

GOTTFRIED MÄRKL

Triphenylphosphin-halogen-acyl-methylene

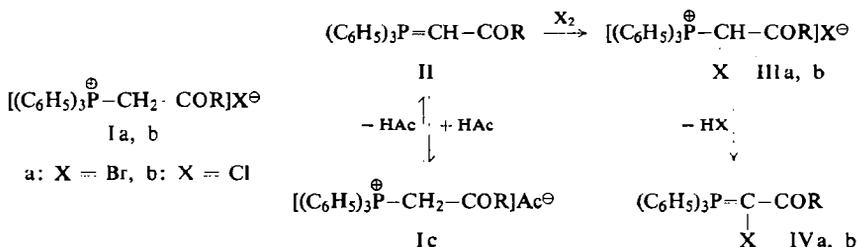
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 18. Juni 1962)

Einfache Methoden zur Darstellung von Triphenylphosphin-halogen-acyl-methylenen durch Halogenierung der zugehörigen Triphenylphosphin-acyl-methylene bzw. Phosphoniumsalze werden beschrieben. Die Triphenylphosphin-halogen-acyl-methylene lassen sich in der Wittig-Reaktion mit Aldehyden zu 1-Halogen-1-acyl-alkenen-(1) umsetzen.

Die Untersuchungen über die Halogenierung des Triphenylphosphin-carbomethoxy-methylens¹⁾ wurden sowohl im Hinblick auf die Halogenierung der Phosphin-acyl-methylene als auch auf die Verbesserung der Methodik fortgeführt. Eine kürzlich erschienene Arbeit von D. B. DENNEY und S. T. ROSS²⁾ ist Veranlassung, die weiteren Ergebnisse dieser Versuche mitzuteilen.

Die Phosphin-acyl-methylene II lassen sich in Eisessig bei 10–15° glatt zu den bromierten Phosphoniumsalzen IIIa umsetzen, die mit verdünnter wäßriger Natronlauge in sehr guten Ausbeuten die Brom-acyl-methylene IVa ergeben.



Eine Isolierung der Ausgangsylide II erübrigt sich, wenn man direkt die Phosphoniumsalze I in Gegenwart äquimolarer Mengen Natriumacetat zu IIIa bromiert. Das Ausgangsylid II wird in der Eisessig-Lösung wohl über ein Gleichgewicht $\text{Ic} \rightleftharpoons \text{II}$ für die Halogenierung zur Verfügung gestellt.

Bromiert man II bzw. die Phosphoniumsalze I in Chloroform bei Raumtemperatur mit 1 bzw. 2 Äquivalenten Triäthylamin als Protonenacceptor, dann erhält man die Brom-acyl-methylene IV in einem einzigen Reaktionsschritt in sehr guten Ausbeuten.

Die Chlorierung der Acyl-methylene II bzw. der Phosphoniumsalze Ib direkt zu IVb gelingt mit Phenyljodidchlorid als Halogenüberträger in Chloroform oder Methanol in Gegenwart von 1 bzw. 2 Mol Triäthylamin ebenfalls glatt. Diese Methode ist der direkten Chlorierung vorzuziehen, da die Reaktionsprodukte in größerer Reinheit anfallen.

1) G. MÄRKL, Chem. Ber. **94**, 2996 [1961].

2) J. org. Chemistry **27**, 998 [1962].

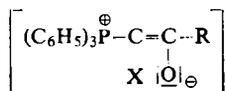
In Tab. 1 sind die nach diesen Methoden dargestellten Halogen-acyl-methylene IV_{a, b} aufgeführt.

Tab. 1. Dargestellte Triphenylphosphin-halogen-acyl-methylene IV und Lage der CO-Valenzschwingungsbanden in KBr

IV a	—CO— cm ⁻¹ (μ)	IV b	—CO— cm ⁻¹ (μ)
(C ₆ H ₅) ₃ P: CBr·CHO	1570 (6.37)	(C ₆ H ₅) ₃ P: CCl·CHO	1565 (6.39)
(C ₆ H ₅) ₃ P: CBr·COCH ₃	1522, 1501 *) (6.57; 6.66)	(C ₆ H ₅) ₃ P: CCl·COCH ₃	1520 (6.58)
(C ₆ H ₅) ₃ P: CBr·COC ₂ H ₅	1501 (6.66)	(C ₆ H ₅) ₃ P: CCl·COC ₂ H ₅	1510 (6.62)
(C ₆ H ₅) ₃ P: CBr·COC ₆ H ₅	1492, 1468 *) (6.70; 6.81)	(C ₆ H ₅) ₃ P: CCl·COC ₆ H ₅	1492, 1475 *) (6.70; 6.78)
(C ₆ H ₅) ₃ P: CBr·CO ₂ CH ₃	1658 (6.03) ¹⁾	(C ₆ H ₅) ₃ P: CCl·CO ₂ CH ₃	1642 (6.09)

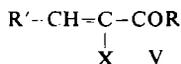
*) eine genaue Zuordnung der Banden ist nicht möglich.

Aus der Lage der in Tab. 1 angeführten CO-Valenzschwingungsbanden läßt sich ersehen, daß die Phosphin-halogen-acyl-methylene noch ausgeprägteren Phos-



phobetain-Charakter besitzen als die nicht halogenierten Phosphin-acyl-methylene II [(C₆H₅)₃P·CH—COC₆H₅: —CO— 1527/cm (6.55 μ)].

Die Wittig-Olefinierung mit den Halogen-acyl-methylenen IV gelingt nur noch an Aldehyden unter Bildung von 1-Halogen-1-acyl-alkenen-(1) (V) und erfordert auch



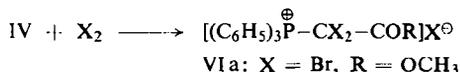
hier — mit Ausnahme der Halogen-carbomethoxy-methylene¹⁾ — sehr energische Bedingungen. In Tab. 2 sind die dargestellten Olefine V, die meist als Dinitrophenylhydrazone isoliert wurden, aufgeführt.

Tab. 2. Durch Wittig-Reaktion von Halogen-acyl-methylenen IV dargestellte 1-Halogen-1-acyl-alkene-(1) (V)

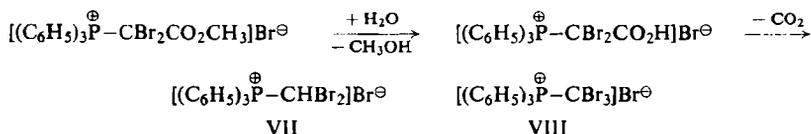
Reaktionsprodukte mit IV _a *)	Ausb. % d. Th.	Reaktionsprodukte mit IV _b *)	Ausb. % d. Th.
C ₆ H ₅ ·CH: CBr·CHO	34	C ₆ H ₅ ·CH: CCl·CHO	52
CCl ₂ : CCl·CH: CBr·COCH ₃	59	<i>p</i> -NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH: CCl·COCH ₃	48 **)
CCl ₂ : CCl·CH: CBr·COC ₂ H ₅	87	CCl ₂ : CCl·CH: CCl·COC ₂ H ₅	53
<i>p</i> -NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH: CBr·COC ₆ H ₅	60	<i>p</i> -NO ₂ ·C ₆ H ₄ ·CH: CCl·COC ₆ H ₅	64

*) als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert. **) freies Keton.

Die Halogen-acyl-methylene IV nehmen ein weiteres Mol Halogen auf unter Bildung von VI:



Die aus Triphenylphosphin-brom-carbomethoxy-methylen IVa ($R = OCH_3$) dargestellte Verbindung VIa zersetzt sich in siedendem Acetonitril unter Bildung von Triphenyl-dibrommethyl-phosphoniumbromid (VII) und Triphenyl-tribrommethyl-phosphoniumbromid (VIII). Die Bildung von VII läßt sich entsprechend den Befunden von W. J. CONSIDINE³⁾ am Triphenyl-carbäthoxy-methyl-phosphoniumchlorid-dihydrat durch Esterverseifung und nachfolgende Decarboxylierung deuten:



VII ist nach dem Misch-Schmp. und IR-Spektrum (CH-Valenzschwingung der $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CH$ -Gruppe bei $3,6 \mu$ ($2778/cm$)⁴⁾) mit dem von F. RAMIREZ und N. MCKELVIE⁵⁾ durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit Bromoform erhaltenen Produkt identisch. Für die Bildung von VIII scheint eine noch näher zu untersuchende intermolekulare Redoxreaktion verantwortlich zu sein.

Herrn Prof. Dr. S. HÜNIG und Herrn Prof. Dr. A. ROEDIG danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und für wertvolle Anregungen, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative Leihgaben und den FARBENFABRIKEN BAYER, Werk Leverkusen, für Chemikalien-spenden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Triphenylphosphin-brom-acyl-methylene IVa: a) In Eisessig: 10 mMol I (II) und 12,5 (2,5) mMol wasserfreies Natriumacetat werden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren bei $10-15^{\circ}$ mit 10 mMol Brom in 10 ccm Eisessig versetzt. Nach Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure wird das Lösungsmittel i. Vak. (Dünnschichtverdampfer) abgezogen, der Rückstand in Wasser — nötigenfalls unter vorheriger Zugabe von etwas Methanol — gelöst, IVa mit verd. Natronlauge gefällt und aus Essigester/Petroläther oder Methanol/Wasser umkristallisiert.

b) In Chloroform: Zur Lösung von 10 mMol I (II) und 22 (11) mMol frisch destilliertem Triäthylamin in 25 ccm Chloroform läßt man bei 10° 10 mMol Brom in 10 ccm Chloroform zutropfen. Zur Entfernung des Triäthylamin-hydrochlorids wird zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand IVa wie unter a) umkristallisiert.

Darstellung der Triphenylphosphin-chlor-acyl-methylene IVb: 10 mMol II (I, X = Cl) und 11 (22) mMol Triäthylamin in 25 ccm Chloroform werden bei 10° portionsweise mit 10 mMol frisch bereitetem Phenyljodidchlorid⁶⁾ versetzt. Aufarbeitung a) über die Phosphoniumsalze IIIb (in diesem Fall kann man bei der Chlorierung von II auf das Triäthylamin verzichten, bei I genügen 11 mMol): Man säuert mit wenig konz. Salzsäure an, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst den Rückstand in Wasser und trennt das Jodbenzol mit wenig Äther ab. Ausfällung von IVb in der Kälte mit verd. Natronlauge, Umkristallisation aus Essigester/Petroläther oder aus Methanol/Wasser.

3) J. org. Chemistry **27**, 647 [1962].

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

5) J. Amer. chem. Soc. **79**, 5828 [1957].

6) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Auflage, Bd. 5/3, S. 958f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

b) Die CHCl_3 -Lösung wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Umkristallisation wie unter a).

Tab. 3. Dargestellte Triphenylphosphin-halogen-acyl-methylene IV (C_6H_5)₃P=C-COR
X

-methylen	X	R	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Elementar-analyse	C	H	Br, Cl
Triphenylphosphin-brom-formyl-	Br	H	83	180—181	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BrOP}$ (383.2)	Ber. 62.69 Gef. 62.60	4.21 4.00	20.85 21.80
Triphenylphosphin-brom-acetyl-	Br	CH_3	87	163—165	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{BrOP}$ (397.3)	Ber. 63.47 Gef. 63.51	4.57 4.47	20.12 19.93
Triphenylphosphin-brom-propionyl-	Br	C_2H_5	97	156—158	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{BrOP}$ (411.3)	Ber. 64.24 Gef. 64.50	4.90 4.84	19.43 20.85
Triphenylphosphin-brom-benzoyl-	Br	C_6H_5	91	167—169	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BrOP}$ (459.3)	Ber. 68.00 Gef. 67.54	4.39 4.39	17.40 17.10
Triphenylphosphin-brom-carbomethoxy-	Br	OCH_3	96	166—168	Schmp. Lit. 167—168 ¹⁾ ; 157—158 ²⁾			
Triphenylphosphin-chlor-formyl-	Cl	H	66	195—197	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{ClOP}$ (338.8)	Ber. 70.91 Gef. 70.85	4.76 4.48	10.47 10.56
Triphenylphosphin-chlor-acetyl-	Cl	CH_3	88	190—192	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ClOP}$ (352.8)	Ber. 71.49 Gef. 71.79	5.14 4.71	10.05 9.95
Triphenylphosphin-chlor-propionyl-	Cl	C_2H_5	94	165—167	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClOP}$ (366.8)	Ber. 72.01 Gef. 72.01	5.49 5.42	9.66 9.70
Triphenylphosphin-chlor-benzoyl-	Cl	C_6H_5	87	154—156	Schmp. Lit. 157—159 ²⁾			
Triphenylphosphin-chlor-carbomethoxy-	Cl	OCH_3	95	171—173	Schmp. Lit. 171—173 ¹⁾ ; 151—152 ²⁾			

Umsetzung der Triphenylphosphin-halogen-acyl-methylene IV mit Aldehyden zu V: 10 mMol IV wurden mit 10 mMol Aldehyd in siedendem Benzol in den in Tab. 4 angegebenen Zeiten umgesetzt. Hierauf wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in wenig Methanol gelöst und mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol versetzt. Die Hydrazone wurden durch Chromatographie an Al_2O_3 mit Benzol gereinigt.

Triphenyl-dibrom-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid (VIa): 8.26 g (20 mMol) Triphenylphosphin-brom-carbomethoxy-methylen in 40 ccm Chloroform werden bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit 3.2 g Brom in 10 ccm CHCl_3 versetzt. Hierauf zieht man 20 ccm des Lösungsmittels ab und fällt das Reaktionsprodukt VIa mit Äther. Ausb. 12 g Rohprodukt (100% d. Th.). Farblose feine Nadeln (aus Methanol/Äther), Zers.-P. 172—176° unter vorheriger Sinterung.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Br}_3\text{O}_2\text{P}$ (573.1) Ber. C 43.98 H 3.16 Br 41.82 Gef. C 43.56 H 3.78 Br 41.82

Zersetzung von VIa zu VII und VIII: 5.7 g VIa werden in 20 ccm Acetonitril (Merck) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich VIII als farbloser Niederschlag abgeschieden. Man läßt erkalten und saugt ab. Ausb. 1.8 g. Glänzende, blaßgelbe Schuppen (aus Methanol/Äther), Schmp. 240—242° (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Br}_4\text{P}$ (594.0) Ber. C 38.42 H 2.55 Br 53.82 Gef. C 38.21 H 2.55 Br 53.45

Aus dem Filtrat kristallisieren beim vorsichtigen Versetzen mit Äther in der Kälte 1.0 g farblose Nadeln von VII aus, die aus Chloroform/Acetonitril/Petroläther oder Methanol/

Essigester umkristallisiert werden. Die Nadeln enthalten wie das authent. Vergleichsmaterial⁵⁾ Lösungsmittelschlüsse, die erst bei etwa 150° abgegeben werden. Schmp. 235–237° (Lit.⁵⁾: 235°); der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

Tab. 4. Dargestellte 1-Halogen-1-acyl-alkene-(1) $R'-CH=C-COR$ (V)

R' =	X	R	Ausb. *)	Schmp.	Elementaranalyse
	Reakt.-Zeit		% d. Th.	°C *)	
	(Stdn.)				
C ₆ H ₅ -	Br	H	34	242-- 243	Schmp. 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von α-Brom-zimtaldehyd ⁷⁾ : 243°.
CCl ₂ =CCl-	Br	CH ₃	59	152-- 154	C ₁₂ H ₈ BrCl ₃ N ₄ O ₄ Ber. Cl + Br 40.81 N 12.29 (456.5) Gef. Cl + Br 40.77 N 12.75
CCl ₂ =CCl-	Br	C ₂ H ₅	87	139-- 141	C ₁₃ H ₁₀ BrCl ₃ N ₄ O ₄ Ber. Cl + Br 39.51 N 11.88 (472.5) Gef. Cl + Br 39.30 N 12.22
(p)NO ₂ -C ₆ H ₄ -	Br	C ₆ H ₅	60	235-- 237	C ₂₁ H ₁₄ BrN ₅ O ₆ Ber. N 13.68 (512.3) Gef. N 14.05
C ₆ H ₅ -	Cl	H	52	272-- 273	Schmp. 2,4-Dinitro-phenylhydrazon von α-Chlor-zimtaldehyd ⁸⁾ : 272°
(p)NO ₂ -C ₆ H ₄ -	Cl	CH ₃	48	113-- 115	C ₁₀ H ₈ ClNO ₃ **) Ber. C 53.23 H 3.57 Cl 15.71 (225.6) Gef. C 53.48 H 3.79 Cl 15.19
CCl ₂ =CCl-	Cl	C ₂ H ₅	53	121-- 123	C ₁₃ H ₁₀ Cl ₄ N ₄ O ₄ Ber. Cl 33.12 N 13.12 (428.1) Gef. Cl 32.84 N 12.72
(p)NO ₂ -C ₆ H ₄ -	Cl	C ₆ H ₅	64	215-- 217	C ₂₁ H ₁₄ ClN ₅ O ₆ Ber. Cl 7.58 N 14.97 (467.8) Gef. Cl 6.97 N 14.45

*) 2,4-Dinitro-phenylhydrazone; **) freies Keton.

7) F. STRAUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2876 [1909].

8) A. NAAR, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 244 [1891].