

## Mechanistische Untersuchungen zur dephosphorylierenden Ylid-Diketon-Umlagerung der [(Arylcarbonyloxy)alkyliden]phosphorane<sup>1)</sup>

Ernst Anders\*, Timothy Clark und Thomas Gaßner

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

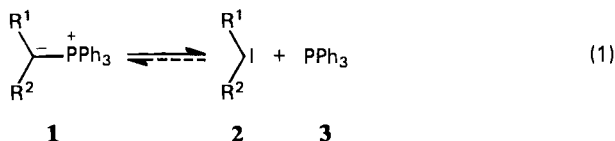
Eingegangen am 16. September 1985

Die zu den 1,2-Diketonen **15** führende neue Umlagerung der Phosphorane **8** wird auf der Basis experimenteller Ergebnisse als intramolekularer 3-exo-trig-Prozeß klassifiziert und alternativ im Sinne eines polaren (Weg a) und carbenischen (Weg b) Mechanismus diskutiert. Der Übergangszustand der Carbenbildung aus einer charakterisierenden Modellverbindung **17** [(Hydroxymethylen)phosphoran] wurde ab-initio nach der RHF/6-31G\*/6-31G\*-Methode mit dem Resultat berechnet, daß  $\pi$ -Donor/ $\sigma$ -Akzeptor-substituierte Phosphorane **1a**, **8** bzw. deren Modelle **16** und **17** als potentielle Carben-Vorstufen zu interpretieren sind.

### Mechanistic Studies on the Dephosphorylating Ylide-Diketone Rearrangement of [(Arylcarbonyloxy)alkylidene]phosphoranes

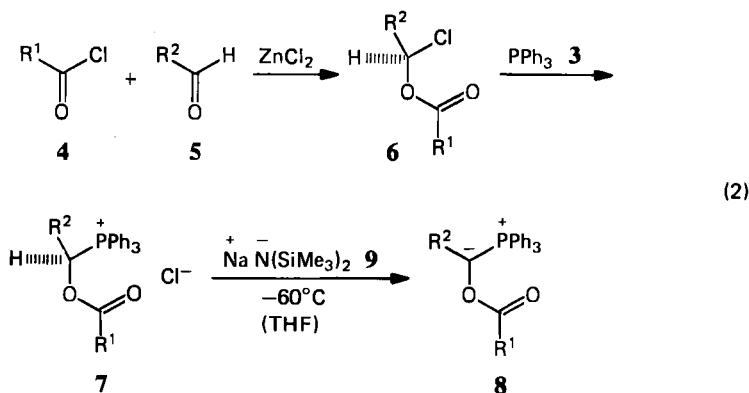
A new rearrangement of the phosphoranes **8** to 1,2-diketones **15** can be classified as an intramolecular 3-exo-trig process on the basis of experimental results. The mechanism is discussed in terms of a polar (Route a) or alternatively a carbene (Route b) reaction. The transition state for carbene formation from the model compound **17** [(hydroxymethylene)phosphorane] has been determined using the ab-initio RHF/6-31G\*/6-31G\* method. The results indicate that  $\pi$ -donor/ $\sigma$ -acceptor-substituted phosphoranes **1a** and **8** can be considered as potential carbene precursors by analogy with the model compounds **16** and **17**.

Seit den Untersuchungen von *Wittig* über die Zersetzung des (Butoxymethylen)triphenylphosphorans (**1a**,  $R^1 = n\text{BuO}$ ,  $R^2 = \text{H}$ )<sup>2)</sup> werden nichtstabilisierte Alkylidenphosphorane **1** als potentielle Vorstufen für photochemisch oder thermisch erzeugbare Carbene diskutiert<sup>2-4)</sup>. Im Sinne von Gl. (1) ist diese Reaktionsmöglichkeit interpretierbar als die Umkehrung eines zum Repertoire der Phosphoransynthesen gehörenden Verfahrens: Der Carbenabfangreaktion mittels Phosphanen **3** unter Bildung spezieller Beispiele für **1**<sup>5)</sup>. Die photochemisch induzierte Carben-Erzeugung aus speziellen Phosphoranen (**1b**;  $R^1 = R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>6)</sup>, **1c**;  $R^1 = \text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{H}$ <sup>7)</sup>) kann weitgehend als experimentell gesichert bezeichnet werden.



Die auf breiter experimenteller Basis ruhenden Erkenntnisse über das allgemeine thermische Verhalten zahlreicher sehr unterschiedlich substituierter Phosphorane **1** ( $R^1, R^2$  wurden in den Grenzen von  $R^1 = R^2 = H$  (**1d**)<sup>8</sup> über  $R^1 = \text{Alkyl}, R^2 = H$  (**1e**)<sup>9</sup> bis  $R^1 = \text{COR}, R^2 = \text{Aryl}$  (**1f**)<sup>10</sup> variiert) ergaben bisher keine überzeugende Argumente für eine mögliche Bildung carbenischer Zwischenstufen: So wurden zwar durch Umsetzung von **1d** und **e** mit aktivierten CC-Doppelbindungssystemen Cyclopropanderivate hergestellt; deren Entstehung kann jedoch experimentell begründbar auf die Bildung polarer (betainischer) Primäraddukte zurückgeführt werden<sup>8,9</sup>. Die eingangs erwähnte hohe Carbenbildungstendenz der (Alkoxyalkylden)phosphorane charakterisiert somit in der Palette der thermischen Reaktionsmöglichkeiten der Phosphorane eine außergewöhnliche Moleküleigenschaft.

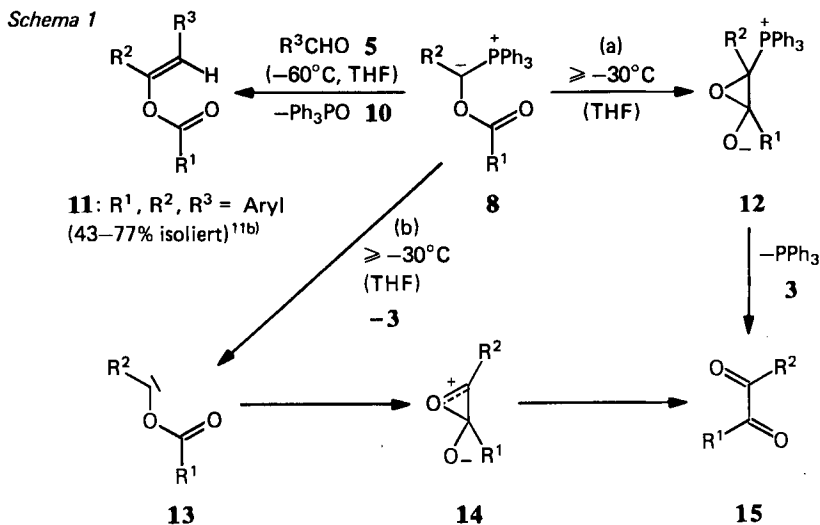
Wir berichten hier über experimentelle und theoretische Untersuchungen an einem neuen Phosphorantyp, den [(Arylcarbonyloxy)alkylden]triphenylphosphoranen **8**<sup>11a,11b</sup>. Aufgrund ihrer thermischen Reaktionsmöglichkeiten nehmen die Derivate **8** in der Phosphoranreihe eine Sonderstellung ein. Ausgangsverbindungen für **8** sind die aus Arencarbonylchloriden **4**, Aldehyden **5** und Triphenylphosphan (**3**) unter Zinkchloridkatalyse leicht herstellbaren Phosphoniumsalze **7** (Tab. 1)<sup>11a,11b,12,13b</sup>.



Tab. 1. [(Arylcarbonyloxy)alkyl]triphenylphosphonium-chloride **7** aus Arencarbonylchloriden **4**, Aldehyden **5** und Triphenylphosphan (**3**)

7	$R^1$	$R^2$	% Ausb. <sup>11a)</sup> (isoliert)
a	$C_6H_5$	$C_6H_5$	90 <sup>11b)</sup>
b	$C_6H_5$	4- $CH_3C_6H_4$	77
c	4- $CH_3C_6H_4$	$C_6H_5$	80
d	4- $CH_3C_6H_4$	4- $CH_3C_6H_4$	89
e	4- $CH_3C_6H_4$	4- $ClC_6H_4$	65
f	$C_6H_5$	1-Naphthyl	79
g	$C_6H_5$	2-Thienyl	80 <sup>11b)</sup>

Die Deprotonierung von **7** mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**9**)<sup>18)</sup> wurde bei  $-60^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, die so entstehenden hochreaktiven Phosphorane **8** setzen sich bereits bei dieser Temperatur mit aromatischen Aldehyden **5** zu Enolestern **11** um<sup>11b)</sup> (Wittig-Reaktion).



Tab. 2. 1,2-Diketone **15** aus Phosphoniumsalzen **7**

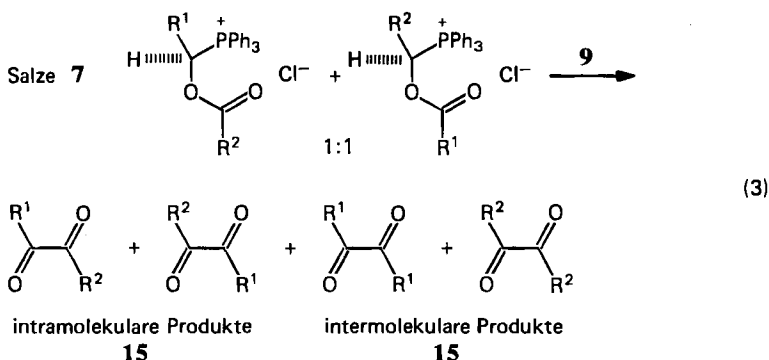
7	15	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	% Ausbeute <sup>a)</sup> (isoliert)	Schmp. [ $^{\circ}\text{C}$ ]
a	a	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	51	92 (92–96 <sup>14)</sup> )
b	b	$\text{C}_6\text{H}_5$	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	39, 53 <sup>b)</sup>	31–32 (31 <sup>14)</sup> )
c	b	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_5$	38	31–32 (31 <sup>14)</sup> )
d	c	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	35	99–100 (102 <sup>15)</sup> )
e	d	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	4- $\text{ClC}_6\text{H}_4$	34	116–117 (–)
f	e	$\text{C}_6\text{H}_5$	1-Naphthyl	31, 51 <sup>b)</sup>	97–98 (102.5–103 <sup>16)</sup> )
g	f	$\text{C}_6\text{H}_5$	2-Thienyl	34	57–58 (65–65.5 <sup>17)</sup> )

<sup>a)</sup> Die Ausbeuten wurden nicht optimiert, alle Verbindungen **15** ergeben eine richtige Elementaranalyse. – <sup>b)</sup> Ausbeutenangaben nach Variation der Konzentrationsverhältnisse (vgl. exp. Teil).

Oberhalb dieser Temperatur zeigen die Phosphorane **8** eine bemerkenswerte Thermolabilität: Beginnend bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  entfärbt sich die zunächst i. a. dunkel-

rote Lösung, nach weiterem Erwärmen auf Raumtemperatur lassen sich die 1,2-Diketone **15** und Triphenylphosphan (**3**) isolieren (Tab. 2, Schema 1). Ergänzende Untersuchungen zeigen, daß die von **8** zu **15** führende Reaktionsfolge durch eine *intramolekulare* Acylgruppen-Übertragung eingeleitet wird. Hierzu wurden einige Kreuzungsexperimente durchgeführt: Die Deprotonierung der äquimolaren Mischungen von **7b** und **7c** bzw. **7a** und **7d** führt ausschließlich zu den nach intramolekularen Mechanismen zu erwartenden Produkten **15b** bzw. **15a** und **15c**, die Kreuzungsprodukte (intermolekularer Reaktionsverlauf<sup>19)</sup>) **15a** und **15c** bzw. **15b**, (vgl. Tab. 3) lassen sich im jeweiligen Reaktionsgemisch nicht nachweisen.

Schema 2 Kreuzungsexperimente



Tab. 3. Resultate der Deprotonierung äquimolarer Salzmischungen **7**. (**7b** + **7c** bzw. **7a** + **7d**, vgl. Tab. 1)

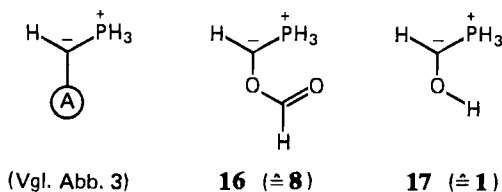
Äquimolare Mischung	intramolekulares Produktgemisch ( [% ] )	intermolekulares Produktgemisch
<b>7b</b> + <b>7c</b>	<b>15b</b> (35) <sup>a)</sup>	<b>15a</b> + <b>15c</b> nicht nachweisbar <sup>b)</sup>
<b>7a</b> + <b>7d</b>	<b>15a</b> (40) <sup>a)</sup> + <b>15c</b> (36) <sup>a)</sup>	<b>15b</b> (≤1%) <sup>c)</sup>

a) Ausbeute an isolierten Produkten. — b) Massenspektroskopische Analyse des Reaktionsprodukts. — c) Gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemischs: **15b** ist nicht enthalten, ein Zusatz von 1% des gesondert hergestellten Ketons **15b** ist bereits nachweisbar. — Weitere Details: Vgl. experimenteller Teil.

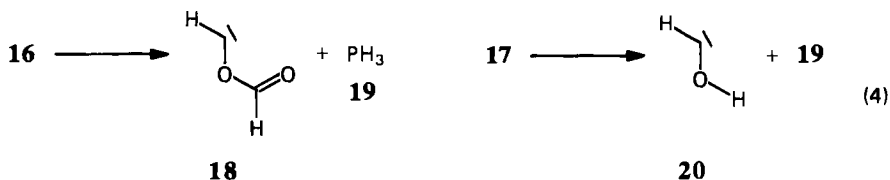
## Theoretische Aspekte

Um Hinweise über den intramolekularen von **8** zu **15** führenden Reaktionsverlauf und gleichermaßen eine Erklärung für die hohe Carbenbildungstendenz der (Alkoxyalkylden)phosphorane **1**<sup>2)</sup> zu erhalten, wurden an vereinfachten Modellverbindungen verschiedene ab-initio-Rechnungen vor allem mit dem Ziel durchgeführt, gegenüber dem plausibel erscheinenden zu **15** führenden Weg (a) (Schema 1) energetisch quantifizierte Argumente zu finden, mit deren Hilfe Weg

(b) über carbenische Zwischenstufen **13** auszuschließen oder als Alternative zu diskutieren ist.



Orientierende Berechnungen der Moleküle **16** und **17** mit dem 3-21G-Basissatz<sup>20)</sup> (ohne Berücksichtigung von d-artigen Orbitalen) zeigen deren bemerkenswerte Instabilität: Beide zerfallen im Verlauf der Optimierung bezüglich Struktur und Energie in Carbene (**18** bzw. **20**) und Phosphan (**19**), die Berechnung der Dissoziationsenergien entsprechend Gl. (4) ist nach diesem Verfahren nicht möglich.



Mit dem Polarisations-Basissatz 6-31G\*<sup>21)</sup> läßt sich dagegen für **17** die vollständig optimierte Geometrie sowie der Übergangszustand TS<sup>22)</sup> und die Dissoziationsenergie der Reaktion **17**  $\rightarrow$  **20** + **19** berechnen (Abb. 1, Kurve a). Zusätzlich wurde der Einfluß der Elektronenkorrelationsenergie auf den Dissoziationsschritt mit der störungstheoretischen Korrektur 2. Ordnung nach Møller und Plesset<sup>23,24)</sup> überprüft (MP2-Korrektur, Kurve b). Die resultierenden Gesamtenergien ( $E$  (a.u.)) sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Wie Abb. 1 zeigt, wird die Energiehyperfläche maßgeblich von der MP2-Korrektur bestimmt: Ohne diese Korrektur beträgt die Energie für den Zerfall von **17** in das *trans*-Carben **20** und Phosphan **19**  $-5.0$  kcal/mol, der entsprechende MP2-korrigierte Wert beträgt hingegen  $+12.4$  kcal/mol. Diese Energiewerte sind jedoch im Vergleich zu den analog für den entsprechenden Zerfall des Methylphosphorans errechneten (**21**  $\rightarrow$  **19** + CH<sub>2</sub>, Zerfallsenergie  $+44.7$  kcal/mol ohne bzw.  $+67.4$  kcal/mol mit MP2-Korrektur) bemerkenswert niedrig und verdeutlichen das Ausmaß des destabilisierenden Einflusses der OH-Gruppe auf die P-C-Bindung des Phosphorans **17**.

Die Energie des Übergangszustands TS (Abb. 1) liegt zwischen derjenigen von **17** und der MP2-korrigierten Energiesumme der Produkte **20** und **19**, sie ist deshalb vermutlich ein Artefakt der Eindeterminantenmethode. Dennoch ist die Geometrie (Abb. 2) dieses „Übergangszustands“ TS auf der Basis der Interpretation von spezifischen Orbitalwechselwirkungen zu verstehen, die letztlich auch die geringe Stabilität und Geometrie des Ylids **17** (Abb. 2) bestimmen.

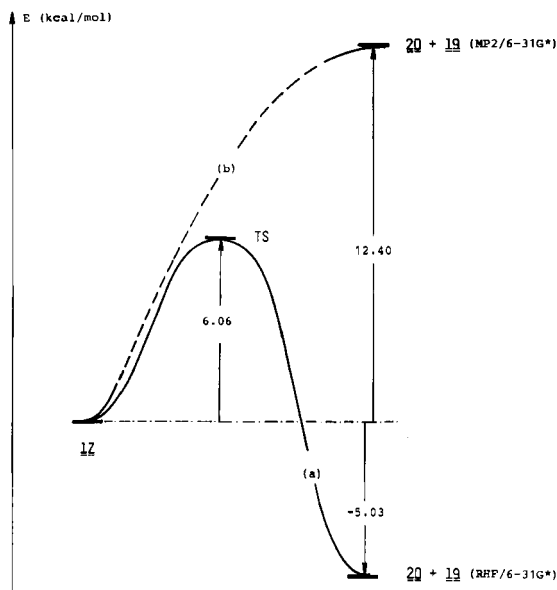


Abb. 1. Energieprofil des Zerfalls von **17** in **20** und **19** (vgl. Gl. 4)  
 Kurve (a): Berechneter Reaktionsverlauf ohne, Kurve (b): mit MP2-Korrektur. Relative Energieangaben in kcal/mol. „-“ charakterisiert die berechneten Kurvenpunkte

Tab. 4. Gesamtenergien  $E$  [a.u.]<sup>a)</sup>

	RHF/6-31G*/6-31G*	RMP2/6-31G*/6-31G*
<b>17</b>	-456.22426	-456.64014
TS	-456.21461	-456.62761
<b>19</b>	-342.44875	-342.55319
<b>20</b>	-113.78352	-114.06878

<sup>a)</sup> 1 a.u. = 627.49 kcal/mol.

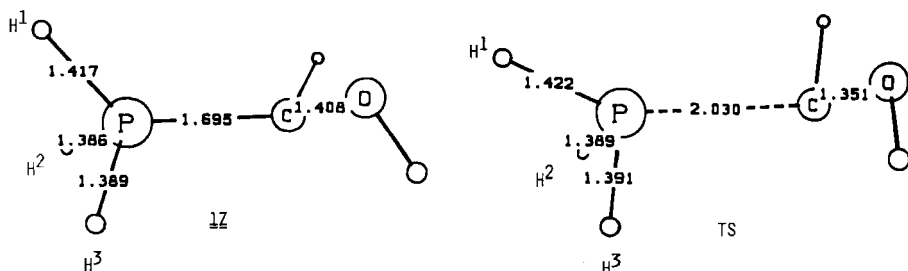


Abb. 2. Zerfall des (Hydroxymethylen)phosphorans (**17**) in Carben **20** und Phosphan (**19**):  
 Berechnete Struktur von **17** und des Übergangszustands TS dieser Reaktion (Gl. (4))  
 (RHF/6-31G\*/6-31G\*-Ergebnisse), vgl. Abb. 1

Die Grundlage für die im folgenden zusammengefaßten qualitativen Diskussionen bildet eine PMO-Analyse des Methylenphosphorans (21)<sup>25)</sup>, vgl. Abb. 3.

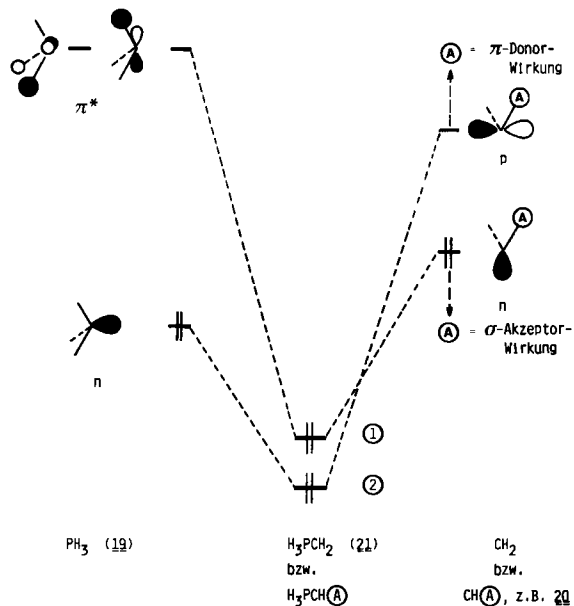


Abb. 3. Orbitalwechselwirkungsdiagramm

$n_{(\text{CH}_2)}$  (bzw.  $n_{(\text{CH}\text{O})}$ )  $\rightarrow$   $\pi^*_{(\text{PH}_3)}$  und  $n_{(\text{PH}_3)}$   $\rightarrow$   $p_{(\text{CH}_2)}$  (bzw.  $p_{(\text{CH}\text{O})}$ )-Wechselwirkungen bei der Bildung von Yliden  $\text{H}_3\text{PCH}_2$  (bzw.  $\text{H}_3\text{PCH}(\text{A})$ ) aus Phosphan (19) und Carbenen ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}(\text{A})$ ). Die Gruppe A repräsentiert einen  $\pi$ -Donor/ $\sigma$ -Akzeptorsubstituenten am ylidischen C-Atom

Ausgehend von den n- und  $\pi^*$ -Orbitalen von  $\text{PH}_3$  (19) sowie den n- und p-Orbitalen von  $\text{CH}_2$  ergeben sich zwei bindende Wechselwirkungen (① und ②), die die Stabilität des Methylenphosphorans (21) erklären. Wird in der  $\text{CH}_2$ -Moleküleinheit von 21 (bzw. im Methylen  $\text{CH}_2$ ) ein H-Atom durch einen  $\pi$ -Donor/ $\sigma$ -Akzeptorsubstituenten A (z. B. die OH-Gruppe) ersetzt, führt dies (relativ zur ursprünglichen Lage der beiden Methylen-Orbitale) zur Anhebung des p- und zur Absenkung des n-Orbitals (gestrichelte Pfeile in Abb. 3) und somit aufgrund der Abnahme der stabilisierenden Wechselwirkungen ① und ② zu einem Anstieg der Carbenbildungstendenz der resultierenden Phosphorane  $\text{H}_3\text{PCH}(\text{A})$ .

Gleichzeitig bewirkt die  $n_{(\text{CH}_2)} \rightarrow \pi^*_{(\text{PH}_3)}$ -Wechselwirkung (Abb. 3) eine ausgeprägte unsymmetrische Veränderung in den PH-Bindungslängen<sup>25)</sup> und den dazugehörigen HPC-Bindungswinkeln, ein Effekt, der sich in der nach dem 6-31G\*/6-31G\*-Verfahren berechneten Struktur von 17 (A = OH, Abb. 2) widerspiegelt (Bindungslängen:  $\text{P}-\text{H}^1 = 1.417$ ,  $\text{P}-\text{H}^2 = 1.386$ ,  $\text{P}-\text{H}^3 = 1.389$  Å; Bindungswinkel:  $\text{H}^1\text{PC} = 130.6^\circ$ ,  $\text{H}^2\text{PC} = 108.1^\circ$ ,  $\text{H}^3\text{PC} = 111.6^\circ$ ; vgl. hierzu die Struktur von  $\text{PH}_3$  (19):  $\text{P}-\text{H} = 1.403$  Å,  $\text{HP}- = 95.4^\circ$ ) und besonders deutlich an den Strukturmerkmalen der  $\text{H}_3\text{P}$ -Gruppe des „Übergangszustands“ TS erkennbar ist (Bindungslängen:  $\text{P}-\text{H}^1 = 1.422$ ,  $\text{P}-\text{H}^2 = 1.389$ ,  $\text{P}-\text{H}^3 = 1.391$  Å; Bindungswinkel:  $\text{H}^1\text{PC} = 152.4^\circ$ ,  $\text{H}^2\text{PC} = 98.2^\circ$ ,  $\text{H}^3\text{PC} = 101.5^\circ$ ).

Diese strukturellen Merkmale des „Übergangszustands“ TS und des Phosphorans **17** sind charakteristisch für einen (hypothetischen) zu **17** führenden Reaktionsverlauf, der durch den *nucleophilen* Angriff des Carbens **20** auf Phosphan (**19**) eingeleitet wird. Hierbei fungiert das H<sup>1</sup>-Atom – etwa in Analogie zu einer typischen S<sub>N</sub>2-Reaktion – andeutungsweise als Abgangsgruppe. Bei großen P–C-Abständen übernimmt das Carben **20** zunächst die Rolle des Elektronendonors und PH<sub>3</sub> (**19**) die des Akzeptors ( $n_{\text{(CHOH)}} \rightarrow \pi^*_{\text{(PH}_3\text{)}}$ -Wechselwirkung). Erst bei fast vollständiger Ausbildung der P–C-Bindung gewinnt die  $n_{\text{(PH}_3\text{)}} \rightarrow p_{\text{(CHOH)}}$ -Wechselwirkung zunehmend an Einfluß, so daß schließlich die in Abb. 2 angegebene Struktur für **17** resultiert.

Wie in den Modellverbindungen **17** (Ⓐ = OH) und **16** (Ⓐ = OCHO) enthalten die Verbindungen **1a** (Ⓐ = OR) und **8** (Ⓐ = OCOR) als gemeinsames Strukturelement ein direkt am Ylid-C-Atom gebundenes Sauerstoffatom, das als  $\pi$ -Donor/ $\sigma$ -Akzeptorzentrum wirksam wird. Bei beiden experimentell untersuchten Phosphoranklassen (**1a** und **8**) äußert sich der Einfluß des etherartig gebundenen Sauerstoffatoms in einer bemerkenswerten thermischen Instabilität, darüber hinaus ist die *Wittigsche* Beobachtung über das ungewöhnliche Verhalten der (Alkoxyalkylden)phosphorane **1a** (Carbenbildung) auf dem Fundament der voranstehenden Interpretation erklärbar. Aufwendige Rechnungen nach der 6-31G\*/6-31G\*-Methode konnten am Beispiel **16** (Ⓐ = OCHO) aufgrund der zahlreichen zu berücksichtigenden Konformationen und dem somit resultierenden Rechenaufwand nicht durchgeführt werden. Die Akzeptorwirkung der Carbonylgruppe in Ⓐ von **16** bzw. **8** wird jedoch erst in „zweiter Sphäre“ wirksam, auf die (experimentell nachgeprüfte) hohe Reaktivität von **8** im Sinne der Wittig-Reaktion mit externen Aldehyden **5** (Schema 1) ist dieser Molekülteil von geringem Einfluß.

Die Entstehung von **15** nach Weg (a) (Schema 1) basiert auf dieser hohen Reaktivität der Phosphorane **8**, der Acylgruppen-Übertragungsschritt (**8** → **12**) entspricht einem energetisch begünstigten 3-exo-trig-Prozeß (Regel von Baldwin<sup>26</sup>) und bevorzugt – im Gegensatz zum alternativen 3-exo-trig-Ringschluß von **13** (**13** → **14**) eine zunächst entstehende polare Spezies (**12**). Weg (b) verläuft über das elektronenreiche Carben **13**, dessen leichte Bildung mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen (3-21G-Verfahren) nachgewiesen wurde. Dieser Reaktionsverlauf mit anschließender Bildung der – ebenfalls polaren – Spezies **14** muß unter Berücksichtigung aller experimenteller Ergebnisse (hierzu gehören neben den in Gl. (1) zusammengefaßten *Wittigschen* Untersuchungen vor allem die Details der Umwandlung von **8** in **15**) als Alternative diskutiert werden.

E. A. und T. G. danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 1, 3 und 8 (Beckman). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: JNM-PMX 60 und C 60 HL (Jeol). – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock nach Linström. – Elementaranalysen: CHN-Mikroautomat (Heraeus). – Die Lösungsmittel Petrolether (40–60°C) und Diethylether wurden durch Einpressen von Natriumdraht, Aceton durch Destillation



über Phosphorpentachlorid, Trichlormethan, Dichlormethan und 1,2-Dichlorethan mit Aluminiumoxid (basisch und neutral) getrocknet. THF wurde über KOH vorgetrocknet und über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. — Die Salze **7a–g** wurden entsprechend Lit.<sup>11a)</sup> hergestellt.

### 1,2-Diketone **15a–f**

*Variante 1:* Zu einer auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 9.2 g (50 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**9**) in 200 ml THF gibt man 45 mmol Salz **7** und dispergiert 15–30 min mit 20000 Upm. Nach Entfernen der Kühlung läßt man die tiefrote Lösung bei ca. 5000 Upm auf Raumtemp. erwärmen. THF wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt an der Luft. Die Etherlösung wird zweimal mit 50 ml halbkonz. Salzsäure, je einmal mit 100 ml Wasser, dann 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen, die Lösung mit 6.23 ml (50 mmol) Methyljodid versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Methyltriphenylphosphoniumjodid wird abgesaugt und das Benzol i. Vak. entfernt.

*Diphenylethandion (Benzil) (15a)*<sup>14)</sup>: Aus 22.9 g **7a** Ausb. 4.8 g (51%), Schmp.  $92^{\circ}\text{C}$  (Ethanol). — IR (KBr): 1680 s, 1655  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.30\text{--}8.20$  (m; 10H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$  (210.4) Ber. C 79.98 H 4.79 Gef. C 79.62 H 4.64

*Bis(4-methylphenyl)ethandion (15c)*<sup>15)</sup>: Aus 24.2 g **7d** Ausb. 3.8 g (35%), Schmp.  $99\text{--}100^{\circ}\text{C}$  (Ethanol). — IR (KBr): 1660  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.47$  (s; 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.17–8.17 (m; 8H, Aromaten-H). — MS (70 eV):  $m/z = 238$  (37%,  $\text{M}^+$ ), 119 (100,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (238.3) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.77 H 5.96

*(4-Chlorphenyl)(4-methylphenyl)ethandion (15d)*: Aus 25.1 g **7e** wasserfrei. Ausb. 4.0 g (34%), Schmp.  $116\text{--}117^{\circ}\text{C}$  (aus Ethanol). — IR (KBr): 1665  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.45$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.17–8.18 (m; 8H, Aromaten-H). — MS (70 eV):  $m/z = 258/260$  (10/3%,  $\text{M}^+$ ), 119 (100,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$  (258.7) Ber. C 69.64 H 4.29 Gef. C 69.61 H 4.40

*(4-Methylphenyl)phenylethandion (15b)*<sup>14)</sup>: Aus 23.5 g **7c**. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch ( $40 \times 3.3$  cm, Kieselgel 60, Merck, 70–230 mesh, Benzol/Cyclohexan 1:1) gereinigt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man das analysenreine **15b**. Ausb. 3.8 g (38%), Schmp.  $31\text{--}32^{\circ}\text{C}$  (Petrolether). — IR (KBr): 1680 s, 1675 s, 1660  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.45$  (s; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.17–8.20 (m; 9H, Aromaten-H). — MS (70 eV):  $m/z = 224$  (44%,  $\text{M}^+$ ), 119 (100,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ ), 105 (35,  $\text{PhCO}^+$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (224.3) Ber. C 80.34 H 5.39 Gef. C 80.35 H 5.30

*1-Naphthylphenylethandion (15e)*<sup>16)</sup>: Aus 26.0 g **7f** wasserfrei. Reinigung wie **15b**. Ausb. 3.7 g (31%), Schmp.  $97\text{--}98^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 1670 s, 1660  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.30\text{--}8.66$  (m; 11H, Aromaten-H), 9.25–9.50 (m; 1H, Aromaten-H). — MS (70 eV):  $m/z = 260$  (45%,  $\text{M}^+$ ), 155 (100,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (260.0) Ber. C 83.06 H 4.65 Gef. C 82.83 H 4.51

*Phenyl-2-thienylethandion (15f)*<sup>17)</sup>: Aus 23.2 g **7g**. Reinigung wie **15b**. Anschließend wird aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 3.3 g (34%), Schmp.  $57\text{--}58^{\circ}\text{C}$ . — IR (KBr): 1640 s,

1650 s, 1665  $\text{cm}^{-1}$  s (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.93–8.27 (m; 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV):  $m/z$  = 216, (20%,  $\text{M}^+$ ), 105 (100,  $\text{PhCO}^+$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$  (216.3) Ber. C 66.65 H 3.73 Gef. C 66.91 H 4.05

*Variante 2:* Zu einer auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 2.8 g (15 mmol) **9** in 500 ml THF gibt man 13.5 mmol Salz **7** und dispergiert 15–30 min mit 20000 Upm. Anschließend wird die Lösung 6 h bei  $-30^\circ\text{C}$  mit ca. 5000 Upm gerührt. Man entfernt die Kühlung und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand noch unter Schutzgas in einer Mischung von 200 ml Ether und 60 ml 1 N HCl aufgenommen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt an der Luft. Nach Abtrennen der wäßrigen salzsauren Phase wird die Etherfraktion nacheinander je einmal mit 60 ml 1 N HCl, 100 ml Wasser und 100 ml wäßriger gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch ( $20 \times 1.8$  cm, Kieselgel 60, Merck, 70–230 mesh, Benzol/Cyclohexan 1:1) gereinigt.

**15b:** Aus 7.1 g **7b**. Ausb. 1.8 g (53%), übrige Daten s. Methode A.

**15e:** Aus 7.6 g **7f** wasserfrei. Ausb. 2.0 g (51%), übrige Daten s. Methode A.

#### *Experimente zur Aufklärung des Mechanismus der Ylid-Diketon-Umlagerung*

a) *Umsetzung der Salze 7a und 7d mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (9):* 10.2 g (20 mmol) **7a** und 10.7 g (20 mmol) **7d** werden mit 8.1 g (44 mmol) **9** deprotoniert (wie unter Variante 2 beschrieben). Die massenspektroskopischen Daten beziehen sich auf das Rohprodukt nach Entfernen des Lösungsmittels, alle anderen Angaben auf die nach Variante 2 chromatographierten, aus **7a** und **7d** isolierten Produkte. Ausb. 1.7 g (40%) **15a**; 1.7 g (36%) **15c**. – MS (70 eV):  $m/z$  = 210 (100%,  $\text{M}^+$  **15a**), 238 (86%,  $\text{M}^+$  **15c**). Alle anderen Daten siehe **15a** und **c**.

b) *Umsetzung der Salze 7b und 7c mit 9:* Je 10.5 g (20 mmol) **7b** und **7c** werden nach Variante 1 mit 8.1 g (44 mmol) **9** umgesetzt. Die massenspektroskopischen Daten beziehen sich auf das Rohprodukt nach Entfernen des Lösungsmittels, die Ausbeute (3.1 g, 35%) wurde nach Anwendung der für **15b** angegebenen Reinigungsschritte bestimmt. Die weiteren Daten des Produkts entsprechen denen von **15b**. – MS (70 eV):  $m/z$  = 224 (49%,  $\text{M}^+$ ), 119 (100,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ ), 105 (41,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ ).

c) Ansatz und Aufarbeitung wie a). Die Trennung der Komponenten erfolgte gaschromatographisch (Packard 427, Trennsäule 1.8 m  $\times$  3 mm, Diaport s; 4% OV 17,  $175^\circ\text{C}$ , 0.9  $\text{kp}/\text{cm}^2$   $\text{N}_2$ ). Die Komponenten wurden anhand der Retentionszeiten von authentischem Material identifiziert. Enthalten sind **15a** ( $T_R$  = 25 min) und **15c** ( $T_R$  = 73 min); der Anteil an **15b** ( $T_R$  = 43 min) ist  $\leq 1\%$  (bezogen auf **15a** und **c**).

*ab-initio-Rechnungen:* Alle Berechnungen wurden unter Verwendung der „Gaussian 82-Programmerien“<sup>27</sup> innerhalb des „restricted Hartree-Fock“-Formalismus durchgeführt. Alle Geometrien sind ohne Symmetriebeschränkung vollständig optimiert. Die Optimierung des Übergangszustandes (TS) erfolgte unter Anwendung der „Standard-Gaussian 82-Optimierungsroutine“. Single-point-Berechnungen unter Verwendung des 6-31G\*-Basissatzes wurden mit der MP2<sup>23</sup>-Korrektur (Møller-Plesset-Korrektur für Elektronen-Korrelation) durchgeführt. Die MP2-Berechnungen enthalten keine Nicht-Valenzorbitale.

#### CAS-Registry-Nummern

**7a:** 83283-99-2 / **7b:** 86508-31-8 / **7c:** 95377-78-9 / **7d:** 86508-30-7 / **7e:** 86508-32-9 / **7f:** 86527-03-9 / **7g:** 86508-33-0 / **9:** 1070-89-9 / **15a:** 134-81-6 / **15b:** 2431-00-7 / **15c:** 3457-48-5 / **15d:** 86508-29-4 / **15e:** 16216-09-4 / **15f:** 30135-07-0

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> Teil der Dissertation von T. Gaßner, Universität Erlangen-Nürnberg 1984. — <sup>1b)</sup> Ein Teil der experimentellen Ergebnisse erschien als vorläufige Mitteilung: E. Anders und T. Gaßner, *Angew. Chem.* **95**, 635 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 619 (1983).
- <sup>2)</sup> G. Wittig und W. Böll, *Chem. Ber.* **95**, 2526 (1962).
- <sup>3)</sup> H. J. Bestmann und R. Zimmermann in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. E 1, S. 616, Thieme, Stuttgart 1982.
- <sup>4)</sup> H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95**, 980 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 907 (1983).
- <sup>5)</sup> Vgl. z. B. D. J. Burton und H. C. Krutsch, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 71; S. A. Fuqua, W. G. Duncan und R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* **30**, 1027, 2543 (1965), sowie Lit.<sup>3)</sup>, S. 617.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> A. Ritter und B. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3449. — <sup>6b)</sup> H. Shakaá, Dissertation, Ruhr-Universität Bonn 1971.
- <sup>7)</sup> R. R. Da Silva, V. G. Toscano und R. G. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 567, und dort zitierte Literatur.
- <sup>8)</sup> R. Mechovlam und F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4386 (1958).
- <sup>9)</sup> H. J. Bestmann und F. Seng, *Angew. Chem.* **74**, 154 (1962).
- <sup>10)</sup> S. Trippett und D. M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3874. Phosphorane des Typs **1e** zerfallen im Sinne einer intramolekularen Wittig-Reaktion in Triphenylphosphanoxid und Arylacetylene.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> E. Anders, T. Gaßner und A. Stankowiak, *Chem. Ber.* **118**, 124 (1985). — <sup>11b)</sup> E. Anders und T. Gaßner, *Chem. Ber.* **117**, 1034 (1984).
- <sup>12)</sup> Die intermediär entstehenden (1-Chloralkyl)-carbonsäureester **6**<sup>13)</sup> werden zur Synthese von **7** nicht isoliert.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> P. Bigler und M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **61**, 2381 (1978). — <sup>13b)</sup> E. Anders und T. Gaßner, *Angew. Chem.* **94**, 292 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 289 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 675.
- <sup>14)</sup> H. Hett, A. Pilgrim und W. Hurrán, *J. Chem. Soc.* **1936**, 93.
- <sup>15)</sup> B. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1747 (1941).
- <sup>16)</sup> A. McKenzie und A. Kelman, *J. Chem. Soc.* **1934**, 412.
- <sup>17)</sup> W. Steinkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **540**, 14 (1939).
- <sup>18)</sup> H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **109**, 1694 (1976).
- <sup>19)</sup> Zur Acylierbarkeit reaktiver Phosphorane durch Carbonsäureester: Vgl. z. B. H. J. Bestmann in *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie (W. Foerst, Ed.)*, Bd. V, S. 1–52, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1967.
- <sup>20)</sup> J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **28**, 213 (1973). — <sup>21b)</sup> M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees und J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).
- <sup>22)</sup> H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **77**, 3676 (1982).
- <sup>23)</sup> C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 1423 (1974); J. S. Binkley und J. A. Pople, *Int. J. Quart. Chem. S* **9**, 229 (1975); J. A. Pople, J. S. Binkley und R. Seeger, *ebenda* **10**, 1 (1976).
- <sup>24)</sup> Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelationsenergie hat sich bei der Berechnung von Dissoziationsenergien kovalenter Bindungen in zahlreichen Fällen bewährt, vgl. hierzu W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **96**, 262 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 272 (1984).
- <sup>25)</sup> Bezüglich einer PMO-Analyse von CH<sub>2</sub>PH<sub>3</sub>, vgl. z. B. D. J. Mitchell, S. Wolfe und H. B. Schlegel, *Can. J. Chem.* **59**, 3280 (1981).
- <sup>26)</sup> P. Deslongchamps, *Org. Chem. Ser. Monogr.* **1**, 171, 234 (1983).
- <sup>27)</sup> J. S. Binkley, M. Frisch, K. Raghavachari, D. DeFrees, H. B. Schlegel, E. Fluder, R. Seeger und J. A. Pople, *Gaussian 82 Release A*, Carnegie-Mellon University, 1983; modifiziert für CDC-Compuiter (A. Sawaryn).

[211/85]