

Hans-Jürgen Bestmann¹⁾ und Herbert Hartung

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XII ²⁾

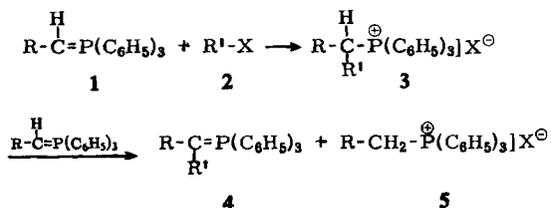
Eine neue Synthese von Allen-carbonsäureestern³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 11. Oktober 1965)

Bei der Umsetzung von Säurechloriden $RR'CH-COCl$ mit zwei Molekülen eines stabilen Ylids $R''-C(=O)CO_2C_2H_5$ entstehen Allen-carbonsäure-äthylester. Die Reaktion verläuft über ein γ -Eliminierung an einem intermediär gebildeten Phosphoniumsalz.

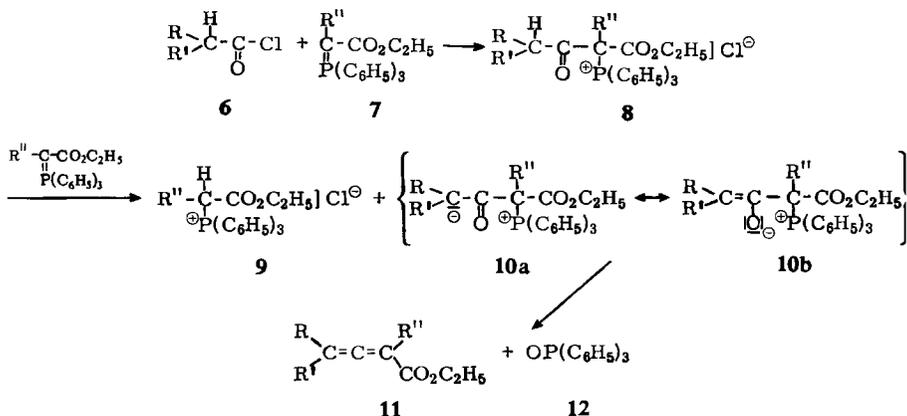
Triphenylphosphinalkylene (1), die an der C=P-Doppelbindung ein H-Atom tragen, reagieren mit verschiedenen organischen Halogenverbindungen 2 unter primärer Bildung eines Phosphoniumsalzes 3, das dann, wenn R' elektronenanziehend ist, sofort mit einem zweiten Molekül des Ylids 1 unter Umylidierung⁴⁾ zum neuen Phosphinalkylen 4 und dem Phosphoniumsalz 5 reagiert⁵⁾. Mit Hilfe dieser Reaktion lassen sich Phosphinalkylene acylieren⁶⁾, alkoxy-carbonylieren⁷⁾ und alkylieren⁸⁾.



Bei der Umylidierung wird das Phosphoniumsalz vom Phosphinalkylen in α -Stellung zum Phosphoratom angegriffen. Ist die β -Stellung aktiviert, so kann der Umylidierung sofort eine gegenseitige β -Eliminierung unter gleichzeitigem Hofmannschen Abbau folgen^{9,10)}. Ein direkter Angriff des Ylids in der β -Stellung des Phosphoniumsalzes ist ebenfalls möglich^{7b,9)}.

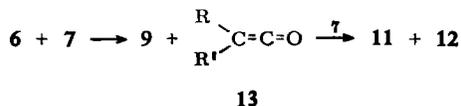
- 1) Adresse: Institut für Organ. Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Fahrstr. 17.
- 2) XI. Mitteil.: *H. J. Bestmann, H. Häberlein und W. Eisele*, Chem. Ber. **99**, 28 (1966).
- 3) Vorläufige Mitteil.: *H. J. Bestmann und H. Hartung*, Angew. Chem. **75**, 297 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 214 (1963).
- 4) *H. J. Bestmann*, Chem. Ber. **95**, 58 (1962).
- 5) Vgl. die Zusammenfassung *H. J. Bestmann*, Angew. Chem. **77**, 609, 651 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 583, 645, 830 (1965).
- 6) *H. J. Bestmann*, Tetrahedron Letters [London] **1960**, Nr. 4, 7; *H. J. Bestmann und B. Arnason*, ebenda **1961**, 455; Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).
- 7) 7a) *H. J. Bestmann und H. Schulz*, Angew. Chem. **73**, 27 (1961); 7b) Liebigs Ann. Chem. **674**, 11 (1964).
- 8) *H. J. Bestmann und H. Schulz*, Chem. Ber. **95**, 2921 (1962).
- 9) *H. J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils*, Tetrahedron [London] **20**, 2079 (1964).
- 10) *H. J. Bestmann, F. Seng und H. Schulz*, Chem. Ber. **96**, 465 (1963).

Im folgenden wird gezeigt, daß bei der Reaktion von Halogenverbindungen mit Phosphinalkylenen auch γ -Eliminierungen am intermediär gebildeten Phosphoniumsalz **3** möglich sind. Setzt man Säurechloride (**6**) mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylalkylenen (**7**) um, so bilden sich Phosphoniumsalze (**8**), die nunmehr von einem zweiten Molekül des Ylids als Base in γ -Stellung zum Phosphoratom angegriffen werden. Die dadurch bewirkte Eliminierung von HCl aus **8** führt zu den Phosphoniumsalzen **9** und den Betainen **10**, die durch zwei mesomere Formen (**10a** und **10b**) beschrieben werden können. Aus **10** spaltet sich Triphenylphosphinoxyd (**12**) ab. Dabei entstehen Allencarbonsäureester (**11**).



Der stöchiometrische Verlauf der Reaktion wird durch das Schema $6 + 2 \cdot 7 \rightarrow 9 + 11 + 12$ wiedergegeben.

Prinzipiell wäre die Entstehung von **10** auch ohne Bildung von **8**, d. h. auch ohne γ -Eliminierung, denkbar. Die Base **7** könnte aus dem Säurechlorid **6** HCl abspalten. Das entstehende Keten **13** müßte mit **7** durch Wittig-Reaktion zum Betain **10** reagieren, um dann in Triphenylphosphinoxyd und das Allenderivat **11** zu zerfallen. Die isolierten Endprodukte wären die gleichen wie in obigem Schema.



13

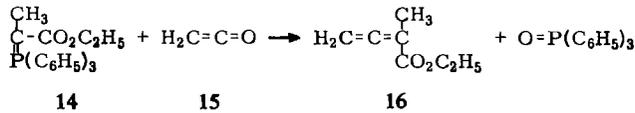
Über die Reaktion von Ketenen mit Phosphinalkylenen berichteten *Wittig* und *Haag*^{11,12}.

In den untersuchten Fällen konnte das gebildete Betain **10** isoliert werden. Es zerfiel erst bei höheren Temperaturen in ein Allen und Triphenylphosphinoxyd.

Um zu prüfen, ob die stabilen Ylide **7** mit Ketenen reagieren, haben wir Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-äthylid] (**14**) mit Keten (**15**) umgesetzt. Dabei entsteht in 71-proz. Ausbeute der Allencarbonsäureester **16**.

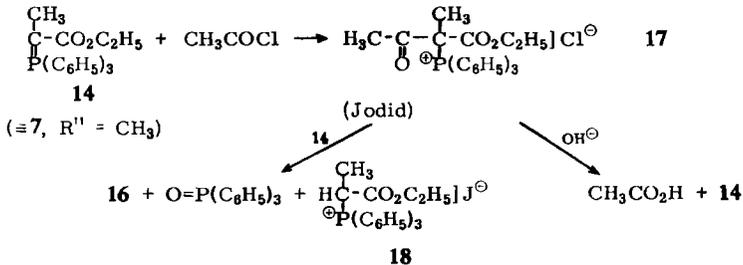
¹¹) *G. Wittig* und *A. Haag*, Chem. Ber. **96**, 1535 (1963).

¹²) Triphenylphosphin-diphenylmethylen (**4**, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) konnte mit Erfolg bei höheren Temperaturen mit Diphenylketen zum Tetraphenylallen umgesetzt werden. *G. Lüscher*, Dissertat., Eidgen. Techn. Hochschule Zürich 1922; *J. Meyer*, Chem. Ber. **89**, 842 (1956).



Ein Betain konnte nicht isoliert werden. Die Aktivierungsenergie für den Zerfall der Additionsprodukte aus Ketenen und Phosphinalkylenen wird offensichtlich durch Estergruppen an der C–P-Bindung stark herabgesetzt.

Anhand der Umsetzung von Acetylchlorid mit **14** wurde bewiesen, daß die Reaktion der Ylide **7** mit Säurechloriden mit einer Salzbildung zu **8** beginnt, der anschließend eine γ -Eliminierung folgt. Wir konnten in guter Ausbeute das ölige Salz **17** isolieren¹³⁾, das in das kristalline Jodid übergeführt wurde. Bei der Umsetzung dieses Jodids mit einem weiteren Mol des Phosphinalkylens **14** entstand in 64-proz. Ausbeute der Allencarbonsäureester **16**, das Phosphoniumsalz **18** und Triphenylphosphinoxid. Die Entstehung dieser Produkte läßt sich nur mit einer γ -Eliminierung zum entsprechenden Betain **10** (R = R' = H, R'' = CH₃) und seinem anschließenden Zerfall deuten.



Macht man die wäßrige Lösung von **17** alkalisch, so zerfällt das entsprechende Phosphoniumhydroxyd als β -Ketoester in Essigsäure und das Ausgangsyld **14**.

Die Synthese der Allencarbonsäureester führt man am besten in absol. Tetrahydrofuran oder Benzol durch. Das dabei ausfallende Phosphoniumsalz **9** kann zur erneuten Darstellung des Ylids **7** verwendet werden. In der Lösung befindet sich der Allencarbonsäureester **11**, der nach Vertreiben des Lösungsmittels mit Petroläther vom gebildeten Triphenylphosphinoxid abgetrennt und sodann destilliert wird. Tab. I gibt einen Überblick über die dargestellten Allencarbonsäureester.

Das für die Beispiele 1–11 verwendete Ausgangsyld **7** (R'' = CH₃ ≡ **14**) wurde, ausgehend von α -Chlor-propionsäure-äthylester, mit Triphenylphosphin in bekannter Weise¹⁴⁾ dargestellt. Die anderen verwendeten Ylide gewinnt man am günstigsten durch Umsetzung der entsprechenden Phosphinalkylene mit Chlorameisensäure-äthylester⁷⁾.

Das IR-Spektrum (KBr) der Allencarbonsäureester zeigt bei 1950/cm eine ausgeprägte Allenbande. In allen Fällen wurden bei der Hydrierung 2 Mol Wasserstoff

¹³⁾ Über die Isolierung weiterer Salze der Struktur **8** und ihre Überführung in α -verzweigte β -Ketosäureester vgl. *H. J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung, Angew. Chem. 77, 620 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 596 (1965).*

¹⁴⁾ *O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957).*

Tab. 1. Allencarbonsäure-äthylester $RR'C=C=C(R'')CO_2C_2H_5$ (11) aus den Carbonsäurechloriden $RR'CH-COCl$ (6) und den Yliden $R''-C-CO_2C_2H_5$ (7)

Nr.	Eingesetztes Chlorid der	R	R'	R''	Sdp./Torr	% Ausb.
1	Essigsäure	H	H	CH ₃	52°/11	59
2	Buttersäure	C ₂ H ₅	H	CH ₃	70°/11	55
3	Capronsäure	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	99°/11	66
4	Önanthsäure	n-C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	110°/11	80
5	Phenyllessigsäure	C ₆ H ₅	H	CH ₃	polymerisiert beim Destillieren	
6	Hydrozimtsäure	C ₆ H ₅ CH ₂	H	CH ₃	115°/1	51
7	Isobuttersäure	CH ₃	CH ₃	CH ₃	66–67°/11	42
8	Cyclohexancarbonsäure	–[CH ₂] ₅ –		CH ₃	73°/0.1	47
9	Diphenyllessigsäure	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	Schmp. 64°	64
10	Hydratropasäure	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	103°/0.2	70
11	Bernsteinsäuremonomethylester	CH ₃ O ₂ C–CH ₂	H	CH ₃	polymerisiert beim Destillieren	
12	Capronsäure	n-C ₄ H ₉	H	n-C ₃ H ₇	119°/11	74
13	Diphenyllessigsäure	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	150–160°/0.8*)	67
14	Capronsäure	n-C ₄ H ₉	H	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	124°/0.4	54
15	Diphenyllessigsäure	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	170–180°/0.4*)	47

*) Badtemperatur, Destillation im rotierenden Kugelrohr.

aufgenommen. Während sich die meisten der angeführten Allenester destillieren lassen, polymerisieren die unter Nr. 5 und 11 angeführten Verbindungen beim Destillieren. Das Reaktionsprodukt zeigt jedoch vor der Destillation im IR-Spektrum deutlich das Vorliegen der Allenderivate. Die Struktur der Polymerisationsprodukte ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Das Protonenresonanzspektrum *) des α -Methyl-allencarbonsäure-äthylesters (16) zeigt für die α -Methylgruppe ein Triplett bei 7.78 τ und für die Allenprotonen ein Quartett bei 4.33 τ ($J = 3$ Hz)¹⁵⁾.

Eine Isomerisierung der Allencarbonsäureester zu den entsprechenden Acetylenverbindungen wurde nicht beobachtet¹⁶⁾. Alle Allencarbonsäureester polymerisieren jedoch bei längerem Stehenlassen am Licht mehr oder weniger schnell. Im IR-Spektrum der Polymerisate ist die Allenbande verschwunden.

Die Ester lassen sich in der Kälte glatt verseifen. Will man die freien Allencarbonsäuren gewinnen, so kann man nach der Umsetzung der Ylide 7 mit den Säurechlori-

*) Aufgenommen in Deuteriochloroform mit Varian A 60; TMS diente als innerer Standard.

15) Über Kernresonanzspektren von Allenen vgl. S. L. Manatt und D. D. Elleman, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1579 (1962); E. I. Snyder und J. D. Roberts, ebenda **84**, 1582 (1962).

16) Zur Isomerisierung von Allencarbonsäuren vgl. J. C. Craig und M. Moyle, J. chem. Soc. [London] 1963, 5356.

den 6 auf die Isolierung der Ester verzichten und das Reaktionsprodukt direkt verseifen. In den untersuchten Beispielen war die Ausbeute an freien Allencarbonsäuren höher als an den entsprechenden Estern (Tab. 2).

Tab. 2. Allencarbonsäuren $RR'C=C=C(R'')CO_2H$ durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden $RR'CH-COCl$ (6) mit den Yliden $R''-C-CO_2C_2H_5$ (7) und anschließende Verseifung



Nr.	R	R'	R''	Schmp.	% Ausb.
1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	175–176°	95
2	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	112–113°	90
3	C ₆ H ₅ CH ₂	H	CH ₃	77–78°	75
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	n-C ₃ H ₇	122–123°	89
5	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	164–165°	99

Die angeführten Allencarbonsäuren zeigen alle im IR-Spektrum (KBr) eine ausgeprägte Allenbande bei 1950/cm und nehmen bei der katalytischen Hydrierung 2 Mol Wasserstoff auf.

Es wird zur Zeit geprüft, ob sich die Reaktion von Säurechloriden mit Yliden, die an der C=P-Doppelbindung kein H-Atom tragen, zu einer allgemeinen Allensynthese ausbauen läßt.

Unsere Arbeiten wurden von Prof. Dr. F. Weygand, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, denen wir unseren aufrichtigsten Dank sagen.

Beschreibung der Versuche

1) *Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-äthylid]* (7, R'' = CH₃ ≡ 14): Die Darstellungsmethode von Isler et al.¹⁴⁾ wurde variiert und eignet sich in folgender Weise zur Darstellung auch größerer Mengen des Ylids. In eine Lösung von 262 g *Triphenylphosphin* (1.0 Mol) in ca. 500 ccm Benzol gibt man 181 g *α-Brom-propionsäure-äthylester* (1.0 Mol) und erwärmt unter Rühren 15 Stdn. auf 70° (Thermostat). Dabei fällt der größte Teil des gebildeten *[1-Äthoxycarbonyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumbromids* aus. Nach dem Erkalten dekantiert man das Benzol und zieht das Lösungsmittel bei maximal 78° ab, wobei weiteres Phosphoniumbromid und etwas nicht umgesetztes *Triphenylphosphin* hinterbleiben. Das vereinigte rohe Phosphoniumsalz wird in 2–3 l warmem Wasser gelöst, wobei die Temperatur nicht wesentlich über 70° liegen darf, da sonst Zersetzung unter Braunfärbung einsetzt. Vom Unlöslichen wird abfiltriert (*Triphenylphosphin*); falls die wäßr. Lösung noch mit etwas Benzol verunreinigt ist (Trübung), äthert man diese nach dem Abkühlen aus, so daß die Lösung vor der Weiterverarbeitung auf alle Fälle klar ist. Nun versetzt man unter Rühren mit 2 n NaOH, wobei ein gelbes Öl ausfällt, das beim Verreiben mit dem Glasstab rasch kristallisiert. Man gibt so lange verd. Natronlauge zu, bis die wäßr. Phase einen pH-Wert von 8–10 aufweist und nichts mehr ausfällt. Anschließend wird der zitronengelbe Niederschlag rasch abfiltriert, mit viel Wasser alkalifrei gewaschen und auf Tontellern abgepreßt. Da das *Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-äthylid]* vor dem Umkristallisieren vollkommen wasserfrei sein muß,

trocknet man es bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. über Phosphorpentoxyd. Rohausb. 280 bis 300 g (78–84%). Man löst ca. die Hälfte des Rohproduktes in 600–700 ccm absol. siedendem Essigester, läßt das reine Äthylid ausfallen, filtriert ab und verwendet die Mutterlauge dazu, den Rest umzukristallisieren. Schmp. 159–160° (Lit.¹⁴): 157–158°.

2) *Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-butylid]* (7, $R'' = C_3H_7$) wurde analog der Methoxycarbonylverbindung^{7b}) aus *Triphenylphosphinbutylid* und *Chlorameisensäure-äthylester* dargestellt. Ausb. 59%. Cremefarbene Blättchen aus Benzol und Petroläther vom Schmp. 89–90°.

$C_{25}H_{27}O_2P$ (390.4) Ber. C 76.90 H 6.97 Gef. C 76.61 H 6.85

3) *[3-Phenyl-propyl]-triphenyl-phosphoniumbromid*: 100 g (0.50 Mol) *3-Phenyl-propylbromid* und 132 g (0.50 Mol) *Triphenylphosphin* werden in 700 ccm Dimethylformamid 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit viel Äther. Dabei fällt das *Phosphoniumbromid* sofort kristallin aus. Man saugt ab, wäscht mit Äther und trocknet im Trockenschrank bei 100°. Farblose Nadeln vom Schmp. 205°. Ausb. 230 g (100%).

$C_{27}H_{26}P]Br$ (461.4) Ber. C 70.28 H 5.68 Gef. C 69.73 H 5.51

4) *Triphenylphosphin-[3-phenyl-1-äthoxycarbonyl-propylid]* (7, $R'' = C_6H_5CH_2CH_2$): Aus 46.2 g (0.10 Mol) *[3-Phenyl-propyl]-triphenyl-phosphoniumbromid* stellt man nach der *Natriumamid-Methode*^{5,7)} eine siedende benzol. Lösung von *Triphenylphosphin-[3-phenyl-propylid]* her und tropft dazu 5.4 g (50 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester*. (Sobald die anfangs tiefrote Lösung nur noch schwach gelb ist, muß mit der Zugabe des Esters aufgehört werden.) Es wird vom ausgefallenen *[3-Phenyl-propyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid* abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand gibt aus Essigester/Petroläther 19.7 g (95%) farblose Nadeln vom Schmp. 162–163°.

$C_{30}H_{29}O_2P$ (452.5) Ber. C 79.80 H 6.50 Gef. C 80.18 H 6.70

5) *α -Methyl-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 1): 21.7 g (60 mMol) *Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-äthylid]* (7, $R'' = CH_3 \equiv 14$) löst man unter Erwärmen in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran (Rückflußkühler mit Quecksilberventil; absoluter Ausschluß von Feuchtigkeit ist unbedingt erforderlich). Dazu gibt man 2.3 g *Acetylchlorid* in 5–10 ccm absol. Tetrahydrofuran, kocht sodann 4 Stdn. unter Rückfluß, wobei *[1-Äthoxycarbonyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid* ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen (11.2 g, 93%) und kann für die erneute Darstellung des Ausgangs-Ylids verwendet werden. Von dem Filtrat destilliert man das Lösungsmittel über eine kurze Vigreux-Kolonnen ab und versetzt den Rückstand mit 40 ccm Petroläther (Sdp. 40–80°). Dabei kristallisiert *Triphenylphosphinoxid* aus (8.3 g). Nach kräftigem Durchschütteln wird abgesaugt, mit eiskaltem Petroläther gewaschen und das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne abdestilliert. Den Rückstand destilliert man i. Vak. Ausb. 2.6 g (59%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 52°.

$C_7H_{10}O_2$ (126.2) Ber. C 66.65 H 8.01 Gef. C 66.75 H 8.19

6) *α -Methyl- γ -äthyl-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 2): Analog 5) aus 21.7 g 14 und 3.2 g *Butyrylchlorid* in absol. Tetrahydrofuran. Reaktionszeit 4 Stdn., Ausb. 2.5 g (55%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 70°.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.05 H 9.15 Gef. C 70.10 H 9.31

7) *α -Methyl- γ -butyl-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 3): Analog 5) aus 21.7 g 14 und 4.0 g *Caproylchlorid* in absol. Tetrahydrofuran. Reaktionszeit 4 Stdn., Ausb. 3.7 g (66%). Blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 99°.

$C_{11}H_{18}O_2$ (182.3) Ber. C 72.52 H 9.96 Gef. C 72.27 H 9.94

8) *α-Methyl-γ-pentyl-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 4): Analog 5) aus 21.7 g **14** und 4.5 g *Önanthsäurechlorid* in absol. Tetrahydrofuran. Reaktionszeit 4 Stdn., Ausb. 4.7 g (80%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 110°.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196.3) Ber. C 73.45 H 10.25 Gef. C 73.01 H 10.29

9) *α-Methyl-γ-phenyl-allencarbonsäure-äthylester* (polymer) (Tab. I Nr. 5): Zu 21.7 g **14** in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran gibt man bei Raumtemperatur 4.6 g *Phenyllessigsäurechlorid*, läßt 24 Stdn. stehen, destilliert dann das Lösungsmittel i. Vak. ab, gibt Petroläther zu und schüttelt kräftig durch. Nach Absaugen des Triphenylphosphinoxids zeigt die Petrolätherlösung eine deutliche Allenbande bei 1950/cm. Versucht man nach Vertreiben des Petroläthers den Rückstand zu destillieren, so tritt Polymerisation ein. Bei Sdp.₂ 200° geht ein hellgelbes Öl über, das beim Abkühlen glasartig erstarrt und keine Allenbande zeigt.

10) *α-Methyl-γ-benzyl-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 6): Aus 21.7 g **14** und 5.1 g *Hydrozimsäurechlorid* in siedendem Tetrahydrofuran analog 5). Reaktionszeit 1 Stde., Ausb. 3.4 g (51%). Blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁ 115°.

$C_{14}H_{16}O_2$ (216.3) Ber. C 77.74 H 7.45 Gef. C 76.60 H 7.46

11) *α,γ,γ-Trimethyl-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 7): 21.7 g **14** werden in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran mit 3.2 g *Isobuttersäurechlorid* 26 Stdn. gekocht. Anschließend saugt man ab und destilliert das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne ab. Der Rückstand wird mit Petroläther digeriert. Das ungelöste Triphenylphosphinoxid ist noch mit nicht umgesetztem Ylid verunreinigt. Nach dem Absaugen wird der Filtrerrückstand mit 2*n* HCl digeriert. Dabei geht das Phosphinalkylid als Salz in Lösung und das Triphenylphosphinoxid kann abfiltriert werden. Beim Alkalischemachen der salzsauren Lösung fällt das Ylid aus. Der Petrolätherextrakt wird durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand enthält noch unumgesetztes Säurechlorid. Zu seiner Abtrennung wird der Rückstand mit 5 g frisch dest. Anilin übergossen und sodann mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Man äthert aus, trocknet die Ätherphase über Magnesiumsulfat, vertreibt den Äther und destilliert den Rückstand. Ausb. 2.0 g (42%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 66—67°.

$C_9H_{14}O_2$ (154.2) Ber. C 70.05 H 9.15 Gef. C 69.65 H 9.21

12) *α-Methyl-γ,γ-pentamethylen-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 8): Aus 21.7 g **14** und 4.5 g *Cyclohexan-carbonsäurechlorid* in siedendem Tetrahydrofuran analog 11). (Anwendung von Anilin zur Abtrennung von nicht umgesetztem Säurechlorid.) Reaktionszeit 22 Stdn., Ausb. 2.7 g (47%), Sdp._{0.1} 73°. Farblose Flüssigkeit, die beim Stehenlassen rasch polymerisiert.

$C_{12}H_{18}O_2$ (194.2) Ber. C 74.20 H 9.34 Gef. C 74.42 H 9.15

13) *α-Methyl-γ,γ-diphenyl-allencarbonsäure-äthylester* (Tab. I Nr. 9): 21.7 g **14** und 7.2 g *Diphenyllessigsäurechlorid* werden in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Anschließend saugt man das ausgefallene Phosphoniumsalz ab und vertreibt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit Petroläther digeriert, das Phosphinoxid abgetrennt und das Lösungsmittel wieder abdestilliert. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in 25 ccm Methanol. Beim Abkühlen fällt der *Allencarbonsäureester* z. T. aus. Man saugt ab, wäscht mit eiskaltem Methanol, bis der Niederschlag farblos ist und verdünnt dann die vereinigte Mutterlauge mit dem gleichen Vol. Wasser. Der ausgefallene Niederschlag wird sodann aus 15 ccm Methanol umkristallisiert und die Mutterlauge erneut mit Wasser behandelt. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt. Ausb. 5.4 g (64%). Farblose Kristalle vom Schmp. 64°.

$C_{19}H_{18}O_2$ (278.4) Ber. C 82.00 H 6.52 Gef. C 81.74 H 6.55

14) α - γ -Dimethyl- γ -phenyl-allencarbonsäure-äthylester (Tab. 1 Nr. 10): Aus 21.7 g **14** und 5.1 g Hydratropasäurechlorid in siedendem Tetrahydrofuran analog 5). Reaktionszeit 2 Stdn. Ausb. 4.5 g (70%). Blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.2} 103°.

C₁₄H₁₆O₂ (216.3) Ber. C 77.74 H 7.45 Gef. C 77.53 H 7.40

15) α -Methyl- γ -methoxycarbonylmethyl-allencarbonsäure-äthylester (polymer) (Tab. 1 Nr. 11): Aus 21.7 g **14** und 4.5 g Bernsteinsäure-methylester-chlorid in siedendem Tetrahydrofuran analog 9). Reaktionszeit 4 Stdn. Vor der Destillation zeigt die Petrolätherlösung nach Abtrennen des Triphenylphosphinoxids im IR-Spektrum eine Allenbande bei 1950/cm. Bei der Destillation i. Hochvak. tritt Polymerisation ein.

16) α -Propyl- γ -butyl-allencarbonsäure-äthylester (Tab. 1 Nr. 12): Zu einer Lösung von 16.6 g Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-butylid] (7, R'' = C₃H₇) in 60 ccm absol. Benzol gibt man 2.8 g Caproylchlorid und kocht sodann 4 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird das ausgefallene [1-Äthoxycarbonyl-butyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid abgesaugt und das Filtrat durch Destillation über eine kleine Kolonne vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand digeriert man mit Petroläther, saugt sodann das ausgefallene Triphenylphosphinoxid ab und entfernt den Petroläther wieder über eine kleine Kolonne. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 3.3 g (74%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 119°.

C₁₃H₂₂O₂ (210.3) Ber. C 74.20 H 10.53 Gef. C 73.85 H 10.45

17) α -Propyl- γ -diphenyl-allencarbonsäure-äthylester (Tab. 1 Nr. 13): Aus 19.5 g Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-butylid] und 5.8 g Diphenylessigsäurechlorid in siedendem Benzol, analog 16). Reaktionszeit 4 Stdn., Ausb. 5.1 g (67%). Gelbes Öl. Sdp._{0.8} 150–160° (Badtemperatur, Destillation im rotierenden Kugelrohr).

C₂₁H₂₂O₂ (306.4) Ber. C 82.42 H 7.13 Gef. C 82.02 H 7.34

18) α -[β -Phenyl-äthyl]- γ -butyl-allencarbonsäure-äthylester (Tab. 1 Nr. 14): Zu einer Lösung von 13.6 g Triphenylphosphin-[3-phenyl-1-äthoxycarbonyl-propylid] (7, R'' = C₆H₅CH₂CH₂) in 60 ccm absol. Benzol gibt man 2.1 g Caproylchlorid und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird das ausgefallene Phosphoniumsalz abgesaugt und der Rückstand mit 100 ccm Äther aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert ein großer Teil des Triphenylphosphinoxids aus. Man saugt ab und engt auf 50 ccm ein. Dabei fällt weiteres Triphenylphosphinoxid aus. Zur Abscheidung der letzten Reste wird die äther. Lösung mit einer Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in Äther versetzt¹⁷⁾. Nach 1 stdg. Stehenlassen wird der ausgefallene Komplex 2 (C₆H₅)₃PO · ZnCl₂ abgesaugt und die Mutterlauge mehrmals mit Wasser und dann mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Man trocknet über Calciumchlorid und vertreibt den Äther. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. über eine Kurzwegdestillation oder im rotierenden Kugelrohr destilliert. Ausb. 2.7 g (54%). Hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.4} 124°.

C₁₈H₂₄O₂ (277.4) Ber. C 79.38 H 8.80 Gef. C 78.83 H 8.83

19) α -[β -Phenyl-äthyl]- γ -diphenyl-allencarbonsäure-äthylester (Tab. 1 Nr. 15): Aus 13.6 g Triphenylphosphin-[3-phenyl-1-äthoxycarbonyl-propylid] und 3.4 g Diphenylessigsäurechlorid in siedendem Benzol analog 18). Reaktionszeit 3 Stdn., Ausb. 2.9 g (47%). Gelbes Öl. Sdp._{0.4} 170–180° (Badtemperatur, Destillation im rotierenden Kugelrohr).

C₂₆H₂₄O₂ (368.5) Ber. C 84.80 H 6.57 Gef. C 84.29 H 6.67

20) α -Methyl- γ -diphenyl-allencarbonsäure (Tab. 2 Nr. 1): 21.7 g **14** und 7.2 g Diphenylessigsäurechlorid werden in 70 ccm absol. Tetrahydrofuran 1 Stde. unter Rückfluß gekocht.

17) Vgl. H. J. Bestmann, H. Buckschewski und H. Leube, Chem. Ber. 92, 1345 (1959).

Man saugt sodann das ausgefallene Phosphoniumsalz ab, vertreibt das Lösungsmittel, löst den Rückstand in 50 ccm Äthanol und gibt dazu 20 ccm 2*n* NaOH. Es wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann mit 100 ccm Wasser verdünnt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid saugt man ab, äthert die wäßr. Phase zweimal aus und überschichtet sie im Scheidetrichter mit Äther. Dazu wird nun verd. Schwefelsäure gegeben. Die ausfallende Säure geht beim Umschütteln in den Äther. Man wäscht die äther. Phase mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Vertreiben des Lösungsmittels kristallisiert die *Allencarbonsäure*, die aus Acetonitril umkristallisiert werden kann. Ausb. 7.9 g (95%). Farblose, derbe Nadeln, Schmp. 175–176°.

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.3) Ber. C 81.65 H 5.63 Gef. C 81.12 H 5.69

21) α -*γ*-Dimethyl-*γ*-phenyl-allencarbonsäure (Tab. 2 Nr. 2): Aus 21.7 g **14** und 5.1 g *Hydratropasäurechlorid* in siedendem Tetrahydrofuran (Reaktionszeit 2 Stdn.) analog 20). Ausb. 5.2 g (90%). Farblose Kristalle aus Petroläther. Schmp. 112–113°.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.55 H 6.42 Gef. C 76.53 H 6.55

22) α -Methyl-*γ*-benzyl-allencarbonsäure (Tab. 2 Nr. 3): Aus 21.7 g **14** und 5.1 g *Hydrozimmtsäurechlorid* in siedendem Tetrahydrofuran (Reaktionszeit 2 Stdn.) analog 20). Ausb. 4.2 g (75%). Blaßgelbe Kristalle aus Petroläther. Schmp. 77–78°.

$C_{12}H_{12}O_2$ (188.2) Ber. C 76.55 H 6.42 Gef. C 76.35 H 6.40

23) α -Propyl-*γ*-*γ*-diphenyl-allencarbonsäure (Tab. 2 Nr. 4): Aus 19.5 g *Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-butylid]* (**7**, R'' = C₃H₇) und 5.8 g *Diphenylessigsäurechlorid* in siedendem Benzol (Reaktionszeit 4 Stdn.) analog 20). Ausb. 6.2 g (89%). Farblose Nadeln aus Acetonitril. Schmp. 122–123°.

$C_{19}H_{18}O_2$ (278.4) Ber. C 82.05 H 6.25 Gef. C 82.05 H 6.47

24) α -[β -Phenyl- α thyl]-*γ*-*γ*-diphenyl-allencarbonsäure (Tab. 2 Nr. 5): Aus 13.6 g *Triphenylphosphin-[3-phenyl-1-äthoxycarbonyl-propylid]* (**7**, R'' = C₆H₅CH₂CH₂) und 3.4 g *Diphenylessigsäurechlorid* in absol. siedendem Benzol (Reaktionszeit 3 Stdn.) analog 20). Ausb. 5.1 g (99%). Farblose Nadeln aus Acetonitril. Schmp. 164–165°.

$C_{24}H_{20}O_2$ (340.4) Ber. C 84.65 H 5.94 Gef. C 84.38 H 6.05

25) *Umsetzung von Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl- α thylid]* (**14**) mit Keten: In eine Lösung von 10.0 g **14** in 30 ccm absol. Benzol leitet man ungefähr 1/2 Stde. einen kräftigen Keten-Strom ein, läßt anschließend 1–2 Stdn. stehen und destilliert sodann das Benzol über eine kleine Kolonne ab. Der Rückstand wird mit Petroläther digeriert, das ausgefallene Triphenylphosphinoxid abgesaugt, der Petroläther wieder über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Ausb. 2.6 g (71%). Sdp.₁₁ 53°. Die Verbindung stimmt im IR-Spektrum vollständig mit dem unter 5) dargestellten α -Methylallencarbonsäure- α thylester überein.

26) [*1-Acetyl-1-äthoxycarbonyl- α thyl*]-triphenyl-phosphoniumjodid (**17**, J statt Cl): Zu einer Lösung von 15.0 g **14** in 100 ccm absol. Benzol gibt man 3.0 g *Acetylchlorid* und läßt die Lösung, aus der sich sofort ein Öl abscheidet, 18 Stdn. im Eisschrank stehen. Darauf wird das Benzol i. Vak. bei maximal 60° Badtemperatur abdestilliert. Den Rückstand (**17**) löst man in 30 ccm Wasser und versetzt mit 25 g *Kaliumjodid* in 15 ccm Wasser. Es fällt ein schmieriger Niederschlag aus, der abgetrennt und in Acetonitril gelöst wird. Beim Versetzen dieser Lösung mit Äther fällt ein Öl aus, das beim Reiben kristallisiert. Ausb. 18.5 g (86%). Schmp. 142°.

$C_{25}H_{26}O_3PJJ$ (532.4) Ber. C 56.65 H 4.93 Gef. C 55.90 H 5.01

27) *Umsetzung von [1-Acetyl-1-äthoxycarbonyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumjodid (17, J statt Cl) mit Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-äthylid] (14):* Zu einer Lösung von 18.5 g **17**, J statt Cl, in 90 ccm absol. Tetrahydrofuran und 90 ccm Chloroform gibt man 12.6 g **14** und kocht 12 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne abdestilliert und der Rückstand mit Benzol digeriert. Das gebildete [1-Äthoxycarbonyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumjodid (**18**) kristallisiert nach einiger Zeit. Nach Absaugen destilliert man vom Filtrat das Benzol über eine Kolonne ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. Ausb. 2.8 g (64%). Sdp.₁₁ 52°. Die Verbindung stimmt im IR-Spektrum und Gaschromatogramm*) mit dem unter 5) und 25) dargestellten *α*-Methyl-allencarbon-säure-äthylester überein. Das ausgefallene [1-Äthoxycarbonyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumjodid (**18**) läßt sich aus Chloroform mit Benzol umfällen. Schmp. 161°.

C₂₃H₂₄O₂PJ (490.3) Ber. C 56.40 H 4.93 Gef. C 55.97 H 4.97

28) *Spaltung des [1-Acetyl-1-äthoxycarbonyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumchlorids (17) mit wäßrigem Alkalihydroxyd:* Man setzt analog 26) 15.0 g **14** mit 3.0 g *Acetylchlorid* in absol. Benzol um, löst nach Vertreiben des Benzols das gebildete, ölige Phosphoniumchlorid **17** in Wasser, äthert die Lösung aus und versetzt sie dann solange tropfenweise unter Rühren mit 2*n* NaOH, bis kein Niederschlag mehr ausfällt und pH 12 erreicht ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, auf einem Tonteller getrocknet und aus wenig Essigester umkristallisiert. Ausb. 11.2 g (74%) *Triphenylphosphin-[1-äthoxycarbonyl-äthylid] (14)* vom Schmp. und Misch-Schmp. 158–159°.

Das alkalische Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei tritt deutlicher Geruch nach *Essigsäure* auf, die man durch mehrmalige fraktionierte Destillation in geringer Menge rein isolieren kann.

*) 1 m × 1 cm-Säule; Siliconöl 20% auf Chromosorb, 102°; 65 ccm He/Min.