

Phosphanalkylene, 53^[1]

Synthese von α,β -ungesättigten Cycloalkanonen aus Bis[(1-acylalkyliden)-triphenylphosphanen] – Eine Methode zur Überführung von Carbonsäure-Anhydriden in carbocyclische und heterocyclische Verbindungen^{*}

Hans Jürgen Bestmann*, Rainer Pichl und Reiner Zimmermann

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

Eingegangen am 11. August 1992

Key Words: Phosphonium ylides / Wittig reactions, intramolecular / Aldol condensations, intramolecular / 2-Cycloalkan-1-ones / 2-Cycloalkene-1,4-diones

Phosphane Alkylene, 53^[1]. – Synthesis of α,β -Unsaturated Cycloalkanones from Bis[(1-acylalkyliden)triphenylphosphanen] – A Method for the Transformation of Acid Anhydrides into Carbocyclic and Heterocyclic Compounds^{*}

Alkaline hydrolysis of bis[(1-acylalkyliden)triphenylphosphanen] **3** leads to 2-cycloalkan-1-ones **6**. Intramolecular Wittig reaction of an intermediately formed monoacyl ylide **4** and intramolecular aldol condensation of a diketone **5**, resulting from hydrolysis of both ylide functions, are discussed as possible reaction mechanisms. The oxidation of **3** with $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{Ph}_3\text{PO}$ yields 7- and 8-membered 2-cycloalkene-1,4-diones **12**, presumably via mono ylides **11** carrying an aldehyde

group in the ω -position. The reactions of **3** with aldehydes (molar ratio 1:1) lead to the formation of mono Wittig compounds **15** which can cyclize affording 5- and 6-membered 3-alkenyl-2-cycloalkan-1-ones **16**. Since the ylides **3** are easily available from acid anhydrides the reaction sequences represent versatile approaches for the transformation of acid anhydrides into 2-cycloalkan-1-ones.

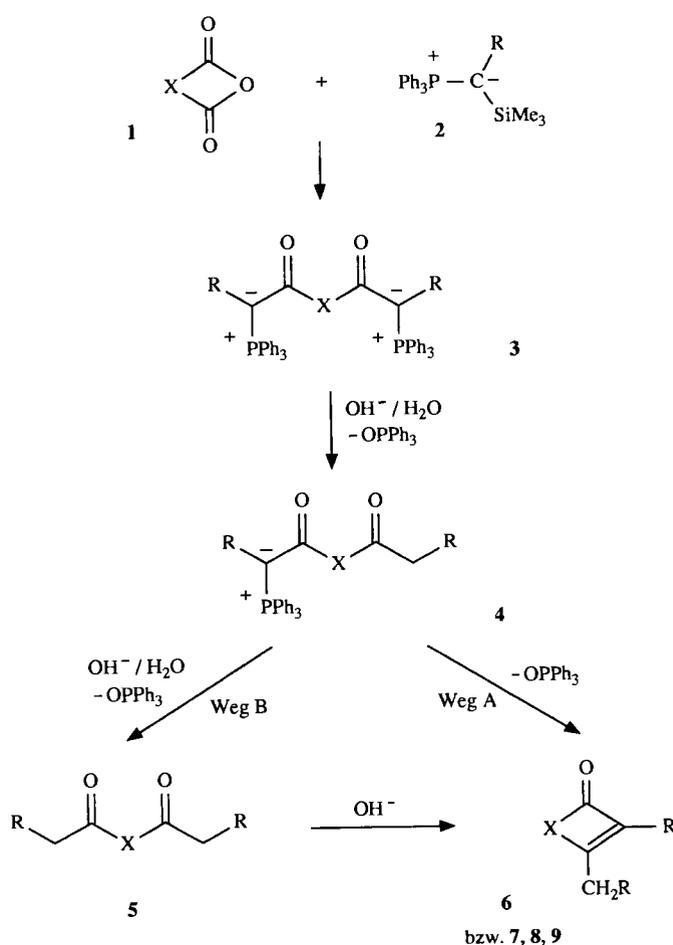
Bis[(1-acylalkyliden)triphenylphosphanen] **3** sind leicht und in großer Variationsbreite durch Umsetzung der Bis(trimethylsilyl)ester oder der Anhydride **1** von Dicarbonsäuren mit [1-(Trimethylsilyl)alkyliden]triphenylphosphanen **2** zugänglich^[2]. Wir haben das Reaktionsverhalten der Alkylidenphosphanen **3** in typischen Phosphoniumylid-Reaktionen (z. B. Hydrolyse, Oxidation oder Wittig-Reaktion) untersucht und gefunden, daß sich diese Verbindungsklasse auf Grund ihrer Difunktionalität insbesondere zum Aufbau cyclischer Verbindungen eignet.

A. Hydrolyse von **3**

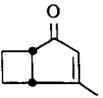
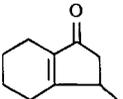
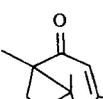
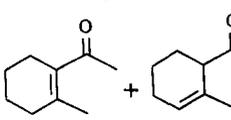
Bei der Hydrolyse von Phosphoniumyliden wird unter Bildung eines Phosphanoxids von den vier Liganden am Phosphor jeweils der am besten resonanzstabilisierte abgespalten^[3]. So liefern (Acylalkyliden)triphenylphosphanen neben Triphenylphosphanoxid die entsprechenden Ketone^[4]. Analog war bei der Hydrolyse der Bis[(1-acylalkyliden)triphenylphosphanen] **3** die Bildung der Diketone **5** zu erwarten. Diese wurden jedoch nicht erhalten, vielmehr resultieren die α,β -ungesättigten Cycloalkanone **6**.

Tab. 1 veranschaulicht die Anwendungsbreite dieser Methode zur Synthese α,β -ungesättigter Cycloalkanone **6**. Neben carbocyclischen sind auch heterocyclische und kondensierte Vertreter mit einer Ringgliederzahl von 5–7 auf diese Weise zugänglich. In einigen Fällen ist die Hydrolyse von **3** von Isomerisierungsreaktionen begleitet (vgl. **7**, **8**, **9** aus **3c**, **3i**, **3k**).

Wir diskutieren zwei mögliche Reaktionswege für die Entstehung von **6** aus **3**: Die Hydrolyse von **3** zum Monoylid

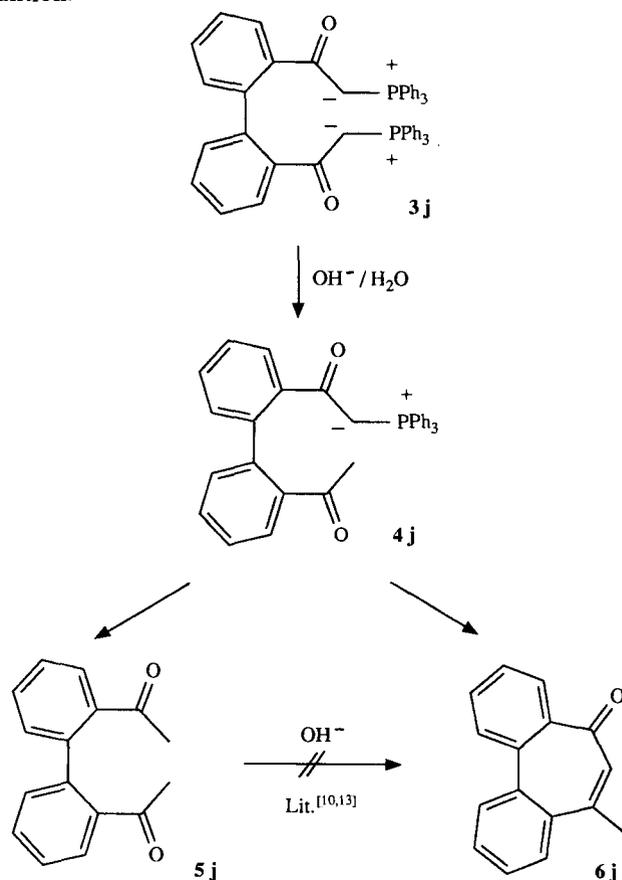


Tab. 1. 2-Cycloalken-1-one **6** (bzw. Isomerisierungsprodukte **7**, **8**, **9**) durch Hydrolyse von Bis[(1-acylalkylyden)triphenylphosphoran] **3**

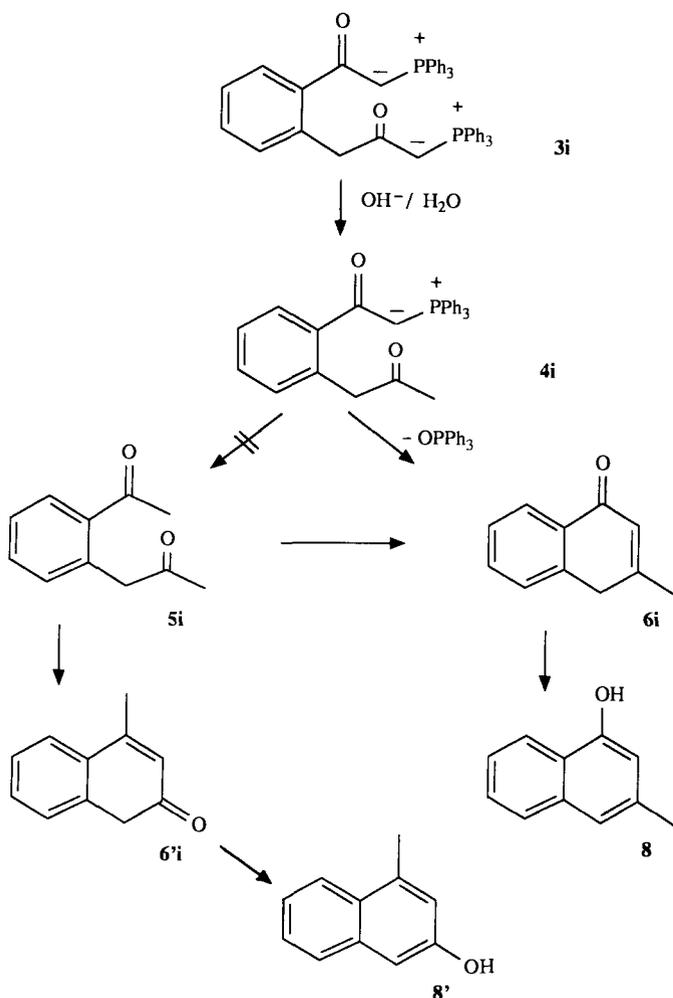
Edukt	X	R	Produkt	Ausb. ^[a] (%)	Sdp. ^[b] [°C/Torr]
3a	-[CH ₂] ₂ -	H		6a	40 71-72/15 ^[c]
3b		H		6b	41 122/15
3c		H		7	34 65/0.1 ^[d]
3d	-[CH ₂] ₃ -	H		6d	52 70-72/15 ^[e]
3e	-[CH ₂] ₃ -	C ₃ H ₇		6e	42 110/0.05
3f	-CH ₂ OCH ₂ -	C ₂ H ₅		6f	90 96-98/15
3g	-CH ₂ SCH ₂ -	H		6g	52 105-107/15 ^[f]
3h		H		6h	53 130/15
3i		H		8	41 95/0.1 ^[g] (Sublim.)
3j		H		6j	54 136/0.05 ^[h]
3k	-[CH ₂] ₅ -	H		9 + 9'	51 81-83/15 ^[i]

^[a] Nicht optimiert. — ^[b] Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur. — ^[c] Lit.^[5] 157–158°C. — ^[d] Lit.^[6] 83–85°C/1 Torr. — ^[e] Lit.^[7] 76–78°C/17 Torr. — ^[f] Lit.^[8] 85–95°C/1 Torr. — ^[g] Lit.^[9] Schmp. 92°C. — ^[h] Lit.^[10] keine Angabe. — ^[i] Lit.^[11] 85–88°C/16 Torr (Gemisch **9** + **9'**), 89.5–90°C/17 Torr (**9**), 83–83.5°C/17 Torr (**9'**).

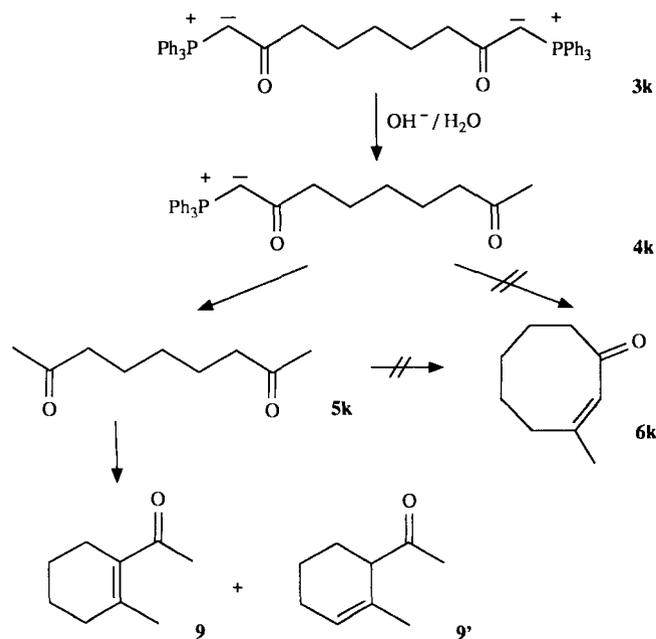
4 und dessen intramolekulare Wittig-Reaktion^[12] (Weg A) sowie die Verseifung der beiden Ylidfunktionen unter Bildung des Diketons **5** mit anschließender intramolekularer Aldolkondensation (Weg B). Welcher der beiden Mechanismen abläuft, hängt offenbar von der Hydrolysegeschwindigkeit von **4** und der Ringbildungstendenz **4**→**6** ab. Bei höherer Basenkonzentration sollte der Aldolmechanismus zunehmend eine Rolle spielen, das gleiche gilt für den Fall, daß die Voraussetzungen für eine intramolekulare Wittig-Reaktion in **4** ungünstig sind. Wir vermuten, daß unter den schwach alkalischen Reaktionsbedingungen in der Mehrzahl der Fälle die Reaktion bevorzugt nach Weg A abläuft. In einigen Fällen sind klare Aussagen bezüglich des Reaktionsverlaufes möglich. Bei der Hydrolyse von **3j** spricht die Tatsache, daß sich das Diketon **5j**, das nach Weg B intermediär entstehen sollte, einer basischen Aldolkondensation entzieht^[10,13], eindeutig für eine intramolekulare Wittig-Reaktion.



Die Hydrolyse des unsymmetrisch Bis-acylylides **3i**, hergestellt aus dem Anhydrid der Homophthalsäure, führt zu einem benzokondensierten Cyclohexenon, das zum α -Naphtholderivat **8** aromatisiert. Dieser Befund ist durch die regioselektive Hydrolyse der reaktiveren (benzylich am Aromaten gebundenen) Acylylid-Funktion zu **4i** mit anschließender intramolekularer Wittig-Reaktion erklärbar. Im Falle eines Diketons **5i** als Zwischenstufe sollte bei der Cyclisierung durch Aldolkondensation neben **8** auch das isomere β -Naphtholderivat **8'** gebildet werden. Es wird jedoch ausschließlich **8** beobachtet.



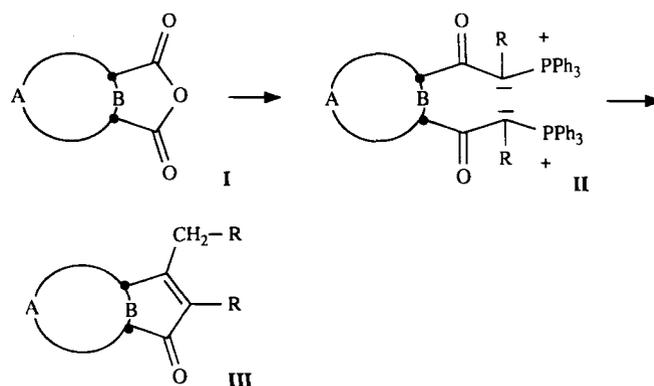
Die Hydrolyse von **3k** führt nicht zum Cyclooctanon **6k**, vielmehr erhält man 1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexen (**9**) (und sein Isomer 3-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexen (**9'**) im Verhältnis 63:37)^[11]. Offensichtlich sind hier die Vorausset-



zungen für eine intramolekulare Wittig-Reaktion eines intermediären Ylids **4k** ebenso wie für eine intramolekulare Aldolkondensation von **5k** unter Beteiligung der terminalen Methylgruppe so ungünstig (Bildung eines 8-Ringes), daß die zum 6-Ring **9** führende Aldolreaktion unter Beteiligung einer Methylengruppe zum Zuge kommt.

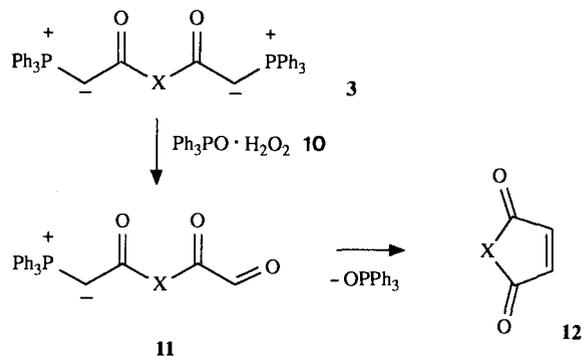
Einige der in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen **6** sind bereits auf verschiedenen speziellen Wegen hergestellt worden. Unser Verfahren ist in weiten Grenzen anwendbar und immer dann eine gute Alternative zu den bekannten Synthesen für konjugierte Cycloalkenone^[14], auch in der Reihe der Heterocyclen (vgl. **6f** und **6g** in Tab. 1), wenn die dem Bis-ylid **3** zugrunde liegende Dicarbonsäure verfügbar ist.

Da man, wie eingangs erwähnt, Bis-acylylide **3** besonders leicht aus Anhydriden **1** und silylierten Yliden **2** darstellen kann, eröffnet die gesamte Reaktionsfolge einen einfachen Weg, um insbesondere cyclische Anhydride vom Typ **I** über die Bis-acylylide **II** in die anellierte Carbocyclen **III** zu überführen.

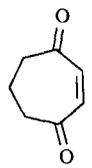
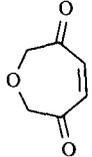
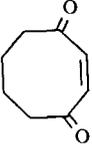
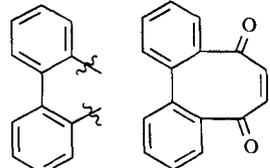


B. Oxidation von 3

Die Oxidation von Bis-phosphoniumyliden an einer Ylid-Funktion zu ω -Oxo-substituierten Methylenephosphoranen und deren intramolekulare Wittig-Reaktion hat sich zum Aufbau cyclischer Verbindungen vielfach bewährt^[15]. Unsere Untersuchungen haben nun gezeigt, daß sich dieses Cyclisierungsprinzip auch auf die resonanzstabilisierten Bis-acylylide **3** ($\text{R} = \text{H}$) anwenden läßt. Als Oxidationsmittel erwies sich hierbei das Addukt **10** von Triphenylphosphanoxid an Wasserstoffperoxid^[16] als sehr geeignet. Die oxidative Spaltung einer Ylid-Funktion in den Bis-acylyliden **3** ($\text{R} = \text{H}$) führt intermediär zu den Mono-acylyliden **11** mit



Tab. 2. 2-Cycloalken-1,4-dione **12** durch Oxidation von Bis[(1-acylalkylen)triphenylphosphoranen] **3** (R = H)

Edukt	X	Produkt	Ausb. ^[a] (%)	Sdp.[°C/Torr] ^[b] bzw. Schmp.[°C]
3d	-[CH ₂] ₃ -	 12a	30	95-97/17 ^[c]
3f	-CH ₂ OCH ₂ -	 12b	24	128
3i	-[CH ₂] ₄ -	 12c	10	99-101/17 ^[d]
3j		 12d	10	210 ^[e]

^[a] Nicht optimiert. — ^[b] Kugelrohrdestillation, Luftbadtemp. — ^[c] Lit.^[17] 100°C/15 Torr. — ^[d] Lit.^[18] keine Angabe. — ^[e] Lit.^[19] 212°C.

einer endständigen Aldehydfunktion, aus denen dann durch intramolekulare Wittig-Reaktion die cyclischen 2-Alken-1,4-dione **12** resultieren.

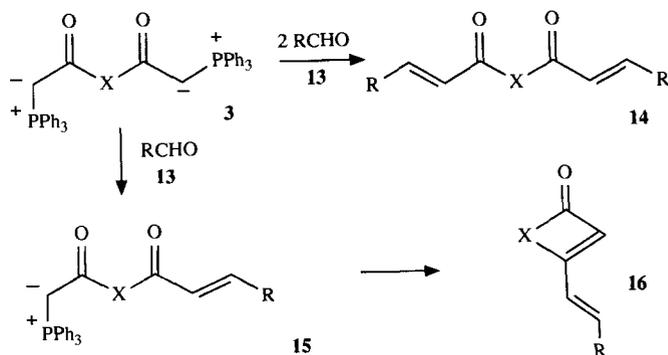
Wie Tab. 2 zeigt, lassen sich auf diese Weise 7- und 8-gliedrige Ringe aufbauen, allerdings sind die Ausbeuten bei diesen mittleren Ringgrößen erwartungsgemäß niedrig. Für X = [CH₂]₂ konnte kein Produkt isoliert werden. Vermutlich wird das entstehende 2-Cyclohexen-1,4-dion über das tautomere Hydrochinon weiteroxidiert.

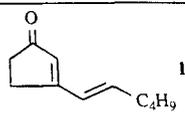
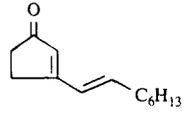
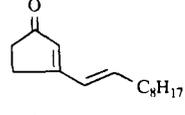
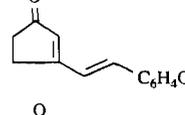
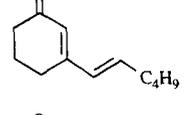
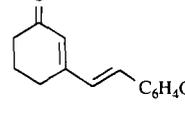
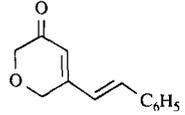
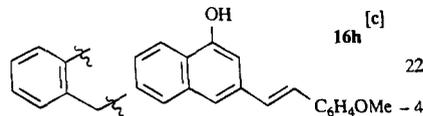
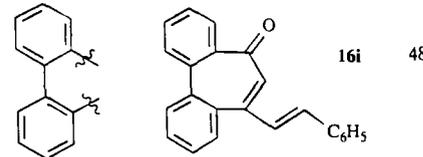
Verbindungen vom Typ **12**, die u.a. als Dienophile für Cycloadditionen von präparativem Interesse sein dürften, waren unseres Wissens bisher nur durch Kupfer-katalysierte Kopplung von α,ω -Bis-diazoketonen allgemein, jedoch ebenfalls nur in mäßigen Ausbeuten, zugänglich^[20].

Die Verbindungen **12** zeigen im IR-Spektrum eine für α,β -ungesättigte Ketone typische Carbonylbande bei ca. 1670 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum für die olefinischen Protonen eine deutliche Tieffeldverschiebung ($\delta = 6.4-6.9$).

C. Umsetzung von **3** mit Aldehyden

Als Bis-ylide sollten die Verbindungen **3** bei der Reaktion mit 2 Mol eines Aldehyds **13** über die Zwischenstufe **15** die Bis-vinylketone **14** liefern.

Tab. 3. Cyclische Dienone **16** aus Bis[(1-acylalkylen)triphenylphosphoranen] **3** (R = H) und Aldehyden **13**

Edukt	X	Produkt	Ausb. ^[a] (%)	Sdp.[°C/Torr] ^[b] bzw. Schmp.[°C]
3a	-[CH ₂] ₂ -	 16a	35	75/0.05
3a	-[CH ₂] ₂ -	 16b	36	98/0.05
3a	-[CH ₂] ₂ -	 16c	32	104/0.03
3a	-[CH ₂] ₂ -	 16d	21	118
3d	-[CH ₂] ₃ -	 16e	35	65/0.04
3d	-[CH ₂] ₃ -	 16f	25	121
3f	-CH ₂ OCH ₂ -	 16g	26	82
3i		 16h ^[c]	22	199-210
3j		 16i	48	69-71

^[a] Nicht optimiert. — ^[b] Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur. — ^[c] Es ist Isomerisierung erfolgt.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß außer im Falle der Verwendung von Formaldehyd als Aldehydkomponente die Ausbeuten an Diolefinierungsprodukt **14** schlecht sind. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß das intermediär gebildete Mono-ylid **15** in einer intramolekularen Wittig-Reaktion zu dem Dienon **16** cyclisieren kann. Fügt man nur ein Äquivalent Aldehyd **13** langsam und bei erhöhter Temperatur zu einer verdünnten Lösung von **3** in Toluol, so isoliert man in mäßigen Ausbeuten ausschließlich das Produkt der intramolekularen Olefinierung von **15**. Zur Verbesserung der Ausbeute hat sich hierbei der Zusatz von katalytischen Mengen Mineralsäure^[21] in Form von technischem Chloroform als günstig erwiesen. Weitere Produkte der Umsetzung zwischen **3** und **13** konnten nicht identifiziert werden.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, lassen sich Bis-acylylide **3** sowohl mit aliphatischen (außer Formaldehyd) als auch aromatischen Aldehyden **13** zu den Alkenyl-substituierten Cycloalkenonen **16** umsetzen, in denen die Doppelbindung in der Seitenkette den IR- und ¹H-NMR-Daten zufolge (Out-of-plane-Schwingung bei 960–980 cm⁻¹ bzw. vicinale Kopplung von ca. 16 Hz) erwartungsgemäß (*E*)-konfiguriert ist. Die Verbindungen mit aliphatischem Rest R sind intensiv riechende farblose Öle, während die aromatischen Vertreter gelbe bis rote Kristalle bilden. Die neuen Verbindungen sind auf Grund ihrer strukturellen Verwandtschaft mit verschiedenen Naturstoffen von präparativem Interesse.

Experimenteller Teil

IR: Beckman-Spektralphotometer Acculab A1, A3, A8. — ¹H-NMR: Jeol JNM-PMX 60, Lösungsmittel CDCl₃ (soweit keine weiteren Angaben), TMS als interner Standard. — MS: Varian MAT CH-48. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid.

Die Bis-acylylide **3** wurden nach Lit.^[2] hergestellt.

2-Cycloalkenone 6. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Eine Lösung von 10 mmol Bis-acylylid **3** in 150 ml Methanol und 50 ml Wasser wird mit 10 ml 2 N KOH (oder 1 g Kaliumhydroxid) versetzt und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiert man die Reaktionsmischung zweimal mit je 150 ml Dichlormethan und trocknet mit MgSO₄. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand dreimal mit je 100 ml Petrolether/Ether (2:1) ausgekocht. Die vereinigten Extrakte werden zur Abtrennung von Triphenylphosphanoxid über ca. 20 cm Kieselgel 60 filtriert, das Eluat wird eingengt und der Rückstand in einer Kugelrohrapparatur i. Vak. destilliert.

Auf diese Weise wurden die nachfolgenden Verbindungen erhalten (Sdp. und Ausb. vgl. Tab. 1).

3-Methyl-2-cyclopenten-1-on (6a): Aus **3a**, wasserklar Flüssigkeit von angenehmem Geruch. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (C=O), 1618 (C=C). — ¹H-NMR: δ = 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.30–2.77 (m, 4H, [CH₂]₂), 5.94 (s, 1H, CH). — MS (70 eV), *m/z*: 96 [M⁺].

4-Methylbicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-on (6b): Aus **3b**, farbloses Öl von würzigem Geruch. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹ (C=O), 1615 (C=C). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.67–1.86 (m, 2H, CH₂CHC=), 2.11 (s, 3H, CH₃), 2.50 (dt, *J*_t = 8, *J*_d = 4 Hz, 2H, CH₂CHCO), 3.01 (dt, *J*_t = 4 Hz, 1H, CHCO), 3.23 (m, 1H, CHC=), 6.09 (s, 1H, HC=). — MS (70 eV), *m/z*: 122 [M⁺].

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.68 H 8.20 Gef. C 78.38 H 8.34

(±)-4,5,6,7-Tetrahydro-3-methyl-1-indanon (**7**): Aus **3c**, farbloses, würzig riechendes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1685 cm⁻¹ (C=O), 1605

(C=C). — ¹H-NMR: δ = 1.18 (d, *J* = 10 Hz, 3H, CH₃), 1.37–3.20 (m, 11H, Aliphaten-H). — MS (70 eV), *m/z*: 150 [M⁺].

3-Methyl-2-cyclohexen-1-on (6d): Aus **3d**, farbloses, angenehm riechendes Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1670 cm⁻¹ (C=O), 1635 (C=C). — ¹H-NMR: δ = 1.50–2.50 (s, 6H, Aliphaten-H), 1.98 (s, 3H, CH₃), 5.90 (s, 1H, CH). — MS (70 eV), *m/z*: 110 [M⁺].

3-Butyl-2-propyl-2-cyclohexen-1-on (6e): Aus **3e**, farbloses, viskoses Öl mit campherartigem Geruch, erstarrt bei 0°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1663 cm⁻¹ (C=O), 1620 (C=C). — ¹H-NMR: δ = 0.93 (2 t, überlagert, 6H, 2 CH₃), 1.33–2.07 (m, 8H, 4 CH₂), 2.07–2.68 (4 t, überlagert, 8H, 3 CH₂C= und CH₂CO). — MS (70 eV), *m/z*: 194 [M⁺].

C₁₃H₂₂O (194.3) Ber. C 80.41 H 11.34 Gef. C 80.14 H 11.02

4-Ethyl-5-propyl-2H-pyran-3(6H)-on (6f): Aus **3f**, farblose Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1680 cm⁻¹ (C=O), 1635 (C=O). — ¹H-NMR: δ = 1.00 (t, 6H, 2 CH₃), 1.16–2.00 (m, 2H, CH₂CH₃), 2.26 (t, *J* = 8 Hz, 4H, 2 CH₂C=), 4.10 (s, 2H, OCH₂CO), 4.30 (s, 2H, OCH₂C=). — MS (70 eV), *m/z*: 168 [M⁺].

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.41 H 9.59 Gef. C 71.30 H 9.35

5-Methyl-2H-thiopyran-3(6H)-on (6g): Aus **3g**, hellgelbe, faulig riechende Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1665 cm⁻¹ (C=O), 1640 (C=C). — ¹H-NMR: δ = 2.03 (s, 2H, CH₃), 3.23 (2 s überlagert, 4H, SCH₂C=C und SCH₂CO), 5.77 (s, 1H, HC=). — MS (70 eV), *m/z*: 128 [M⁺].

(±)-1,4,8,8-Tetramethylbicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on (**6h**): Aus **1g** (hergestellt aus rac. Camphersäureanhydrid), farbloses Öl von aromatischem Geruch. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1660 cm⁻¹ (C=O), 1630 (C=C). — ¹H-NMR: δ = 0.80 und 0.86 (s, 3H, 2 8-CH₃), 0.95 (s, 3H, 4-CH₃), 1.00–1.53 (m, 4H, CH₂CH₂), 1.88 (s, 3H, =CCH₃), 2.11 (breit, 1H, CH), 5.67 (s, 1H, Olefin-H). — MS (70 eV), *m/z*: 178 [M⁺].

C₁₂H₁₈O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.67 H 9.95

1-Hydroxy-3-methylnaphthalin (8): **3i** wird nach der allgemeinen Vorschrift hydrolysiert. Vor der Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit verd. HCl angesäuert (pH 5), farblose Kristalle. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3280 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR: δ = 2.40 (s, 3H, CH₃), 5.26 (s, 1H, OH), 6.58 (s, 1H, Aryl-H), 7.20 (s, 1H, Aryl-H), 7.33–8.26 (m, 4H, Aryl-H). — MS (70 eV), *m/z*: 158 [M⁺].

7-Methyl-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten-5-on (6j): Aus **3j**, farbloses, zähflüssiges Öl. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1648 cm⁻¹ (C=O), 1580 (C=C). — ¹H-NMR: δ = 2.36 (s, 3H, CH₃), 6.58 (s, 1H, Olefin-H), 7.20–7.93 (m, 8H, Aryl-H). — MS (70 eV), *m/z*: 220 [M⁺].

1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexen (9) und 3-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexen (9'): Aus **3b**, scharf riechende Flüssigkeit. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1705 cm⁻¹ (C=O), 1650 (C=C). — ¹H-NMR: δ = 0.67 (m, Aliphaten-H der beiden Isomeren), 5.67 (s, 1H, Olefin-H von 9'). — MS (70 eV), *m/z*: 138 [M⁺]. — GC/MS (Kapillarsäule): Verhältnis 9:9' = 63:37.

2-Cycloalken-1,4-dione 12. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu der Lösung von 10 mmol Bis-acylylid **3** in 200 ml Dichlormethan wird unter N₂ bei Raumtemp. eine Lösung von 11.8 g (20 mmol) des Ph₃PO/H₂O₂-Addukts **10**^[16] im gleichen Lösungsmittel innerhalb von 5 h getropft. Nach 15std. Rühren wird das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand dreimal mit je 100 ml Petrolether/Ether (2:1) ausgekocht, und die vereinigten Extrakte werden über eine Kieselgelsäule (ca. 20 cm Kieselgel 60) filtriert. Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand durch Destillation oder durch Umkristallisation gereinigt. Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Verbindungen **12a–d** hergestellt (Sdp. bzw. Schmp. und Ausb. vgl. Tab. 2):

2-Cyclohepten-1,4-dion (12a): Aus **3d**^[2], farblose Flüssigkeit. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1612 (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 1.83\text{--}2.43$ (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.83 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 4H, 2 CH₂CO), 6.47 (s, 2H, Olefin-H). – MS (70 eV), m/z : 124 [M⁺].

3,6(2H,6H)-Oxepindion (12b): Aus **3f**^[2], farblose Kristallnadeln (aus Hexan). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1680 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – ¹H-NMR: $\delta = 4.43$ (s, 4H, 2 CH₂), 6.60 (s, 2H, Olefin-H). – MS (70 eV), m/z : 126 [M⁺].

C₆H₆O₂ (126.1) Ber. C 57.15 H 4.80 Gef. C 56.97 H 4.82

2-Cycloocten-1,4-dion (12c): Aus **3f** (R = H)^[2], farblose Flüssigkeit. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1602 (C=C). – ¹H-NMR: $\delta = 1.57\text{--}2.16$ (m, 4H, CH₂CH₂), 2.34–2.70 (m, 4, 2 CH₂CO), 6.40 (s, 2H, Olefin-H). – MS (70 eV), m/z : 138 [M⁺]. – GC (Kapillarsäule): 94% (Z)-Isomer, 6% (E)-Isomer.

Dibenzo[*a,c*]cycloocten-5,8-dion (12d): Aus **3j**^[2], graues Kristallpulver. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – ¹H-NMR: $\delta = 6.87$ (s, 2H, Olefin-H), 7.10–7.65 (m, 8H, Aromaten-H). – MS (70 eV), m/z : 234 [M⁺]. – GC (Kapillarsäule): 100% (Z)-Isomer.

3-Alkenyl-2-cycloalkenone 16. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* 10 mmol Bis-acylylid **3** werden in 150 ml Toluol und 50 ml technischem Chloroform gelöst. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und innerhalb von 4 h tropfenweise mit 10 mmol Aldehyd **13** in 150 ml Toluol versetzt. Nach 20stdg. Erhitzen unter Rückfluß entfernt man das Solvens, extrahiert den Rückstand dreimal mit je 100 ml Petrolether/Ether (2:1) in der Siedehitze und filtriert den Extrakt über eine Kieselgelsäule (ca. 20 cm Kieselgel 60). Bei der Reaktion mit aliphatischen Aldehyden wird das Eluat eingedampft und der Rückstand destillativ gereinigt; bei der Reaktion mit aromatischen Aldehyden wird die Kieselgelsäule mit weiteren 70 ml Ether eluiert, das Eluat eingedampft und der Rückstand umkristallisiert. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen **16** hergestellt (Ausb. und Sdp. bzw. Schmp. vgl. Tab. 3).

3-(1-Hexenyl)-2-cyclopenten-1-on (16a): Aus **3a** und Valeraldehyd, farblose intensiv riechende Flüssigkeit. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1640 und 1580 (C=C), 970 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR: $\delta = 0.96$ (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 1.10–1.64 (m, 4H, [CH₂]₂), 2.00–2.63 (m, 4H, =CHCH₂, CH₂C= im Ring), 2.78 (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CO), 6.00 (s, 1H, Ringolefin-H), 6.33, 6.45, und 6.51 (3 s, 2H, CH=CHCH₂, ABX₂-System, nicht weiter auflösbar). – MS (70 eV), m/z : [M⁺].

C₁₁H₁₆O (164.2) Ber. C 80.46 H 9.82 Gef. C 80.26 H 9.75

3-(1-Octenyl)-2-cyclopenten-1-on (16b): Aus **3a** und Heptanal, farbloses nach Suppenwürze riechendes Öl. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1638 und 1578 (C=C), 970 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 1.10–1.67 (m, 8H, [CH₂]₄), 2.00–2.59 (m, 4H, CH=CHCH₂, CH₂C= im Ring), 2.60–2.95 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CO), 5.97 (s, 1H, Ringolefin-H), 6.33, 6.43 und 6.50 (3 s, 2H, CH=CHCH₂, ABX₂-System, nicht weiter aufgelöst). – MS (70 eV), m/z : 192 [M⁺].

C₁₃H₂₀O (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 81.15 H 10.45

3-(1-Decenyl)-2-cyclopenten-1-on (16c): Aus **3a** und Nonanal, farbloses Öl von unangenehmem Geruch. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1705 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1640 und 1580 (C=C), 970 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.88$ (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 1.22–1.36 (m, 10H, [CH₂]₅), 1.45 (q, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H, =CHCH₂CH₂), 2.23 (dt, $J_{\text{XB}} = 7 \text{ Hz}$, 2H^X, CH^A=CH^BCH₂), 2.45 (t, $J = 5 \text{ Hz}$, 2H, CH₂C= im Ring), 2.74 (t, $J = 4 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CO), 5.96 (s, 1H, Ringolefin-H), ABX₂-System: 6.34 (d, $J_{\text{AB}} = 15.6 \text{ Hz}$, 1H^A, CH^A=CH^BCH₂) und 6.53 (dt, $J_{\text{AB}} = 15.6 \text{ Hz}$, 1H^B,

CH^A=CH^BCH₂). – MS (70 eV), m/z : 220 [M⁺]. – GC (Kapillarsäule): 94% (E)-Isomer.

C₁₅H₂₄O (220.4) Ber. C 81.76 H 10.98 Gef. C 81.58 H 10.77

3-[2-(4-Methoxyphenyl)vinyl]-2-cyclopenten-1-on (16d): Aus **3a** und 4-Anisaldehyd, rosa Kristalle (aus Essigester). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1620, 1600 und 1576 (C=C), 968 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR: $\delta = 2.46$ (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CH=), 2.87 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CO), 3.85 (s, 3H, CH₃), 6.12 (s, 1H, Ringolefin-H), AB-System (*p*-disubstituierter Aromat): 6.93 (d, $J_{\text{AB}} = 9 \text{ Hz}$, 2 *o*-H^A) und 7.50 (d, $J_{\text{AB}} = 9 \text{ Hz}$, 2 *o*-H^B), 7.07 (s, 2H, CH=CH). – MS (70 eV), m/z : 214 [M⁺].

C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber. C 78.47 H 6.58 Gef. C 77.75 H 6.65

3-(1-Hexenyl)-2-cyclohexen-1-on (16e): Aus **3d** und Valeraldehyd, farblose Flüssigkeit. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$, 1610 und 1582 (C=C), 970 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.92$ (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 3H, CH₃), 1.32–1.47 (m, 4H, [CH₂]₂CH₃), 2.03 (sext., $J = 6 \text{ Hz}$, 6H, CH₂CH₂CH₂ im Ring), 2.20 (q, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H^X, CH^A=CH^BCH₂), 2.41 (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H, CH₂C= im Ring), 2.46 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CO), 5.88 (s, 1H, Ringolefin-H), ABX₂-System: 6.18 (d, $J_{\text{AB}} = 15.87 \text{ Hz}$, 1H^A, CH^A=CH^BCH₂) und 6.24 (dt, $J_{\text{AB}} = 15.87$, $J_{\text{BX}} = 6 \text{ Hz}$, 1H^B, CH^A=CH^BCH₂). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 200.49$ (1 C, C=O), 157.65 (1 C, CH=C), 139.21 (1 C, CH₂CH=), 131.32 (1 C, CH=CH), 126.35 (1 C, COCH=), 37.68, 32.94, 31.00, 25.06 und 22.32 (6 C, [CH₂]₃ im Ring), 13.86 (1 C, CH₃). – MS (70 eV), m/z : 178 [M⁺].

C₁₂H₁₆O (178.3) Ber. C 80.84 H 9.04 Gef. C 80.68 H 8.94

3-[2-(4-Methoxyphenyl)vinyl]-2-cyclohexen-1-on (16f): Aus **3d** und 4-Anisaldehyd, blaßgelbe Kristalle (aus Essigester). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1595 und 1570 (C=C), 945 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.09$ (sext., $J = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.45 (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CH=), 2.60 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CO), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 6.04 (s, 1H, Ringolefin-H), AB-System: 6.76 (d, $J_{\text{AB}} = 16.18 \text{ Hz}$, 1H^A, CH^A=CH^BPh) und 6.96 (d, $J_{\text{AB}} = 16.18 \text{ Hz}$, 1H^B, CH^A=CH^BPh), AB-System (*p*-disubst. Aromat): 6.90 (d, $J_{\text{AB}} = 8 \text{ Hz}$, 2 *o*-H^A) und 7.44 (d, $J_{\text{AB}} = 8 \text{ Hz}$, 2 *o*-H^B). – MS (70 eV), m/z : 228 [M⁺].

C₁₅H₁₆O₂ (228.3) Ber. C 78.92 H 7.06 Gef. C 78.86 H 6.95

5-(2-Phenylvinyl)-2H-pyran-3(6H)-on (16g): Aus **3f** und Benzaldehyd, gelbe Kristalle (aus Ether). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1610 und 1580 (C=C), 953 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.19$ (s, 2H, OCH₂C=), 4.67 (s, 2H, OCH₂CO), 6.19 (s, 1H, Ringolefin-H), AB-System: 6.81 (d, $J_{\text{AB}} = 16.63 \text{ Hz}$, 1H^A, CH^A=CH^BPh) und 6.88 (d, $J_{\text{AB}} = 16.63 \text{ Hz}$, 1H^B, CH^A=CH^BPh), 7.32–7.51 (m, 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV), m/z : 200 [M⁺].

C₁₃H₁₂O₂ (200.2) Ber. C 78.00 H 6.00 Gef. C 78.25 H 5.92

1-Hydroxy-3-[2-(4-methoxyphenyl)vinyl]naphthalin (16h): Aus **3i** und 4-Anisaldehyd, farblose Kristallblättchen (aus Chloroform). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3400 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 1620 und 1580 (C=C), 960 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 3.84$ (s, 3H, OCH₃), 6.90–8.40 (m, 12H, Aromaten-H). – MS (70 eV), m/z : 276 [M⁺].

C₁₉H₁₆O₂ (276.3) Ber. C 82.59 H 5.84 Gef. C 82.49 H 5.91

7-(2-Phenylvinyl)-5H-dibenzo[*a,c*]cyclohepten-5-on (16i): Aus **3j** und Benzaldehyd, gelbes Kristallpulver (aus Ether); abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde in 300 ml Xylol zum Sieden erhitzt. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1590 (C=C), 950 [o.o.p. (E)-CH=CH]. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.80$ (s, 1H, Ringolefin-H), AB-System: 7.00 (d, $J_{\text{AB}} = 16.02$

Hz, 1H^A , $\text{CH}^A=\text{CH}^B\text{Ph}$) und 7.05 (d, $J_{AB} = 16.02$ Hz, 1H^B , $\text{CH}^A=\text{CH}^B\text{Ph}$), 7.20–7.87 (m, 13H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/z : 308 [M^+].

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}$ (308.4) Ber. C 89.58 H 5.23 Gef. C 89.46 H 5.43

* Herrn Professor Dr. Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] 52. Mitteilung: H. J. Bestmann, R. Dostalek, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2081–2084.

[2] H. J. Bestmann, A. Bomhard, R. Dostalek, R. Pichl, R. Riemer, R. Zimmermann, *Synthesis* **1992**, 787–792, dort weitere Hinweise auf 1-silylierte Phosphoniumylide.

[3] H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed. **1982**, Bd. E1, S. 690–691.

[4] H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1513–1527.

[5] Beilstein, Bd. 7I, S. 46.

[6] J. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc. (London)* **1951**, 2652–2659.

[7] A. H. Cook, *J. Chem. Soc. (London)* **1938**, 1774.

[8] K. Sato, S. Inoue, K. Kondo, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2077–2080.

[9] Beilstein, Bd. 6, S. 667.

[10] L. Engmann, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 5251–5252.

[11] Zum Gleichgewicht $9 \rightleftharpoons 9'$ vgl. R. B. Turner, D. M. Voitle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1403–1410.

[12] Zur intramolekularen Wittig-Reaktion stabilisierter Phosphoniumylide vgl. H. J. Bestmann, G. Schade, H. Lütke, T. Mönius, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2640–2658.

[13] D. M. Hall, J. E. Ladbury, M. S. Lesslie, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3475–3482.

[14] Vgl. z.B. die Übersichtsartikel R. A. Ellison, *Synthesis* **1973**, 397–412; M. Shimazaki, Z.-H. Huang, M. Goto, N. Suzuki, A. Ohta, *ibid.* **1990**, 677–678.

[15] H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1982**, Bd. E1, S. 689–690 und 717–719.

[16] R. D. Temple, Y. Tsuno, J. E. Leffler, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2495.

[17] J. Font, F. Serratos, J. Valls, *Chem. Commun.* **1970**, 721–722.

[18] Y. Kayama, M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* **1974**, 345.

[19] E. Ghera, Y. Gaoni, S. Shoua, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3627–3632.

[20] S. Kulkowit, M. A. McKervey, *Chem. Commun.* **1978**, 1069–1070.

[21] Ch. Rüdhardt, P. Panse, S. Eichler, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1144–1164; H. J. Bestmann, J. Liencert, *Chem.-Ztg.* **1970**, 94, 487.

[314/92]