

GOTTFRIED MÄRKL

Synthese von α,β -Acetylc-carbonsäuren durch innermolekulare Wittig-Reaktion

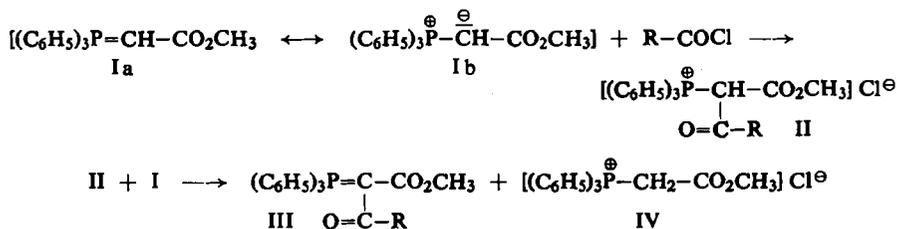
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Die Darstellung verschiedener Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-methylene aus Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen mit Carbonsäurechloriden wird beschrieben. Dieselben zerfallen bei 220–250° unter Bildung von entsprechend substituierten α,β -Acetylc-carbonsäuren und Triphenylphosphinoxyd.

Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen¹⁾ (I) ist in der mesomeren Ylid-Struktur Ib ein ausgeprägt nucleophiler Reaktionspartner, z. B. gegenüber Alkylhalogeniden²⁾, Chlor, Brom und Jod³⁾. In der vorliegenden Arbeit wird die erstmals von H. J. BESTMANN festgestellte Addierbarkeit von Carbonsäurechloriden an Triphenylphosphin-methylene⁴⁾ am Beispiel des Ylids I zu einer neuen Synthese von α,β -Acetylc-carbonsäuren genutzt. Die Methode erlaubt es allgemein, die Kohlenstoffkette von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren vom Säurechlorid aus in zwei weiteren Reaktionsschritten um eine α,β -ständige Dreifachbindung zu verlängern.

Die Umsetzung der Carbonsäurechloride mit I zu den unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht isolierbaren Phosphoniumsalzen II tritt sehr leicht ein. Diese werden dann sofort, den eingangs erwähnten Reaktionen analog, durch ein weiteres Mol I unter Bildung der Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-methylene III dehydrochloriert:



Läßt man der Benzol-Lösung von 2 Mol I 1 Mol Carbonsäurechlorid zutropfen, so scheidet sich das Phosphoniumsalz IV meist augenblicklich ab. Die in Lösung bleibenden Acyl-methylene III sind in praktisch quantitativer Ausbeute isolierbar. Unter den bisher untersuchten Carbonsäurechloriden macht nur das *p*-Nitrobenzoylchlorid, das auch in der Siedehitze nicht zur Umsetzung mit I gebracht werden kann, eine Ausnahme.

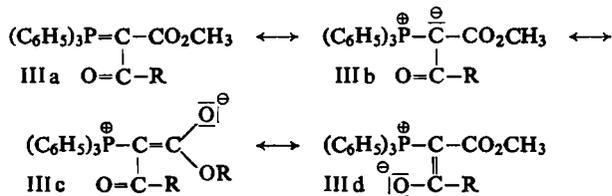
1) G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. 88, 1654 [1955].

2) H. J. BESTMANN, Tetrahedron Letters [London] 4, 4 [1960].

3) G. MÄRKL, Chem. Ber. 94, 2996 [1961], vorstehend.

4) Tetrahedron Letters [London] 4, 7 [1960].

Die Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-methylene III sind farblose, sehr gut kristallisierende Verbindungen, die I in der Hydrolysebeständigkeit noch übertreffen⁵⁾. Die Ursache dafür ist zweifellos die Erhöhung der Resonanzstabilisierung durch die eingeführte Carbonylgruppe:



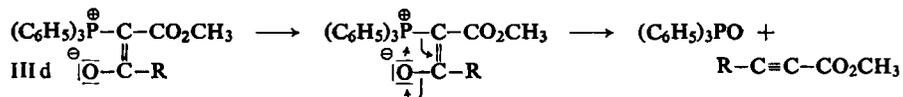
Die Carbonyl-Valenzschwingungen werden in Tab. 1 mit denen für I und für Triphenylphosphin-benzoyl-methylen^{6,7)} verglichen. Die Beteiligung von IIIc und IIId vermindert den Doppelbindungscharakter der CO-Bindungen und erklärt die starke Verschiebung der CO-Valenzschwingung ins Langwellige. Im Vergleich zu I liegen die Estercarbonylbanden

Tab. 1. Lage der CO-Valenzschwingungsbanden verschiedener Triphenylphosphin-methylene (in KBr)

Substanz	CO-Valenzschwingung in μ (cm^{-1})	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ (III, R = CH ₃)	6.02 (1661)	6.39 (1565)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ (III, R = C ₆ H ₅)	5.99 (1669)	6.47 (1546)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ (I)	6.18 (1618)	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$	—	6.55 (1527)

bei den Verbindungen III denen normaler Carbonsäureester nahe, woraus auf eine nur noch geringe Beteiligung der Grenzformel IIIc am Grundzustand zu schließen ist. Die negative Ladung scheint überwiegend von der CO-Gruppe des Acylrestes (III d) übernommen zu werden. Tatsächlich liegt die zweite Carbonylbande sehr nahe bei der CO-Bande des Triphenylphosphin-benzoyl-methylen. Die *O*-Alkylierung des letzteren bei Behandlung mit Äthyljodid⁷⁾ sei in diesem Zusammenhang erwähnt.

Der hohe Anteil der Struktur III d am Grundzustand der Triphenylphosphin-methylene III mag eine wesentliche Voraussetzung für das Gelingen der eingangs skizzierten Synthese sein, die darauf beruht, daß sich die Koordinationstendenz des Phosphors zum Sauerstoff bei III unter bestimmten Bedingungen innermolekular durchsetzen kann:



Bei 220–250° lassen sich die Methylene III thermisch ohne Bildung von Nebenprodukten in Triphenylphosphinoxid und in substituierte Propiolsäure-methylester aufspalten. Die Zersetzungstemperatur scheint weitgehend unabhängig von der Natur

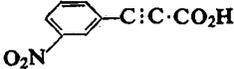
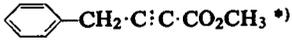
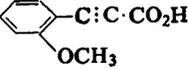
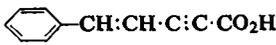
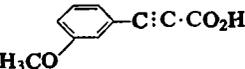
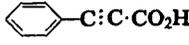
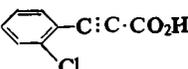
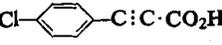
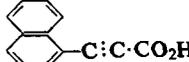
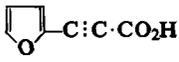
5) Während I in siedendem 90-proz. wäbrigem Methanol nach 4 Stdn. völlig zersetzt ist, werden das Acetyl- und das Benzoylderivat unter diesen Bedingungen praktisch nicht angegriffen.

6) G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

7) F. RAMIREZ und S. DHERSOWITZ, J. org. Chemistry 22, 41 [1957].

des Restes R zu sein. Um die Ester keiner längeren thermischen Belastung auszusetzen, empfiehlt es sich, dieselben sofort im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch abzuziehen. Die Ausbeuten an den freien Acetylen-carbonsäuren nach der Verseifung betragen meistens etwa 70–80% d. Th. In die Übersicht der dargestellten Verbindungen in Tab. 2 wurde die Lage der $C\equiv C$ -Valenzschwingung mit aufgenommen.

Tab. 2. Durch innermolekulare Wittig-Reaktion von Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-methylen dargestellte Acetylen-carbonsäuren und Lage der $C\equiv C$ -Valenzschwingungsbanden

Substanz	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ cm^{-1} (μ)	Substanz	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ cm^{-1} (μ)
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3^{\text{b},*)}$	2246 (4.452)		2224 (4.497)
	1953 (**) (5.120)		2207 (4.530)
	2267, 2262 (4.411, 4.419)		2226, 2221 (4.492, 4.503)
	2239, 2206 (4.466, 4.532)		2218 (4.508)
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	2237, 2203 (4.471, 4.539)		2233 (4.478)
	2207 (4.530)		2209 (4.527)

*) Die beiden erstgenannten Säuren wurden unverdünnt in kapillarer Schichtdicke aufgenommen, alle übrigen in KBr gepreßt.

**) Die Bandenlage dieser nicht näher untersuchten Verbindung spricht für eine Isomerisierung zu dem entsprechenden Allen.

Die Frage, inwieweit andere Acyl-Phosphin-Ylide, die nicht über eine Carbonestergruppe verfügen, die innermolekulare Wittig-Reaktion zu substituierten Acetylenen einzugehen vermögen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Herrn Prof. Dr. A. ROEDIG möchte ich für seine großzügige Unterstützung und für wertvolle Diskussionen herzlich danken. Zu Dank verpflichtet bin ich ferner Herrn Dipl.-Chem. H. G. KLEPPE für die Aufnahme der IR-Spektren und den FARBENFABRIKEN BAYER AG, WERK LEVERKUSEN, für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

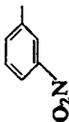
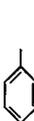
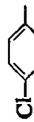
Darstellung der Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-methylene (III) (Tab. 3): 6.7 g (20 mMol) *Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylen* (I) werden unter Erwärmen in 50 ccm trockenem Benzol gelöst. Die erkaltete Lösung versetzt man unter kräftigem Rühren tropfenweise mit der Lösung von 10 mMol frisch destilliertem *Carbonsäurechlorid* in 10 ccm Benzol, läßt 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und filtriert dann vom ausgefallenen Phosphoniumsalz ab. Aus dem Filtrat wird das Benzol abdestilliert. Der verbleibende Rückstand kann, wenn er harzig ölig anfällt, durch Anreiben meist schnell zur Kristallisation gebracht werden. Die erhaltenen Verbindungen lassen sich gut aus Methanol/Wasser oder aus Essigester/Petroläther umkristallisieren.

^{b)} In CCl_4 fanden J. L. H. ALLAN, G. D. MEAKINS und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1955, 1874, die $C\equiv C$ -Bande bei 4.460 μ .

Tab. 3. Dargestellte Triphenyl-acyl-carbomethoxy-methylene
 III

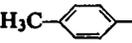
$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_3\text{P}=\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$$

$$\text{O}-\text{C}-\text{R}$$

-carbomethoxy-methylen	R =	Ausb. (% d. Th.)	Schmp. (°C)	Elementaranalyse	C	H
Triphenylphosphin-acetyl-		97	152—154	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (376.4)	Ber. 73.39 Gef. 73.71	5.62 5.52
Triphenylphosphin-phenylacetyl-		77	147—149	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$ (452.5)	Ber. 76.96 Gef. 77.39	5.51 5.45
Triphenylphosphin-cinnamoyl-		100	184—184.5	$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$ (464.5)	Ber. 77.51 Gef. 77.42	5.43 5.36
Triphenylphosphin-benzoyl-		74	136—137	$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ (438.5)	Ber. 76.70 Gef. 77.07	5.29 5.39
Triphenylphosphin-toluyl-		95	182—182.5	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$ (452.5)	Ber. 76.96 Gef. 77.00	5.51 5.48
Triphenylphosphin-α-naphthoyl-		78	186.5—187.5	$\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{P}$ (486.5)	Ber. 78.68 Gef. 79.05	5.16 4.97
Triphenylphosphin-m-nitrobenzoyl-		98	86—88	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$ (483.5)	Ber. 69.56 Gef. 69.35	4.80 4.99
Triphenylphosphin-o-methoxybenzoyl-		100	181—183	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ (468.5)	Ber. 74.33 Gef. 74.29	5.38 5.21
Triphenylphosphin-m-methoxybenzoyl-		100	157.5—159.5	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{P}$ (468.5)	Ber. 74.33 Gef. 73.91	5.38 5.07
Triphenylphosphin-o-chlorbenzoyl-		100	171—173	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{ClO}_3\text{P}$ (472.9)	Ber. 71.11 Gef. 70.95	4.59 4.62
Triphenylphosphin-p-chlorbenzoyl-		98	147—149	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{ClO}_3\text{P}$ (472.9)	Ber. 71.11 Gef. 71.09	4.59 4.61
Triphenylphosphin-α-furyl-		100	167—169	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$ (428.4)	Ber. 72.89 Gef. 72.76	4.94 5.00

Darstellung der α,β -Acetylen-carbonsäuren (Tab. 4): 1.0 g III bringt man in einen Säbelkolben oder in ein Kölbchen mit aufgesetztem absteigenden Luftkühler, der in einen als Vorstoß und Kölbchen dienenden Absaugfinger hineinreicht. Je nach dem Siedepunkt des zu erwartenden Esters legt man ein Vak. von 12–0.05 Torr an und erhitzt langsam auf 220–260°. Nach etwa 15 Min. ist neben dem Ester auch die Hauptmenge des Triphenylphosphinoxids (wenn bei 0.05 Torr gearbeitet wird) übergegangen. Das Destillat wird in

Tab. 4. Dargestellte Acetylen-carbonsäuren $R \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$

Substanz	R =	Ausb. mg (% d. Th.)	Schmp. (°C), unkrist. aus	Lit. Schmp. (°C)
Methylpropioisäure-methylester	CH ₃	200 (77)	Amid: 147	147–148 ⁹⁾
Styryl-propioisäure		240 (65)	151–153 (Zers.) Benzol; Äther/ Petroläther	*)
Phenyl-propioisäure		240 (73)	135–136 Chloroform/ Petroläther	136–137 ¹⁰⁾
<i>p</i> -Tolyl-propioisäure		285 (81)	147–149 Chloroform/ Petroläther	148 ¹¹⁾
α -Naphthyl-propioisäure		350 (81.5)	138 Sublimation bei 0.1 Torr	138–139 ¹²⁾
<i>m</i> -Nitro-phenyl-propioisäure		262 (66.5)	142–143 Chloroform/ Petroläther	143 ¹³⁾
<i>o</i> -Methoxy-phenyl-propioisäure		280 (74.6)	124 Chloroform/ Petroläther	124–126 ¹⁴⁾
<i>m</i> -Methoxy-phenyl-propioisäure		296 (79)	107–108 Chloroform/ Petroläther	109 ¹⁵⁾
<i>o</i> -Chlor-phenyl-propioisäure		252 (66.2)	130–131 Methanol/ Wasser	131–132 ¹⁶⁾
<i>p</i> -Chlor-phenyl-propioisäure		309 (81.1)	186 Methanol/ Wasser	185 ¹⁷⁾
α -Furyl-propioisäure		240 (75.5)	107–110 (Zers.) Chloroform/ Petroläther	112 ¹⁸⁾

*) C₁₁H₈O₂ (172.2) Ber. C 76.73 H 4.68; Gef. C 77.08 H 4.94; farbl. Nadeln, die sich an der Luft gelb verfärben.

⁹⁾ F. FEIST, Liebigs Ann. Chem. 345, 100 [1906], u. zw. S. 110.

¹⁰⁾ C. GLASER, Liebigs Ann. Chem. 154, 137 [1870], u. zw. S. 141.

¹¹⁾ L. GATTERMANN, Liebigs Ann. Chem. 347, 347 [1906], u. zw. S. 359.

¹²⁾ M. J.-A. LEROY, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 644 [1892].

¹³⁾ S. REICH und S. KOEHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 3727 [1913], u. zw. S. 3736.

¹⁴⁾ W. H. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 39, 423 [1891].

¹⁵⁾ J. I. JONES und T. C. JAMES, J. chem. Soc. [London] 1935, 1600, u. zw. S. 1604.

¹⁶⁾ E. BERGMANN und A. BONDI, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 278 [1933], u. zw. S. 282.

¹⁷⁾ M. S. NEWMAN und ST. H. MERRIL, J. Amer. chem. Soc. 77, 5549 [1955].

¹⁸⁾ H. GILMAN, A. P. HEWLETT und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 53, 4192 [1931].

Methanol aufgenommen und mit 3 ccm konz. Natronlauge versetzt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur zieht man das Methanol i. Vak. ab und setzt etwa 30 ccm Wasser zu. Das mit überdestillierte Triphenylphosphinoxid scheidet sich hierbei zunächst ölig ab, erstarrt in der Kälte aber sehr schnell kristallin. Man filtriert es ab und säuert das klare Filtrat mit wenig konz. Salzsäure an. Die ausfallende Säure wird, den Angaben in Tab. 4 entsprechend, umkristallisiert.

MANFRED KUHN und REINHARD MECKE

IR-Spektroskopische Untersuchungen am Dicyan-amid-Anion, [N(C≡N)₂][⊖]

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 5. Mai 1961)

Das IR-Spektrum des Dicyan-amid-Anions, [N(C≡N)₂][⊖], kann unter der Annahme einer gewinkelten Struktur mit C_{2v}-Symmetrie gedeutet werden. Infolge des ebenen Baus des Anions hat man mit dem Einfluß mesomerer Grenzstrukturen zu rechnen. Dies äußert sich spektroskopisch in der hohen Frequenz der antisymmetrischen N—C-Valenzschwingung (ca. 1400 cm⁻¹), die auf einen Bindungsausgleich zwischen N—C- und C≡N-Bindungen hinweist, wobei die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome an der Mesomerie beteiligt sein dürften. Die auffallende chemische Beständigkeit der Salze des Dicyan-amids spricht gleichfalls für eine Mesomerie im Anion. Demgegenüber ist das freie Dicyan-amid lediglich in wäßriger Lösung beständig, was durch den pyramidalen Bau und die dadurch erschwerten Mesomeriemöglichkeiten erklärt werden kann. — Die Eigenfrequenzen des Dicyan-amid-Anions werden merklich von der Elektronenkonfiguration des jeweiligen Kations beeinflußt.

Da das Dicyan-amid-Anion aus nur fünf Atomen aufgebaut ist, schien uns die Möglichkeit einer völligen Deutung seines IR-Spektrums besonders günstig. Es kam ferner hinzu, daß die Zuordnung der N—C-Frequenzen (ω_s N—C und ω_a N—C) dadurch erleichtert wurde, daß in ihrem Erwartungsbereich keine zusätzlichen Absorptionsbanden anderer Grundschwingungen auftreten. Da außerdem beim Dicyan-amid-Anion infolge des ebenen Baus mit dem Einfluß mesomerer Grenzstrukturen gerechnet werden mußte, bestand die Möglichkeit, in einfacher Weise den Einfluß eines Bindungsausgleichs auf die Frequenz der N—C- und C≡N-Schwingungen festzustellen.

Zum Vergleich standen die Spektren der beiden isoelektronischen Verbindungen (je 34 Elektronen) des sog. Kohlenstoffsuboxyds [C(CO)₂] und des Malodinitrils [H₂C(CN)₂] zur Verfügung. Erstere ist linear mit weitgehendem Bindungsausgleich durch Mesomerie, letztere ist gewinkelt mit isolierten Bindungen der üblichen Methylenderivate. Außerdem untersuchten wir das Schwefeldicyanid [S(CN)₂]¹⁾. Die Frage, ob im Anion des Dicyan-amids eine lineare (I) oder gewinkelte Struktur (II) vorliegt, ließ sich daher leicht durch Symmetriebetrachtungen und Spektrenvergleich

¹⁾ M. KUHN und R. MECKE, Chem. Ber. 93, 618 [1960].