

(α -Methoxybenzyliden)triphenylphosphoran und (1-Methoxyäthyliden)triphenylphosphoran

Ulrich Schubert und Ernst Otto Fischer*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 3. November 1972

(α -Methoxybenzyliden)triphenylphosphoran (**2a**) und (1-Methoxyäthyliden)triphenylphosphoran (**2b**) wurden aus den entsprechenden Phosphoniumsalzen dargestellt. Während **2a** mit Benzaldehyd im Sinne der Wittig-Reaktion zu α -Methoxystilben (**3**, **4**) und Triphenylphosphinoxid reagiert, wurde bei der gleichen Reaktion mit **2b** das erwartete Olefin nicht gefunden, statt dessen jedoch α -Methoxypropiofenon (**10**) und Triphenylphosphin. — Die thermische Zersetzung von **2a** führt zu α,α' -Dimethoxystilben (**6a,7a**) und Triphenylphosphin.

(α -Methoxybenzylidene)triphenylphosphorane and (1-Methoxyethylidene)triphenylphosphorane

(α -Methoxybenzylidene)triphenylphosphorane (**2a**) and (1-Methoxyethylidene)triphenylphosphorane (**2b**) have been prepared from the corresponding phosphonium salts. While **2a** reacts with benzaldehyde to form α -methoxystilbene (**3**, **4**) and triphenylphosphine oxide by means of the Wittig-reaction, the expected olefin could not be found in the analogous reaction of **2b**. Instead of that, however, α -methoxypropiofenone (**10**) and triphenylphosphine are formed. — α,α' -Dimethoxystilbene (**6a**, **7a**) and triphenylphosphine result from the thermal decomposition of **2a**.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Verwendung von Übergangsmetall-carben-Komplexen für die Synthese organischer Verbindungen¹⁾ hat uns die Frage interessiert, ob bei der Substitution des Carben-Restes durch tertiäre Phosphine Phosphor-Ylide gebildet werden. Die bei der Reaktion von Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)- bzw. -(methyl)carben]chrom(0) mit überschüssigem Triphenylphosphin zu erwartenden Vertreter (α -Methoxybenzyliden)- (**2a**) bzw. (1-Methoxyäthyliden)triphenylphosphoran (**2b**) sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Es erschien uns daher nützlich, zum Vergleich **2a** und **2b** mit herkömmlichen Methoden darzustellen und ihr chemisches Verhalten näher zu untersuchen.

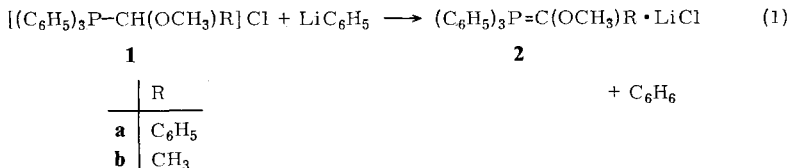
Während 1-alkoxy-substituierte Methylentriphenylphosphorane (C_6H_5)₃P=CH-(OR) bereits länger bekannt sind (R = Methyl²⁾, R = n- bzw. *tert*-Butyl³⁾) und erfolgreich mit Carbonylverbindungen zu Vinyläthern umgesetzt wurden, fehlen bisher Arbeiten über die Auswirkungen eines zweiten — von Wasserstoff verschiedenen — Substituenten am Carbanion-Kohlenstoff.

¹⁾ E. O. Fischer, Pure Appl. Chem. **24**, 407 (1970); **30**, 353 (1972), und die dort zitierte Literatur.

²⁾ G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1376 (1961).

³⁾ ^{3a)} G. Wittig, W. Böll und K. H. Krück, Chem. Ber. **95**, 2514 (1962). — ^{3b)} G. Wittig und W. Böll, Chem. Ber. **95**, 2526 (1962).

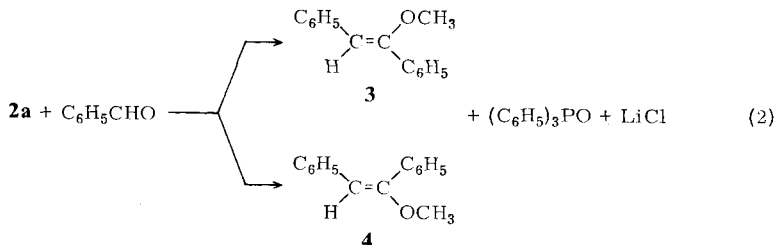
Tropft man zu einer gekühlten ätherischen oder benzolischen Suspension der Phosphoniumsalze **1a** bzw. **1b** — die wir aus den entsprechenden Chloräthern und Triphenylphosphin erstmals darstellten — eine äquimolare Menge Phenyllithiumlösung, so färbt sich das Reaktionsgemisch intensiv rot, während das suspendierte Phosphoniumsalz verbraucht wird. Die rote Farbe sollte auf die Phosphor-Ylide **2a** bzw. **2b** zurückzuführen sein.



Während nach Beendigung der Reaktion bei **1a** nur wenig mehr als das überschüssig eingesetzte Phosphoniumsalz zurückgewonnen werden konnte, findet man im Falle der Methylverbindung **1b** bis zu 35% unumgesetzt.

(α -Methoxybenzyliden)triphenylphosphoran (**2a**)

Die Wittig-Reaktion von **2a** mit Benzaldehyd verlief wie erwartet:



Wir erhielten ein farbloses Öl, das sich aufgrund spektroskopischer Untersuchungen sowie der Elementaranalyse als ein Gemisch der beiden Isomeren des α -Methoxystilbens (**3**, **4**) identifizieren ließ. Bei längerem Stehenlassen kristallisierte eines der beiden Isomeren als farbloser Feststoff vom Schmp. 48–50° aus, während im überstehenden Öl das zweite Isomere angereichert war.

Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie gelang die Konfigurationszuordnung. Da in dem bei 48–50° schmelzenden Isomeren das olefinische Proton stärker entschirmt ist ($\tau_{CH} = 3.74$ gegenüber $\tau_{CH} = 4.04$ ppm), handelt es sich bei ihm wohl um das Isomere **3**⁴⁾. Für diese Zuordnung spricht auch der Vergleich mit den NMR-Spektren der unsubstituierten Stilben-Isomeren⁵⁾ sowie den Isomeren des α,α' -Dimethoxystilbens⁶⁾. Im Öl liegt hauptsächlich **4** vor.

4) U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron **25**, 691 (1961).

5) N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. W. Shoolery, NMR Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto 1962, Nr. 305/306.

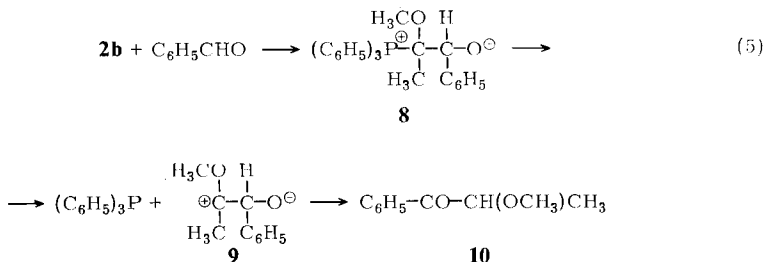
6) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

wird von einer erhöhten Temperaturempfindlichkeit begleitet: Eine ätherische Lösung von **2b** war bei Rückflußtemperatur in ca. 40 min entfärbt; bereits bei Raumtemperatur sind Lösungen von **2b** merklich instabil.

Tropft man zu einer bei -30° hergestellten Lösung von **2b** unter Kühlung langsam Benzaldehyd, so ist die Rotfärbung bereits nach Zugabe von 15–20% der stöchiometrischen Menge vollständig verschwunden. Bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fanden wir weder das erwartete β -Methoxy- β -methylstyrol⁹⁾ noch Triphenylphosphinoxid. Demnach scheint sich **2b** mit Benzaldehyd nicht im Sinne der Wittig-Reaktion umzusetzen. An phosphorhaltigen Verbindungen konnten wir neben unverändertem **1b** (30%) nur Triphenylphosphin (als Methyltriphenylphosphoniumjodid) in 67proz. Ausbeute isolieren. Das Hauptprodukt der Reaktion wurde durch Analysen und Spektren sowie an Hand des 2,4-Dinitrophenylhydrazons¹⁰⁾ als α -Methoxypropioiphenon (**10**)¹¹⁾ identifiziert. Daneben fanden wir Hinweise auf 2,3-Dimethoxy-2-buten (**6b**, **7b**), das analog Gl. (3) und (4) entstanden sein könnte.

Mit Benzophenon reagierte **2b** nicht.

Die Bildung von **10** steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei der Reaktion von (n-Butoxymethylen)triphenylphosphoran mit Butyraldehyd neben dem erwarteten Olefin in über doppelt so großer Ausbeute $\frac{1}{2}$ 1-n-Butoxy-2-pentanone entsteht^{3b)}.



Für die Bildung dieses Ketons wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der, auf die Bildung von **10** übertragen, Gl. (5) entsprechen würde. Demnach könnte sich zwar aus Ylid und Aldehyd das entsprechende Betain **8** bilden, das jedoch nicht zu Phosphinoxid und Olefin reagieren, sondern Triphenylphosphin abspalten würde.

Zwischenstufen wie **9** werden auch bei der Abspaltung von Stickstoff aus den Reaktionsprodukten von Aldehyden und Diazoverbindungen postuliert¹²⁾. Die Art ihrer Stabilisierung hängt zwar stark von den Reaktionsbedingungen ab, bei der Reaktion von Benzaldehyd mit Diazoalkanen wurden jedoch nur die durch Hydridwanderung entstandenen Alkylphenylketone gefunden, so daß eine derartige Stabilisierung auch für **9** nicht unwahrscheinlich erscheint.

Die Frage, warum (Methoxymethylen)triphenylphosphoran mit Benzaldehyd im Sinne der Wittig-Reaktion reagiert, **2b** unter gleichen Bedingungen jedoch nicht,

9) A. J. Kresge und H. J. Chen, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2418 (1972).

10) F. Ramirez und A. F. Kirby, J. Am. Chem. Soc. **75**, 6026 (1953); **76**, 1038 (1954).

11) M. S. Newman und P. F. Beal, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5161 (1950).

12) C. D. Gutsche, Org. React., Bd. **8**, S. 364, Verlag John Wiley & Sons, London 1954.

kann ohne weitere Versuche nicht beantwortet werden. Diese müßten sowohl den vorgeschlagenen Reaktionsablauf, als auch die Frage der Beeinflussbarkeit der entstehenden Produkte durch Variation der Versuchsbedingungen zu prüfen haben.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Dr. K. H. Dötz, Herrn Doz. Dr. J. Müller und Herrn Doz. Dr. C. G. Kreiter für wertvolle Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten, an denen Phosphor-Ylide beteiligt waren, wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, alle Lösungsmittel waren über Natrium bzw. P_4O_{10} getrocknet und im N_2 -Strom destilliert.

Darstellung der Phosphoniumsalze

1) (*α*-Methoxybenzyl)triphenylphosphoniumchlorid (**1a**): Zu einer Lösung von 39.3 g (0.15 mol) Triphenylphosphin in ca. 200 ml absol. Äther werden 20.7 ml (0.15 mol) (*α*-Chlorbenzyl)methyläther¹³⁾ gegeben und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 6 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Kristallbrei wird anschließend über eine Nutsche abfiltriert und im Soxhlet mit Äther extrahiert, um mitgerissenes Triphenylphosphin zu entfernen. Zuletzt wird das farblose Pulver i. Hochvak. bei ca. 60° getrocknet. Ausb. 54.4 g (86%). Schmp. 158° (Zers.). — ¹H-NMR ($CDCl_3$, ext. TMS): C_6H_5 , CH $\tau = 1.87-2.72$ (m, 21), OCH_3 6.34 (s, 3)

$[C_{26}H_{24}OP]Cl$ (418.9) Ber. C 74.55 H 5.77 Cl 8.46 O 3.82 P 7.39

Gef. C 74.37 H 5.65 Cl 8.70 O 3.55 P 7.50

2) (*α*-Methoxybenzyl)trimethylphosphoniumchlorid: Zu einer Lösung von 5.5 ml (40 mmol) (*α*-Chlorbenzyl)methyläther¹³⁾ in ca. 50 ml absol. Äther werden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam 3.2 ml (40 mmol) Trimethylphosphin in ca. 30 ml Äther getropft. Der sofort ausfallende Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.1 g (22%). Schmp. 198–200° (Zers.). — ¹H-NMR ($CDCl_3$, ext. TMS): C_6H_5 $\tau = 2.29-2.58$ (m, 5), CH 3.53 (d, 1), OCH_3 6.43 (s, 3), CH_3 7.84 (d, 9). $J_{(P-CH)} = 10.8$ Hz; $J_{(P-CH_3)} = 14.8$ Hz¹⁴⁾.

$[C_{11}H_{18}OP]Cl$ (232.7) Ber. C 56.78 H 7.80 Cl 15.23 P 13.31

Gef. C 56.59 H 8.01 Cl 15.20 P 13.76

3) (1-Methoxyäthyl)triphenylphosphoniumchlorid (**1b**): Zu einer Lösung von 39.3 g (0.15 mol) Triphenylphosphin in ca. 200 ml absol. Benzol werden 14.2 g (0.15 mol) (1-Chloräthyl)methyläther¹⁵⁾ gegeben und 40 h bei 40° gerührt. Aufarbeitung des farblosen Niederschlages wie bei **1a** ergibt 29.9 g (56%). Zers.-P. 93°. — ¹H-NMR ($CDCl_3$, ext. TMS): C_6H_5 $\tau = 1.83-2.38$ (m, 15), CH 3.24 (Doppel-qu, 1), OCH_3 6.35 (s, 3), CH_3 8.35 (Doppel-d, 3); $J_{(H-C-C-H)} = 6.5$ Hz, $J_{(H-C-P)} = 4.5$ Hz; $J_{(H-C-C-P)} = 18$ Hz¹⁴⁾.

$[C_{21}H_{22}OP]Cl$ (356.8) Ber. C 70.69 H 6.22 O 4.48 P 8.68

Gef. C 70.68 H 6.21 O 4.10 P 8.50

*Darstellung von (*α*-Methoxybenzyliden)triphenylphosphoran (2a) und Reaktion mit Benzaldehyd:* Zur Suspension von 18.9 g (45 mmol) **1a** in ca. 150 ml absol. Äther werden unter Eiskühlung 40 mmol Phenyllithium in ca. 80 ml Äther getropft. Sofort nach Beendigung

¹³⁾ F. Straus und H. Heinze, Liebigs Ann. Chem. **493**, 203 (1932).

¹⁴⁾ Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

¹⁵⁾ H. R. Henze und J. T. Murchison, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4077 (1931).

des Zutropfens ist der Gilman-Test negativ¹⁶). Zu der roten Lösung des Ylides werden nun 3.8 ml (38 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd gegeben, wobei sich in exothermer Reaktion die Lösung entfärbt und ein heller Niederschlag ausfällt. Es wird 2 h unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten über eine G3-Fritte filtriert. Aus dem Rückstand läßt sich unumgesetztes **1a** durch Chloroform herauslösen. Das Filtrat wird mit dest. Wasser ausgeschüttelt, die Ätherphase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und durch Schmp. sowie IR-Spektrum im Vergleich mit authent. Proben als Triphenylphosphinoxid identifiziert.

Nach vollständigem Abziehen des Äthers erhält man einen klebrigen Rückstand, aus dem bei 90° Badtemp. i. Hochvak. 3.7 g **3** und **4** als schwach gelbes Öl abdestillieren. Aus diesem Öl kristallisieren bei längerem Stehenlassen 2.9 g eines farblosen Feststoffes (A). Das überstehende Öl (B) wird mit wenig Pentan verdünnt und dekantiert, der Feststoff aus Pentan umkristallisiert. Ausb. (**3+4**) 3.7 g (46% bez. Phenyllithium). Schmp. (A): 48–50°. – ¹H-NMR (CD₃COCD₃, int. TMS): (A): C₆H₅ τ = 2.07–2.78 (m, 10), CH 3.74 (s, 1), OCH₃ 6.36 (s, 3). – (B): C₆H₅ τ = 1.79–2.78 (m, 5), 2.91 (s, 5), CH 4.04 (s, 1), OCH₃ 6.19 (s, 3). – MS (A) (Atlas CH 4, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen, 50 eV): m/e = 210, ferner Fragmente bei m/e = 210, 195, 180, 179, 167, 165, 152, 105. – m^* = 181.0 (195 + CH₃), 143.0 (167 + CO), 138.3 (152 + CH₃), 52.5 (105 + C₆H₅CO).

(A): C₁₅H₁₄O (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 O 7.61

Gef. C 85.15 H 6.69 O 7.90 Mol.-Masse 210 (MS)

Thermische Zersetzung von (α -Methoxybenzyliden)triphenylphosphoran (2a): Eine Lösung von **2a**, aus 8.4 g (20 mmol) **1a** und 19 mmol Phenyllithium in ca. 100 ml absol. Benzol wie zuvor dargestellt, wird solange auf 60° erhitzt, bis die rote Farbe der Lösung verschwunden ist (ca. 15 min). Die erkaltete Lösung wird über eine G3-Fritte filtriert. Aus dem Rückstand lassen sich durch Auswaschen mit Chloroform 0.13 g **1a** zurückgewinnen.

Aus der durch Eindampfen des Filtrates erhaltenen zähen Masse destilliert bis 90° i. Hochvak. ein farbloses Öl an einen mit flüssigem Stickstoff gespeisten Kühlfinger, das beim Stehenlassen zum Teil in farblosen Plättchen kristallisiert. Durch Umkristallisieren aus Hexan erhält man 0.40 g **6a** und **7a** (die erste Fraktion beim Auskristallisieren besteht aus reinem **7a**).

Aus dem mit der Mutterlauge vereinigten Destillationsrückstand lassen sich 18.5 mmol Triphenylphosphin isolieren (als Methyltriphenylphosphoniumjodid ¹H-NMR-spektroskopisch und durch Mischprobe identifiziert).

Das dann noch verbleibende Substanzgemisch besteht aus weiteren 0.7 g rohem **6a** und **7a** und nicht näher untersuchten Verbindungen, die im ¹H-NMR-Spektrum nur Aromaten-Signale aufweisen. Ges.-Ausb. an **6a** und **7a**: 1.1 g (48%, bez. Phenyllithium). Alle spektroskopischen Daten (IR-, ¹H-NMR-, Massenspektren) stimmen mit den bereits früher veröffentlichten⁶⁾ überein.

C₁₆H₁₆O₂ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71

Gef. C 80.27 H 6.85 Mol.-Masse 240 (MS)

Darstellung von (1-Methoxyäthyliden)triphenylphosphoran (2b) und Reaktion mit Benzaldehyd: Zu einer auf –30° gekühlten Suspension von 14.3 g (40 mmol) **1b** in ca. 150 ml absol. Äther werden 40 mmol Phenyllithium in ca. 100 ml Äther getropft. Sobald der Gilman-Test¹⁶ negativ ist, wird langsam frisch dest. Benzaldehyd zugegeben, bis nach ca. 0.7–0.8 ml die ursprünglich dunkelrote Lösung entfärbt ist.

Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt wie bei der Umsetzung von **2a**, ohne daß jedoch beim Einengen der Ätherphase Triphenylphosphinoxid ausfällt. Bei der Destillation

¹⁶⁾ H. Gilman und F. Schulze, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

i. Hochvak. erhält man 0.7 g eines schwach gelben Öls (A), zusätzlich kondensieren in eine zwischen Destillationsapparat und Pumpe geschaltete, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle 1.2 g einer farblosen Flüssigkeit (B). Aus dem Destillationsrückstand können 27 mmol (67%) Triphenylphosphin (als Methyltriphenylphosphoniumjodid) isoliert werden.

Bei (B) handelt es sich zufolge dem $^1\text{H-NMR}$ - sowie Massen-Spektrum neben Benzol um 2,3-Dimethoxy-2-buten (**6b**, **7b**). — $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (B) (CD_3COCD_3 , int. TMS): $\tau = 2.74$ (s, 31), 6.49 (s, 1), 6.58 (s, 2.8), 8.18 (s, 2.8), 8.26 (s, 1). — Massenspektrum von (B) (Atlas CH 4, Ionenquelle TO4, Direkteinlaß, 50 eV): Hauptpeaks bei $m/e = 116, 101, 78, 77$.

(A) wird bei 13 Torr fraktioniert destilliert; die am höchsten siedende Fraktion (110 bis 112°) besteht aus α -Methoxypropioiphenon (**10**) (Lit.¹¹): $89-95^\circ/4$ Torr). Ausb. 0.41 g (25% bez. Benzaldehyd, 6.5% bez. Phenyllithium). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3 , int. TMS): C_6H_5 $\tau = 1.91-2.24, 2.41-2.94$ (m, 5), CH 5.35 (qu, 1), OCH_3 6.67 (s, 3), CH_3 8.57 (d, 3), $J_{(\text{H-C-C-H})} = \text{ca. } 7$ Hz. — IR (CCl_4): 2985 (s), 2935 (s), 2900 (s), 2823 (s), 1698 (vs), 1680 (vs), 1600 (s), 1448 (s), 1267 (s), 1228 (s), 1210 (s), 1125 (s, sh), 1118 (vs), 960 (s), 950 (s), 695 cm^{-1} (s). — MS (Atlas CH 4, Ionenquelle TO4, Direkteinlaß, 50 eV): Molekülpeak $m/e = 164$ sehr schwach, ferner charakteristische Fragmente bei $m/e = 134, 105, 91, 77, 59, 51$.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **10**: Umkristallisiert aus Aceton: Schmp. $159-160^\circ$, aus Methanol: $134-162^\circ$ (Lit.¹¹): $159.5-160.5^\circ$, Lit.¹⁰): *syn*-Isomeres $163-164^\circ$, *anti*-Isomeres $133-134^\circ$.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CD_3COCD_3 , int. TMS), *syn*-Isomeres: C_6H_3 $\tau = 0.88-1.05, 1.45$ bis 1.77 (m, 3), C_6H_5 1.93–2.20, 2.35–2.60 (m, 5), CH 4.87 (qu, 1), OCH_3 6.43 (s, 3), CH_3 8.38 (d, 3), $J_{(\text{H-C-C-H})} = \text{ca. } 7$ Hz. — *anti*-Isomeres (CD_3COCD_3 , int. TMS): C_6H_3 $\tau = 0.88-1.05, 1.45-1.77$ (m, 3), C_6H_5 1.93–2.20, 2.35–2.60 (m, 5), CH 5.60 (q, 1), OCH_3 6.54 (s, 3), CH_3 8.63 (d, 3), $J_{(\text{H-C-C-H})} = \text{ca. } 6$ Hz). — Die IR-Spektren stimmen mit den in l. c.¹⁰ abgebildeten überein. — Massenspektrum (Atlas CH 4, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen, 50 eV): Molekülpeak m/e 344, ferner Fragmente bei $m/e = 312, 295, 149, 148, 117$. $m^* = 283.0$ ($312 + \text{CH}_3\text{OH}$), 278.9 ($295 + \text{OH}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$ (344.3) Ber. C 55.81 H 4.68 N 16.27 O 23.23

Gef. C 55.59 H 4.85 N 16.04 O 23.20 Mol.-Masse 344 (MS)

[409/72]