

HANS JÜRGEN BESTMANN

Reaktionen mit Phosphin-alkylenen, I

Intermolekulare Umylidierung zwischen Phosphoniumsalzen und Phosphin-alkylenen

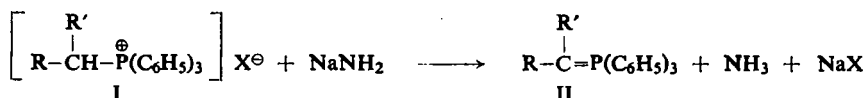
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 8. Juni 1961)

Quartäre Phosphoniumsalze und Phosphin-alkylene sind korrespondierende Säure-Basen-Paare. Zwischen Triphenylphosphoniumsalzen und Triphenylphosphin-alkylenen findet intermolekulare Umylidierung statt. Die Gleichgewichte werden von mesomeren und induktiven Substituenteneffekten bestimmt.

Im Verlauf unserer Untersuchung über die Alkylierung¹⁾ und Acylierung²⁾ von Phosphin-alkylenen erschien es wichtig, die Umsetzung quartärer Phosphoniumsalze mit Phosphin-alkylenen zu studieren.

Durch Einwirkung starker Basen auf Phosphoniumsalze I entstehen Phosphin-alkylene II^{3,4)}, z. B.



Phosphoniumsalze können als BRÖNSTED-Säuren und die Phosphin-alkylene als korrespondierende Basen aufgefaßt werden. Die Basizität der Phosphin-alkylene (II) ist abhängig von den Resten R und R'. Dies tritt schon deutlich beim Studium der Wittig-Reaktion^{3,4)} hervor. Während sich im allgemeinen Phosphin-alkylene sowohl mit Aldehyden als auch mit Ketonen umsetzen lassen, reagieren die resonanzstabilisierten Triphenylphosphin-acylmethylene (II, R=H, R'=R-CO-) wohl noch mit Aldehyden, nicht aber mit der weniger elektrophilen CO-Gruppe der Ketone^{5,6)}.

Die gleichen Verbindungen werden durch kaltes Wasser nicht angegriffen⁷⁾, während Phosphin-alkylene, die z. B. zwei aliphatische Reste tragen (z. B. II, R=R'=CH₃), mit Wasser momentan in Kohlenwasserstoff und Phosphinoxyd zerfallen⁴⁾.

Die Überlegung, daß Phosphoniumsalze und Phosphin-alkylene im Verhältnis eines Säuren-Basen-Paares zueinander stehen, und daß der Rest R die Stärke dieser Säuren

¹⁾ H. J. BESTMANN und H. SCHULZ, Tetrahedron Letters [London] 1960, 4, 5.

²⁾ H. J. BESTMANN, Tetrahedron Letters [London] 1960, 4, 7; H. J. BESTMANN und H. SCHULZ, Angew. Chem. 73, 27 [1960].

³⁾ G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. 88, 1654 [1955].

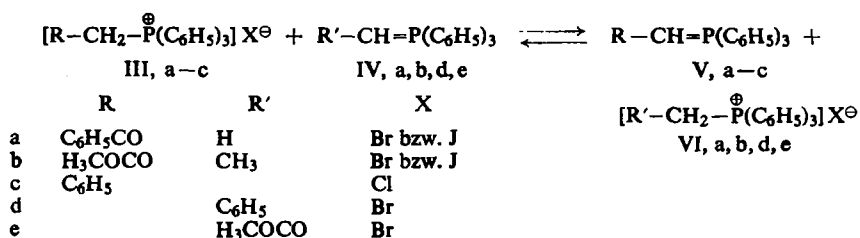
⁴⁾ U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 71, 260 [1959].

⁵⁾ F. RAMIREZ und S. DERSCHOWITZ, J. org. Chemistry 22, 41 [1957].

⁶⁾ S. TRIPPETT und M. WALKER, Chem. and Ind. 1960, 202, 933; J. chem. Soc. [London] 1961, 1266.

⁷⁾ Über weitere stabile Phosphin-alkylene vgl. L. HORNER und H. OEDIGER, Chem. Ber. 91, 437 [1958]; F. RAMIREZ und ST. LEWY, J. Amer. chem. Soc. 79, 67 [1954], J. org. Chemistry 23, 2035 [1958].

bzw. Basen beeinflusst, ließ vermuten, daß es zwischen Phosphin-alkylenen und Phosphoniumsalzen zur Ausbildung folgendes Säuren-Basen-Gleichgewichtes kommt:



Die Lage des Gleichgewichtes wird durch die Reste R und R' bestimmt. Elektronenanziehende Gruppen erhöhen die Acidität des Phosphoniumsalzes III und schwächen die Basizität des Phosphin-alkylens V⁵⁾ als korrespondierende Base; die elektronenanziehende Wirkung kann dabei durch mesomeren oder induktiven Effekt hervorgerufen werden. Ist die Basizität von IV und V bzw. der Säurecharakter von III und VI sehr verschieden, so wird sich das Gleichgewicht immer in die Richtung der Bildung des am schwächsten basischen Phosphin-alkylens und des am wenigsten sauren Phosphoniumsalzes verschieben⁸⁾. Ist R z. B. ein Acylrest und R' = H, so sollte das Gleichgewicht praktisch ganz auf der rechten Seite liegen.

Die Versuche bestätigen diese Annahmen. Beim Kochen einer Lösung von Triphenylphosphin-methylen (IV a) in Toluol mit äquimolaren Mengen von Triphenylphenacyl-phosphoniumbromid (III a) wurde in heterogener Reaktion in 87-proz. Ausbeute Triphenylphosphin-benzoylmethylen (Va) und Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid (VI a) gebildet, eine Umsetzung, die im folgenden als Umylidierung bezeichnet werden soll.

Gibt man zur gelben Lösung von Triphenylphosphin-methylen (IV a) in siedendem Toluol Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid (III c), so wird die Lösung durch das gebildete Triphenylphosphin-benzylen (V c) tief rot. Daß wirklich das Benzylen durch Umylidierung entstanden ist, wird durch die anschließende Umsetzung mit Benzaldehyd zu Stilben (Ausb. 60%) bewiesen.

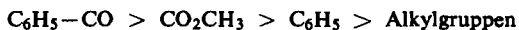
Kocht man die rote Lösung von Triphenylphosphin-benzylen (IV d) mit Triphenylphenacyl-phosphoniumbromid (III a), so wird die Lösung langsam entfärbt, und man isoliert Triphenylphosphin-benzoylmethylen (Va) (77% d. Th.) und Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromid (VI d).

Ebenso findet in Chloroform-Lösung Umylidierung zwischen Triphenylphenacyl-phosphoniumbromid (III a) und Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (IV e) statt. Wie zu erwarten⁹⁾, ist die elektronenanziehende Wirkung der Benzoylgruppen größer als die der Carbomethoxy- sowie der Phenylgruppe.

⁸⁾ Es ist zu erwarten, daß die Lage des Gleichgewichtes durch eventuelle unterschiedliche Löslichkeiten der Phosphin-alkylene bzw. der Phosphoniumsalze im Reaktionsmedium beeinflusst wird. Der Einfluß dieser Löslichkeitseffekte dürfte aber hinter dem der Substituenteneffekte weitgehend zurücktreten.

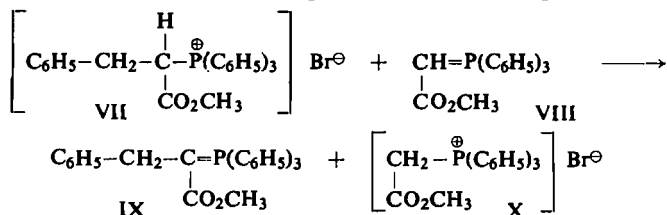
⁹⁾ Vgl. dazu J. HINE, Reaktivität und Mechanismus in der Organischen Chemie, S. 76, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

Man kann also mit Hilfe der Umylidierungsreaktion auch vergleichende Aussagen über die Stärke der mesomeren bzw. induktiven Effekte machen, die verschiedene Substituenten auf die CH-Acidität der zum P-Atom α -ständigen Methylengruppe der Phosphoniumsalze bzw. auf die Basizität der Phosphin-alkylene ausüben. Dabei ergeben die bisherigen Untersuchungen dieses Einflusses folgende Reihe:



Setzt man Phosphoniumsalze $[\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \text{X}^\ominus$ mit Phosphin-alkylenen $\text{R}'-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, um, bei denen der Rest R' in der obigen Reihe rechts von R steht, so tritt Umylidierung ein.

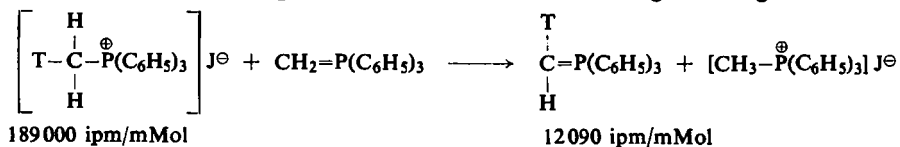
Bei den oben angeführten Beispielen kann die Umylidierung auf die Mesomeriestabilisierung der Phosphin-alkylene zurückgeführt werden. Um aber auch den Einfluß induktiver Effekte zu beweisen, wurde folgende Reaktion durchgeführt:



Triphenyl-[1-carbomethoxy-2-phenyl-äthyl]-phosphoniumbromid (VII) wurde mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (VIII) in absol. Chloroform gekocht. Nach der im Versuchsteil beschriebenen Aufarbeitung konnten 75% des Triphenylphosphin-[1-carbomethoxy-2-phenyl-äthylens] (IX) isoliert werden, neben 90% Triphenyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid (X), das zu seiner Identifizierung nach der Vorschrift von O. ISLER¹⁰⁾ in das Phosphin-alkylen VIII übergeführt wurde. Die hier aufgetretene Umylidierung muß mangels Konjugationsbeziehung dem induktiven Effekt der Benzylgruppe zugeschrieben werden.

Es blieb noch zu untersuchen, ob auch eine Umylidierung stattfindet, wenn $\text{R} = \text{R}'$ ist oder wenn die induktive bzw. mesomere Wirkung von R und R' fast gleich sind.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von Triphenylphosphin-methylen mit Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid, das in der CH_3 -Gruppe mit Tritium markiert war, umgesetzt. Nach achtstündigem Kochen wurde abfiltriert und die Ylidlösung durch Einleiten von HCl in das Triphenyl-methyl-phosphoniumchlorid und dieses wiederum in das leichter zu handhabende Jodid übergeführt, das nunmehr radioaktiv war. Wie aus der folgenden Gleichung zu entnehmen ist, trat auch hier zu 6% Umylidierung ein, wobei unberücksichtigt bleibt, daß zum Teil auch eine Umylidierung unter Lösung einer C-T-Bindung erfolgt sein kann und so der Bestimmung verlorengeht.



¹⁰⁾ O. ISLER, H. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER und P. ZELLER, *Helv. chim. Acta* 40, 1242 [1957].

Die Umylidierungsreaktion ist für die C-Acylierung und Alkylierung von Phosphin-alkylenen von entscheidender Bedeutung. Hierüber wird in späteren Arbeiten berichtet werden.

Diese Arbeit wurde von Herrn Professor F. WEYGAND ständig gefördert, von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT durch Sachbeihilfe und den FARBERWERKEN HOECHST, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sowie den FARBENFABRIKEN BAYER durch Chemikalien-spenden unterstützt, wofür ich an dieser Stelle aufrichtig danke.

Herrn Dr. H. SIMON danke ich für die Messung der tritiummarkierten Verbindungen und Fräulein G. GASTROPH für geschickte Mithilfe bei den Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung der für die Umylidierungsreaktion verwendeten Triphenylphosphin-alkylen-Lösungen*: Die Ylidlösungen wurden in allen Fällen nach der von G. WITTIG und Mitarbb.^{11,4)} angegebenen Natriumamidmethode dargestellt. Alle Reaktionen werden in Schlenk-Rohren unter Stickstoff vorgenommen.

Man überführt in 30–50 ccm flüssigem Ammoniak 0.5 g reines zerschnittenes Natrium in Gegenwart von wenig Eisen(III)-nitrat in Natriumamid, gibt anschließend 0.02 Mol des Phosphoniumsalzes hinzu, rührt einmal um und verdampft das Ammoniak über ein Quecksilberventil. Der Rückstand wird mit 100 ccm Toluol übergossen und zur Vertreibung noch vorhandenen Ammoniaks 5–10 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei der Rückflußkühler hier wie in allen anderen Fällen, in denen Ylidlösungen bei diesen Versuchen gekocht werden, durch ein Quecksilberventil verschlossen wird. Die erhaltene Ylidlösung ist darauf durch eine G3-Glasfritte zu filtrieren. Die nunmehr klare, in einigen Fällen nur schwach getrübe Lösung wird für die Umylidierungsversuche verwendet. Der Ylidgehalt einer solchen Lösung beträgt ungefähr 0.02 Mol.

2. *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-methylen (IVa) und Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid (IIIa)*: Zu einer nach 1. dargestellten Lösung von 0.02 Mol IVa in 100 ccm absol. Toluol gibt man 9.24 g i. Vak. über P₂O₅ getrocknetes, fein pulverisiertes IIIa⁵⁾ und kocht dann unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß 24 Stdn. unter Rückfluß.

Anschließend wird abgesaugt, mit Toluol gewaschen und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der kristallisierte Rückstand wird mit 15–20 ccm Essigester versetzt und abgesaugt. Bei langsamem Verdunsten der Mutterlauge erhält man eine geringe 2. Fraktion. Gesamtausb. 6.65 g (87.5% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit *Triphenylphosphin-benzoylmethylen* (Va) 180°.

Der abgesaugte Salzurückstand wiegt 7.8 g. Er wird in 60 ccm Wasser gelöst (hin und wieder ist dazu ein Erwärmen nötig) und die Lösung mit verd. Natronlauge auf pH 13–14 gebracht. Dabei fällt Va aus, das aus unumgesetztem IIIa gebildet worden ist (0.65 g). Man saugt ab und säuert die wäßrige Lösung mit *Eisessig* an. Darauf wird zum Sieden erhitzt und eine Lösung von 3 g Natriumjodid in 10 ccm Wasser zugegeben. Beim Abkühlen kristallisiert *Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid* (VIa) aus. Ausb. 4.9 g (60.8% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. nach eventuellem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol 182°.

3. *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-äthylen (IVb) und Triphenyl-carbomethoxy-methyl-phosphoniumbromid (IIIb)*: Zu einer Lösung von 0.02 Mol IVb in 100 ccm absol. Toluol gibt man 8.32 g ganz reines, sorgfältig getrocknetes IIIb¹⁰⁾ und kocht 24 Stdn. unter

¹¹⁾ G. WITTIG, H. EGGERS und P. DUFFNER, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 [1958].

Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß. Dabei entfärbt sich die anfangs rote Lösung. Anschließend wird abgesaugt und die Toluollösung i. Vak. eingedampft. Der krist. Rückstand wird mit 15 ccm eiskaltem Essigester digeriert und abgesaugt. Aus der Mutterlauge erhält man beim Verdunsten eine 2. Fraktion. Gesamtausb. 5.1 g (76% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit *Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen* (Vb) 161°. Der Salzkückstand der Umylidierungsreaktion wird wie im Vers. 1 behandelt. Man erhält so 5.2 g *Triphenyl-äthyl-phosphoniumjodid* (VIb) (62.4% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 162°.

4. *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-methylen (IVa) und Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid (IIIc)*: Zu einer Lösung von 0.02 Mol IVa in 100 ccm absol. Toluol gibt man 6.18 g gut getrocknetes und pulverisiertes IIIc und kocht 24 Stdn. unter Rückfluß. Dabei wird die anfangs gelbe Lösung durch die Bildung des roten Triphenylphosphin-benzylens (Vc) schon nach kurzer Zeit rot. Anschließend wird die Lösung von 2.2 g *Benzaldehyd* in 5 ccm absol. Toluol zugegeben und noch weitere 3 Stdn. gekocht. Man saugt ab und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit 50 ccm Methanol versetzt. Dazu gibt man 25 ccm 10-proz. Bromwasserstoffsäure, läßt 1 Stde. stehen und saugt das ausgefallene *trans-Stilben* ab (1.8 g). Die Mutterlauge wird zur Umwandlung gebildeter *cis*- in die *trans*-Verbindung mit einigen Körnchen Jod versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen erhält man weitere 0.4 g *trans*-Stilben. Gesamtausb. 2.2 g (61% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 121°.

Der kristallisierte Salzkückstand der Umylidierungsreaktion wird in Wasser gelöst, mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht und 1 Stde. bei 30–40° stehengelassen. Dabei fällt das durch Spaltung von unumgesetztem IIIc entstandene Triphenylphosphinoxid aus. Man saugt ab, säuert mit Essigsäure an und gibt zu der zum Sieden erhitzten Lösung 3 g Natriumjodid. Beim Abkühlen erhält man *Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid* (VIa). Ausb. 65% d. Th.

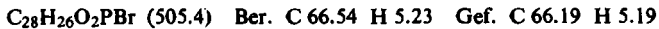
5. *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-benzylen (IVd) und Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid (IIIa)*: Eine Lösung von 0.02 Mol IVd und 9.24 g gut getrocknetes und pulverisiertes IIIa werden 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Stickstoffatmosphäre). Dabei wird die anfangs tiefrote Lösung entfärbt. Anschließend saugt man ab und dampft die Mutterlauge i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit 20 ccm kaltem Essigester digeriert und abgesaugt. Beim Verdunsten der Mutterlauge erhält man eine geringe 2. Fraktion. Gesamtausb. 5.9 g (77% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. mit *Triphenylphosphin-benzoylmethylen* (Va) 180°.

Auf die Reindarstellung des *Triphenyl-benzyl-phosphoniumbromids* aus dem Salzkückstand der Umylidierungsreaktion wurde verzichtet. Daß diese Verbindung entstanden ist, zeigt sich an der Tatsache, daß nach dem Lösen des Salzes in verdünnter Natronlauge nach einiger Zeit Triphenylphosphinoxid ausfällt, das durch Zersetzung des Phosphoniumsalzes entstanden ist. Außerdem tritt deutlicher Geruch nach Toluol auf.

6. *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (IVe) und Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid (IIIa)*: 3.45 g IVe und 4.8 g IIIa werden in 50 ccm absol. Chloroform gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben und der Rückstand 1 Stde. mit 100 ccm absol. Essigester gekocht. Die ungelösten Kristalle saugt man ab und dampft die Mutterlauge i. Vak. ein. Der krist. Rückstand wird mit 10–15 ccm kaltem Essigester digeriert und abgesaugt. Beim Eindunsten der Mutterlauge wird eine weitere Fraktion erhalten. Gesamtausb. 3.1 g *Triphenylphosphin-benzoylmethylen* (Va) (78% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 181°. Der Salzkückstand der Essigesterextraktion (VIe) schmilzt bei 150–155° (Zers.). Man versetzt ihn mit 100 ccm Wasser, erwärmt leicht und trennt eventuell vorhandenes, ungelöstes IIIa

ab. Die wäßrige Lösung wird dann unter Rühren mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht (Phenolphthalein). Man saugt das ausgefallene Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (IVe) ab und trocknet auf Ton. Schmp. und Misch-Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Essigester 163°. Ausb. 2.2 g (62.7% d. Th.).

7. *Triphenyl-[1-carbomethoxy-2-phenyl-äthyl]-phosphoniumbromid (VII)*: In eine Lösung von *Triphenylphosphin-[1-carbomethoxy-2-phenyl-äthylen]* (IX)¹²⁾ in absol. Benzol leitet man solange *Bromwasserstoff* ein, bis keine Ausfällung mehr eintritt. Das zunächst gebildete Öl wird beim Reiben kristallin und kann aus Chloroform mit Äther umgefällt werden. Ausb. 85% d. Th., Schmp. 135–136° (Zers.).



8. *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (VIII) und VII*: 2.45 g VIII und 3.7 g VII werden in 20 ccm absol. Chloroform gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht (Feuchtigkeitsausschluß). Man läßt über Nacht stehen und dampft das Lösungsmittel i. Vak. fort. Der Rückstand wird mit 100 ccm Essigester 1 Stde. ausgekocht, heiß abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Den krist. Rückstand digeriert man mit 15 ccm kaltem Essigester und saugt ab (2.1 g). Aus der Mutterlauge kristallisieren beim Verdunsten weitere 0.2 g. Gesamtausb. 2.3 g (74.1% d. Th.). Die Verbindung kann aus Essigester umkristallisiert werden. Schmp. und Misch-Schmp. mit IX 185°.

Aus dem Salzurückstand der Essigesterextraktion (X) (2.8 g, Schmp. 145–155°, Zers.) werden, wie im Vers. 7 beschrieben, 60% d. Th. an *Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen* (VIII) gewonnen.

9. *Tritiummarkiertes Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid*: Zu einer Lösung von 3.0 g Triphenylphosphin in 50 ccm absol. Benzol gibt man 1.41 g tritiummarkiertes Methyljodid und schüttelt 6 Stdn. Anschließend wird 15 Min. auf 50° erwärmt und darauf abgesaugt. Das Phosphoniumsalz kann zur eventuell nötigen Reinigung aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden. Ausb. 3.4 g (84.2% d. Th.), Schmp. 182°.

10. *Umylidierung zwischen Triphenylphosphin-methylen und tritiummarkiertem Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid*: Wie unter 1. beschrieben, wird unter Verwendung von 0.11 g Natrium und 1.7 g Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid eine Lösung von Triphenyl-phosphin-methylen in 30 ccm absol. Toluol bereitet. Dazu gibt man 1.6 g tritiummarkiertes Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid (189000 ipm/mMol). Man kocht 6 Stdn. unter Rückfluß, saugt unter Stickstoff ab und leitet in das Filtrat solange Chlorwasserstoff ein, bis keine Trübung mehr auftritt. Dann läßt man eine Nacht stehen, gießt von dem gebildeten Öl das Lösungsmittel ab und vertreibt dessen Rest durch Evakuieren und Erwärmen des benutzten Schlenk-Rohres. Darauf wird der Rückstand in 20 ccm Wasser aufgenommen, zum Sieden erhitzt und mit einer Lösung von 0.5 g Natriumjodid in 5 ccm Wasser versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid aus, das, falls nötig, aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden kann. Die Aktivität dieses Salzes beträgt 12090 ipm/mMol.

Die Aktivität des Salzurückstandes der Reaktion wurde mit 175 700 ipm/mMol gemessen.

¹²⁾ Die genaue Darstellung dieser Verbindung wird demnächst beschrieben.