

Das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip, 3<sup>1)</sup>

## Die Anwendung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips auf Wittig-Reaktionen

Bernd Giese\*, Johanna Schoch und Christoph Rüdhardt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 1. Juli 1977

In Wittig-Reaktionen zwischen den Phosphor-Yliden **4a–c** und den Aldehyden **5a–e** steigt in Acetonitril unterhalb von 130°C die Selektivität der Ylide mit zunehmender Reaktivität an. So vergrößert sich bei 20°C die Konkurrenzkonstante  $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$  von 320 auf 705, wenn **4c** durch das 5.7 mal reaktivere Ylid **4a** ersetzt wird, und der  $\rho$ -Wert steigt von 2.35 auf 2.70 an (s. Tab. 1). Messungen bei 70°C zeigen, daß dieses Versagen des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips (RSP)<sup>8)</sup> nicht dadurch hervorgerufen wird, daß die Meßtemperatur oberhalb der isoselektiven Temperatur ( $T_{is}$ ) liegt (s. Tab. 2, Abb.). Die Experimente werden mit einer einstufigen Bildung von Oxaphosphetanen **3** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gedeutet. Der gegenläufige Effekt der Arylsubstituenten in den Phosphor-Yliden (X in **4a–c**) auf die P–O-Bindungsbildung einerseits und die C–C-Bindungsbildung andererseits macht Übergangszustände wahrscheinlich (z. B. **6** oder **7** im Schema 2), bei denen die einzelnen Bindungen unterschiedlich weit ausgebildet sind.

### The Reactivity-Selectivity Principle, 3<sup>1)</sup>

#### Application of the Reactivity-Selectivity Principle to Wittig Reactions

In Wittig reactions of phosphonium ylids **4a–c** and aldehydes **5a–e** the selectivity of the ylids increases with increasing reactivity in acetonitrile below 130°C. At 20°C the competition constant  $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$  increases from 320 to 705 when **4c** is replaced by the ylide **4a**, which is 5.7 times more reactive. The  $\rho$ -value increases from 2.35 to 2.70 (table 1). Measurements at 70°C show that the reason for the failing of the reactivity-selectivity principle (RSP) is not the fact that the temperature of measurement is above the isoselective temperature  $T_{is}$  (table 2, figure). The experiments are explained by a one-step formation of oxaphosphetanes **3** at the rate-determining step. The opposite effect of substituents in phosphonium ylides (X in **4a–c**) on the formation of the P–O-bond on the one hand and of the C–C-bond on the other, makes transition states likely at which the individual bonds have been formed to different extents, e. g. **6** or **7** (scheme 2).

Kinetische Studien an Wittig-Reaktionen<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß bei Umsetzungen stabilisierter Phosphor-Ylide **1** ( $R' = CO_2R'$ , Aryl) mit aromatischen Aldehyden in salzfreien, aprotischen Lösungen die Bildung des Betains **2** nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann<sup>3,4)</sup>.

<sup>1)</sup> 2. Mitteil.: B. Giese und K. Heuck, Chem. Ber. 111, 1384 (1978), vorstehend.

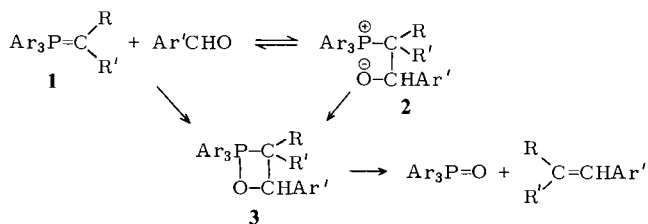
<sup>2)</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

<sup>3)</sup> C. Rüdhardt, P. Panse und S. Eichler, Chem. Ber. 100, 1144 (1967).

<sup>4)</sup> P. Frøyen, Acta Chem. Scand. 26, 2163 (1972).

Zur Deutung der Stereochemie wurde angenommen, daß in einer raschen, umkehrbaren Reaktion das Betain **2** durchlaufen wird, aus dem über das Oxaphosphetan **3** die Reaktionsprodukte entstehen<sup>3, 5)</sup>.

Schema 1



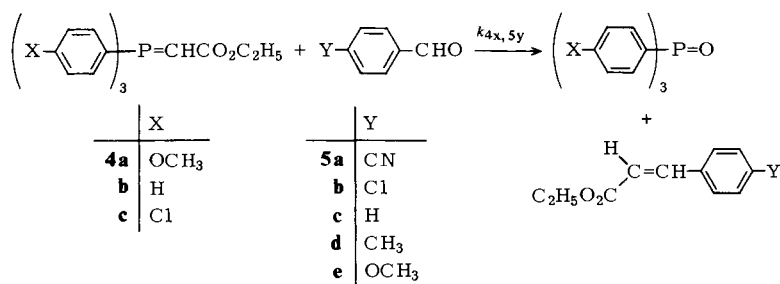
Während Betaine als Zwischenstufen von *Wittig*-Reaktionen in aprotischen, salzfreien Lösungen nicht nachgewiesen wurden, konnten Oxaphosphetane NMR-spektroskopisch identifiziert werden<sup>6)</sup>. Dieser Befund ließ, zusammen mit den sehr negativen Aktivierungsentropien<sup>4, 7)</sup> und dem geringen Einfluß aprotischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>3, 4)</sup>, Zweifel an dem Auftreten von Betainen unter diesen Bedingungen aufkommen<sup>4, 6, 7a)</sup>.

Einen Beitrag zur Unterscheidung zwischen einstufiger und zweistufiger Bildung des Oxaphosphetans **3** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ermöglicht die Anwendung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips (RSP)<sup>1, 8)</sup> auf Phosphor-Ylide in *Wittig*-Reaktionen.

Auch für radikalische Zwischenstufen findet sich kein Hinweis. So treten weder bei CIDNP- noch bei ESR-Messungen die für Radikale typischen Signale auf (s. experimenteller Teil).

## A. Substituenten- und Temperaturvariation

Aufbauend auf Reaktivitätsmessungen von R $\ddot{u}$ chardt<sup>3)</sup> wurden die Selektivitäten<sup>9)</sup> der Ylide **4a**–**c** mit den Aldehyden **5a**–**e** in Konkurrenzexperimenten bestimmt (s. Tab. 1).



<sup>5)</sup> M. Schlosser, *Top. Stereochem.* **5**, 1 (1970).

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> E. Vedejs und K. A. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5778 (1973). – <sup>6b)</sup> M. Schlosser, A. Piskale, C. Tarchini und H. B. Tuong, *Chimia* **29**, 341 (1975).

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> N. A. Nesmeyanov, E. V. Vishtok und O. A. Reutov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **210**, 1102 (1973) [*Chem. Abstr.* **79**, 91259m (1973)]. – <sup>7b)</sup> A. J. Speziale und D. E. Bissing, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3878 (1963).

<sup>8)</sup> B. Giese, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 125 (1977).

<sup>9)</sup> Als Reaktivitäten sollen die lg *k*-Werte definiert werden. Selektivitäten geben die Unterschiede der Reaktivitäten an.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten  $k_{4x,5c}$ , Konkurrenzkonstanten  $k_{4x,5y}/k_{4x,5c}$  bzw.  $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$  und  $\rho$ -Werte der Phosphor-Ylide **4a–c** in Reaktionen mit den Aldehyden **5a–e** bei 20°C in Acetonitril

Phosphor-Ylid	Aldehyd	$10^3 \cdot k_{4x,5c}$ <sup>a)</sup> (l/mol · s)	$k_{4x,5y}/k_{4x,5c}$ <sup>b)</sup>	$k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$ <sup>b)</sup>	$\rho$ <sup>c)</sup>
<b>4a</b>	<b>5a</b>		55		
	<b>5b</b>		4.6		
	<b>5c</b>	7.36	≅ 1.0	705	2.70
	<b>5d</b>		0.36		
	<b>5e</b>		0.078		
<b>4b</b>	<b>5a</b>		40		
	<b>5b</b>		4.1		
	<b>5c</b>	2.37	≅ 1.0	460	2.54
	<b>5d</b>		0.38		
	<b>5e</b>		0.087		
<b>4c</b>	<b>5a</b>		30		
	<b>5b</b>		3.6		
	<b>5c</b>	1.30	≅ 1.0	320	2.35
	<b>5d</b>		0.43		
	<b>5e</b>		0.094		

<sup>a)</sup> Meßwerte der Lit.<sup>3)</sup>

<sup>b)</sup> Mittlere Fehler  $\pm 8\%$ .

<sup>c)</sup> Folgende  $\sigma$ -Werte wurden verwandt: CN = 0.66, Cl = 0.227, H = 0.00, CH<sub>3</sub> = -0.17, OCH<sub>3</sub> = -0.40. Die Korrelationskoeffizienten der *Hammett*-Beziehung sind 0.9995 (**4a**), 0.9987 (**4b**) und 0.9981 (**4c**). Die  $\rho$ -Werte besitzen mittlere Fehler von  $\pm 0.05$  bis 0.08.

Tab. 2. Konkurrenzkonstanten  $k_{4x,5y}/k_{4x,5c}$  bzw.  $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$  und  $\rho$ -Werte der Phosphor-Ylide **4a–c** in Reaktionen mit den Aldehyden **5a–c** und **5e** bei 70°C in Acetonitril

Phosphor-Ylid	Aldehyd	$k_{4x,5y}/k_{4x,5c}$ <sup>a)</sup>	$k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$ <sup>a)</sup>	$\rho$ <sup>b)</sup>
<b>4a</b>	<b>5a</b>	28		
	<b>5b</b>	4.0		
	<b>5c</b>	≅ 1.0	280	2.3
	<b>5e</b>	0.10		
	<b>5a</b>	25		
<b>4b</b>	<b>5b</b>	3.9		
	<b>5c</b>	≅ 1.0	230	2.2
	<b>5e</b>	0.11		
	<b>5a</b>	23		
	<b>5b</b>	3.4		
<b>4c</b>	<b>5c</b>	≅ 1.0	195	2.1
	<b>5e</b>	0.12		

<sup>a)</sup> Mittl. Fehler  $\pm 10\%$ .

<sup>b)</sup> Mittl. Fehler  $\pm 0.1$ , Korrelationskoeffizienten jeweils 0.997.

Die Meßwerte in Tab. 1 zeigen, daß bei 20°C in Acetonitril der Übergang vom Ylid **4c** zum 5.7mal reaktiveren Ylid **4a** eine Erhöhung der Konkurrenzkonstanten  $k_{4x,5a}/k_{4x,5e}$  von 320 auf 705 hervorruft. In analoger Weise steigt der  $\rho$ -Wert von 2.35 auf 2.70 an.

Das RSP, das eine Abnahme der Selektivität mit zunehmender Reaktivität fordert<sup>1,8)</sup>, besitzt für diese Wittig-Reaktionen demnach keine Gültigkeit. Um zu überprüfen, ob der Anstieg der Selektivität mit wachsender Reaktivität darauf beruht, daß die isoselektive Temperatur ( $T_{is}$ )<sup>1,8,10)</sup> unterhalb von 20°C liegt, wurden die Konkurrenzkonstanten zusätzlich bei 70°C bestimmt (s. Tab. 2).

Der Vergleich der Konkurrenzkonstanten in Tab. 1 und 2 zeigt, daß mit steigender Temperatur die Unterschiede der Ylid-Selektivitäten kleiner werden. Aus dem Eyring-Diagramm (Abb.) kann auf eine isoselektive Temperatur von etwa 130°C extrapoliert werden.

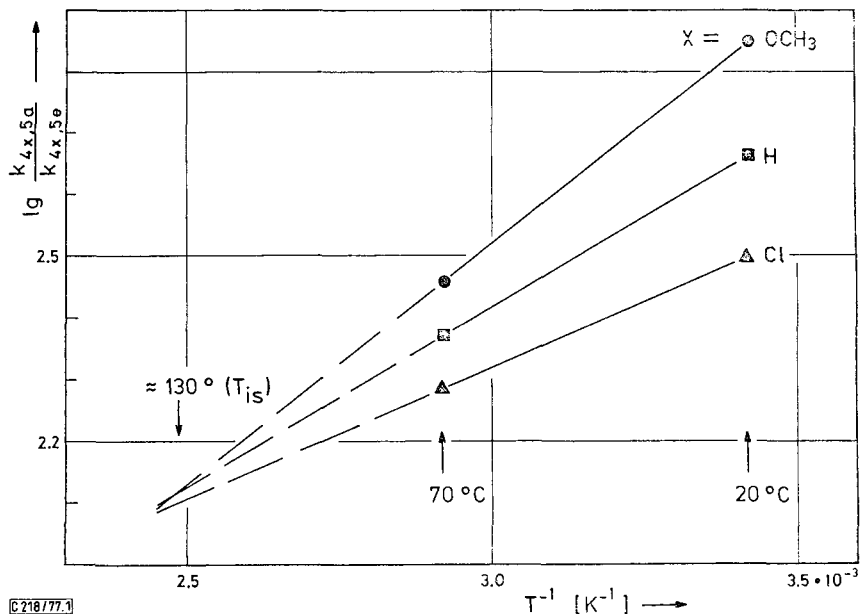


Abb.: Eyring-Diagramm der Selektivitäten ( $\lg k_{4x,5a} - \lg k_{4x,5e}$ ) für die Phosphor-Ylide **4a** ( $X = \text{OCH}_3$ , ●), **4b** ( $X = \text{H}$ , ■) und **4c** ( $X = \text{Cl}$ , ▲) in Acetonitril

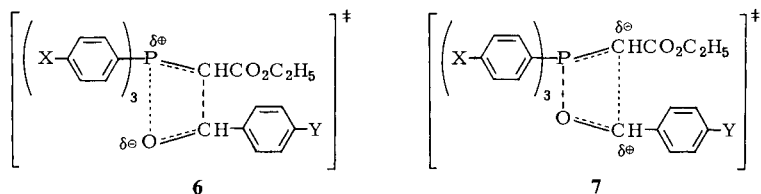
## B. Diskussion

Die isoselektive Temperatur ( $T_{is}$ ) von etwa 130°C (s. Abb.) schließt aus, daß die steigende Selektivität mit zunehmender Reaktivität der Ylide **4a–c** auf einem Überschreiten von  $T_{is}$  beruht<sup>1,8)</sup>. Vielmehr ist das gleichzeitige Anwachsen der Selektivität und der Reaktivität gut mit einer einstufigen Oxaphosphetanbildung vereinbar, bei der das Ausmaß der P–O- und C–C-Bindungsbildung in den Übergangszuständen von den Substituenten X und Y abhängt.

Die Destabilisierung der positiven Ladung am Phosphoratom durch Chlorsubstituenten ( $X = \text{Cl}$ ) begünstigt den Ladungsausgleich durch weitgehende P–O-Bindungsbildung im Übergangszustand 7. Dagegen erschweren Methoxysubstituenten ( $X =$

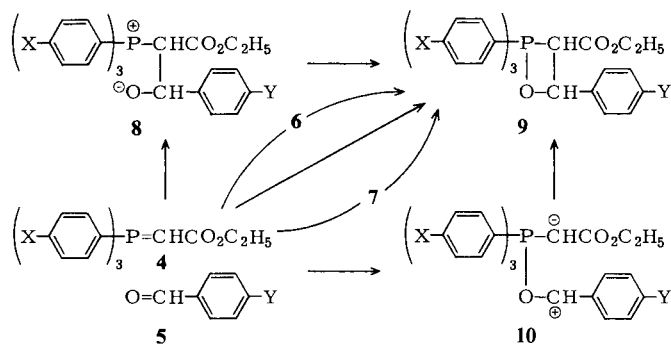
<sup>10)</sup> B. Giese, Angew. Chem. **88**, 161 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 174 (1976).

OCH<sub>3</sub>), die die positive Ladung am Phosphoratom stabilisieren, die P–O-Bindungs-  
bildung im Übergangszustand **6**. Genau entgegengesetzten Einfluß üben die Substitu-  
enten X auf die C–C-Bindungs-  
bildung aus, bei der negative Ladung vom Phosphor-  
Ylid abgezogen wird. In **6** ist deshalb die Umhybridisierung am Aldehydkohlenstoff  
weiter fortgeschritten als in **7**, so daß das reaktivere Ylid **4a** (X = OCH<sub>3</sub>) mit den Alde-  
hyden **5a–e** selektiver reagiert als das weniger reaktive Ylid **4c** (X = Cl).



Dieser Substituenteneinfluß auf die Struktur der Übergangszustände kann auch an-  
hand des Reaktionsschemas 2 erklärt werden, in dem neben dem einstufigen Weg (Diago-  
nale) zur Verdeutlichung der Substituenteneffekte die beiden zweistufigen über die  
Zwitterionen **8** und **10** ablaufenden Bildungsweisen von **9** eingezeichnet sind. Die Variation  
der Substituenten X und Y verschiebt den Übergangszustand der einstufigen Reaktion  
nicht nur entlang der Diagonalen, sondern auch orthogonal dazu in Richtung auf die  
Betaine **8** und **10**.

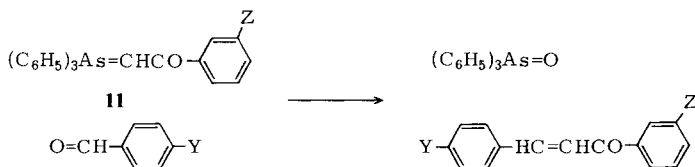
Schema 2



Stabilisieren die Substituenten X die positive Ladung am Phosphoratom (**4a**, X =  
OCH<sub>3</sub>), so wird der Übergangszustand **6** auf einem zum Zwitterion **8** hin energetisch  
abgesenkten Reaktionspfad durchlaufen. Das reaktivere Ylid **4a** ist selektiver, weil die  
negative Ladung weitgehend auf den Aldehyd übertragen ist (s. Tab. 1 und 2). Substi-  
tuenten, die die positive Ladung am Carbonylkohlenstoff stabilisieren (Y = OCH<sub>3</sub>), lassen  
dagegen Übergangszustände **7** entstehen, deren Strukturen eher den von Schemjakin<sup>11)</sup>  
vorgeschlagenen Betainen **10** ähnlich sind. In **7** ist die negative Ladung weitgehend  
auf das Phosphor-Ylid übertragen worden, so daß sich der Methoxysubstituent (X =  
OCH<sub>3</sub>) am Phosphor-Ylid nur wenig geschwindigkeitserhöhend auswirken kann. Bei

<sup>11)</sup> L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin, *Angew. Chem.* **76**, 113 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 250 (1964).

20°C in Acetonitril zeigt der weniger reaktive Methoxybenzaldehyd **5e** ( $Y = \text{OCH}_3$ ) mit 4.7 deswegen eine kleinere Konkurrenzkonstante  $k_{4a,5e}/k_{4c,5e}$  als der reaktivere, cyansubstituierte Benzaldehyd **5a** ( $Y = \text{CN}$ ), der eine Konkurrenzkonstante  $k_{4a,5a}/k_{4c,5a}$  von 10.4 besitzt (aus den Daten der Tab. 1 berechnet). Auch der Beobachtung, daß die Selektivität von Arsen-Yliden **11** mit steigender Stabilisierung der negativen Ladung am Ylidkohlenstoff durch elektronenziehende Substituenten  $Z$  sinkt<sup>7a)</sup>, wird dieses Deutungsschema gerecht: Je größer der Elektronenzug von  $Z$  ist, desto mehr nähert sich der Übergangszustand einer zu **7** analogen Struktur, in der ein elektronenziehender Aldehydsubstituent ( $Y$ ) seinen geschwindigkeitserhöhenden Effekt nicht wirksam ausüben kann. So besitzt das nitrosubstituierte Arsen-Ylid **11** ( $Z = \text{NO}_2$ ) mit 20.3 eine kleinere Konkurrenzkonstante als das reaktivere, unsubstituierte Ylid **11** ( $Z = \text{H}$ ), das mit 4-Chlorbenzaldehyd 41.6mal schneller reagiert als mit 4-Methoxybenzaldehyd (40°C in Benzol)<sup>7a)</sup>.



Ähnliche Betrachtungen zum Substitutionseinfluß auf die Lage der Übergangszustände haben das Versagen des RSP für Substitutionsreaktionen<sup>1, 8, 12)</sup>, Eliminierungen<sup>13)</sup> und säurekatalysierte Additionen<sup>14)</sup> erklärt, bei denen auf dem Wege der Produktbildung mehrere Bindungen gebrochen und gebildet werden<sup>8, 15)</sup>.

Eine alternative Beschreibung der Oxaphosphetanbildung bei der die Grenzorbitalwechselwirkungen berücksichtigt werden, kommt zu dem gleichen Ergebnis: Kann das Reaktionsgeschehen durch die energetische Wechselwirkung zwischen den hochliegenden HOMOs der Phosphor-Ylide<sup>16)</sup> und den LUMOs der Aldehyde beschrieben werden, dann erwartet man einen Anstieg der Selektivität mit wachsender Reaktivität<sup>8, 17)</sup> der Ylide.

Die überwiegende Bildung der *trans*-Alkene in Wittig-Reaktionen stabilisierter Phosphor-Ylide<sup>3, 5, 18)</sup> kann mit der koplanaren Anordnung der Reaktionszentren im Übergangszustand **6** bzw. **7** gedeutet werden. Es ist nicht zu erwarten, daß das Symmetrieverbot der einstufigen, thermischen  $\pi_2s + \pi_2s$ -Cycloadditionen auch auf Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Aldehyden ausgedehnt werden kann<sup>19)</sup>, weil der Einbau von Phosphor und Sauerstoff in die Doppelbindungssysteme so starke Störungen hervor-

<sup>12)</sup> E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2915 (1967); J. C. Harris und J. L. Kurz, ebenda **92**, 349 (1970).

<sup>13)</sup> R. A. More O'Ferrall, J. Chem. Soc. B **1970**, 274; D. A. Winey und E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3102 (1975).

<sup>14)</sup> W. P. Jencks, Chem. Rev. **72**, 705 (1972).

<sup>15)</sup> A. Pross, Adv. Phys. Org. Chem. **14**, 69 (1977).

<sup>16)</sup> K. A. O. Starzewski und H. Bock, J. Am. Chem. Soc. **98**, 8486 (1976).

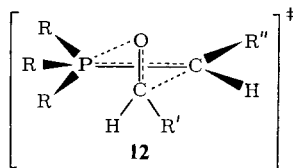
<sup>17)</sup> R. Sustmann, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974); K. N. Houk, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).

<sup>18)</sup> A. S. Arosa und I. Ugi, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 5/1b, S. 872–893, Thieme, Stuttgart 1972.

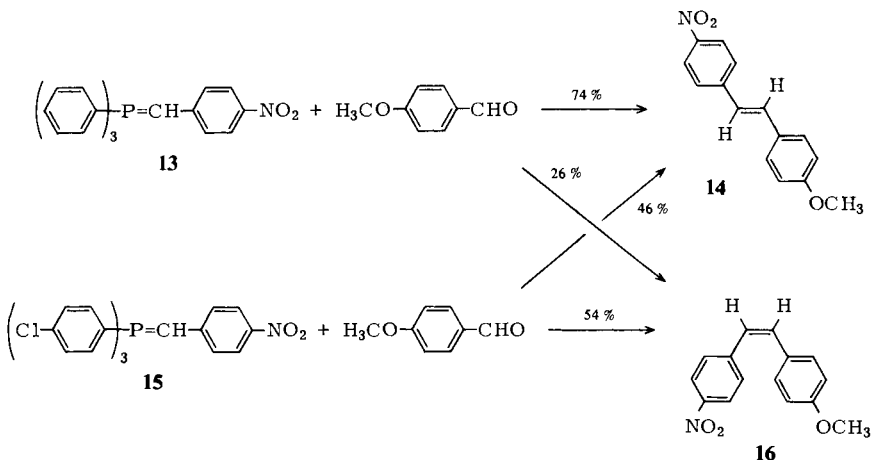
<sup>19)</sup> N. D. Epiotis, Angew. Chem. **86**, 825 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 751 (1974).

ruft<sup>20)</sup>, daß die *Woodward-Hoffmann-Regeln*<sup>21)</sup> in ihrer einfachen Form nicht anwendbar sind.

Allerdings hat *Vedejs*<sup>6a)</sup> für die bevorzugte Bildung der *cis*-Alkene bei *Wittig-Reaktionen* nicht-stabilerter Phosphor-Ylide die  $\pi_2 + \pi_2$ -Anordnung der Doppelbindungsorbitale im Übergangszustand **12** vorgeschlagen.



Beruhet das Überwiegen der *trans*-Alkene auf der koplanaren Anordnung der Reaktanden und hängt das Ausmaß der P–O- und C–C-Bindungsbildung in den Übergangszuständen von der Stabilisierung der Ladungen ab, dann sollte mit abnehmender Stabilisierung der positiven Ladung am Phosphoratom die *trans*-Stereoselektivität sinken, weil in den erst wenig ausgebildeten C–C-Bindungen der Übergangszustände **7** die sterischen Abstoßungen zwischen den Substituenten an den olefinbildenden C-Atomen vergleichsweise klein sind<sup>22)</sup>. Dieser Effekt kann bei der Umsetzung von **4a–c** mit **5a–e** nicht beobachtet werden, weil die *trans*-Zimtester jeweils mit über 95% im Alkenmisch weit überwiegen<sup>3, 23)</sup>. Jedoch zeigt die Bildung der Stilbene **14** und **16**, daß der *trans*-Anteil von 74 auf 46% sinkt, wenn das Triphenylphosphoran **13** durch das Tris-(4-chlorphenyl)phosphoran **15** ersetzt wird<sup>24)</sup>.



<sup>20)</sup> C. Trindle, J. T. Hwang und F. A. Carey, J. Org. Chem. **38**, 2664 (1973).

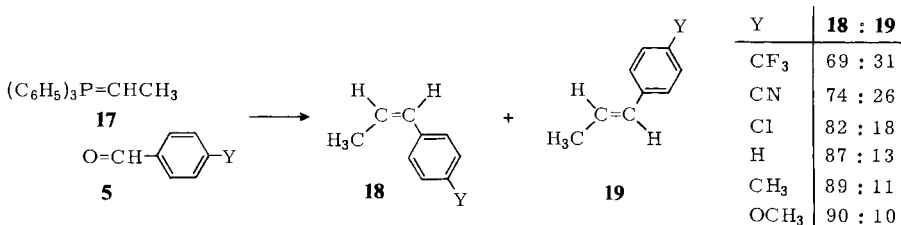
<sup>21)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

<sup>22)</sup> W. P. Schneider, Chem. Commun. **1969**, 785, hat die häufig beobachtete *cis*-Stereoselektivität mit ausschließlicher Bildung von P–O-Bindungen in Zwischenstufen analog **10** gedeutet.

<sup>23)</sup> Kürzlich hat K. Young (Dissertation, Philadelphia College of Pharmacy and Science, 1976) ein Absinken der *trans*-Zimtester beobachtet, wenn das Phosphor-Ylid **4** in *meta*-Position der Aromaten Methoxygruppen trägt.

<sup>24)</sup> A. W. Johnson und V. L. Kyllingstad, J. Org. Chem. **31**, 334 (1966).

In analoger Weise erhöhen Substituenten, die die positive Ladung am Aldehydkohlenstoff stabilisieren, den Anteil der *cis*-Alkene im Produktgemisch. So hat Schlosser<sup>25)</sup> die Zunahme der *cis*-Alkene **18** von 69 auf 90% beobachtet (0°C in Benzol), wenn bei der Umsetzung von **5** mit dem Triphenylphosphor-Ylid **17** der Aldehydschubstituent Y zwischen Y = CF<sub>3</sub> und Y = OCH<sub>3</sub> variiert wird.



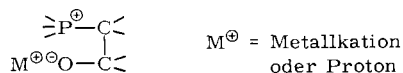
Bei der Umsetzung stabilisierter Phosphor-Ylide wie **4a–c** konnten die Oxaphosphetane bislang nicht direkt nachgewiesen werden. Vermutlich senkt die Bildung der energie günstigen, konjugierten Doppelbindungen in den Zimtestern die Aktivierungsenergie der Vierringöffnung.

### C. Schlussfolgerungen

Im Einklang mit der einstufigen Bildung der Oxaphosphetane für *Wittig*-Reaktionen in aprotischen, salzfreien Lösungen stehen folgende Beobachtungen:

1. die sehr negativen Aktivierungsentropien<sup>3,4)</sup>,
2. der NMR-spektroskopische Nachweis von Oxaphosphetanen bei Reaktionen nicht-stabilsierter Phosphor-Ylide<sup>6)</sup>,
3. der kleine oder gar inverse Einfluß aprotischer Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit<sup>3,4)</sup>,
4. die Zunahme der *cis*-Alkene im Produktgemisch mit abnehmender Stabilisierung der positiven Ladung am Phosphor<sup>24)</sup> und zunehmender Stabilisierung der positiven Ladung am Aldehydkohlenstoff<sup>25)</sup> und
5. der Anstieg der Selektivität bei Erhöhung der Reaktivität der Phosphor-Ylide **4a–c** in den Umsetzungen mit den Aldehyden **5a–e**.

Mit einem Wechsel im Reaktionsmechanismus ist zu rechnen, wenn *Wittig*-Reaktionen in Gegenwart von Protonendonatoren<sup>3)</sup> oder Salzen durchgeführt werden. Die Stabilisierung der negativen Ladung am Sauerstoff durch zugesetzte Kationen sollte betainartige Zwischenstufen z.B. des Typs **15** begünstigen<sup>26)</sup>.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>25)</sup> M. Schlosser und K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. **708**, 1 (1967).

<sup>26)</sup> M. Schlosser, H. B. Tuong und C. Tarchini, Chimia **31**, 219 (1977). Die Betainform kann natürlich auch durch wirkungsvolle Delokalisation der Ladungen begünstigt werden.



## Experimenteller Teil

*Ausgangsmaterialien:* Tris(4-methoxyphenyl)- (**4a**), Triphenyl- (**4b**) und Tris(4-chlorphenyl)-(ethoxycarbonylmethylen)phosphoran (**4c**) wurden nach Lit.<sup>3)</sup> synthetisiert. Die Aldehyde **5a**–**e** sind jeweils frisch destilliert bzw. umkristallisiert und Acetonitril erst nach mehrmaligem Erhitzen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Fraktionierung über Kaliumcarbonat eingesetzt worden.

*Methodik der Konkurrenzkinetischen Messungen:* Zur Bestimmung der in den Tab. 1 und 2 zusammengestellten Konkurrenzkonstanten wurden etwa 0.1 mmol der Phosphor-Ylide **4a**, **4b** oder **4c** in 5 ml Acetonitril gelöst, thermostabilisiert und mit 10 ml einer thermostatisierten Acetonitrillösung versetzt, in der ein Gemisch der Aldehyde **5y** und **5c** gelöst war. Je nach Reaktivität der Aldehyde **5y** wurden zu etwa 1 mmol des reaktiveren Aldehyds noch soviel an weniger reaktivem Aldehyd eingewogen, daß ein möglichst kleiner Fehler der gaschromatographischen Analyse der Zimtester entstand. Nach Beendigung der Reaktion (mehrere Stunden bei 20°C, 5–30 min bei 70°C) wurde die Lösung auf etwa 5 ml eingeeengt und das Konzentrationsverhältnis der Zimtester bei 140°C auf einer 15proz. SE-30-Säule von 1 m Länge gaschromatographisch bestimmt. Aus dem Konzentrationsverhältnis der Zimtester und dem der eingewogenen Aldehyde wurden nach Gl. (a) die Konkurrenzkonstanten bestimmt<sup>27)</sup>.

$$\frac{k_{4x, 5y}}{k_{4x, 5c}} = \frac{[\text{substituierter Zimtester}] [5c]}{[\text{unsubstituierter Zimtester}] [5y]} \quad (\text{a})$$

Bei Variation der eingesetzten Aldehyde blieben die Konkurrenzkonstanten innerhalb von  $\pm 8$  bis 10% konstant.

*Spektroskopische Untersuchungen:* Zwischen  $-10$  und  $+37^\circ\text{C}$  wurden 0.1 M Lösungen von **4a** und **5c** in CDCl<sub>3</sub> vereinigt und alle 30 s die vinylicchen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometer (Varian A-60) zusammen mit den aromatischen Protonen registriert. Die beobachteten Signale zeigten keine Polarisierung. Bei Ausführung der gleichen Experimente in der Küvette eines ESR-Spektrometers (Bruker, B-ER-420) waren keine Signale von paramagnetischen Teilchen nachzuweisen.

<sup>27)</sup> K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.