

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XLII<sup>1)</sup>

## Eine Aufbausequenz für Acetylene aus Carbonsäurechloriden und Phosphonium-Yliden über 1,2-Diketone

Hans Jürgen Bestmann\*, Kamlesh Kumar und Lothar Kisielowski

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 18. November 1982

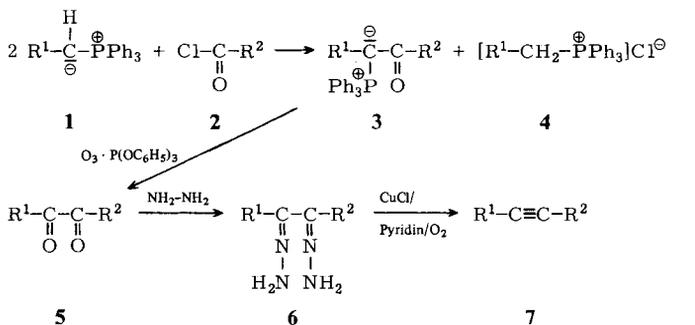
### Reactions with Phosphine Alkenes, XLII<sup>1)</sup>

#### A Sequence for the Preparation of Acetylenes Starting from Carboxylic Chlorides and Phosphorus Ylides via 1,2-Diketones

Phosphorus ylides **1** and carboxylic chlorides **2** react with transylidation to give acyl ylides **3** which are oxidized with the adduct of ozone to triphenyl phosphite to yield 1,2-diketones **5**. These are converted into the bis(hydrazones) **6** which are oxidized with O<sub>2</sub>/CuCl in pyridine giving acetylenes **7**.

Reaktionsfolgen, die es gestatten, langkettige Alkine aus zwei großen Bruchstücken mit definierter Lage der Dreifachbindung und ohne nennenswerte Isomerisierung zu Allenen aufzubauen, sind nicht sehr zahlreich<sup>2)</sup>. Im folgenden berichten wir über eine solche Methode zur Darstellung von Acetylenen.

Phosphinalkylene **1** lassen sich unter Umylidierung<sup>3)</sup> mit Säurechloriden **2** acylieren<sup>4)</sup>. Man erhält neben den Phosphoniumsalzen **4** die Acylylide **3**. Die besten Ausbeuten an **3** ergeben sich,



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>d</b>	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	<b>e</b>	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> CH=CH <sub>2</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub> [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>			

wenn man die Phosphorane **1** mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen **4** herstellt<sup>5)</sup> (Ausbeuten vgl. Tab. 1). Bei der Darstellung von **1** aus **4** mit Natriumamid treten häufig Nebenreaktionen auf, die die spätere Umsetzung mit Säurechloriden **2** stören.

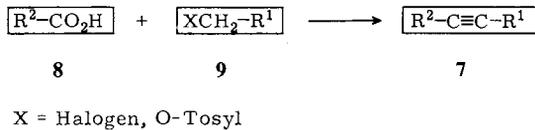
Keto-Ylide **3** lassen sich mit Natriumperodat<sup>6)</sup> oder Kaliumpermanganat<sup>7)</sup> zu 1,2-Diketonen **5** oxidieren. Die besten Ausbeuten an **5** erhält man jedoch, wie wir fanden<sup>8)</sup>, bei der Oxidation von **3** mit dem Addukt von Ozon an Triphenylphosphit<sup>9)</sup> (Ausbeuten vgl. Tab. 1).

Die 1,2-Dicarbonylverbindungen **5** kann man mit Hydrazin unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen in die Bishydrazone **6** überführen (Ausbeuten vgl. Tab. 1).

Für die Oxidation von Hydrazonen **6** zu Acetylenen sind verschiedene Methoden beschrieben worden<sup>10)</sup>. Die besten Ausbeuten erzielten wir mit Sauerstoff/Kupfer(I)-chlorid in Pyridin<sup>11)</sup>.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die von uns untersuchten Beispiele.

Die angeführte Sequenz an sich bekannter Reaktionsschritte gestattet es, aus Carbonsäuren **8** über ihre Säurechloride **2** bzw. ihre Thiolester<sup>3)</sup> oder Imidazole<sup>12)</sup> und Alkylhalogeniden **9** oder Tosylaten über die daraus darstellbaren Ylide **1** Acetylene **7** mit definierter Lage der Dreifachbindung aufzubauen.



## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Spektrometer C 60 H, Fa. Jeol-Tokio, CDCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel, Tetramethylsilan als innerer Standard.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von α-(Triphenylphosphoranyliden)ketonen 3:* Alle Operationen werden, soweit nicht anders angegeben, unter Feuchtigkeitsausschluß und Stickstoffschutz ausgeführt. Zu einer Suspension von 22.95 g (150 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 330 ml wasserfreiem Hexan gibt man 150 mmol Phosphoniumsalz **4** (in den meisten Fällen Bromid anstelle von Chlorid) und kocht 7 h unter Rückfluß. Anschließend läßt man bei -20 °C über Nacht stehen, wobei das gebildete Ylid **1** auskristallisiert. Um eine quantitative Ausfällung von **1** zu ermöglichen, kühlt man vor dem Abfiltrieren auf -78 °C ab. Man läßt zunächst absitzen und filtriert über eine Fritte, wobei man darauf achtet, daß der Niederschlag erst zum Schluß auf die Fritte gelangt. Der Filterkuchen wird dann mit 300 ml wasserfreiem Toluol durchgewaschen, wobei sich das Ylid löst, während das Natriumhalogenid auf der Fritte zurückbleibt und nochmals mit Toluol gewaschen wird. Das gesamte Volumen der Ylidlösung soll etwa 700 ml betragen. Man erhitzt sie nun zum Sieden und tropft innerhalb von 4 h ca. 70 mmol frisch destilliertes, in ca. 320 ml wasserfreiem Toluol gelöstes Säurechlorid **2** zu. Da die Lösung des Acylylids **1** rot und die des Acylylids **3** gelb ist, gibt es einen Umschlagpunkt, wie bei einer Titration. Sobald der Farbumschlag eingetreten ist, ist die Reaktion abgeschlossen und der Stickstoffschutz kann entfallen. Man saugt vom gebildeten Phosphoniumsalz **4** ab, wäscht den Filterkuchen mit Benzol und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Das Acylylid **3** wird aus Ligroin/Essigester (2:1) umkristallisiert. Folgende Verbindungen wurden auf diesem Wege dargestellt (Ausbeuten und Schmelzpunkte vgl. Tab. 1).

*1-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-1-propanon (3a):* Aus Benzoylchlorid und Ethylidientriphenylphosphoran. Misch.-Schmp. mit authentischem Material.

*6-(Triphenylphosphoranyliden)-5-decanon (3b)*: Aus Pentylidetriphenylphosphoran und Pentanoylchlorid. – IR (KBr):  $1500\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 416$  ( $M^+$ ).

$C_{28}H_{33}OP$  (416.5) Ber. C 80.74 H 7.99 Gef. C 81.51 H 7.99

*5-(Triphenylphosphoranyliden)-6-undecanon (3c)*: Aus Pentylidetriphenylphosphoran und Hexanoylchlorid. – IR (KBr):  $1495\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 430$  ( $M^+$ ).

$C_{29}H_{35}OP$  (430.5) Ber. C 80.80 H 8.19 Gef. C 81.13 H 8.34

*5-(Triphenylphosphoranyliden)-6-dodecanon (3d)*: Aus Pentylidetriphenylphosphoran und Heptanoylchlorid. – IR (KBr):  $1495\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 444$  ( $M^+$ ).

$C_{30}H_{37}OP$  (444.6) Ber. C 81.04 H 8.39 Gef. C 81.05 H 8.24

*5-(Triphenylphosphoranyliden)-15-hexadecen-6-on (3e)*: Aus Pentylidetriphenylphosphoran und 10-Undecenoylchlorid. – IR (KBr):  $1500\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 498$  ( $M^+$ ).

$C_{34}H_{43}OP$  (498.7) Ber. C 81.89 H 8.69 Gef. C 81.57 H 8.51

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1,2-Diketonen 5*: Alle Reaktionen werden, wenn nicht anders angegeben, unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Apparatur besteht aus einem Einhalskolben und einem Tropftrichter mit einem Kühlmantel. Im Kolben befinden sich 10 mmol Acylylid **3**, gelöst in 50 ml absol. Methylenchlorid, das auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt wird. In den Tropftrichter gibt man 3.02 g (10 mmol) Triphenylphosphit, gelöst in 50 mmol absol. Methylenchlorid, und kühlt mit Hilfe eines Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$ . In diese Lösung leitet man solange Ozon, bis ein Farbumschlag nach blau erfolgt. Dann wird die Lösung 20 min mit Stickstoff durchgespült, wobei die blaue Farbe wieder verschwindet. Die Lösung des Triphenylphosphit-Ozon-Adduktes ( $-78^\circ\text{C}$ ) wird nun innerhalb von 50 min unter Rühren zu der Lösung des Acylylids ( $-78^\circ\text{C}$ ) getropft. Man läßt noch 1 h bei der gleichen Temp. reagieren und entfernt dann das Kältebad. Wenn das Gemisch Raumtemp. erreicht hat, kann der Stickstoffschutz entfallen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand solange mit Petrolether digeriert, bis die ungelösten Kristalle farblos sind. Man saugt sie ab und dampft das Lösungsmittel ein. Um das Triphenylphosphanoxid und Triphenylphosphat vollständig zu entfernen, chromatographiert man über eine Säule mit Kieselgel 60 mit Benzol als Laufmittel. Das Diketon ist an seiner gelben Farbe zu erkennen. Sobald das Lösungsmittel aus der Säule farblos ist, wird von der ausgelaufenen Fraktion das Benzol abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr i. Vak. destilliert. Folgende Verbindungen wurden nach dieser Methode dargestellt (Ausbeuten und Siedepunkte vgl. Tab. 1):

*1-Phenyl-1,2-propandion (5a)* aus **3a**. – IR (Film):  $1715, 1675\text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.55$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.5–8.2 (m, 5 arom. H). – MS:  $m/e = 148$  ( $M^+$ ).

$C_9H_8O_2$  (148.2) Ber. C 72.95 H 5.45 Gef. C 72.81 H 5.39

*5,6-Decandion (5b)* aus **3b**. – IR (Film):  $1705\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 170$  ( $M^+$ ).

$C_{10}H_{18}O_2$  (170.2) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.46 H 10.53

*5,6-Undecandion (5c)* aus **3c**. – IR (Film):  $1700\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 184$  ( $M^+$ ).

$C_{11}H_{20}O_2$  (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 72.09 H 11.14

*5,6-Dodecandion (5d)* aus **3d**. – IR (Film):  $1705\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 198$  ( $M^+$ ).

$C_{12}H_{22}O_2$  (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.41 H 11.12

*15-Hexadecen-5,6-dion (5e)* aus **3e**. – IR (Film):  $1710\text{ cm}^{-1}$  (CO). – MS:  $m/e = 252$  ( $M^+$ ).

$C_{16}H_{28}O_2$  (252.4) Ber. C 76.12 H 11.20 Gef. C 75.90 H 11.16

*1-Phenyl-1,2-propandion-bis(hydrazon) (6a)*: Unter Stickstoffschutz werden 5.47 g (37 mmol) **5a**, gelöst in 13 ml absol. Ethanol, langsam unter Rühren und Eiskühlung zu 8.66 g (148 mmol) 85proz. Hydrazinhydrat, gelöst in 4.5 ml absol. Ethanol, getropft. Man erhitzt 6 h unter Rück-

fluß und läßt dann 14 h bei Raumtemp. weiterreagieren. Nun kann der Stickstoffschutz entfallen. Um eine quantitative Ausfällung zu ermöglichen, läßt man über Nacht bei  $-20^{\circ}\text{C}$  stehen. Man filtriert ab und wäscht mit kaltem Ethanol. Farblose Kristalle. Ausb. und Schmp. vgl. Tab. 1. – IR (KBr): 3380, 3270, 3200  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.1$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.1–5.5 (s, 4H, 2  $\text{NH}_2$ ), 7.0–7.5 (m, 5 arom. H). – MS:  $m/e = 176$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_4$  (176.2) Ber. C 61.33 H 6.88 N 31.79 Gef. C 61.07 H 6.91 N 32.24

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(hydrazone) 6b–e:* Unter Stickstoffschutz werden 8.0 mmol des Diketons **5**, gelöst in 5 ml absol. Ethanol, langsam unter Rühren und Kühlen (Eisbad) zu 37–38 mmol 85proz. Hydrazinhydrat, gelöst in 5 mmol absol. Ethanol, getropft. Anschließend kocht man 18 h unter Rückfluß. Nun kann der Stickstoffschutz entfallen. Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit Methylenchlorid, trennt vom überschüssigen Hydrazinhydrat ab und trocknet mit Magnesiumsulfat. Das Methylenchlorid wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand umkristallisiert. Nach dieser Vorschrift wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

*5,6-Decandion-bis(hydrazon) (6b):* Aus **5b**. Farblose Kristalle aus Benzol/Hexan (1:4). – IR (KBr): 3350, 3285, 3220  $\text{cm}^{-1}$  (NH). – MS:  $m/e = 198$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4$  (198.3) Ber. C 60.56 H 11.18 N 28.26 Gef. C 61.00 H 11.61 N 29.91

*5,6-Undecandion-bis(hydrazon) (6c):* Aus **5c**. Farblose Kristalle aus Benzol/Hexan (1:4). – IR (KBr): 3350, 3270, 3210  $\text{cm}^{-1}$  (NH). – MS:  $m/e = 212$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_4$  (212.3) Ber. C 62.22 H 11.39 N 26.39 Gef. C 61.88 H 10.89 N 25.69

*5,6-Dodecandion-bis(hydrazon) (6d):* Aus **5d**. Farblose Kristalle aus *n*-Hexan. – IR (KBr): 3345, 3260, 3200  $\text{cm}^{-1}$  (NH). – MS:  $m/e = 226$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4$  (226.4) Ber. C 63.67 H 11.58 N 24.75 Gef. C 63.42 H 11.70 N 24.53

*15-Hexadecen-5,6-dion-bis(hydrazon) (6e):* Aus **5e**. Farblose Kristalle aus *n*-Hexan. – IR (KBr): 3360, 3280, 3220  $\text{cm}^{-1}$  (NH). – MS:  $m/e = 280$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4$  (280.5) Ber. C 68.50 H 11.52 N 19.97 Gef. C 68.72 H 11.36 N 20.04

*Allgemeine Methode zur Darstellung von Acetylenen 7 aus Bis(hydrazonen) 6:* In die Suspension von 12 mmol Kupfer(I)-chlorid in 25 ml Pyridin leitet man ca. 50 min einen schwachen Strom Sauerstoff. Dazu tropft man anschließend innerhalb von 15 min eine Lösung von 5.0 mmol **6** in 20 ml Pyridin und leitet weitere 2 h Sauerstoff durch das Reaktionsgemisch, das nun unter Kühlung mit halbkonz. Salzsäure versetzt wird, bis die Lösung deutlich sauer reagiert. Das gebildete Acetylen wird mit Ether extrahiert, die Ether-Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Alle Acetylene waren nach nochmaliger Destillation gaschromatographisch einheitlich [Gaschromatograph Packert 427, Glassäulen, 3 mm innerer Durchmesser. OV 17 (4% auf Diatport S), 1.8 m,  $\text{N}_2$ , 1  $\text{Kp}/\text{cm}^2$ ,  $220^{\circ}\text{C}$ ]. Nach dieser Methode wurden folgende Verbindungen hergestellt (Ausbeuten und Siedepunkte vgl. Tab. 1):

*1-Phenyl-1-propin (7a)* aus **6a**. – IR (Film): 2240, 2200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.03$  (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.17–7.66 (m, 5 arom. H). – MS:  $m/e = 116$  ( $\text{M}^+$ ). Identifizierung durch GC mit authentischem Material.

*5-Decin (7b)* aus **6b**. – MS:  $m/e = 138$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (138.2) Ber. C 86.85 H 13.15 Gef. C 86.51 H 12.95

*5-Undecin (7c)* aus **6c**. – MS:  $m/e = 152$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}$  (152.3) Ber. C 86.76 H 13.24 Gef. C 86.69 H 13.32

5-Dodecin (**7d**) aus **6d**. – MS:  $m/e = 166 (M^+)$ .

$C_{12}H_{22}$  (166.3) Ber. C 86.67 H 13.33 Gef. C 86.70 H 13.58

1-Hexadecen-11-in (**7e**) aus **6e**. – MS:  $m/e = 220 (M^+)$ .

$C_{16}H_{28}$  (220.4) Ber. C 87.17 H 12.83 Gef. C 87.21 H 12.67

Tab. 1. Acylylide **3** aus Säurechloriden **2** und Phosphonium-Yliden **1** (dargestellt nach der „Silazid-Methode“). 1,2-Diketone **5** durch Oxidation von **3** mit  $O_3 \cdot P(OC_6H_5)_3$ , Bis(hydrazone) **6** und Acetylene **7** durch Oxidation von **6** mit  $O_2/CuCl/Pyridin$

	Ausb. % <b>3</b>	Schmp. von <b>3</b> [°C]	Ausb. % <b>5</b>	Sdp. von <b>5</b> <sup>a)</sup> [°C/Torr]
<b>a</b>	64	170–172 <sup>c)</sup>	70	115–120/15 <sup>d)</sup>
<b>b</b>	75	107–108	69	95–100/20
<b>c</b>	83	124–126	71	100–105/15
<b>d</b>	76	100–102	72	112–114/15
<b>e</b>	72	54–56	71	115–118/0.2

	Ausb. % <b>6</b>	Schmp. von <b>6</b> <sup>b)</sup> [°C]	Ausb. % <b>7</b>	Sdp. von <b>7</b> <sup>a)</sup> [°C/Torr]
<b>a</b>	68	106–107	82	72–78/17 <sup>e)</sup>
<b>b</b>	57	65–66	57	78–83/27
<b>c</b>	60	64–65	81	97–102/40 <sup>f)</sup>
<b>d</b>	59	56–57	80	100–105/18 <sup>g)</sup>
<b>e</b>	59	45–46	81	120–125/2

<sup>a)</sup> Badtemperaturen bei der Kugelrohrdestillation. – <sup>b)</sup> Schmp. unter Zers. – <sup>c)</sup> Lit. <sup>4)</sup> Schmp. 170–172°C. – <sup>d)</sup> Lit. <sup>13)</sup> Sdp. 101.6–102.6/12 Torr. – <sup>e)</sup> Lit. <sup>14)</sup> Sdp. 74–75/14 Torr. – <sup>f)</sup> Lit. <sup>15)</sup> Sdp. 113/61 Torr. – <sup>g)</sup> Lit. <sup>16)</sup> Sdp. 93/15 Torr.

- <sup>1)</sup> XLI. Mitteil.: H. J. Bestmann, H. J. Lienert und E. Heid, Chem. Ber. **115**, 3875 (1982).  
<sup>2)</sup> Beispiele vgl. P. A. Bartlett, F. R. Green und E. H. Rose, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4852 (1978); B. Lythgoe und I. Waterhouse, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 2429; H. J. Bestmann und K. Li, Chem. Ber. **115**, 828 (1982).  
<sup>3)</sup> H. J. Bestmann, Chem. Ber. **95**, 58 (1962).  
<sup>4)</sup> H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).  
<sup>5)</sup> H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).  
<sup>6)</sup> H. J. Bestmann, R. Armsen und H. Wagner, Chem. Ber. **102**, 2259 (1969).  
<sup>7)</sup> E. Zbiral und M. Rasberger, Tetrahedron **24**, 2419 (1968).  
<sup>8)</sup> H. J. Bestmann, L. Kisielowski und W. Distler, Angew. Chem. **88**, 297 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 298 (1976).  
<sup>9)</sup> Q. E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. **83**, 845 (1961).  
<sup>10)</sup> Z. B. Th. Curtius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2161 (1889); W. Schleng, E. Bergmann und I. Rodloff, Liebigs Ann. Chem. **463**, 76 (1928); A. Krebs, R. Kemper und H. Kimling, ebenda **1979**, 473; M. S. Newman und D. E. Reid, J. Org. Chem. **23**, 665 (1958).  
<sup>11)</sup> J. Tsuji, H. Takahashi und T. Kajimoto, Tetrahedron Lett. **1973**, 4573; K. Praefke, D. Schmidt und G. Happke, Chem. Ztg. **104**, 269 (1980).  
<sup>12)</sup> H. J. Bestmann, N. Sommer und H. A. Staab, Angew. Chem. **74**, 293 (1962).  
<sup>13)</sup> K. v. Auwers, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 1122 (1918).  
<sup>14)</sup> J. U. Neef, Liebigs Ann. Chem. **310**, 333 (1900).  
<sup>15)</sup> K. N. Campbell und M. J. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2897 (1939).  
<sup>16)</sup> H. K. Black und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. **1953**, 1785.

[345/82]

Chem. Ber. **116**(1983)