylierung und Eliminierung aus Enol-Derivaten der Acylmalonsäure [Gl. (g)] entstehen. Die nucleofuge Gruppe könnte z.B. das Pyrophosphation sein [19]; das entstehende Alkynyl-Coenym-A-Derivat würde mit Malonyl-Coenzym A weiterreagieren und unter Wiederholung der Reaktion zum Diacetylen-Derivat und schließlich zur Polyacetylen-säure führen.

Diese Polyacetylen-Synthese über Enole des Acylmalonats wäre somit eine Variation der Fettsäurebiosynthese, in der die Decarboxylierung des Acylmalonyl-thioesters so lange verzögert wird, bis ein Enolphosphat oder -pyrophosphat entstanden ist, so daß Decarboxylierung und Eliminierung simultan ablaufen können.



Wenn dagegen die einleitende „Acetat-Malonat-Kondensation“ von einer simultanen Decarboxylierung begleitet ist (die experimentellen Beweise sind in diesem Punkt nicht ganz schlüssig [20]), erhielte man als Kondensationsprodukt das Acylacetat (9) und nicht das Acylmalonat (7). Die Bildung des Alkins (8) müßte in diesem Fall analog der Dehydratation des Acetylacetats (9) ablaufen.

Die Hydratation der Dreifachbindung ist eine im Laboratorium und in der Natur wohlbekannte Reaktion. Ein Beispiel dafür ist die Umwandlung der Acetylendicarbonsäure in Oxalessigsäure [21]. Angesichts des hohen Energieaufwands für die direkte Dehydratation von -CO-CH<sub>2</sub>- zu -C≡C- sollte diese Umwandlung leichter in zwei Schritten ablaufen: Die

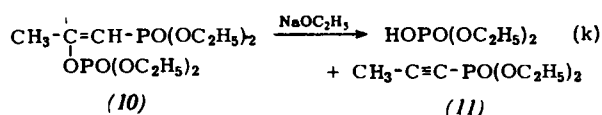
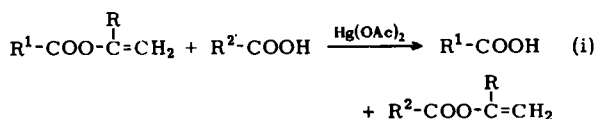
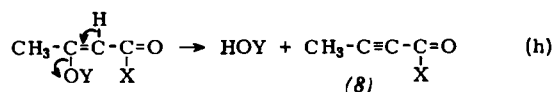
[19] E. R. H. Jones, Chem. Engng. News 39, 46 (1961).

[20] J. D. Bu'lock, Biochem. biophysic. Res. Commun. 8, 48 (1962).

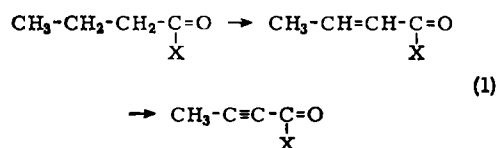
[21] K. Eimhjellen, Acta chem. scand. 10, 1049 (1956).

Enolestergruppe verläßt das Molekül, nachdem oder während ein Proton abgespalten wird [Gl. (h)].

Das Phosphation war schon früh<sup>[9]</sup> als mögliche nucleofuge Gruppe für eine solche Reaktion vorgeschlagen worden; das Pyrophosphation, das beim Acylmalonat-Modell<sup>[19]</sup> auftritt, ist für diesen Zweck noch besser geeignet. Daß solche Eliminierungen möglich sind, wird z.B. durch die unter milden Bedingungen ablaufende Umesterung von Vinylestern<sup>[22]</sup> gestützt, die eine Reversibilität der Addition an die Dreifachbindung voraussetzt [Gl. (i)].



Die einzige Umwandlung eines Enolphosphats in ein Alkin, über die vor 1961 berichtet wurde<sup>[23]</sup>, war die Bildung von Diäthyl-prop-1-inphosphonat (11) bei der Umsetzung von [2-(Diäthoxyphosphoryl)-1-methylvinyl]diäthylphosphat (10) mit Natriumäthanolat [Gl. (k)]. Die enge Verwandtschaft zwischen den Reaktionswegen (e) und (f) legt die Möglichkeit nahe<sup>[13]</sup>, daß die Dehydrierung von Fettsäuren zu Alkinen führen könnte [Gl. (l)].



Der erste Schritt dieser Reaktionsfolge ist von der Biosynthese langkettiger einfachungesättigter Fettsäuren her bekannt. Die enzymatische Umwandlung der Stearinsäure in Ölsäure verläuft stereospezifisch<sup>[24,25]</sup>. Der zweite Schritt sollte einem ähnlichen thermodynamischen Schema folgen. Der erste experimentelle Beweis für eine solche Umwandlung wurde geliefert, als man aus *Tricholoma grammopodium*, die mit [10-<sup>14</sup>C]-Ölsäure (12) gefüttert worden war, markierte Crepeninsäure (14) gemeinsam mit Linolsäure (13) isolierte<sup>[26,27]</sup>.

[22] D. Swern u. E. F. Jordan jr., Org. Syntheses, Coll. Vol. 4, 977 (1963).

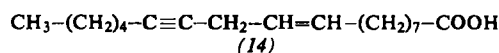
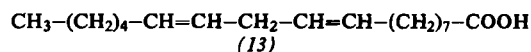
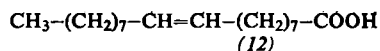
[23] H. I. Jacobson, M. J. Griffin, S. Preis u. E. V. Jensen, J. Amer. chem. Soc. 79, 2608 (1957).

[24] G. J. Schroepfer jr. u. K. Bloch, J. Amer. chem. Soc. 85, 3310 (1963).

[25] G. J. Schroepfer jr. u. K. Bloch, J. biol. Chemistry 240, 54 (1965).

[26] J. D. Bu'lock u. G. N. Smith, Biochem. J. 98, 6P (1966).

[27] J. D. Bu'lock u. G. N. Smith, J. chem. Soc. (London) (C) 1967, 332.

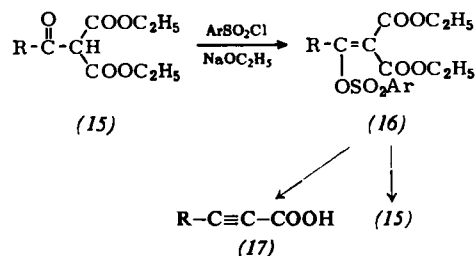


Sowohl der Weg über Acylmalonat [Gl. (g)] als auch der über Acylacetat [Gl. (h)] zu Acetylenverbindungen ließen sich im Laboratorium verwirklichen (allerdings noch nicht enzymatisch). Der Dehydrierungsweg [Gl. (l)] konnte bei einer enzymatischen Reaktion nachgewiesen werden; ein nicht-enzymatisches Modell gibt es für diesen Schritt noch nicht.

## 2. Eliminierungen der Enolsulfonate

### 2.1. Alkine aus Acylmalonat-enolsulfonaten

Auf der Suche nach Analogiereaktionen für die Biosynthese studierten wir die Decarboxylierung-Eliminierung von Enolsulfonaten<sup>[28]</sup>. Durch Behandeln von Acylmalonaten (15) mit Natriumäthanolat und Arensulfonylchloriden wurde eine Reihe von Enolsulfonaten (16) dargestellt. Die Ausbeuten lagen im allgemeinen hoch bei Verbindungen, deren Enolgruppen sterisch nicht abgeschirmt waren. In homogener, wäßrig-alkalischer Dioxanlösung folgte auf die Verseifung in zahlreichen Fällen eine Decarboxylierung-Eliminierung zu Acetylen-carbonsäuren (17)<sup>[28,29]</sup>.



Stets erhielt man ein Gemisch der Acetylen-carbonsäuren (17) und des Ausgangs-Acylmalonats (15), das durch Angriff eines Hydroxidions auf das enolische C-Atom und anschließende Abspaltung eines Sulfonations gebildet wurde. Dieses Hydrolyseprodukt (15) entstand [im Gegensatz zum Eliminierungsprodukt (17)] in hoher Ausbeute, wenn im Enolsulfonat (16) der Angriff am enolischen C-Atom sterisch am wenigsten behindert war. Diese Tendenz ergab mit dem oben erwähnten Einfluß des Enolsulfonats auf die Ausbeute eine für alle untersuchten Verbindungen eine sehr ähnliche Gesamtausbeute [bezogen auf Acylmalonat (15)] an Acetylen-carbonsäure (etwa 20%). Die Wiedergewinnung des Ausgangsmaterials erhöhte die effektive Ausbeute beträchtlich (s. Tabelle 1).

[28] I. Fleming u. J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1963, 4771.

[28a] I. Fleming u. C. R. Owen, unveröffentlicht.

[29] E. J. D. Brown u. J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 1389.

Tabelle 1. Enolsulfonate (16) und Acetylen-carbonsäuren (17) aus Acylmalonaten [28, 29, 46].

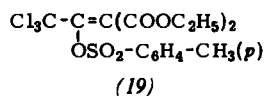
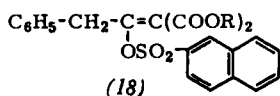
R	Ar	Ausb. an (16) (%)	Ausb. an (17) (%) [a]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	29	73
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	38	70
2-Furyl	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	12	48
2-Furyl	β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	51	48
2-Thienyl	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	27	52
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	68	55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	52	40
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	64
CH <sub>3</sub> CH=CH	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	57
CH <sub>3</sub> (CH=CH) <sub>2</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	61	30
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	21	0
CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	wenig	0
CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	wenig	0
Cyclopropyl	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	nicht isoliert	wenig
Cyclopropyl	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	nicht isoliert	wenig
Cyclopropyl	β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	nicht isoliert	wenig
CCl <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	wenig	0
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	Spuren
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	Spuren
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	53	Spuren
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	41	Spuren
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCO-CH=CH	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.5	0

[a] Ausbeute bezogen auf (16).

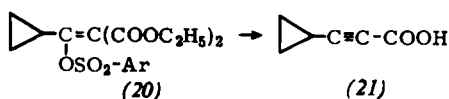
Das Hauptmerkmal dieser Acetylen-carbonsäure-Synthese sind die milden Reaktionsbedingungen (mehr-stündiges Stehenlassen bei Raumtemperatur in etwa 0.2 N Alkalilauge).

Die Reaktion versagt, wenn die entstehende Dreifachbindung nicht mit einer Doppelbindung oder einem aromatischen Ring konjugiert ist.

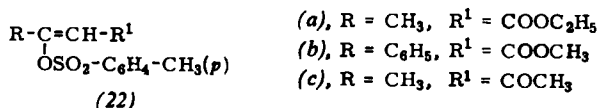
Aus dem Diester (18), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, entsteht im basischen Medium nur die Dicarbonsäure (18), R = H. Die anschließende Umsetzung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen führt zu den Hydrolyseprodukten Phenylacetone und Phenyl-essigsäure.



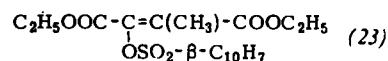
Im rohen Reaktionsprodukt des Enolatosylats (19), das eine stark elektronenanziehende Trichlormethylgruppe trägt, fand man keine Acetylen-carbonsäure. Ausnahmen von dieser Regel sind die Enolsulfonate (20), Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, die mit Alkali in geringer Ausbeute Cyclopropylpropionsäure (21) ergeben [29].



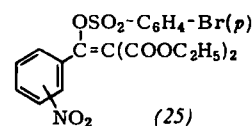
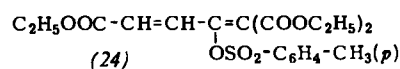
Das Enolatosylat (22a) (hergestellt in 38-proz. Ausbeute) geht mit Natrium-tert.-butanolat in Benzol in Äthyl-2-butanoat (Äthyl-tetrolat) über [30]. Die Ausbeute ist sehr niedrig, und das Produkt wurde nur unvollständig charakterisiert. (22b) und (22c) konnten mit geringer Ausbeute hergestellt



werden [30, 48], doch gelang es nicht, sie in Alkine umzuwandeln. Auch das Enol-naphthalin-2-sulfonat (23) aus Diäthyl-oxalpropionat lieferte beim Behandeln mit Alkali keine Acetylen-carbonsäure [29].

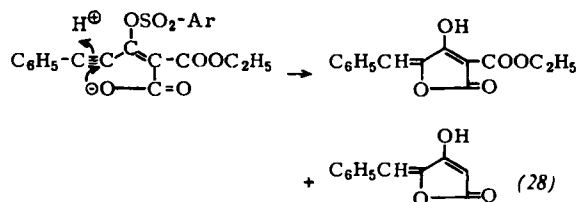
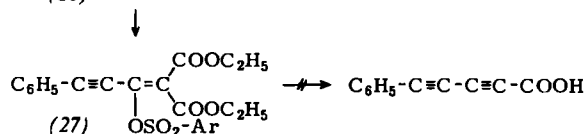
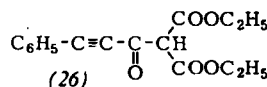


Wenn die mit der Enoldoppelbindung konjugierte Doppelbindung auch noch in Nachbarstellung zu einer Carbonylgruppe steht wie im Enolatosylat (24), tritt keine Eliminierung zu einem acetylenischen Produkt ein. Sogar α-(*p*-Brombenzolsulfonyloxy)nitrobenzylidenmalonester (25), *o*-, *m*- und *p*-NO<sub>2</sub>, liefert nur Spuren des Alkine (nachgewiesen durch IR-Spektroskopie).



Auch das Enol-*p*-brombenzolsulfonat (16), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, Ar = *p*-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, aus Diäthyl-phenylglyoxalylmalonat liefert beim Behandeln mit Alkali kein Alkin [29].

Die Möglichkeit, die Enolacylmalonat-Synthese auch auf die Darstellung von Alkadiin-carbonsäuren (Di-acetylen-carbonsäuren) auszudehnen, wurde am Ester (26) untersucht. Die Gegenwart einer Dreifachbindung in Konjugation zur Enoldoppelbindung führte jedoch zur Bildung von Tetronsäuren, bevor die Eliminierung zur erwarteten Diinsäure eintreten konnte. Wahrscheinlich läuft die Reaktion über eine Esterhydrolyse und einen intramolekularen Angriff des Carboxylations auf die Dreifachbindung oder die protonierte Dreifachbindung ab [31], da sowohl der Ketoester (26) als auch sein Enolaresulfonat (27) zur gleichen γ-Benzylidentetronsäure (28) cyclisieren [47].

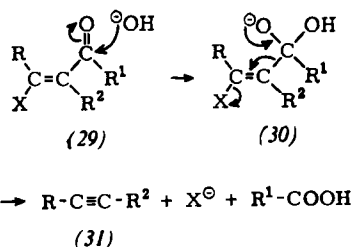


## 2.2. Alkine aus Enolsulfonaten von α-Acyl-β-diketonen und α-Acyl-β-ketoestern

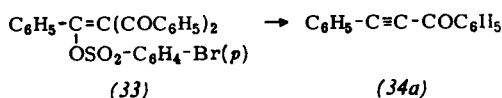
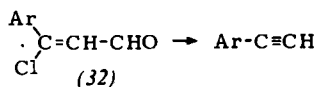
Außer durch Decarboxylierung können die Elektronen für die Dreifachbindung durch Angriff eines Hydroxidions auf eine Acylgruppe wie bei der Umwandlung (29) → (31) geliefert werden.

[31] I. Fleming u. J. Harley-Mason, J. chem. Soc. (London) 1963, 4778.

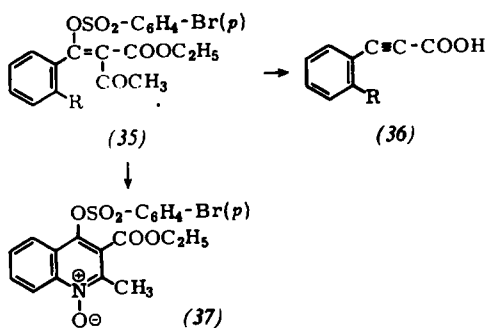
[30] G. Nakaminami, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1629 (1962).



Eine solche Fragmentierung wurde z.B. bei der Bildung der Dreifachbindung aus  $\beta$ -Aryl- $\beta$ -chloracroleinen (32) mit Alkali beobachtet [32]. Bei den Enolsulfonaten wurde sie auch für die Synthese eines Acetylenketons (33)  $\rightarrow$  (34a) benutzt [29].

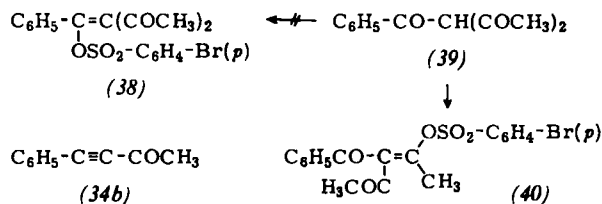


Die Enolsulfonate der  $\alpha$ -Acylacetoacetate (35), R=H und NO<sub>2</sub>, ergeben durch Abspaltung von Essigsäure die Acetylen-carbonsäuren (36), R=H bzw. NO<sub>2</sub>, und nicht durch Decarboxylierung die Ketone. Diese Reaktionsweise ist durch die *trans*-Stellung von Acyl- und Sulfonatgruppe an der Doppelbindung bedingt. Diese Konfiguration wurde für die *o*-Nitrophenyl-Verbindung bewiesen, die durch reduktive Cyclisierung in das Chinaldin-*N*-oxid (37) übergeht. Interessant ist, daß die Elektronen für die entstehende Dreifachbindung leichter durch Abspaltung von Essigsäure als durch Decarboxylierung zur Verfügung gestellt werden: Aus dem Enolsulfonat (35), R=NO<sub>2</sub>, entstehen 65% *o*-Nitrophenylpropionsäure und nur eine Spur des Malonats, das sich vom Enolsulfonat (25) ableitet.



Diese Fragmentierung ist möglicherweise ebenfalls auf Fälle beschränkt, in denen eine Doppelbindung oder ein aromatischer Ring in Konjugation zur Enoldoppelbindung steht. Ein Versuch, 4-Phenylbut-3-in-2-on (34b) aus dem Enolsulfonat (38) herzustellen, scheiterte daran, daß aus (39) nicht (38), sondern das isomere Enolsulfonat (40) entstand, das mit Alkali kein Alkin lieferte [29].

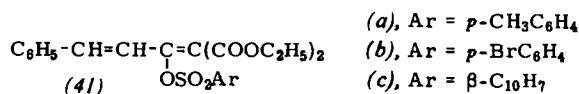
[32] K. Bodendorff u. P. Kloss, *Angew. Chem.* 75, 139 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 98 (1963)



## 2.3. Mechanistische Betrachtungen

Die Untersuchung sowohl der Decarboxylierung als auch der unter Desacylierung verlaufenden Eliminierungen brachte interessante Ergebnisse.

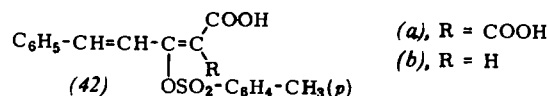
Die Reaktionen sind stark von der austretenden Gruppe abhängig. Zum Beispiel wurden die Enolsulfonate (41a), (41b) und (41c) unter vergleichbaren Bedingungen mit Alkali behandelt. Beim Tosylat (41a) trat hauptsächlich Hydrolyse des Carbonsäureesters und nur sehr wenig Eliminierung ein; das *p*-Brombenzolsulfonat (41b) lieferte unter Eliminierung Phenylpropionsäure; das Enol- $\beta$ -naphthalinsulfonat (41c) lag in seiner Reaktivität dazwischen: z.T. wurde der Ester hydrolysiert, z.T. trat Eliminierung ein.



Die in Konjugation zur Enoldoppelbindung stehende Gruppe hat einen großen Einfluß auf das Ausmaß der Eliminierung; Gruppen, die eine positive Ladung am sulfonat-substituierten Kohlenstoffatom stabilisieren, begünstigen die Eliminierung, während Gruppen, die das Entstehen eines solchen Carbanions verhindern, die Eliminierung blockieren.

Die Reaktion hängt auch von der Gruppe ab, die als Quelle für die Elektronen der entstehenden Dreifachbindung dient. Alle diese Beobachtungen stützen einen synchronen Eliminierungsmechanismus (vgl. auch [28a]). Unter den angegebenen milden Bedingungen kommen nur ziemlich wenige Substituenten an der Enoldoppelbindung für die Eliminierung in Frage.

Daß eine Basenkatalyse notwendig ist, wurde am Verhalten des Tosylats des 3-Phenylpropenoylmalonensäureenols in nichtbasischem Medium gezeigt. Erhitzte man die Dicarbonsäure (42a) 15 min in Wasser, trat Decarboxylierung *ohne*



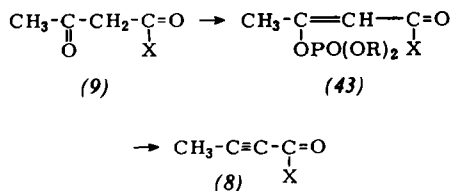
Eliminierung zum Enoltosylat (42b) ein, ohne daß die Acetylen-carbonsäure (17), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH, entstand. Wird (42a) mit wäßriger Base behandelt, so bildet sich diese Säure durch eine synchrone Eliminierung-Decarboxylierung [28].

## 3. Eliminierungen der Enolphosphate

In Analogie zur Biosynthese (Abschnitt 1.2.) untersuchte man [33, 34] die Umwandlung von Acylacetaten (9) in Alkine (8) und benutzte den auch in biologischen Systemen [2, 19] als nucleofuge Gruppe auftretenden Phosphatrest in Form eines Enolphosphat-Derivats (43).

[33] J. C. Craig u. M. Moyle, *Proc. chem. Soc. (London)* 1962, 149.

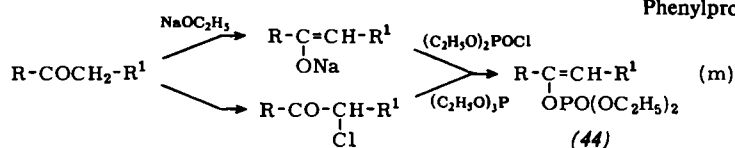
[34] J. C. Craig u. M. Moyle, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 3712.



### 3.1. Darstellung der Enolphosphate

Vinylphosphate<sup>[35]</sup> kann man aus enolisierbaren Ketonen durch Reaktion des Natriumenolats mit einem Phosphorylchlorid erhalten; diese Reaktion ergibt ausschließlich das *trans*-Isomere (*cis* und *trans* beziehen sich wie gewöhnlich auf die Kohlenstoffkette). Bei Ketonen, die nur wenig oder gar nicht enolisieren, liefert die Umsetzung des  $\alpha$ -Chlorketons mit Triäthylphosphit in der Perkow-Reaktion<sup>[36, 37, 63]</sup> hauptsächlich das *cis*-Enolphosphat [Gl. (m)].

Die Perkow-Reaktion läßt sich auch dazu benutzen, um *cis*-Enolphosphate aus enolisierbaren Ketonen herzustellen. Schließlich gehen Methylketone über ihre Chlormethyl-Derivate in Vinylphosphate über, die eine terminale Methylengruppe tragen. In allen Fällen sind die Ausbeuten an Vinylphosphaten gut bis ausgezeichnet.



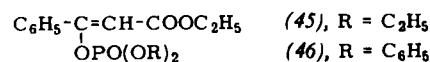
### 3.2 Alkine aus Enolphosphaten

Die basenkatalysierte Eliminierung wurde bei mehreren Enolphosphaten (44) unter verschiedenen Bedingungen untersucht [34].

Verdünnte wäßrige Natronlauge reagierte mit dem *trans*-Enolphosphat (45) in 50-proz. wäßrigem Dioxan oder 50-proz. wäßrigem Äthanol bei 5 oder 25 °C nur zu Acetophenon. Kaliumhydroxid in siedendem wasserfreiem Äthanol lieferte bis zu 20% Phenylpropionsäure und viel Acetophenon. Daß die Eliminierung in wäßrigem Medium verlangsamt und in alkoholischem Medium sowie durch eine stärkere Base (Kaliumäthanolat) beschleunigt wird, deutet auf einen E2-Mechanismus hin: Durch die größere Ladungsverteilung im Übergangszustand der E2-Reaktion ändert sich die Geschwindigkeit der Eliminierung schneller als die Geschwindigkeit der S<sub>N</sub>2-Reaktion, wenn die Solvatationskraft des Mediums abnimmt [38]. So erhielt man mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei -70 °C Phenylpropionsäureamid in 72-

proz. Ausbeute. Die Abwesenheit von Acetophenon oder eines  $\beta$ -Ketoesters im Reaktionsprodukt zeigt, daß unter diesen Bedingungen das Amidation eine stärkere Base als das Hydroxidion ist und die konkurrierende Substitution unterdrückt wird. Bei  $-33^\circ\text{C}$  ist Phenylacetylen das einzige Produkt (75%). Es entsteht durch eine der Haller-Bauer-Spaltung<sup>[39]</sup> von nicht-enolisierbaren Ketonen mit Natriumamid formal analoge Spaltung (s. u.)<sup>[40,41]</sup>.

Die gleichen Ergebnisse erhält man mit Diphenyl-*trans*-2-äthoxycarbonyl-1-phenyl-vinylphosphat (46).



Das *cis*-Enolphosphat (45) liefert mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei  $-33^{\circ}\text{C}$  Phenylacetylen in ähnlicher Ausbeute (65%) wie das *trans*-Isomere, frei von Keton oder Ester. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  erhält man 80% des Enolphosphats unverändert zurück; es entstehen nur 12% (spektroskopisch bestimmt) Phenylpropionsäureamid.

Die Bildung dieses Amids stimmt mit der Tatsache überein, daß Ester  $\alpha,\beta$ -acetylenischer Säuren leichter in Amide übergehen als solche  $\alpha,\beta$ -äthylenischer Säuren. Zum Beispiel liefert Äthyl-phenylpropiolat in flüssigem Ammoniak nur Phenylpropionssäureamid, während Zimtsäureäthylester und

Diäthyl-2-äthoxycarbonyl-1-phenyl-vinylphosphat (45) durch dieses Medium nicht verändert werden. Offensichtlich ist die Eliminierung beim *trans*-Enolphosphat (45) bei  $-70^{\circ}\text{C}$  bedeutend rascher als beim *cis*-Isomeren. Würde alles *cis*-Enolphosphat bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in das *trans*-Isomere umgewandelt, wäre die Eliminierung vollständig. Daß das nicht der Fall ist, wurde durch die Wiedergewinnung von 80% des *cis*-Enolphosphats gezeigt.

Es ist bekannt, daß die basenkatalysierte *trans*-Eliminierung rasch ist, da die beteiligten Atome coplanar angeordnet sind und der Diederwinkel zwischen Wasserstoff und austretendem Anion 180° beträgt. Auch im *cis*-Enolphosphat (45) mit einem Diederwinkel von 0° ist der Übergangszustand eben und coplanar, so daß eine coplanare *cis*-Eliminierung ebenfalls leicht ablaufen sollte. Vor einiger Zeit wurde berichtet<sup>[42]</sup>, daß *trans*- und *cis*-2-Phenylcyclopentyltosylat einer basenkatalysierten E2-Eliminierung unterliegen mit einem Verhältnis  $k_{trans}:k_{cis}$  von nur 14:1, während beim 2-Phenylcyclohexyltosylat das Verhältnis  $k_{trans}:k_{cis} > 10^4:1$  ist. Als Begründung wurde angeführt, daß der kleine Diederwinkel im *cis*-Cyclopentylsystem (etwa 12°) einer coplanaren Lage nahekommt, während das nicht für die *cis*-Cyclohexyl-Verbindungen gilt, in denen der Diederwinkel 60° beträgt.

[35] F. W. Lichtenthaler, Chem. Reviews 61, 607 (1961).

[36] W. Perkow, K. Ullerich u. F. Meyer, Naturwissenschaften 39, 353 (1952); W. Perkow, Chem. Ber. 87, 755 (1954).

[37] P. A. Chopard, V. M. Clark, R. F. Hudson u. A. J. Kirby, *Tetrahedron* 21, 1961 (1965).

[38] K. A. Cooper, M. L. Dhar, E. D. Hughes, C. K. Ingold, B. J. MacNulty u. L. I. Woolf, J. chem. Soc. (London) 1948, 2043; J. Hine: Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill Book Comp., New York 1962, S. 205.

[39] A. Haller u. E. Bauer, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 147, 824 (1908); K. E. Hamlin u. A. W. Weston, Org. Reactions 9, 1 (1957).

[40] J. C. Craig u. M. Moyle, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 283.

[41] J. C. Craig u. M. Moyle, J. chem. Soc. (London) 1963, 4402.

[42] C. H. DePuy, R. D. Thurn u. G. F. Morris, J. Amer. chem. Soc. 84, 1314 (1962).

In unseren Fällen beträgt  $k_{trans}:k_{cis}$  mindestens 6:1, und sowohl die *cis*- als auch die *trans*-coplanare Eliminierung scheinen verhältnismäßig leicht abzulaufen. Das *trans*-Enolphosphat (44a) des Desoxyanisoids und das *cis*-Enolphosphat (44b) des Desoxybenzoids liefern ebenfalls die erwarteten Diphenylalkyne in über 90% Ausbeute. Die Enolphosphate (44c) und (44d) reagieren ebenfalls in hoher Ausbeute zu Phenyl- bzw. 4-Biphenylacetylen (Tabelle 2).

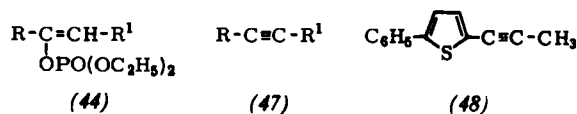


Tabelle 2. Enolphosphate (44) und Alkine (47) aus Acylacetaten [34, 43].

	R	R <sup>1</sup>	Ausb. an (44) (%)	Ausb. an (47) (%) [a]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>trans</i> : 75	72 [b]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>trans</i>	75
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>cis</i> : 88	65
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>cis</i>	12 [b, c]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>trans</i> -(46):	70
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	
(a)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>trans</i> : 85	94
(b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>cis</i> : 85	90
(c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	85	75
(d)	<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	90	92

[a] Ausbeute bezogen auf (44).

[b] Reaktionstemperatur -70°C; die anderen Versuche wurden bei -33°C ausgeführt. Das Produkt war (47), R<sup>1</sup> = CONH<sub>2</sub>.

[c] 80% (44) wurden zurückgewonnen.

Ein anderes Beispiel ist die Synthese<sup>[43]</sup> von 2-Phenyl-5-(prop-1-ynyl)thiophen (48), das aus *Coreopsis grandiflora*<sup>[44]</sup> zusammen mit einer triacetylenischen Vorstufe 1-Phenyl-hepta-1,3,5-triin isoliert wurde. Der enge biogenetische Zusammenhang zwischen Thiophenen und Diacetylenen wurde von Schulte<sup>[45]</sup> durch die Umwandlung der letzteren in die ersten Verbindungen bewiesen.

Nakaminami und Mitarbeiter haben aus Diphenyl-*trans*-2-methoxycarbonyl-1-phenyl-vinylphosphat (49b)<sup>[30,48,49]</sup> mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak Phenylacetylen (28%) sowie mit Natrium-*tert*.-butanolat in Benzol in geringer Ausbeute Phenylpropionsäure gewonnen. Das Enolphosphat des Benzoylacetothenons (49a) wird durch Natriumamid in geringer Ausbeute zu Phenylacetylen gespalten. Mit Natrium-*tert*.-butanolat in *tert*.-Butanol dagegen bilden sich 76% des Acetylenketons (50a). Aus den Enolphosphaten des Äthylacetoacetats (49c) und des Acetylacetons (49d) entstehen keine Acetylene (Tabelle 3).

Das Enolphosphat (51) liefert beim Behandeln mit Alkali unter verschiedenen Bedingungen nur Hydro-

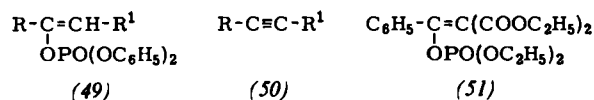


Tabelle 3. Acetylene (50) aus Enolphosphaten (49) [30, 48, 49].

	R	R <sup>1</sup>	Ausb. an (49) (%)	Ausb. an (50) (%) [a]
(a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	59	wenig [b]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	59	76 [c]
(b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	28 [b, d]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOCH <sub>3</sub>	62	wenig [e]
(c)	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64	—
(d)	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	69	—

[a] Ausbeute bezogen auf (49).

[b] Mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak.

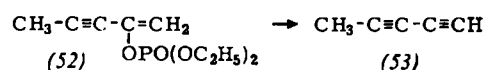
[c] Mit Natrium-*tert*.-butanolat in *tert*.-Butanol.

[d] Außerdem wenig Phenylpropionsäure.

[e] Mit Natrium-*tert*.-butanolat in Benzol.

lyseprodukte, die keine Dreifachbindungsabsorption im IR-Spektrum haben<sup>[28]</sup>.

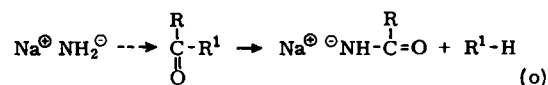
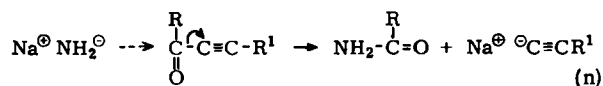
Propin reagiert mit Chloracetylchlorid zu 1-Chlorpent-3-in-2-on, das bereitwillig in das Enolphosphat (52) übergeht. Dieses acetylenische Enolphosphat läßt sich leicht zum Penta-1,3-diin (53) eliminieren<sup>[34]</sup>.



Diese Methode ist also geeignet, jedes beliebige terminale Acetylen in ein monosubstituiertes Diacetylen zu überführen.

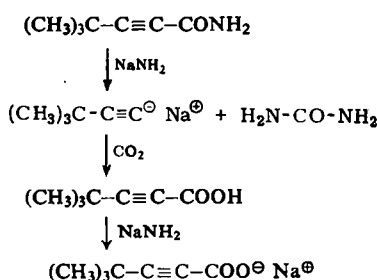
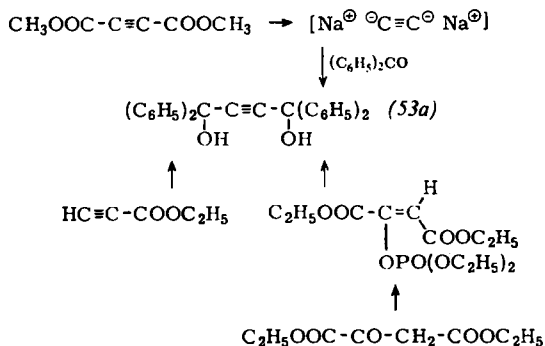
Die oben erwähnte Spaltung mit Natriumamid tritt allgemein bei Estern und Amiden von  $\alpha,\beta$ -Acetylsäuren ein, die kein  $\gamma$ -Wasserstoffatom haben<sup>[40,41]</sup>. Es entsteht das freie terminale Acetylen in hoher Ausbeute sowie Harnstoff. Zimtsäureamid läßt sich unter diesen Bedingungen quantitativ zurückgewinnen.

Die Reaktion [Gl. (n)] muß analog der Haller-Bauer-Reaktion [Gl. (o)] verlaufen, bei der ein nicht enolisierbares Keton mit Natriumamid bei längerem Kochen in Toluol in ein Amid und einen Kohlenwasserstoff gespalten wird<sup>[39]</sup>. Die neue Spaltungsreaktion kann z. B. dazu benutzt werden, eine zum Schutz der terminalen Acetylen-Gruppierung carboxylierte Verbindung bei -33°C durch Überführen in einen Ester oder ein Amid und deren Spaltung von der Schutzgruppe zu befreien.



So wird Acetylendicarbonsäuredimethylester gespalten und geht mit Benzophenon in 1,1,4,4-Tetraphenyl-2-buten-1,4-diol (53a) über, das man auch aus Äthyl-propionat und über das Enolphosphat aus Oxalessigester erhalten kann.

*tert*.-Butylpropionsäureamid wird quantitativ in Natrium-3,3-dimethylbut-1-in-1-id gespalten; es entsteht keine Säure. Für die Spaltung ist demnach keine zusätzliche Aktivierung der Dreifachbindung notwendig; durch Carboxylierung wird die Ausgangssäure zurückgebildet. Die Säuren selbst sind stabil, da die elektronenanziehende Carboxygruppe dem Angriff des Natriumamids standhält.



Die Spaltungen der Enolphosphate (49a) und (49b) sowie des Ketons (50a) mit Natriumamid zu Phenylacetylen<sup>[30,48,49]</sup> sind offensichtlich weitere Beispiele für diese Reaktion.

Wenn das Enolphosphat (54) eine Methylengruppe in Nachbarschaft zur CC-Doppelbindung trägt, entstehen bei der basenkatalysierten Eliminierung Allenverbindungen (55)<sup>[50,51]</sup>. Die Enolphosphate des Propiophenons und des Pentadecan-2-ons liefern kein Acetylen oder Allen, sondern nur Hydrolyseprodukte<sup>[34]</sup> (Tabelle 4).

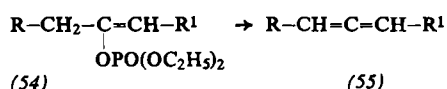


Tabelle 4. Allene (55) aus Enolphosphaten (54).

R	R <sup>1</sup>	Ausb. an (54) (%)	Ausb. an (55) (%)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	cis: 87	77
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	cis: 86	75
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	87	77
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	cis: 85	—
n-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	H	nicht angegeben	—

Damit ein Enolphosphat (44) in ein Alkin umgewandelt werden kann, muß eine Doppelbindung im Rest R<sup>1</sup> in Konjugation zur entstehenden Dreifachbindung stehen; oder – wenn R<sup>1</sup> = H – muß im Rest R eine solche Doppelbindung vorliegen. Man sollte also erwarten, daß sich ein natürliches β-Polyketon, in dem jede Methylengruppe doppelt durch eine Carbonylgruppe aktiviert ist, unter noch milderen Bedingungen als die Enolester in ein Acetylen oder Allen überführen läßt.

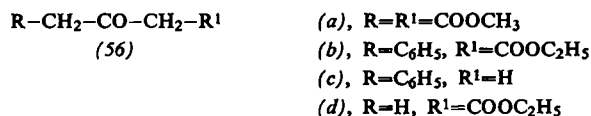
Das einfachste Modell eines β-Polyketons ist Acetondicarbonsäuredimethylester (56a). Sein Enolphosphat geht leicht in das Allen, Penta-2,3-dien-di-säuremethylester (55), R = R<sup>1</sup> = COOCH<sub>3</sub>, über<sup>[52]</sup>, z. B. mit verdünntem wäßrigem Alkali in

[50] J. C. Craig u. M. Moyle, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 56.

[51] T. L. Jacobs u. D. Dankner, J. org. Chemistry 22, 1424 (1957).

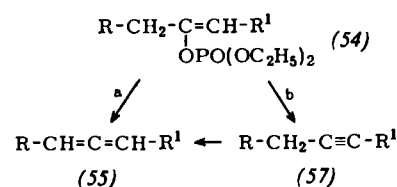
[52] J. C. Craig u. M. Moyle, J. chem. Soc. (London) 1963, 5356.

10 sec bei 0°C oder mit wäßrigem Natriumcarbonat in 90 min bei Raumtemperatur.

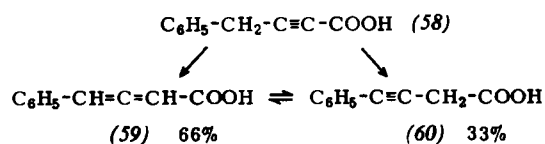


In allen Fällen tritt auch in geringem Ausmaß Hydrolyse ein. Das Enolphosphat des γ-Phenylacetessigesters (56b) braucht 24 Std., um mit Alkali zu einem Gemisch aus 66% 4-Phenyl-2,3-butadien- (59) und 33% 4-Phenyl-3-butinsäure (60) zu reagieren. Es entsteht keine 4-Phenyl-2-butinsäure. Die Enolphosphate des Acetessigesters (56d) und des Phenylacetons (56c) liefern auch nach 24-stündiger Behandlung mit wäßrigem Alkali weder Allen noch Acetylen.

Damit bei Raumtemperatur mit wäßrigem Alkali Eliminierung eintritt, müssen also beide Substituenten des Drei-Kohlenstoff-Systems im Enolphosphat – R und R<sup>1</sup> – aktivierende Gruppen sein, ähnlich wie bei einem natürlichen β-Polyketon. Fehlen dem Enolphosphat Methylengruppen in Nachbarschaft zur Enoldoppelbindung, so findet dann nur Hydrolyse statt, auch wenn R und R<sup>1</sup> aktivierende Gruppen sind. Das Enolphosphat (44), R=R<sup>1</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, hydrolysiert in Anwesenheit von wäßriger Base, während das höhere Homologe (54), R=R<sup>1</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, unter den gleichen Bedingungen in das Allen übergeht.



Das Allen (55) könnte aus dem Enolphosphat (54) auf Weg a oder Weg b entstehen. Während Acetondicarbonsäureester nur Penta-2,3-dien-di-säureester liefert, wäre aus γ-Phenylacetessigester das Allen oder das Alkin zu erwarten. Da 4-Phenyl-2-butinsäure (58) unter gleichen Bedingungen ein Gemisch aus 66% Allen (59) und 33% der 3-Butinsäure (60) liefert, kann man nicht entscheiden, ob das Allen über das intermediär gebildete Alkin entsteht oder nicht<sup>[52]</sup>. In D<sub>2</sub>O bildete sich wegen des Gleichgewichtes (59) ⇌ (60) ein doppelt markiertes Allen, das keine eindeutigen Aussagen zuließ<sup>[53]</sup>.



Um eine Base zu finden, welche die Eliminierung eines Phosphatrestes aus dem Enol (54) gestattet, ohne die Isomerisierung Acetylen → Allen auszulösen, wurde 4-Phenyl-2-butinsäure-äthylester mit einer Reihe von Basen mit abnehmendem pK<sub>a</sub>-Wert 6 Std. in siedendem Benzol behandelt. Mit Triäthylamin (pK<sub>a</sub> = 10.74) beobachtete man das vollständige Verschwinden des Esters; das Reaktionsprodukt (das im IR-

[53] J. C. Craig u. M. Moyle, unveröffentlicht.



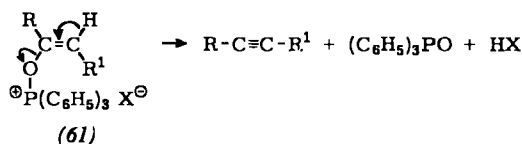
Spektrum nur allenische Absorption zeigte) bestand laut NMR-Spektrum aus 30 % 4-Phenyl-3-buten-säure-äthylester und 70 % des Allenesters.

Benutzte man Benzyltrimethylamin ( $pK_a = 8.93$ ) und 4-Methylmorpholin ( $pK_a = 7.41$ ), wurde die Acetylenabsorption im IR-Spektrum vollständig durch die Absorption des Allens verdrängt. Mit Diäthylanilin ( $pK_a = 6.56$ ) ließ sich das Alkin quantitativ zurückgewinnen.

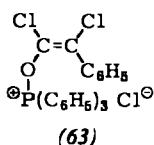
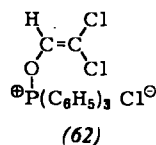
Das Enolphosphat (54),  $R = C_6H_5$ ,  $R^1 = COOC_2H_5$ , gab unter den gleichen Bedingungen mit Triäthylamin 75 % Eliminierung (die vollständige Eliminierung erforderte 8 Std.); mit 4-Methylmorpholin konnte nur das Phosphat zurückgewonnen werden. Es folgt also, daß jede Base mit  $pK_a > 7.4$  (notwendig für die Eliminierung) auch die Umwandlung in das Allen (und anschließend in den 3-Acetylsäureester) bewirkt und daß das Alkin, auch wenn es intermediär auftritt, nicht isoliert werden kann.

#### 4. Eliminierungen der Enolphosphoniumsalze

Angeichts der erfolgreichen Umwandlung von Enolphosphaten und Enolsulfonaten in Acetylene kann man erwarten, daß die Enolphosphoniumester (61) genauso reagieren.



Das Enolphosphoniumsalz (61),  $R = R^1 = C_6H_5$ , ist möglicherweise eine Zwischenstufe der Bildung von Diphenylacetylen bei der Reaktion von Triphenylphosphin mit  $\alpha$ -Chlordesoxybenzoin in siedendem Benzol [62]. Obgleich solche Verbindungen von Trippett [54] postuliert wurden, konnten nur zwei von ihnen [(62) und (63)] als instabile Festkörper isoliert werden [55].

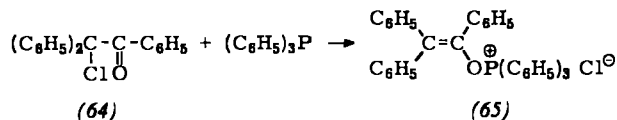


Stabil und kristallin ist das Phosphoniumsalz (65), das an der Doppelbindung kein Wasserstoffatom trägt [56].

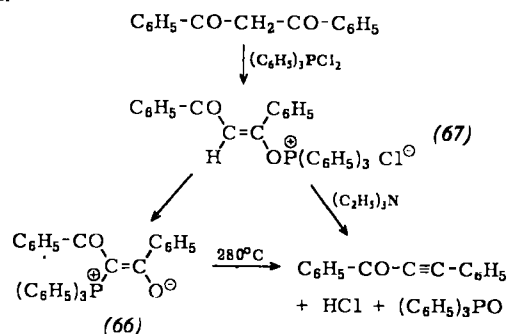
[54] S. Trippett, J. chem. Soc. (London) 1962, 2337.

[55] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Tetrahedron Letters 1962, 583.

[56] A. J. Speziale u. R. D. Partos, J. Amer. chem. Soc. 85, 3312 (1963).



Enolphosphoniumsalze (61) sind möglicherweise Zwischenstufen bei der Reaktion von Dihalogentriphenylphosphoranen mit  $\beta$ -Ketoestern und  $\beta$ -Diketonen [57] in Gegenwart einer Base. In manchen Fällen [58] wurden allerdings Phosphorane (66) isoliert, die erst bei 280 °C in Alkine übergehen, während in anderen Fällen [55] Enolphosphoniumsalze (67) entstehen, bei denen schon Triäthylamin die Eliminierung zu Alkinen bewirkt.



In den meisten untersuchten Fällen entsteht das „normale“ Phosphoniumsalz (68), in dem der Phosphor an Kohlenstoff gebunden ist und das mit wäßrigem Alkali in das Phosphoran (69) übergeht. Diese Phosphorane, die Analoga der *cis*-Enolphosphate, lassen sich durch einstündiges Erhitzen auf 280 bis 300 °C in Alkine (70) überführen [58–60]. R oder R<sup>1</sup> müssen eine Phenyl-, eine Carbonyl- oder eine äquivalente Gruppe, aber nicht Wasserstoff sein. Für die Aktivierung in Nachbarschaft zur entstehenden Dreifachbindung gilt also ähnliches wie für die Eliminierungen (Tabelle 5).

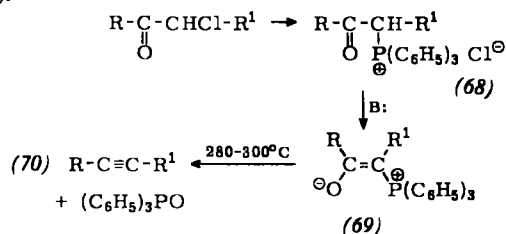


Tabelle 5. Darstellung der Acetylene (70) aus den Phosphoranen (69).

R	R <sup>1</sup>	Ausb. (%)	Lit.	R	R <sup>1</sup>	Ausb. (%)	Lit.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	[59]	CH <sub>3</sub> (CH=CH) <sub>2</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	21	[58]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	[58]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	84	[58]
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	58	[58]	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CN	60	[58]
CH <sub>3</sub> -CH=CH	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	87	[58]	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91	[58, 60]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91	[58]	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOH	81	[60]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOH	73	[60]	$\alpha$ -Naphthyl	COOH	81.5	[60]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH	COOH	65	[60]	o-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOH	74.6	[60]
m-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOH	66.5	[60]	m-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOH	29	[60]
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOH	81.1	[60]	$\alpha$ -Furyl	COOH	75.5	[60]
o-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOH	66.2	[60]				

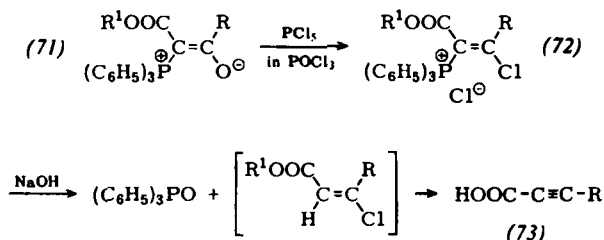
[57] L. Horner u. H. Oediger, Chem. Ber. 91, 437 (1958).

[58] S. T. D. Gough u. S. Trippett, J. chem. Soc. (London) 1962, 2333.

[59] S. Trippett u. D. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1959, 3874.

[60] G. Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961).

Die Synthese der Phosphorane aus  $\alpha$ -Chlorketonen ist nicht allgemein anwendbar; gewöhnlich müssen sie durch Reaktion eines Säurechlorids mit Wittig-Reagentien dargestellt werden [54,60].



Die Umwandlung der Phosphorane (71) in die chlorierten Ylide (72) [61], die beim 20-minütigen Kochen

[61] G. Märkl, Angew. Chem. 74, 217 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 160 (1962).

mit verdünntem Alkali in die Acetylen-carbonsäuren (73) aufspalten, ist eine erhebliche Verbesserung (Tabelle 6).

Tabelle 6. Acetylen-carbonsäuren (73) aus Phosphoranen (71) [61].

R	Ausb. %	R	Ausb. %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	100
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	100	$\alpha$ -Naphthyl	87
<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	$\alpha$ -Furyl	56
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94		
CH <sub>3</sub>	17		

Eingegangen am 22. Juli 1968 [A 700]  
Übersetzt von Dr. Barbara Schröder, Heidelberg

[62] S. Trippett u. D. M. Walker, J. chem. Soc. (London) 1960, 2976.

[63] H. Hoffmann u. H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 737 (1964).

## Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie

Von M. Menzinger und R. L. Wolfgang[\*]

*Die Arrhenius-Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor werden im Hinblick auf neuerdings verfügbare Kenntnisse vom mikroskopischen Geschehen bei Stoßreaktionen überprüft. Die theoretische Bedeutung der experimentellen Aktivierungsenergie, die im allgemeinen nicht gleich der Energieschwelle einer Reaktion ist, wird diskutiert; ihre Temperaturabhängigkeit und ihre Beziehung zur Schwellenenergie lassen sich für eine Reihe repräsentativer Ansätze für die Energieabhängigkeit des Reaktionsquerschnittes (Anregungsfunktion) herleiten. Brauchbarkeit und Grenzen der Aktivierungsenergie für die Ermittlung von Schwellenenergien, Anregungsfunktionen und Tunnel-effekten werden untersucht.*

### 1. Einleitung

Der nun 80 Jahre alten Arrhenius-Gleichung kommt nach wie vor eine überragende Rolle bei klassischen Untersuchungen der Reaktionskinetik zu. Sie gestattet, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für einen weiten Temperaturbereich durch nur zwei empirische Parameter auszudrücken:

$$k(T) = A \exp(-E_{\text{exp}}/kT) \quad (1)$$

nämlich durch die „experimentelle Aktivierungsenergie“ ( $E_{\text{exp}}$ ) und den „Frequenz-“ oder „Präexponentialfaktor“ ( $A$ ). Die Bedeutung dieser Parameter ist Gegenstand mancher Auseinandersetzung gewesen. Während die Arrhenius-Gleichung makroskopische Aspekte chemischer Reaktionen behandelt, haben in jüngster Zeit neuere, nicht-klassische Verfahren (mit

Molekularstrahlen<sup>[1]</sup>, photochemische<sup>[2-4]</sup>, mit heißen Atomen<sup>[5]</sup>, massenspektrometrische<sup>[6]</sup>, Reaktionsbahnberechnungen<sup>[7]</sup>), die Einblick in die zugrundeliegenden mikroskopischen Vorgänge gewähren, zu wesentlich neuen Erkenntnissen geführt. Diese Methoden geben unmittelbar Auskunft über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Energie, im allgemeinen formuliert als energie- oder geschwindigkeitsabhängige Reaktionsquerschnitte ( $\sigma(E)$  oder  $\sigma(v)$ ), die auch als „Anregungsfunktionen“ („excitation functions“) bekannt sind. Im Zusammenhang damit erscheint eine neuerliche Prüfung der Bedeutung der Arrhenius-Parameter angebracht.

[1] M. Menzinger u. R. Wolfgang, J. Amer. chem. Soc. 89, 5992 (1967).

[2] A. Kuppermann u. J. M. White, J. chem. Physics 44, 4352 (1966).

[3] J. Dubrin, persönliche Mitteilung.

[4] F. S. Rowland, persönliche Mitteilung.

[5] a) R. Wolfgang, Progr. Reaction Kinetics 3, 99 (1965); b) Annu. Rev. phys. Chem. 16, 15 (1965).

[6] Advances Chem. Ser. 58, 1 (1966).

[7] a) M. Karplus, R. N. Porter u. R. D. Sharma, J. chem. Physics 43, 3259 (1965); b) 45, 3871 (1966).

[\*] Dr. M. Menzinger [\*\*] und Prof. Dr. R. L. Wolfgang  
Departments of Chemistry  
Yale University, New Haven, Conn. (USA)  
University of Colorado, Boulder, Colorado 80302 (USA)

[\*\*] Neue Adresse: Physikalisches Institut der Universität  
78 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3