

HANS JÜRGEN BESTMANN und BRAGI ARNASON

Reaktionen mit Phosphin-alkylenen, II¹⁾

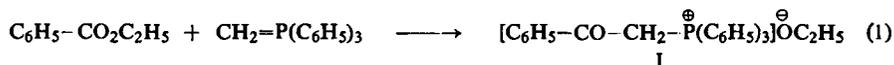
C-Acylierung von Phosphin-alkylenen. Ein neuer Weg zur Synthese von Ketonen²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 21. Dezember 1961)

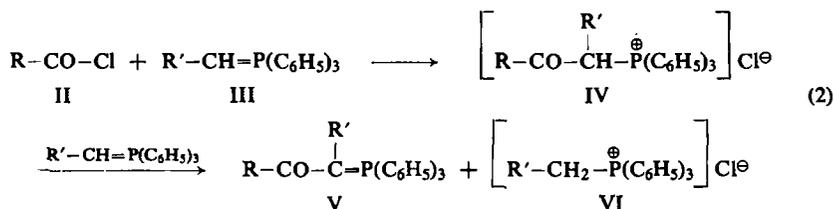
Phosphin-alkylene lassen sich mit Säurechloriden und aktivierten Estern acylieren. Die Reaktionen verlaufen unter intermolekularer Umylidierung. Die entstehenden acylierten Phosphin-alkylene sind auf verschiedene Weise zu Ketonen spaltbar und ergeben durch Wittig-Reaktion mit Aldehyden α -verzweigte α - β -ungesättigte Ketone.

A. ACYLIERUNG MIT SÄURECHLORIDEN

G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF³⁾ beschreiben die Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Benzoessäure-äthylester, die folgendermaßen formuliert wird:



Auf Grund dieser Beobachtung war zu erwarten, daß aus Säurechloriden (II) und Triphenylphosphin-alkylenen (III) acylierte Phosphoniumchloride (IV) gebildet würden:



Im Gegensatz zu dieser Hypothese wurden bei der Umsetzung zwei Verbindungen isoliert: Triphenylphosphin-acylalkylene (V) und Triphenyl-alkyl-phosphoniumchloride (VI). Die Reaktion nimmt dabei folgenden stöchiometrischen Verlauf:



Es darf angenommen werden, daß zunächst aus einem Mol. Säurechlorid (II) und einem Molekül Phosphin-alkylen (III) das erwartete Phosphoniumsalz IV entsteht. Dieses ist aber, wie in der I. Mitteil.¹⁾ gezeigt wurde, im Sinne BRÖNSTEDS eine starke Säure, die sofort mit einem zweiten Mol. des Phosphin-alkylens (III) als starker Base

¹⁾ I. Mitteil.: H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 95, 58 [1962].

²⁾ Vorläufige Mitteilungen: a) H. J. BESTMANN, Tetrahedron Letters [London] 1960, Nr. 4, 7; b) H. J. BESTMANN und B. ARNASON, Tetrahedron Letters [London] 1961, 455.

³⁾ Chem. Ber. 87, 1318 [1954].

unter intermolekularer Umylidierung¹⁾ zum Triphenylphosphin-acylalkylen (V) (schwache Base) und dem Phosphoniumsalz VI (schwache Säure) weiter reagiert.

Die Ylide werden für diese Reaktion zweckmäßig nach der Natriumamidmethode⁴⁾ in flüssigem Ammoniak dargestellt. Die Umsetzung mit den Säurechloriden erfolgt

Tab. 1. Triphenylphosphin-acylalkylene $R-CO-R'$
 $\begin{array}{c} | \\ -C=P(C_6H_5)_3 \end{array}$

Nr.	R	R'	Schmp. °C	Ausb. an acylierten Phosphin-alkylenen in % d. Th.		Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten	
				mit Säurechlorid	mit Thiochlorid ester		C	H
1	CH ₃	H	200—202 ^{a)}	51	78	5)		
2	C ₆ H ₅	H	178—180 ^{a)}	71	80	5)		
3	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂	H	148—150 ^{a)}	49	80	C ₂₈ H ₂₅ OP (408.5)	Ber. 82.32 Gef. 82.24	6.17 6.24
4	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄	H	159—161 ^{b)} 176—178	93		C ₂₆ H ₂₀ NO ₃ P (425.4)	Ber. 73.40 Gef. 73.50	4.74 4.59
5	C ₆ H ₅ ·CH ₂	H	147—148 ^{e)}	0	42	C ₂₇ H ₂₃ OP (394.5)	Ber. 82.21 Gef. 82.23	5.88 5.77
6	C ₆ H ₅	CH ₃	170—172 ^{a)}	71	93	C ₂₇ H ₂₃ OP (394.5)	Ber. 82.21 Gef. 82.31	5.88 5.89
7	C ₆ H ₅ ·CH:CH	CH ₃	205—208 ^{c)}	73	70	C ₂₉ H ₂₅ OP (420.5)	Ber. 82.83 Gef. 82.68	6.00 5.94
8	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂	CH ₃	164—166 ^{d)}	50	76	C ₂₉ H ₂₇ OP (422.5)	Ber. 82.44 Gef. 82.05	6.45 6.23
9	C ₅ H ₁₁	CH ₃	ölig		63			
10	C ₃ H ₇	CH ₃	129—131 ^{e)}	0	54	C ₂₄ H ₂₅ OP (360.4)	Ber. 79.98 Gef. 79.34	6.99 6.89
11	CH ₃	C ₃ H ₇	143—145 ^{e)}	25	52	C ₂₄ H ₂₅ OP (360.4)	Ber. 79.98 Gef. 79.50	6.99 6.98
12	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂	C ₃ H ₇	147—149 ^{e)}	36	63	C ₃₁ H ₃₁ OP (450.6)	Ber. 82.64 Gef. 81.88	6.94 6.88
13	CH ₃	C ₆ H ₅	166—168 ^{a)}	73	68	C ₂₇ H ₂₃ OP (422.5)	Ber. 82.22 Gef. 82.41	5.88 5.86
14	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	192—194 ^{a)}	64	58	C ₃₂ H ₂₅ OP (456.5)	Ber. 84.19 Gef. 84.10	5.51 5.49
15	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	133—135 ^{a, f)}	83		C ₂₈ H ₂₃ O ₃ P (438.4)	Ber. 76.70 Gef. 76.60	5.29 5.38

a) Aus Essigester farblose oder blaßgelbe Kristalle. b) Die Verbindung kristallisiert in gelben Nadeln, die sich beim Schmelzen in eine rote Modifikation vom angegebenen höheren Schmp. umlagern. c) Gelbe Kristalle aus viel Essigester. Färbt sich beim Schmelzen dunkel. d) Aus Essigester gelbe Kristalle. e) Farblose bis blaßgelbe Kristalle aus Essigester/Petroläther. f) Die Reaktion wurde in Essigester ohne Stickstoffschutz durchgeführt.

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

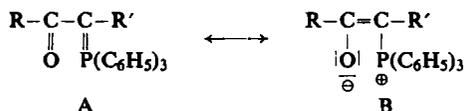
5) F. RAMIREZ und S. DERSHOWITZ, J. org. Chemistry 22, 41 [1957].

6) Auf Grund unserer vorläufigen Mitteil.^{2a)} wurden inzwischen weitere Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-methylene von G. MÄRKL (Chem. Ber. 94, 3005 [1961]) dargestellt und zu einer neuartigen Synthese von Acetylen-carbonsäureestern verwendet. Vgl. dazu auch S. T. D. GOUGH und S. TRIPPETT, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 302.

in siedendem Benzol. Dabei fällt das Phosphoniumsalz VI aus (es kann zur erneuten Darstellung von III benutzt werden), während die acylierten Phosphin-alkylene V in Lösung bleiben. Ein Überschuß an Säurechlorid ist unbedingt zu vermeiden, da dieses ebenfalls die Verbindung V anzugreifen vermag. Die Ausbeuten der nach diesem Verfahren dargestellten Triphenylphosphin-acylalkylene sind in Spalte 5 der Tab. 1 aufgeführt.

Bis auf eine Ausnahme sind alle angeführten Verbindungen kristallin. Sie lassen sich aus Essigester oder Essigester/Petroläther umkristallisieren und halten das Lösungsmittel außerordentlich stark fest. Die angegebenen Schmelzpunkte sind zum Teil nur nach sorgfältiger Trocknung zu erhalten. Für weitere Umsetzungen ist solche Trocknung nicht erforderlich. Von Luftsauerstoff und kaltem Wasser werden die Substanzen nicht angegriffen.

Die CO-Bande ist im IR-Spektrum aller Triphenylphosphin-acylalkylene nach 6.5–6.7 μ verschoben, wie es für die bisher bekannten Vertreter Nr. 13 und Nr. 14 der Tab. 1 von WITTIG³⁾ und RAMIREZ⁵⁾ beobachtet wurde und von letzterem auf die Mesomerie A \leftrightarrow B zurückgeführt wird:



Die geringsten Ausbeuten ergeben die Umsetzungen mit solchen Säurechloriden, die in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe aktivierte H-Atome tragen. In diesen Fällen (z. B. bei Verwendung von Phenylelessigsäurechlorid) treten dunkle, harzige Produkte auf, aus denen man Triphenylphosphinoxyd isolieren kann. Wir nehmen daher an, daß die Phosphin-alkylene als starke Basen aus den Säurechloriden HCl abzuspalten vermögen, und daß die dadurch gebildeten Ketene mit den Phosphin-alkylenen unter Phosphinoxydabspaltung zu Allenen reagieren⁷⁾, die dann polymerisieren. Damit im Einklang steht die Beobachtung, daß die Verharzungen bei Verwendung wenig basischer Phosphin-alkylene, insbesondere des Triphenylphosphin-carbomethoxymethylens (III, R' = CO₂CH₃) nur sehr gering sind und oft ganz ausbleiben.

Die hier beschriebenen Ergebnisse stehen im Widerspruch zu einer Veröffentlichung von S. TRIPPETT und D. M. WALKER⁸⁾, die 1 Jahr nach unserer vorläufigen Mitteilung^{2a)} erschien und in der beschrieben wird, daß die Umsetzung von Triphenylphosphin-alkylenen (nach der metallorganischen Methode³⁾ dargestellt) mit Säurechloriden in mäßiger Ausbeute zu den acylierten Phosphoniumsalzen IV führt, das heißt, die Reaktionen müssen ohne Umylidierung verlaufen sein. Lediglich bei der Reaktion von Triphenylphosphin-benzylen (III, R' = C₆H₅) mit Benzoylchlorid wird im experimentellen Teil ohne Kommentar angegeben, daß Triphenylphosphin-benzoyl-benzylen (V, R = R' = C₆H₅) isoliert wurde⁹⁾.

⁷⁾ Vgl. dazu die Bildung von Tetraphenylallen aus Diphenylketen und Triphenylphosphin-diphenylmethylen (G. LÜSCHER, Dissertat. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1922; J. MEYER, Chem. Ber. 89, 842 [1958], Helv. chim. Acta 40, 1052 [1957]). Weitere Umsetzungen von Phosphin-alkylenen mit Ketenen werden von uns untersucht.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1961, 1260.

⁹⁾ Der gleiche Versuch wurde von den Autoren in einer vorhergehenden Publikation ohne Angaben über den Reaktionsverlauf im experimentellen Teil beschrieben (S. TRIPPETT und D. M. WALKER, J. chem. Soc. [London] 1959, 3874).

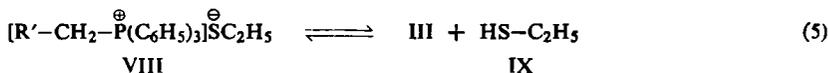
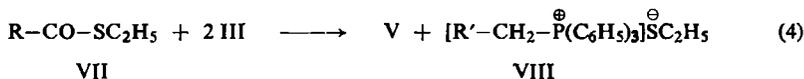
Wir haben nun festgestellt, daß unter den angegebenen Bedingungen die Reaktionen doch unter Umylidierung verlaufen. Dies wird sehr deutlich, wenn man die Reaktionspartner II und III im Molverhältnis 1:2 umsetzt (Gl. (3)). In der zitierten Arbeit⁸⁾ werden Säurechlorid und Ylid im Verhältnis 1:1 verwendet. Auch hier findet in erheblichem Maße zunächst Umylidierung statt; das dadurch gebildete Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalz (VI) läßt sich — wie wir fanden — nach der im Versuchsteil beschriebenen Methode in einer Ausbeute von 80–90% d. Th. (bez. auf Gl. (3)) isolieren. Daneben bildet sich das acylierte Phosphin-alkylen V, das aber für R' = H sofort, wie man leicht zeigen kann, mit dem im Überschuß vorhandenen Säurechlorid weiter reagiert; dabei entsteht durch erneute Umylidierung das Triphenyl-acylalkyl-phosphoniumchlorid (IV), das von den Autoren gefunden wurde. Bei Abänderung der Aufarbeitungsmethodik lassen sich auch bei der Umsetzung im Verhältnis 1:1 geringe Mengen der Verbindung V isolieren. Für R' = C₆H₅ kann die Bildung von IV durch die von den Autoren beschriebene Aufarbeitung mit HCl vorgetäuscht sein. Auch hier fanden wir beim Arbeiten im Molverhältnis 1:1 durch Umylidierung entstandenes Ylid V; daß dabei ein geringer Prozentsatz des Salzes IV durch direkte Umsetzung von II mit III entstanden sein kann, soll nicht ausgeschlossen werden.

**B. ACYLIERUNGEN MIT AKTIVIERTEN ESTERN,
INSBESONDERE THIOCARBONSÄURE-S-ÄTHYL-ESTERN**

Die Methode der Acylierung mit Säurechloriden hat den Nachteil, daß ein Mol. des eingesetzten Ylids als Triphenyl-alkyl-phosphoniumchlorid (VI) ausfällt, wengleich man aus ihm die Verbindung III erneut darstellen kann. Bei der Suche nach einem Acylierungsverfahren, das diesen Nachteil umgeht, wurden die Phosphin-alkylene mit Estern umgesetzt.

Während Methyl- und Äthylester nicht im erwarteten Sinne reagieren (es tritt beim Arbeiten in siedendem Benzol oder Toluol lediglich eine Farbvertiefung der Ylidlösung auf), gelingt die Umsetzung mit aktivierten Estern, wie Phenyl- und Thiophenylestern. Dabei entstehen neben den Verbindungen V die Triphenyl-alkyl-phosphoniumphenolate bzw. -thiophenolate (in VI statt Cl[⊖] OC₆H₅[⊖] bzw. SC₆H₅[⊖]), deren quantitative Isolierung Schwierigkeiten macht. Die Triphenylphosphin-acylalkylene V erhält man jedoch in Ausbeuten von 70–90% d. Th. (bez. auf Gl. (3)).

Als besonders geeignet für die Acylierungen erwiesen sich die Thiocarbonsäure-S-äthylester.



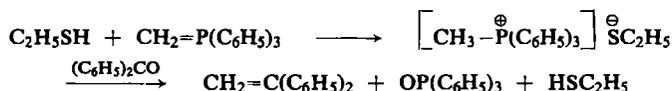
Die Reaktion verläuft in zwei Stufen. Zunächst wird das Phosphin-acylalkylen V und das Phosphonium-äthylmercaptid (VIII) gebildet, das zunächst ausfällt (Gl. (4)). Genau wie bei den Phosphoniumalkoholaten¹⁰⁾ spaltet dieses Mercaptid beim Erwärmen in einer Gleichgewichtsreaktion Äthylmercaptan (IX) ab, wobei das Ylid III

¹⁰⁾ G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. 88, 1654 [1955].

entsteht (Gl. (5)), das dann mit weiterem Thiolester (VII) reagieren kann und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird, erkenntlich an der langsamen Auflösung des oft öligen Niederschlages von VIII. Das Gesamtergebnis beschreibt Gl. (6), in der 1 Mol. Thiolester mit einem Mol. Phosphin-alkylen reagiert, d. h., man hat gegenüber dem Säurechloridverfahren 1 Mol. Ylid III eingespart.

Zum Beweis, daß das postulierte Gleichgewicht (5) tatsächlich vorliegt, wurde aus Triphenylphosphin-methylen und Äthylmercaptan das kristallisierte Triphenyl-methylphosphonium-äthylmercaptid dargestellt und unter Erwärmen mit Benzophenon umgesetzt.

Dabei entsteht durch WITTIG-Reaktion mit dem im Gleichgewicht stehenden Ylid 1.1-Diphenyl-äthylen und Triphenylphosphinoxid:



In Spalte 6 der Tab. 1 sind die Ausbeuten der durch Acylierung mit Thiocarbonsäure-*S*-äthylestern dargestellten Triphenylphosphin-acylalkylene angegeben. Die Methode hat gegenüber dem Säurechloridverfahren neben der Möglichkeit der Anwendung der Reaktionspartner im Verhältnis 1:1 (Gl. (6)) weiter den Vorteil, daß ein Überschuß an Acylierungsmittel nicht stört, daß die sonst notwendige Filtrierung der Ylidlösung unterbleiben kann und daß, wie aus Tab. 1 ersichtlich, bei Verwendung solcher Carbonsäurederivate, die neben der CO-Gruppe bewegliche Wasserstoffatome tragen, die Ausbeuten wesentlich höher liegen.

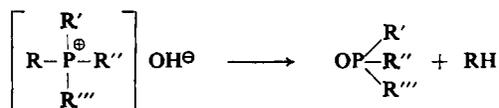
Unsere Ergebnisse der Reaktionen von Phosphin-alkylenen mit Carbonsäureestern scheinen zunächst wiederum im Widerspruch zu stehen zu der eingangs erwähnten Reaktion von Triphenylphosphin-methylen mit Benzoesäure-äthylester³⁾ (Gl. (1)), die später ebenfalls von TRIPPETT und WALKER⁸⁾ auf Umsetzungen mit Essigsäure-äthylester ausgedehnt wurde. In beiden Fällen wird angenommen, daß acylierte Phosphoniumalkoholate der Struktur $[\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \overset{\ominus}{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5$ entstanden sind, wobei die Ausbeuten in den meisten Fällen gering sind. Die Annahme, daß sich I bilde, war damals, ohne Kenntnis der Umylidierungsreaktion, verständlich, zumal eine Isolierung dieser Substanz durch das aus der Ylidbildung herrührende, anhaftende LiBr nicht möglich war, und das Reaktionsprodukt zur Überführung von I in das entsprechende Phosphoniumchlorid (IV, R = C₆H₅, R' = H) mit HCl behandelt werden mußte. Bei dieser Behandlung mit Salzsäure, die von TRIPPETT und WALKER ebenfalls vorgenommen wurde, mußte auch das durch eventuelle Umylidierung entstandene acylierte Ylid V in das Salz IV übergehen, so daß die Bildung von I bzw. IV vorgetäuscht wurde.

Wir haben nun diese Versuche auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen unter Umgehung der Aufarbeitung mit Mineralsäure wiederholt. Dabei stellte sich heraus, daß auch diese Umsetzungen unter Umylidierung verlaufen. Man erhält die Triphenylphosphin-acylalkylene V und die Triphenyl-alkyl-phosphoniumbromide (VI, Br[⊖] statt Cl[⊖]), die aus den primär entstehenden Alkoholaten (VI, OC₂H₅[⊖] statt Cl[⊖]) mit dem in der Lösung vorhandenen LiBr gebildet werden. Die Umsetzung verläuft also auch hier im Molverhältnis Phosphin-alkylen zu Ester 2:1 (analog Gl. (3)).

Auffallend ist die Tatsache, daß durch in der Lösung vorhandenes LiBr Acylierungen auch mit solchen Estern möglich werden, die bei Abwesenheit des Alkalihalogenids nicht reagieren. Eine eindeutige Erklärung für die Wirkung des LiBr steht noch aus. Die Ausbeuten dieser Methode liegen meistens erheblich unter denen der anderen geschilderten Verfahren.

C. SPALTUNG DER TRIPHENYLPHOSPHIN-ACYLALKYLENE ZU KETONEN

Phosphoniumhydroxyde zerfallen bekanntlich in ein Phosphinoxyd und einen Kohlenwasserstoff^{11,12)}:



Dabei wird immer der maximal elektronegative bzw. resonanzstabilisierte Ligand als Kohlenwasserstoff abgespalten^{12,13)}.

Die gleichen Zerfallsprodukte treten bei der Hydrolyse der Triphenylphosphin-alkylene auf, da hierbei Phosphoniumhydroxyde als Zwischenprodukte entstehen¹⁴⁾.

Auf Grund der oben angeführten Spaltungsregel ist zu erwarten, daß bei der Hydrolyse der Triphenylphosphin-acylalkylene in siedendem wäßrigem Lösungsmittel Ketone und Triphenylphosphinoxyd entstehen.



F. RAMIREZ und S. DERSHOWITZ⁵⁾ erhielten bei der Hydrolyse des Triphenylphosphin-acetylmethylens und des Triphenylphosphin-benzoylmethylens Aceton¹⁵⁾ bzw. Acetophenon. Wir konnten nun zeigen, daß die Reaktion, wie zu erwarten, ganz allgemein anwendbar ist. Tab. 2 gibt einen Überblick über die durch Hydrolyse von V gewonnenen Ketone.

Die Hydrolyse wurde in wäßrigem Alkohol ausgeführt. Zugabe von wenig Alkalihydroxyd erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit. Nicht hydrolysierbar sind die Triphenylphosphin-acylbenzylene (Nr. 13 und 14 in Tab. 1), das Triphenylphosphin-[p-nitro-benzoylmethylen] (Nr. 4, Tab. 1) und das Triphenylphosphin-benzoyl-carbomethoxy-methylen (Nr. 15, Tab. 1)^{16,17)}. Dies dürfte auf die Nachbarschaft resonanzstabilisierender Gruppen zurückzuführen sein, die mit der C-P-Doppelbindung in

11) J. MEISENHEIMER, J. CASPER, M. HÖRING, W. LAUTER, L. LICHTENSTADT und W. SAMUEL, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 [1926].

12) C. W. FENTON und C. J. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2342.

13) L. HEY und K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1933**, 531; L. HORNER, H. HOFFMANN, H. G. WIPPEL und G. HASSEL, Chem. Ber. **91**, 52 [1958].

14) U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959]; J. A. FORD und CH. V. WILSON, J. org. Chemistry **26**, 1433 [1961].

15) Vgl. hierzu auch die Versuche von A. MICHAELIS und E. KÖHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1566 [1899].

16) Vgl. dazu i. c. 6). Die Spaltung der Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-methylene gelingt auf anderem Wege. Darüber werden wir später berichten.

17) Über weitere stabile Phosphin-alkylene vgl. L. HORNER und H. OEDIGER, Chem. Ber. **91**, 437 [1958].

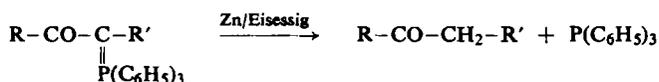
Mesomeriebeziehung treten. Dadurch ist die Basizität des Kohlenstoffatoms so geschwächt, daß kein Angriff des Wassermoleküls unter Bildung eines Phosphoniumhydroxyds mehr erfolgen kann.

Tab. 2. Ketone durch Hydrolyse von Triphenylphosphin-acylalkylenen $R-CO-C \begin{array}{c} R' \\ | \\ \end{array} =P(C_6H_5)_3$

R	R'	isoliertes Keton	Ketonausb. in % d. Th.
CH ₃	H	Aceton	83 ^{a)}
C ₆ H ₅	H	Acetophenon	93 ^{a)}
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂	H	Benzylacetone	78 ^{b)}
C ₆ H ₅	CH ₃	Propiophenon	84 ^{a)}
C ₆ H ₅ ·CH:CH	CH ₃	Äthyl-styryl-keton	74 ^{b)}
C ₅ H ₁₁	CH ₃	Äthyl-pentyl-keton	95 ^{b)}

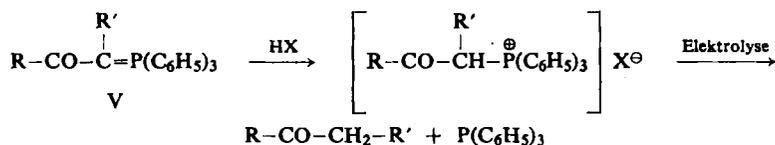
^{a)} Bestimmt als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. ^{b)} In Substanz isoliert.

Eine weitere Möglichkeit aus den Triphenylphosphin-acylalkylenen Ketone zu erhalten, besteht in der reduktiven Spaltung durch Zink in Eisessig, wie sie von TRIPPETT und WALKER^{8,9)} bei acylierten Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalzen durchgeführt wurde:



Diese Reaktion gelingt besonders gut bei aromatischem R (Ausb. über 90% d. Th.). Bei aliphatischem R liegen die Ausbeuten an Ketonen weit unter denen der Hydrolyse, und in vielen Fällen versagt hier die Spaltung ganz. Dagegen konnte aus dem nicht hydrolysierbaren Triphenylphosphin-benzoylbenzyl (Nr. 14, Tab. 1) auf diesem Wege in 20-proz. Ausbeute Desoxybenzoin gewonnen werden.

Ebenfalls von präparativer Bedeutung ist die von L. HORNER und A. MENTRUP¹⁸⁾ aufgefundene Möglichkeit der Spaltung quartärer Phosphoniumsalze durch Elektrolyse. Löst man die Triphenylphosphin-acylalkylene in der berechneten Menge Mineralsäure und elektrolysiert dann die Lösung in einem abgeschlossenen Gefäß (mit Rückflußkühler) unter Verwendung einer Bleielektrode, die um das Diaphragma der Kohleanode in einem kleinen Abstand herumgebogen ist, so erhält man das Keton und Triphenylphosphin jeweils in Ausbeuten von 60–80% d. Th.



Die elektrolytische Spaltung versagt bei aromatischem R, da hier, wie schon von HORNER¹⁸⁾ festgestellt, die Ylide V zurückgebildet werden. Das gleiche gilt für R = C₆H₅-CH=CH-. Dagegen ist die Methode bei aliphatischem R empfehlenswert, so daß sich die reduktiven Spaltungen mit Zn/Eisessig und durch Elektrolyse

¹⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 646, 65 [1961].

gegenseitig gut ergänzen. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren die Tatsache, daß man Triphenylphosphin zurückgewinnen kann.

D. DARSTELLUNG α -VERZWEIGTER
 α . β -UNGESÄTTIGTER KETONE DURCH WITTIG-REAKTION

RAMIREZ und DERSHOWITZ⁵⁾ haben gezeigt, daß sich das Acetyl- und das Benzoyl-derivat des Triphenylphosphin-methylens (Tab. 1, Nr. 1 und 2) durch WITTIG-Reaktion mit Benzaldehyd zu Benzalaceton bzw. Chalkon umsetzen lassen. Ganz allgemein erhält man, wie wir feststellten, bei der Umsetzung der Triphenylphosphin-acylalkylene mit Aldehyden α . β -ungesättigte Ketone, insbesondere auch α -verzweigte:



Tab. 3 zeigt einige durch Umsetzung mit Benzaldehyd gewonnene Verbindungen.

Tab. 3. α . β -Ungesättigte Ketone
R-CO-C=CH-C₆H₅ aus Triphenylphosphin-acylalkylenen R-CO-C=P(C₆H₅)₃
und Benzaldehyd

Nr.	R	R'	Ausb. an Keton in % d. Th.	Reaktionszeit in Tagen
1	CH ₃	H	76 ^{a)}	3
2	C ₆ H ₅	H	70 ^{a)}	3
3	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂	CH ₃	64 ^{b)}	3
4	C ₆ H ₅ ·CH:CH	CH ₃	81 ^{b)}	4
5	C ₅ H ₁₁	CH ₃	40 ^{b)}	1
6	C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂	C ₃ H ₇	60 ^{b)}	3

^{a)} Als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon. ^{b)} In Substanz isoliert.

Die Reaktionszeiten sind gegenüber der üblichen Wittig-Reaktion wesentlich erhöht. In den meisten Fällen ist 3–4 tages Kochen in absol. Benzol notwendig, um gute Ausbeuten zu erzielen. Ketone reagieren nicht^{5,8,19)}. Die gegenüber der Hydrolyse resistenten Triphenylphosphin-acylalkylene vermögen auch mit Aldehyden keine Wittig-Reaktion einzugehen.

Es sei abschließend darauf hingewiesen, daß man nach einem Verfahren von W. SARNECKI und H. POMMER²⁰⁾ Phosphoniumsalze, aus denen man die Phosphin-alkylene gewinnt, nicht nur aus Alkylhalogeniden, sondern auch aus Alkoholen darstellen kann. Die C-Acylierung der Phosphin-alkylene eröffnet also eine neue Möglichkeit, ausgehend von Alkylhalogeniden oder Alkoholen und Carbonsäurederivaten, Ketone verschiedenster Art aufzubauen.

Herrn Prof. Dr. WEYGAND und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den FARBWERKEN HOECHST, den FARBENFABRIKEN BAYER und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK gebührt unser Dank für Chemikalienspenden.

¹⁹⁾ S. TRIPPETT und D. M. WALKER, Chem. and Ind. 1960, 202, 933.

²⁰⁾ W. SARNECKI und H. POMMER, Dtsch. Bundes-Pat. 1046, C. 1959, 13003; H. POMMER, Angew. Chem. 72, 811 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Allgemeine Methode zur Acylierung von Triphenylphosphin-alkylenen mit Säurechloriden:* Alle angegebenen Operationen werden im Schlenk-Rohr unter Stickstoff ausgeführt. Zu ca. 150 ccm wasserfreiem, flüssigem NH_3 gibt man einige Körnchen Eisen(III)-nitrat und fügt dann 0.5 g (0.0218 Mol) fein zerschnittenes Natrium hinzu. Sobald die zunächst auftretende blaue Farbe in Grau übergegangen ist, werden 0.022 Mol des Phosphoniumsalzes zugegeben, mit einem Glasstab gut umgerührt und dann das Ammoniak über ein Quecksilberventil abgedampft. Der Rückstand wird mit 100 ccm Benzol übergossen und zur Vertreibung des restlichen NH_3 solange unter Rückfluß gekocht, bis aus dem auf den Rückflußkühler aufgesetzten Hg-Ventil kein Gas mehr entweicht. Die farbige Ylidlösung filtriert man über eine G3-Glasfritte in ein Schlenk-Rohr, auf das man mittels eines Claisen-Aufsatzes einen Rückflußkühler (Hg-Ventil) und einen Umlauftrichter aufsetzt. Die Benzollösung erhitzt man nun zum Sieden und läßt dann 0.01 Mol des Säurechlorids in 50 ccm Benzol zutropfen. Dabei fällt das gebildete Phosphoniumchlorid aus. Das Zutropfen des Säurechlorids wird sofort eingestellt, wenn die Ylidlösung verbraucht ist, erkennbar an der auftretenden Entfärbung. Ein Überschuß an Säurechlorid ist unbedingt zu vermeiden, da dieses auch das acylierte Ylid angreift. Nach beendeter Reaktion kann der Stickstoffschutz entfallen. Nun wird das Phosphoniumchlorid abgesaugt, mit Benzol gewaschen, und die Lösung i. Vak. eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit 20 ccm Essigester, kühlt kurz mit Eis/Kochsalz und saugt ab. Durch Einengen der Mutterlauge kann eine 2. Fraktion gewonnen werden.

Bleibt nach Verdampfen des Lösungsmittels ein öliger Rückstand, so geht dieser beim Versetzen mit Essigester meistens in Lösung. Die Kristallisation benötigt dann ein 24stdg. Belassen im Kühlschränk. Die Ausbeuten an Triphenylphosphin-acylalkylenen gibt Tab. 1, Spalte 5. Vgl. dort weiter Schmp. und Analysendaten.

Die meisten der bisher dargestellten Verbindungen lassen sich aus Essigester umkristallisieren. Die Löslichkeit in diesem Solvens steigt mit zunehmender Zahl der Methylengruppen im Molekül. Um die oft langsam verlaufende Kristallisation aus Lösungen zu vervollständigen, ist es vorteilhaft, einige ccm Äther zuzufügen. Viele Triphenylphosphin-acylalkylene halten das Lösungsmittel hartnäckig fest. Die angeführten Schmelzpunkte sind daher oft nur nach sorgfältiger Trocknung i. Hochvak. zu erreichen. Dies gilt insbesondere für das Triphenylphosphin-benzoyläthylen.

Für weitere Umsetzungen (Verseifung und WITTIG-Reaktion) ist es nicht unbedingt erforderlich, die Acylverbindung zu isolieren. Man kann nach Eindampfen der Benzollösung sofort verseifen oder mit Aldehyden umsetzen. Verwendet man für letztere Reaktion Benzol, so kann die Acylierungslösung nach Abtrennen des Phosphoniumsalzes direkt benutzt werden.

Die Phosphoniumchloride fallen in Ausbeuten von 80–100% an und können nach einmaligem Umfällen aus Chloroform mit Äther und sorgfältigem Trocknen zur erneuten Darstellung des Ylids eingesetzt werden. Hin und wieder fallen die Chloride ölig an, werden aber beim Reiben kristallin.

Methyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: Schmp. 212° ²¹⁾.

Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: Schmp. 310° , Lit.: 288° ²¹⁾, 314° ¹⁰⁾.

Äthyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: Schmp. $234-236^\circ$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{PCl}$ (326.5) Ber. C 73.53 H 6.14 Gef. C 73.43 H 5.99

Da die Umsetzung der Phosphoniumsalze mit Natriumamid in manchen Fällen nicht quantitativ erfolgt, ist es ratsam, zur besseren Ausnutzung des Säurechlorides einen Überschuß an Phosphoniumsalz und Natrium von 20–30% zu verwenden.

²¹⁾ A. MICHAELIS und H. v. SODEN, Liebigs Ann. Chem. **229**, 295 [1885].

2. *Acylierung von Triphenylphosphin-alkylenen mit Phenylestern oder Thiophenylestern*: Wie unter 1. angegeben, wird eine filtrierte Lösung von 0.022—0.024 Mol Ylid in 150 ccm absol. Toluol dargestellt. Ihr läßt man unter Sieden eine Lösung von 0.01 Mol des Phenyl- oder Thiophenylesters in 50 ccm absol. Toluol zutropfen. Ein Ende der Reaktion durch genauen Farbumschlag erkennt man schwer, jedoch stört ein Überschuß an Ester nicht. Man kocht nach Zugabe des Acylierungsmittels noch 15 Min. unter Rückfluß, gießt durch ein Faltenfilter, wäscht die Lösung mit 0.5 *n* NaOH, dann mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Vertreiben des Lösungsmittels hinterbleibt das Triphenylphosphin-acylalkylen zumeist kristallin und kann, wie unter 1. angegeben, gereinigt werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 90% d. Th. Die mitgebildeten Phosphonium-phenolate bzw. -thiophenolate sind zumeist ölig und konnten bisher nicht analysiert werden.

3. *Acylierung von Triphenylphosphin-alkylenen mit Thiocarbonsäure-S-äthylestern*: 0.022 bis 0.024 Mol Natrium werden in ca. 50 ccm trockenem, flüss. Ammoniak durch Zugabe von etwas Eisennitrat in Natriumamid übergeführt (vgl. 1.). Dazu gibt man dann 0.022—0.024 Mol des Phosphoniumsalzes und verdampft das Ammoniak über ein Quecksilberventil (das Verdampfen kann durch Erwärmen des Schlenk-Rohres mit einem Fön beschleunigt werden). Der Rückstand wird mit 100 ccm absol. Toluol versetzt und 5—10 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann gibt man 0.02 Mol des Thiocarbonsäure-S-äthylesters hinzu und kocht weitere 18 Stdn., wobei der anfangs ausgefallene ölige Niederschlag des Phosphoniummercaptids langsam wieder in Lösung geht. Bis zu diesem Zeitpunkt sind alle Reaktionen im Schlenk-Rohr unter Stickstoff durchzuführen. Es ist zweckmäßig, den Rückflußkühler oben durch ein Quecksilberventil zu verschließen. Anschließend wird nun ohne Stickstoffschutz heiß vom Natriumhalogenid abgesaugt und die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand, der aus dem Triphenylphosphin-acylalkylen besteht, kristallisiert beim Reiben und kann, wie unter 1. beschrieben, umkristallisiert werden. Ausbeuten s. Tab. 1, Spalte 6.

Es hat sich gezeigt, daß der notwendige Überschuß an Phosphoniumsalz mit wachsender Länge des Restes R in den Alkyl-triphenyl-phosphoniumsalzen der allgemeinen Formel $[R-CH_2-P^{\oplus}(C_6H_5)_3]X^{\ominus}$ steigt. So ist für die Umsetzungen mit Butyl-triphenyl-phosphoniumbromid ein Überschuß von 35% erforderlich.

Die Thiocarbonsäure-S-äthylester wurden im allgemeinen aus den Säurechloriden mit Natrium-mercaptid dargestellt²²⁾.

Phenylthioessigsäure-S-äthylester: Sdp._{0.2} 80°, Lit.²³⁾: Sdp._{0.2} 81°. Ausb. 92% d. Th.

Thiohydrozimsäure-S-äthylester: Sdp._{0.7} 100°, Lit.²³⁾: Sdp._{0.7} 103°. Ausb. 90% d. Th.

Thiobuttersäure-S-äthylester: Sdp.₇₆₀ 154°. Ausb. 85% d. Th.

C₆H₁₂OS (132.2) Ber. C 54.50 H 9.15 Gef. C 54.46 H 9.13

4. *Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Acetylchlorid in absol. Äther bei Gegenwart von LiBr*

a) *Verhältnis der Reaktionspartner 1:1*: Zu einer Suspension von 3.6 g *Methyl-triphenylphosphoniumbromid* in 130 ccm absol. Äther gibt man 7.2 ccm 1.44 *n* *Phenyllithium*-Lösung und schüttelt 24 Stdn. Die Ylidlösung läßt man dann unter Stickstoffschutz in eine Lösung von 0.8 g *Acetylchlorid* in 50 ccm absol. Äther eintropfen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben und der Rückstand mit 100 ccm Essigester ausgekocht. Man saugt ab und wäscht das Filtrat mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus wenig Essigester bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Ausb. 0.2 g *Triphenylphosphin-acetylmethylen*, Schmp. und Misch-Schmp. 198°. Der in Essigester

²²⁾ Vgl. H. J. BESTMANN und H. SCHULZ, Chem. Ber. 92, 530 [1959].

²³⁾ F. WEYGAND und H. J. BESTMANN, Chem. Ber. 92, 528 [1959].

unlösliche Anteil löst sich glatt in Wasser. Man macht mit verd. Natronlauge schwach alkalisch, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, trocknet ihn auf einem Tonteller und kristallisiert aus wenig Essigester um. Ausb. 0.5 g Triphenylphosphin-acetylmethylen, Schmp. und Misch-Schmp. 198°.

Das alkalische Filtrat wird sofort mit Eisessig angesäuert. Man erhitzt sodann zum Sieden und gibt in die Lösung 1.5 g *Kaliumjodid*, gelöst in 5 ccm Wasser. Beim Abkühlen kristallisiert *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* aus, das aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden kann. Schmp. und Misch-Schmp. 184°, Ausb. 1.7 g (84.5% d. Th., bez. auf die zunächst nach Gl. (3) stattgefundenen Umylidierung).

Bei der analogen Umsetzung von *Triphenylphosphin-benzyl*en mit *Acetylchlorid* konnte aus der Essigesterlösung *Triphenylphosphin-acetylbenzyl*en vom Schmp. und Misch-Schmp. 167° erhalten werden.

b) *Verhältnis der Reaktionspartner 2:1*: Zu einer Suspension von 5.4 g *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* gibt man 10.8 ccm 1.44 n *Phenyllithium*-Lösung und schüttelt 24 Std. Anschließend läßt man der Ylidlösung 0.64 g *Acetylchlorid*, gelöst in 35 ccm absol. Äther, zutropfen. Das Eintropfen ist bei eintretender Entfärbung der Ylidlösung sofort abzustellen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 100 ccm Essigester ausgezogen. Man saugt ab, wäscht das Filtrat mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird aus wenig Essigester umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit *Triphenylphosphin-acetylmethylen* 198°. Ausb. 1.1 g (49% d. Th.).

Der in Essigester unlösliche Rückstand wird in Wasser gelöst. Die Lösung reagiert schwach alkalisch. Man säuert mit etwas Eisessig an, erhitzt zum Sieden und gibt 2.2 g *Kaliumjodid* in 5 ccm Wasser zu. Beim Abkühlen kristallisiert *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* aus, das aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden kann. Schmp. und Misch-Schmp. 184°, Ausb. 2.9 g (95% d. Th.).

5. *Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Essigsäure-äthylester in absol. Äther bei Gegenwart von LiBr*

a) *Verhältnis der Reaktionspartner 1:1*: Zu einer Suspension von 1.8 g *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* in 60 ccm absol. Äther gibt man 4.05 ccm einer 1.44 n *Phenyllithium*-Lösung. Nach 24stdg. Schütteln läßt man die Ylidlösung unter Stickstoffschutz einer Lösung von 0.45 g *Essigester* in 20 ccm absol. Äther zutropfen. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben und der Rückstand mit 100 ccm absol. Essigester ausgekocht. Man saugt ab, wäscht das Filtrat gut mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird aus wenig Essigester bei tiefer Temperatur umkristallisiert, Schmp. und Misch-Schmp. mit *Triphenylphosphin-acetylmethylen* 198°. Ausb. 0.4 g (50% d. Th., bez. auf die Annahme, daß nur die Hälfte des eingesetzten Esters unter Umylidierung reagieren konnte).

Der in Essigester unlösliche Rückstand schmilzt unscharf von 205–230°, der Misch-Schmp. mit *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* zeigt jedoch keine weitere Depression. Das Salz wird in Wasser gelöst. Die schwach alkalische Lösung macht man mit Eisessig sauer, erhitzt zum Sieden und gibt 0.8 g *Kaliumjodid*, gelöst in 5 ccm Wasser, hinzu. Beim Abkühlen kristallisiert *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* aus, das aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden kann. Schmp. und Misch-Schmp. 182°. Ausb. 0.85 g (84% d. Th., bez. auf die Annahme, daß die Reaktion unter Umylidierung verlaufen ist, was durch die Isolierung des *Triphenylphosphin-acetylmethylens* bewiesen ist).

b) *Verhältnis der Reaktionspartner 2:1*: Wie unter a) wird aus 3.6 g *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* und *Phenyllithium* eine Ylidlösung dargestellt, der man 0.45 g *Essig-*

säure-äthylester, gelöst in 20 ccm absol. Äther, zutropfen läßt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a). Ausbeuten: 0.7 g (44% d. Th.) *Triphenylphosphin-acetylmethylen*; 1.5 g (75% d. Th.) *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid*.

6. *Umsetzung von Triphenylphosphin-methylen mit Benzoessäure-äthylester in absol. Äther bei Gegenwart von LiBr*

Molverhältnis der Reaktionspartner 1:1: Aus 1.8 g *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* bereitet man, wie unter 5a) angegeben, eine Ylidlösung, in die man sodann 0.75 g *Benzoessäure-äthylester*, in 20 ccm absol. Äther gelöst, eintropfen läßt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter 5a). Ausbeuten: 0.4 g *Triphenylphosphin-benzoylmethylen* (44% d. Th., ber. auf die unter Umylidierung verlaufende Reaktion, bei der nur die Hälfte des eingesetzten Esters reagieren konnte). 0.9 g *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* (89% d. Th., bez. auf die unter Umylidierung verlaufende Reaktion).

7. *1.1-Diphenyl-äthylen aus Methyl-triphenyl-phosphonium-äthylmercaptid und Benzophenon*: Aus 0.022 Mol Natrium und 0.022 Mol *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* stellt man sich, wie unter 1. beschrieben, eine filtrierte Lösung von *Triphenylphosphin-methylen* in absol. Benzol her. Dazu läßt man in der Kälte 0.025 Mol *Äthylmercaptan* tropfen und saugt den ausgefallenen krist. Niederschlag unter Stickstoff und unter Feuchtigkeitsausschluß ab.

Das so erhaltene *Methyl-triphenyl-phosphonium-äthylmercaptid* wird unter Stickstoff in 100 ccm absol. Toluol, in dem man 0.02 Mol *Benzophenon* gelöst hat, suspendiert und dann 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei der Niederschlag langsam in Lösung geht und aus dem Rückflußkühler *Äthylmercaptan* entweicht. Man dampft darauf die Lösung i. Vak. ein und versetzt den Rückstand mit 10 ccm Äther, der auf -40° abgekühlt wurde. Es wird schnell abgesaugt, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand, der zum größten Teil aus *1.1-Diphenyl-äthylen* besteht, i. Vak. destilliert. Sdp._{0.5} $97-101^{\circ}$ (Misch-Schmp. mit der bei 0° schmelzenden Substanz). Ausb. 2.2 g (76.5% d. Th.). Die ätherunlösliche Substanz besteht aus *Triphenylphosphinoxid*. Schmp. und Misch-Schmp. 153° . Ausb. 3.5 g (75% d. Th.).

8. *Ketone aus Triphenylphosphin-acylalkylenen durch Verseifung*: Man löst das *Triphenylphosphin-acylalkylen* (es kann hier gleich das ungereinigte Reaktionsprodukt der Acylierung, das nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt, benutzt werden) in 50–80 ccm 80-proz. Methanol, gibt 1–2 ccm 2*n* NaOH hinzu und kocht 12 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend werden 3 ccm Eisessig zugegeben und das gebildete Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Bei der Bestimmung als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon fängt man das Destillat in einer Vorlage mit salzsaurer Lösung des Hydrazins auf. Andernfalls wird das Destillat ausgeäthert, der Äther getrocknet und das Keton nach Vertreiben des Lösungsmittels destilliert oder umkristallisiert.

Alle in Tab. 2 angeführten Ketone lassen sich so isolieren. Sollte die Carbonylverbindung nicht mit Wasserdampf flüchtig sein, so muß die Hydrolysenlösung nach Zugabe des Eisessigs eingedampft werden, und das Keton durch Eluieren des Rückstandes mit Petroläther vom *Triphenylphosphinoxid* getrennt werden. Diese Trennung kann auch durch die Zinkchloridmethode, wie sie bei den α -Keto-aldehyd-al-hydrazonen beschrieben wurde²⁴⁾, erreicht werden.

Ausbeuten s. Tab. 2.

Benzylacetone: Sdp._{0.7} 63° , Lit.²⁵⁾: 235° .

$C_{10}H_{12}O$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.87 H 7.88

²⁴⁾ H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, Chem. Ber. **92**, 1345 [1959].

²⁵⁾ F. L. EHRLICH, Liebigs Ann. Chem. **187**, 11 [1877].

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 123°, aus Äthanol orangefarbene Kristalle.

$C_{16}H_{16}N_4O_4$ (328.3) Ber. C 58.54 H 4.92 N 17.06 Gef. C 58.38 H 4.80 N 16.68

Äthyl-styryl-keton: Sdp._{0.2} 98°, Lit.²⁶⁾; Sdp.₁₂ 142°. Schmp. und Misch-Schmp. 38°.

Äthyl-pentyl-keton: Sdp. 164°, Lit.²⁷⁾: 167°.

$C_8H_{16}O$ (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 74.41 H 12.45

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 66–67°. Goldorangefarbene Blättchen aus Äthanol.

$C_{14}H_{20}N_4O_4$ (308.3) Ber. C 54.54 H 6.54 N 18.17 Gef. C 54.80 H 6.73 N 17.77

Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon: Schmp. und Misch-Schmp. 125°.

Acetophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 238°.

Propiophenon-2,4-dinitro-phenylhydrazon: Schmp. und Misch-Schmp. 190°.

9. *Reduktive Spaltung von Triphenylphosphin-acylalkylenen mit Zink und Eisessig*: Man löst 0.005 Mol des Triphenylphosphin-acylalkylens in 25 ccm Chloroform, gibt 12 g Zinkpulver dazu, und läßt dann unter Rückflußkochen innerhalb 1 Stde. 50 ccm Eisessig zutropfen. Man kocht die Reaktionslösung eine weitere Stde. und destilliert sodann mit Wasserdampf, wobei das Destillat in einer salzsauren 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung aufgefangen wird. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit Äther ausgezogen, die äther. Phase mit 2*n* NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Der Rückstand besteht aus *Triphenylphosphin*, das aus Methanol umkristallisiert werden kann (Schmp. und Misch-Schmp. 81°).

Ausbeuten: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *Acetophenons* 99% d. Th. (Triphenylphosphin 85% d. Th.), 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *Propiophenons* 89% d. Th. (Triphenylphosphin 84% d. Th.), *Desoxybenzoin* (in Substanz isoliert) 20% d. Th. (Triphenylphosphin 10% d. Th.).

10. *Ketone durch Elektrolyse von Acylalkyl-triphenyl-phosphoniumchloriden (dargestellt aus Triphenylphosphin-acylalkylenen mit HCl)*: (Zur Versuchsanordnung vgl. I. c.¹⁸⁾) Als Elektrolyisiergefäß wird ein Dreihalskolben (ca. 250 ccm) mit weitem mittlerem Hals benutzt, durch den das Diaphragma, mit einer Gummimanschette befestigt, eingebracht wird. Um das Diaphragma wird im Abstand von 2–3 cm die Bleikathode gebogen. Die Kathodenzuleitung erfolgt durch einen der seitlichen Hälse, der einen Stopfen mit eingeschmolzenem Draht trägt. Der Kontakt zur Kathode²⁸⁾ wird durch eine Klemme hergestellt. Der dritte Hals ist zweckmäßig mit einem Rückflußkühler zu versehen, da die Temperatur während der Elektrolyse stark ansteigt.

0.01 Mol des Triphenylphosphin-acylalkylens werden in der ber. Menge HCl gelöst, die Lösung auf 50–100 ccm aufgefüllt und dann in dem soeben beschriebenen Gefäß bei einer Klemmenspannung von 24–30 Volt elektrolysiert. Dabei steigt die Stromstärke im Verlauf von 15 Min. auf 2–3 Ampère an und fällt gegen Ende der Reaktion langsam wieder ab.

Die Reaktionslösung wird dann mit Wasserdampf destilliert, wobei das Destillat gegebenenfalls in einer salzsauren 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung aufgefangen wird. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird ausgeäthert, die Lösung über $CaCl_2$ getrocknet und der Äther vertrieben. Es hinterbleibt *Triphenylphosphin*, das aus Methanol umkristallisiert werden kann.

26) C. HARRIES und G. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 966 [1902].

27) K. OWEN, O. R. QUAYLE und W. CLEGG, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1294 [1942].

28) Als Anode diente ein zylindrischer Kohlenstab von 10 mm Durchmesser.

Ausbeuten: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *Acetons* 60% d. Th. (Triphenylphosphin 83%), *Äthyl-β-phenäthyl-keton* (1-Phenyl-pentan-3) 66% d. Th. (Triphenylphosphin 73%), Sdp.₁₂ 126°, Lit.²⁶⁾: Sdp.₁₇ 128°.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *Äthyl-β-phenäthyl-ketons*: Gelbe Kristalle aus Äthanol. Schmp. 94°.

C₁₇H₁₈N₄O₄ (342.4) Ber. C 59.50 H 5.35 N 16.35 Gef. C 59.43 H 5.30 N 16.23

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des *Methyl-butyl-ketons* 72% d. Th. (Triphenylphosphin 80%), Schmp. und Misch-Schmp. 110°.

Bei der Elektrolyse des aus Triphenylphosphin-cinnamoyläthylen (Tab. 1, Nr. 7) gewonnenen Phosphoniumchlorids wurde das Ylid in 67-proz. Ausb. wieder zurückgewonnen.

11. 2-Methyl-1,5-diphenyl-pentadien-(1,4)-on-(3) (Tab. 3, Nr. 4): 8.4 g Triphenylphosphin-cinnamoyläthylen (Tab. 1, Nr. 7) und 2.12 g Benzaldehyd werden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß 4 Tage in 100 ccm absol. Toluol unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 10–20 ccm auf –40° abgekühltem Äther versetzt und abgesaugt. (Unlöslicher Anteil 4.5 g Triphenylphosphinoxid, Schmp. und Misch-Schmp. 153°, 80% d. Th.) Das Filtrat dampft man ein. Der Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit etwas Petroläther und kann aus Isopropylalkohol bei tiefer Temperatur umkristallisiert werden. Schmp. 62°, Lit.²⁹⁾: 73°. Ausb. 4.0 g (81% d. Th.).

C₁₈H₁₆O (238.3) Ber. C 87.06 H 6.50 Gef. C 86.64 H 6.46

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Äthanol rote Kristalle. Schmp. 172–173°.

C₂₄H₂₀N₄O₄ (428.4) Ber. C 67.28 H 4.70 N 13.80 Gef. C 67.53 H 4.91 N 12.72

12. 2-Methyl-1,5-diphenyl-penten-(1)-on-(3) (Tab. 3, Nr. 3): 4.22 g Triphenylphosphin-hydrocinnamoyläthylen (Tab. 1, Nr. 8) und 1.06 g Benzaldehyd werden in 100 ccm absol. Toluol unter Stickstoff- und Sauerstoffausschluß 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit 10 ccm tiefgekühltem Äther (–40°). Es wird schnell vom Triphenylphosphinoxid (2.2 g = 80% d. Th.) abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand muß aus Isopropylalkohol bei tiefer Temperatur umkristallisiert werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 43°, Ausb. 1.6 g (64% d. Th.).

C₁₈H₁₈O (240.3) Ber. C 86.34 H 7.25 Gef. C 86.19 H 7.28

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Äthanol rote, seidenglänzende Blättchen, Schmp. 146°.

C₂₄H₂₂N₄O₄ (430.4) Ber. C 66.96 H 5.15 N 13.02 Gef. C 66.40 H 5.19 N 12.85

13. 1-Phenyl-4-benzal-heptanon-(3) (Tab. 3, Nr. 6): 4.5 g Triphenylphosphin-hydrocinnamoylbutylen (Tab. 1, Nr. 12) werden mit 1.06 g Benzaldehyd 3 Tage in 50 ccm absol. Toluol unter Rückfluß gekocht (Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß). Anschließend destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und versetzt den Rückstand mit 10 ccm tiefgekühltem Äther (–40°). Man saugt das ungelöste Triphenylphosphinoxid (1.6 g = 58% d. Th.) ab und vertreibt das Lösungsmittel aus dem Filtrat. Der Rückstand wird aus Isopropylalkohol bei tiefer Temperatur umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 40°, Ausb. 1.67 g (60% d. Th.).

C₂₀H₂₂O (278.4) Ber. C 86.29 H 7.96 Gef. C 85.67 H 7.89

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Äthanol rote, seidenglänzende Kristalle vom Schmp. 178°.

C₂₆H₂₆N₄O₄ (458.5) Ber. C 68.11 H 5.72 N 12.22 Gef. C 68.02 H 5.74 N 11.87

²⁹⁾ M. METAYER und N. EPINAY, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226, 1095 [1949].

14. *2-Benzal-octanon-(3)* (Tab. 3, Nr. 5): Nach der unter 1. beschriebenen allgemeinen Methode wird aus NaNH_2 und Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid eine Lösung von 0.044 Mol Triphenylphosphin-äthylen in 200 ccm absol. Benzol dargestellt. Dazu läßt man unter Sieden eine Lösung von 0.02 Mol Caproylchlorid in 50 ccm absol. Benzol tropfen (Zugabe beim Farbumschlag einstellen). Anschließend wird vom Phosphoniumchlorid abgesaugt, die Lösung i. Vak. auf 100 ccm eingengt und dazu 0.02 Mol frisch dest. Benzaldehyd gegeben. Nach 24stdg. Kochen unter Rückfluß in einer Stickstoffatmosphäre dampft man i. Vak. ein und treibt noch vorhandenen Benzaldehyd und das Keton mit Wasserdampf über. Das Filtrat wird ausgeäthert und das Lösungsmittel nach Trocknung vertrieben. Der Rückstand kann an der Ölpumpe destilliert werden. $\text{Sdp.}_{0.5}$ 94–98°. Schwach gelbes Öl, das im Eisschrank kristallisiert, aber bei Raumtemperatur flüssig ist. Ausb. 1.6 g (40% d. Th.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ (216.3) Ber. C 83.29 H 9.32 Gef. C 82.86 H 9.60

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation besteht aus Triphenylphosphinoxyd.
