

Chem. Ber. 118, 2635–2639 (1985)

Kumulierte Ylide, XVI¹⁾**Eine Methode zum Austausch der OH-Gruppe in freien Carbonsäuren durch die Ylidfunktion²⁾***Hans Jürgen Bestmann**, *Gerold Schade*, *Günter Schmid*
und *Thomas Mönius*Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 2. Juli 1984

Carbonsäuren **5** reagieren mit Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]phosphoran (**4**) unter Durchlaufen der Zwischenstufe **6** zu den Phosphoranen **7**, die sich beim Erwärmen durch intramolekulare Acylwanderung in Ylide **10** umlagern. Beim Erhitzen von **10** in Gegenwart von Alkoholen **13** bilden sich die Acylylide **11** und Urethane **14**. Die Reaktionsfolge gestattet es somit, in freien Carbonsäuren **5** die OH-Gruppe durch die Ylidfunktion zu ersetzen.

Cumulated Ylides, XVI¹⁾**A Method for the Exchange of the OH Group in Free Carboxylic Acids by the Ylide Function**

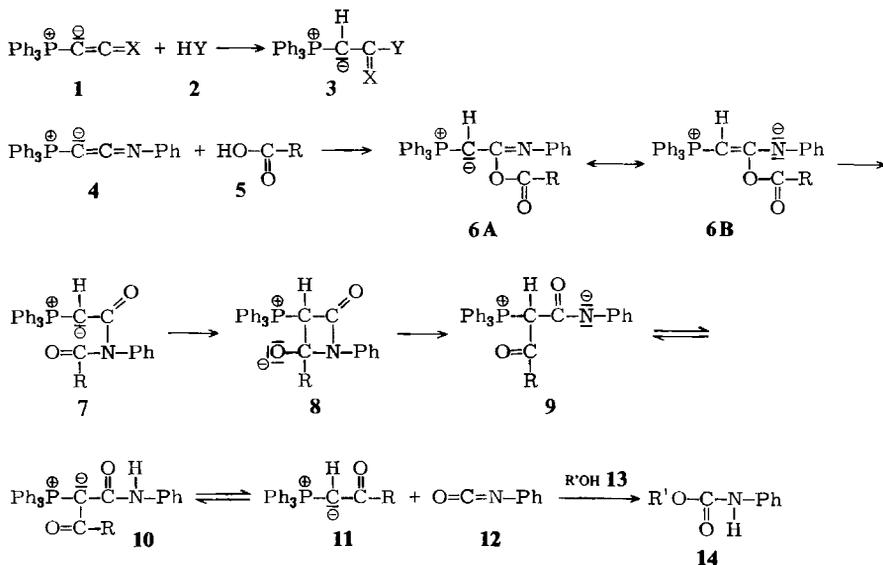
Carboxylic acids **5** react with triphenyl[(phenylimino)ethenylidene]phosphorane (**4**) via the intermediate **6** with formation of the phosphoranes **7**, which rearrange by heating in an intramolecular acyl migration to ylides **10**. By heating of **10** in the presence of an alcohol **13** the acyl ylides **11** and urethanes **14** are formed. The reaction sequence allows the replacement of the OH group in carboxylic acids by the ylide function.

Phosphacumulen-Ylide **1**³⁾ addieren acide Verbindungen **2** zu den Yliden **3**^{1,4)}. In Fortsetzung unserer diesbezüglichen Untersuchungen haben wir Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]phosphoran [*N*-Phenyl(triphenylphosphoranyliden)ethenimin] (**4**)⁵⁾ mit Carbonsäuren **5** umgesetzt.

Primär ist die Bildung von *O*-Acyl-*N*-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetimidaten **6** zu erwarten. *O*-Acyl-imidate sind jedoch nicht stabil⁶⁾. Sie lagern sich in Lösung in einer unkatalysierten Reaktion erster Ordnung in Diacylamine um⁷⁾. Es war daher zu erwarten, daß sich die Verbindungen **6** in die *N*-Acyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilide **7** umlagern sollten. Die *O*-Acyl-imidate **6** lassen sich durch die Mesomerie **6A** ↔ **6B** beschreiben, d. h. die Nucleophilie des N-Atoms ist gegenüber normalen Acyl-imidaten stark erhöht, so daß auch mit einer schnelleren Umlagerung zu rechnen war. Tatsächlich sind die ersten isolierbaren Reaktionsprodukte der Umsetzung von **4** mit **5** in Essigester die Ylide **7**, die oft sofort auskristallisieren (Ausbeuten vgl. Tab.). In keinem Fall war es möglich, eine Verbindung **6** in Substanz zu erhalten.

Charakteristisch im IR-Spektrum der Phosphorane **7** sind zwei Banden im Carbonylbereich. Eine starke Absorption bei 1670 cm⁻¹ für das CO der *N*-Acylgruppe ist gleich-

zeitig ein Beweis für die *N,N*-Diacylaminstruktur, da für die *O*-Acylgruppe in **6** eine CO-Bande bei 1750 cm^{-1} zu erwarten gewesen wäre^{7a)}. Die sehr intensive Bande bei 1590 cm^{-1} kann der Carbonylgruppe neben dem ylidischen C-Atom zugeordnet werden⁸⁾.



N-Acyl-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamide **7** aus Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]-phosphoran (**4**) und Carbonsäuren **5**. 3-Oxo-2-(triphenylphosphoranylidene)carbonsäureanilide **10** durch thermische Umlagerung von **7**. Acyl-Ylide **11** durch thermische Spaltung von **10**

R in 5	Schmp. (Zers.) von 7 (°C)	Ausb. an 7 (%)	Schmp. (Zers.) von 10 (°C)	Ausb. an 10 (%)	Schmp. von 11 (°C)	Ausb. an 11 (%)
a CH ₃	123	72	178 ^{b)}	98	202 ^{e)}	72
b <i>n</i> -C ₃ H ₇	131	75	162	99	162 ^{f)}	70
c CH=CHC ₆ H ₅	116	71	192	97	148 ^{g)}	71
d C ₆ H ₅	a)	a)	182 ^{c)}	78 ^{d)}	181 ^{h)}	75
e CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	124	88	167	74	85	61

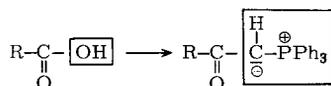
^{a)} Die Verbindung läßt sich nicht rein isolieren. – ^{b)} Lit.¹¹⁾ Schmp. 192°C, Misch.-Schmp. 178°C. – ^{c)} Lit.¹¹⁾ Schmp. 189°C, Misch.-Schmp. 182°C. – ^{d)} Bezogen auf eingesetzte Benzoesäure. – ^{e)} Lit.⁸⁾ Schmp. 202°C, Misch.-Schmp. 202°C. – ^{f)} Lit.¹⁴⁾ Schmp. 146°C, Misch.-Schmp. 161°C. – ^{g)} Lit.¹⁵⁾ Schmp. 99–102°C. – ^{h)} Lit.⁸⁾ Schmp. 180°C, Misch.-Schmp. 181°C.

Acylamine sind gute Acylierungsmittel, die unter anderem Alkohole und Amine zu acylieren vermögen⁹⁾. In den Verbindungen **7** kann das nucleophile Ylid-C-Atom daher mit der Carbonylgruppe des Acylrestes unter Bildung eines Vierringes **8** in Wechselwirkung treten. **8** geht in das offenkettige Betain **9** über, d. h. es findet eine intramolekulare *C*-Acylierung statt. **9** stabilisiert sich dann durch Protonenwanderung vom

Kohlenstoff- zum Stickstoffatom unter Bildung von 3-Oxo-2-(triphenylphosphoran-yliden)alkanilaniliden **10**. Ob **8** bei dieser Reaktionsfolge ein Übergangszustand oder eine reale Zwischenstufe ist, kann nicht entschieden werden¹⁰. Die Umwandlung von **7** in **10** tritt im allgemeinen beim mehrstündigen Kochen einer Lösung von **7** in Chloroform ein. Eine Ausnahme bildet **7d**, das schon bei Raumtemperatur in **10d** übergeht.

Die Verbindungen **10** lassen sich auch aus Phenylisocyanat (**12**) und Acylyliden **11** darstellen¹¹, wobei angenommen wird, daß die Zwischenstufe **9** durchlaufen wird. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß die Verbindungen **10** beim Erhitzen mit ihren Bildungskomponenten **11** und **12** über **9** im Gleichgewicht stehen^{12,13}. Dieses Gleichgewicht haben wir ausgenutzt, um die Verbindungen **10** in die Acylylide **11** zu überführen. Kocht man eine Lösung von **10** in Toluol in Gegenwart eines Alkohols **13**, so wird Phenylisocyanat (**12**) durch Bildung des Urethans **14** aus dem Gleichgewicht entfernt. Nach beendeter Reaktion lassen sich **14** und **11** leicht trennen.

Die gesamte Reaktionsfolge gestattet es somit, in freien Carbonsäuren die OH-Gruppe durch die Ylidfunktion zu ersetzen, wobei es grundsätzlich möglich ist, auf die Isolierung von **7** und **10** zu verzichten.



Die Tabelle gibt einen Überblick über unsere Versuche.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, den *Farbwerken Hoechst* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektralphotometer Acculab 3, Fa. Beckman. – Kernresonanzspektren: ¹H-NMR: Spektrometer JNM-C-60 HL und JNM-PMX 60, Fa. Jeol. PFT-Spektren: Spektrometer JNM-PS-100, Fa. Jeol (¹³C{¹H}- und 100-MHz-¹H-Spektren). Wenn nicht anders angegeben, CDCl₃ als Lösungsmittel und Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard. – Massenspektren: Spektrometer MAT CH-4B (EFO-4B-Quelle, Direkteinlaß), MAT 311 A (EI-Quelle, Direkteinlaß), Fa. Varian MAT.

N-Acyl-2-(triphenylphosphoran-yliden)acetanilide **7** aus Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]phosphoran (**4**) und Carbonsäuren **5**; allgemeine Vorschrift: 3.77 g (10.0 mmol) Phosphacumulenylyd **4**⁹ werden unter Stickstoffschutz in 100 ml wasserfreiem Essigester suspendiert und 10.0 mmol der entsprechenden Carbonsäure **5**, gelöst in 10 ml Ester, unter Rühren zugesetzt. Das Ylid **4** geht in Lösung; wenn das Produkt **7** nicht alsbald auskristallisiert, kann es durch Etherzusatz und Kühlen gefällt werden. Es wird abgesaugt und in der Kälte aus Methanol umkristallisiert. Schmp. und Ausb. vgl. Tabelle.

N-Acetyl-2-(triphenylphosphoran-yliden)acetanilid (**7a**): Aus 0.60 g Essigsäure (**5a**). Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1670, 1590 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.40 (s; 3H, CH₃), 3.43 (d, *J*_{PH} = 24 Hz; 1H, P=CH), 7.3–7.9 (m; 20H, Aromaten-H). – ¹³C{¹H}-NMR: δ = 25.4 (s; CH₃CO), 45.0 (d, *J*_{P,C} = 119 Hz; P=C), 170.4 (d, *J*_{P,C} = 11 Hz; P=CH–CO), 171.9 (s; CH₃–CO).

C₂₈H₂₄NO₂P (437.5) Ber. C 76.87 H 5.53 N 3.20 Gef. C 76.71 H 5.28 N 3.02

N-Butyryl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**7b**): Aus 0.88 g Buttersäure (**5b**). Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1680, 1590 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.9 (mc; 3H, CH_3), 1.7 (mc; 2H, CH_2CH_2), 2.6 (mc; 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.61 (d, $J_{\text{P,H}}$ = 24 Hz; 1H, P=CH), 7.3–7.9 (m; 20H, Aromaten-H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}$ (465.5) Ber. C 77.40 H 6.06 N 3.01 Gef. C 77.52 H 6.04 N 2.97

N-[(*E*)-Cinnamoyl]-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**7c**): Aus 1.48 g Zimtsäure (**5c**). Gelbliche Kristalle. – IR (KBr): 1670 (C=O), 1595 cm^{-1} (C=C, C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.75 (d, $J_{\text{P,H}}$ = 24 Hz; 1H, P=CH), 6.9–8.0 (m; 27H, Aromaten-H, Vinyl-H).

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}$ (525.6) Ber. C 79.98 H 5.37 N 2.66 Gef. C 79.80 H 5.34 N 2.63

N-Benzoyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**7d**): Aus 1.22 g Benzoesäure (**5d**), jedoch bei 0°C. Farblose Kristalle, unbeständig, wandelt sich langsam in **10d** um. – IR (KBr): 1670, 1605 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.34 (d, $J_{\text{P,H}}$ = 23 Hz; 1H, P=CH), 6.8–7.9 (m; 25H, Aromaten-H).

N-[3-(Methoxycarbonyl)propionyl]-2-(triphenylphosphoranyliden)acetanilid (**7e**): Aus 2.6 g Bernsteinsäure-methylester (**5e**)¹⁰. Gelbliche Kristalle. – IR (KBr): 1735, 1670, 1590 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.5–3.33 (A_2B_2 ; 4H, CH_2CH_2), 3.46 (d, J = 24 Hz, 1H, P=CH), 3.68 (s; 3H, CO_2CH_3), 7.26–7.90 (m, 20H, Aromaten-H).

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{P}$ (509.5) Ber. C 73.07 H 5.53 N 2.74 Gef. C 72.83 H 5.64 N 2.99

3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)alkanilide **10** durch thermische Umlagerung der Phosphorane **7**; allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 5.0 mmol des entsprechenden Ylids **7** in 50 ml wasserfreiem Chloroform wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand durch Verreiben mit Ether zur Kristallisation gebracht. Umkristallisieren aus Methanol. Schmp. und Ausb. vgl. Tabelle.

3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)butananilid (**10a**): Aus **7a**. Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1610, 1585, 1520 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.42 (s; 3H, 4-H), 6.9–8.0 (m; 20H, Aromaten-H), 12.52 (s; 1H, NH). – Die Substanz ist laut IR- und NMR-Spektren identisch mit einer nach Lit.¹¹ dargestellten Probe.

3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)hexananilid (**10b**): Aus **7b**. Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1620, 1585, 1520 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.5 (mc; 3H, 6-H), 1.5 (mc; 4H, 4,5-H), 6.9–8.1 (m; 20H, Aromaten-H), 12.55 (s; 1H, NH).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}$ (465.5) Ber. C 77.40 H 6.06 N 3.01 Gef. C 77.15 H 5.98 N 3.12

3-Oxo-5-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-(E)-4-pentenilid (**10c**): Aus **7c**. Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1625 (C=C, C=O), 1585, 1495 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.96/6.22 (AB, J = 16 Hz; 1H, 4-H), 6.7–8.1 (m; 26H, Aromaten-H, 5-H), 12.81 (s; 1H, NH).

$\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{NO}_2\text{P}$ (525.6) Ber. C 79.98 H 5.37 N 2.66 Gef. C 79.84 H 5.18 N 2.49

3-Oxo-3-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)propionanilid (**10d**): Da sich **7d** in Lösung bei Raumtemp. bereits sehr schnell in **10d** umlagert, wird **10d** aus 1.22 g Benzoesäure (**5d**), wie für **7** beschrieben, jedoch bei 25°C, dargestellt. Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1620, 1585, 1515 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.8–7.9 (m; 25H, Aromaten-H), 12.29 (s; 1H, NH). – Die Substanz ist laut IR- und NMR-Spektren identisch mit einer nach Lit.¹¹ dargestellten Probe.

5-(Methoxycarbonyl)-3-oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)pentananilid (**10e**): Aus **7e**. Hellgelbe Kristalle. – IR (KBr): 1735, 1610, 1585, 1510 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.85 (t; J = 6 Hz, 2H, CH_2), 2.38 (t, J = 6 Hz, 2H, CH_2), 3.6 (s; 3H, CH_3), 6.8–8.13 (m, 20H, Aromaten-H), 12.1 (s; 1H, NH).

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{NO}_4\text{P}$ (509.9) Ber. C 73.07 H 5.53 N 2.74

Gef. C 72.86 H 5.13 N 2.80 Molmasse 509 (MS)

(Acylmethylen)triphenylphosphorane **11** durch Spaltung der Ylide **10**; allgemeine Vorschrift: Die Lösung des entsprechenden Phosphorans **10** in wasserfreiem Toluol, das 5 Vol.-% Ethanol enthält (auf 10 mmol Ylid 50 ml Lösungsmittel), wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in möglichst wenig Essigester auf, versetzt mit dem mehrfachen Volumen Ether und kühlt bis zur Kristallisation des Acylylids **11**. Dieses wird in sehr wenig Methylenchlorid gelöst, die Lösung mit dem zehnfachen Volumen Ether verdünnt und gekühlt. Schmp. und Ausb. vgl. Tabelle.

(Triphenylphosphoranyliden)aceton (**11a**): Aus **10a**.

1-(Triphenylphosphoranyliden)-2-pentanon (**11b**): Aus **10b**.

4-Phenyl-1-(triphenylphosphoranyliden)-(E)-3-buten-2-on (**11c**): Aus **10c**. Der Pyrolyserückstand wird, wie oben beschrieben, aufgenommen und die Lösung 10 h auf -20°C abgekühlt. Hierbei scheidet sich zunächst unzersetztes **10c** kristallin ab. Man filtriert ab und kühlt das Filtrat weitere 12 h bis zur Kristallisation von **11c**. Gelbliche Kristalle. – IR (KBr): 1620, 1570, 1520 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.1$ (d, $J = 26$ Hz, 1 H, P = CH), 6.9 (d, $J = 16$ Hz, 1 H, C = CH), 7.1–8.0 (m, 21 H, Aromaten-H, C = CH).

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{OP}$ (406.4) Ber. C 82.74 H 5.70
Gef. C 82.76 H 5.66 Molmasse 406 (MS)

1-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)ethanon (**11d**): Aus **10d**.

4-Oxo-5-(triphenylphosphoranyliden)pentansäure-methylester (**11e**): Aus **10e**. Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1730, 1545 cm^{-1} (C = O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.68$ (s; 4H, CH_2CH_2), 3.6 (d, 1 H, P = CH), 3.66 (s; 3H, CO_2CH_3), 7.36–7.93 (m, 15H, Aromaten-H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$ (390.4) Ber. C 73.83 H 5.93
Gef. C 73.39 H 6.02 Molmasse 390 (MS)

- 1) XV. Mitteil.: H. Burzloff, R. Haag, E. Wilhelm und H. J. Bestmann, Chem. Ber. **118**, 1720 (1985). – XIV. Mitteil.: H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, G. Schade und H. Oechsner, Chem. Ber. **118**, 1709 (1985).
- 2) Vorläufige Mitteil.: H. J. Bestmann, G. Schade und G. Schmid, Angew. Chem. **92**, 856 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 822 (1980).
- 3) Übersicht: H. J. Bestmann, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 349 (1977).
- 4) H. J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier, Chem. Ber. **113**, 912 (1980).
- 5) H. J. Bestmann und G. Schmid, Chem. Ber. **113**, 3369 (1980).
- 6) O. Mumm, H. Hesse und H. Volquartz, Ber. Dtsch. Ges. **48**, 379 (1915).
- 7) ^{7a}) D. Y. Curtin und L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc. **89**, 637 (1967). – ^{7b}) J. S. P. Schwarz, J. Org. Chem. **37**, 2906 (1972). – ^{7c}) D. G. McCarthy und A. F. Hegarty, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 1085.
- 8) Über die Verschiebung der CO-Bande nach niedrigen Wellenzahlen bei Acyl-Yliden vgl. H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).
- 9) F. Möller in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 11/2, S. 24, Thieme Verlag, Stuttgart 1958.
- 10) H. S. Rzepa, Tetrahedron **37**, 3107 (1981).
- 11) S. Trippett und D. M. Walker, J. Chem. Soc. **1959**, 3874.
- 12) M. L. Blanchard, H. Strzelecka, G. J. Martin und M. Simalty, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 2677.
- 13) Zur Struktur von **7** vgl. auch H. I. Zeliger, J. P. Snyder und H. J. Bestmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 3313.
- 14) H. J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung, Liebigs Ann. Chem. **706**, 68 (1967).
- 15) R. F. Hudson und P. A. Chopard, J. Org. Chem. **28**, 2446 (1963).
- 16) P. Ruggli und A. Maeder, Helv. Chim. Acta **25**, 936 (1942).