

Kumulierte Ylide, 22<sup>[1]</sup>

## Umsetzungen von (Triphenylphosphoranyliden)ethenon mit Halogenverbindungen und ihre präparative Anwendung

Hans Jürgen Bestmann\*, Christian Geismann und Reiner Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen, Germany

Eingegangen am 4. März 1994

**Key Words:** Phosphonium ylides, cumulated / Ethenone, triphenylphosphoranylidene-

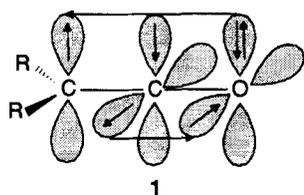
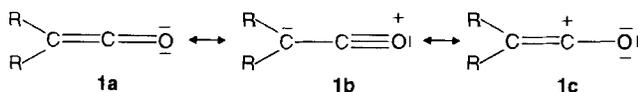
### Cumulated Ylides, 22<sup>[1]</sup>. – Reactions of (Triphenylphosphoranylidene)ethenone with Halogen Compounds and their Preparative Application

(Triphenylphosphoranylidene)ethenone (**6**) reacts with halogen compounds **7** to yield four-membered ylide phosphonium salts **9**. Ring opening of **9** under different conditions gives rise to the formation of bis-ylides **13**, ylide salts **14**, or bis-phosphonium salts **15**. Compounds **13/14** are hydrolysed

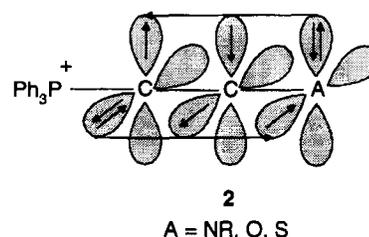
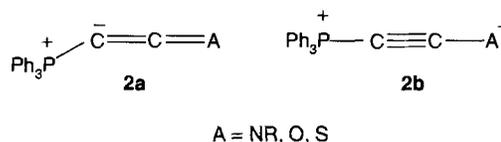
to mono-ylides **16**, and the Wittig reaction with aldehydes yields unsaturated acylphosphoranes **17**, which on thermolysis afford enyne carboxylic esters **18**. From the bis-salts **15**  $\alpha$ -branched divinyl ketones **22** are available by bis-Wittig reaction.

Kumulierte Phosphonium-ylide haben sich als äußerst nützliche Reaktionspartner in der organischen Synthese erwiesen<sup>[2]</sup>.

Die Phosphacumulene **2** sind monomere Verbindungen, deren Struktur röntgenographisch gut untersucht ist<sup>[2,3]</sup>. Sie haben zwei senkrecht aufeinander stehende  $\pi$ -Elektronensysteme, die jeweils mit vier Elektronen besetzt sind (Abb. 2,  $\pi^4 \perp \pi^4$ )<sup>[2]</sup>, während in den Ketenen eines der beiden orthogonalen  $\pi$ -Elektronensysteme nur zwei Elektronen besitzt (Abb. 1,  $\pi^4 \perp \pi^2$ )<sup>[2]</sup>. Letzteres führt dazu, daß Ketene 1,2-Dipole sind, was in der Mesomerie **1a**  $\leftrightarrow$  **1b**  $\leftrightarrow$  **1c** zum Ausdruck kommt. Dieser dipolare Charakter dürfte die treibende Kraft vieler 1,2-Cycloadditionsreaktionen der Ketene, z.B. der Dimerisierung, sein.

Abb. 1. Orbitalbild der Ketene **1**

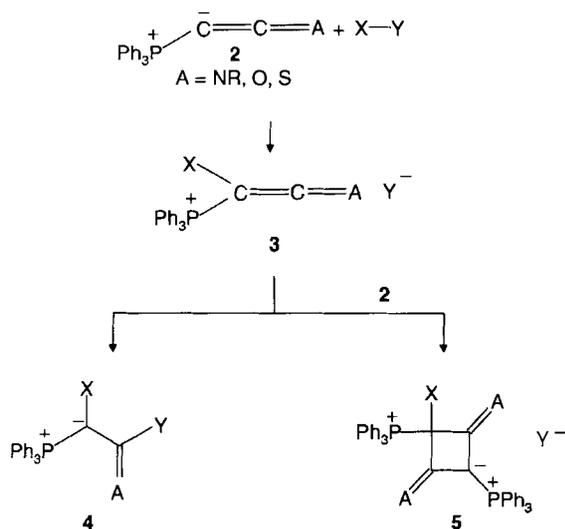
Die Phosphacumulene **2** können durch die Strukturen **2a** und **2b** beschrieben werden. Diese Beschreibung steht im Einklang mit den Daten der Röntgenstrukturanalysen. Es zeigt sich, daß in der Reihenfolge A = NPh, A = O, A = S der  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Abstand abnimmt und der Winkel P- $C_\alpha$ - $C_\beta$  zunimmt. Dies läßt sich damit erklären, daß mit zunehmendem

Abb. 2. Orbitalbild der Phosphacumulene **2**

dem Elektronenacceptorcharakter von A und seiner abnehmenden Tendenz, Doppelbindungen einzugehen, die Struktur **2b** stärker beteiligt wird.

Durch die Anlagerung eines Elektrophils  $X^+$  an das freie Elektronenpaar von **2** resultiert primär ein Phosphoniumsalz **3**. Hierbei geht das ausschließlich nucleophile  $\pi^4 \perp \pi^4$ -System von **2** in das dipolare  $\pi^4 \perp \pi^2$ -System eines Ketens über. Dieser Übergang in eine sehr reaktive Ketenspezies ist die Ursache für die große Reaktionsvielfalt der Phosphacumulene. Ist das Anion  $Y^-$  ein stärkeres Nucleophil als das Ausgangsyld **2**, so bildet sich durch Addition von  $Y^-$  an **3** das neue nichtcyclische Ylid **4**. Im umgekehrten Fall reagiert **3** mit einem zweiten Molekül **2** in einer [2 + 2]-Cycloaddition zu einem Cyclobutandion-Derivat **5**. Während die Umsetzung mit Alkoholen, Thiolen und aciden N-H-Verbindungen gemäß dem erst-

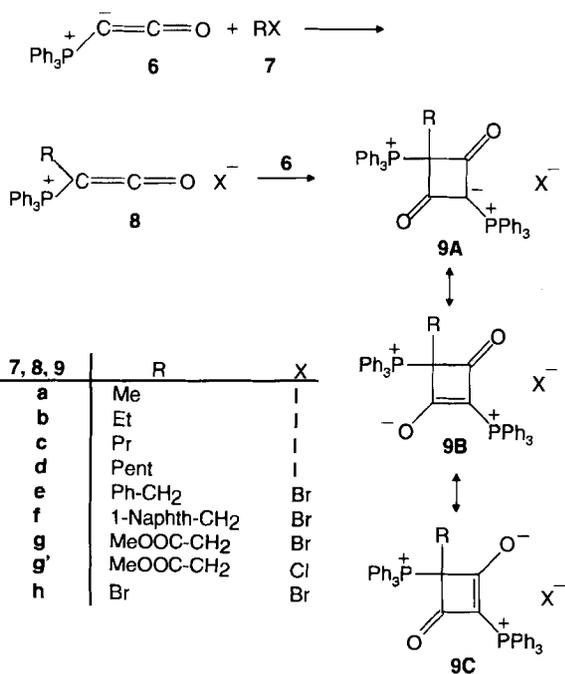
genannten Reaktionstyp verläuft<sup>[2,4]</sup>, tritt mit Halogenverbindungen Cycloaddition zu **5** ein.



Im folgenden berichten wir über die Umsetzung von Ketenylidetriphenylphosphoran (**6**) mit Alkylhalogeniden und anderen Halogenverbindungen und die sich daraus ergebenden präparativen Möglichkeiten<sup>[5,6,7]</sup>.

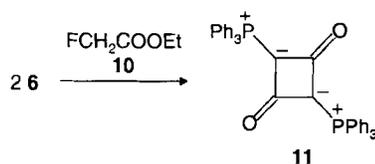
#### A. Synthese von Cyclobutandion-Derivaten **9**

Aus Ketenylidetriphenylphosphoran (**6**) und Halogenverbindungen **7** entstehen unter nucleophiler Substitution zunächst die nicht faßbaren Phosphoniumsalze **8**. Da **6** wesentlich stärker nucleophil ist als das Halogenid-Ion, schließt sich eine [2+2]-Cycloaddition von **6** mit **8** zum Vierring **9** an. Die Cyclobutandione **9** resultieren in Ausbeuten von 80–98%, wenn man die Reaktionspartner mehrere Tage bei Raumtemperatur beläßt oder in Benzol erhitzt.



In die Reaktion mit **6** wurden auch Brom-, Chlor- und Fluoressigsäureester eingesetzt. Hierbei resultieren mit der  $\alpha$ -Brom- und der  $\alpha$ -Chlorverbindung nach dem allgemeinen Schema die Verbindungen **9g** und **9g'**, die sich nur im Anion unterscheiden. Eine Cyclopropanbildung, wie sie von uns früher bei der Reaktion von Chloressigsäure-methylester mit basischen Yliden beobachtet wurde<sup>[8,9]</sup>, wird durch **6** nicht ausgelöst.

Die Reaktion von **6** mit Fluoressigsäure-ethylester (**10**) liefert in nicht eindeutig gekläarter Weise das Dimere **11** des Ausgangs-Ylids, das von uns schon auf anderem Weg hergestellt wurde<sup>[6]</sup>. Eine Wittig-Reaktion an der Ester-carbonylgruppe von **10**, die wir früher mit basischen Yliden realisieren konnten<sup>[10]</sup>, tritt mit **6** also nicht ein.

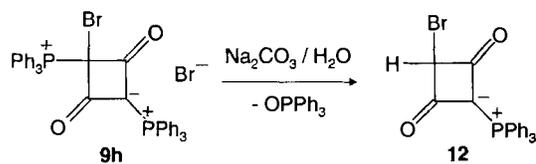


Die Umsetzung von **6** mit Brom verläuft völlig analog zur Reaktion von **6** mit Alkylhalogeniden und liefert das Cyclobutandion **9h**.

Die spektroskopischen Daten stehen in vollem Einklang mit der Struktur der Verbindungen **9**. Charakteristisch sind insbesondere die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren mit je einem Dublett (<sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 5–7 Hz) für das ylidische P-Atom bei  $\delta = +(1-2)$  und das Phosphonium-P-Atom bei  $\delta = -25$  im Falle von **9a-f**. Dem gegenüber sind bei **9g, h** die charakteristischen Signale geringfügig verschoben. Die IR-Spektren zeigen zwei Banden bei ca. 1760 und 1645 cm<sup>-1</sup> (im Falle von **9g, 9h** bei 1770 und 1655 cm<sup>-1</sup>). Die Lagen der symmetrischen CO-Valenzschwingung bei 1645 bzw. 1655 cm<sup>-1</sup> lassen darauf schließen, daß den Grenzstrukturen **9B** und **9C** großes Gewicht zukommt.

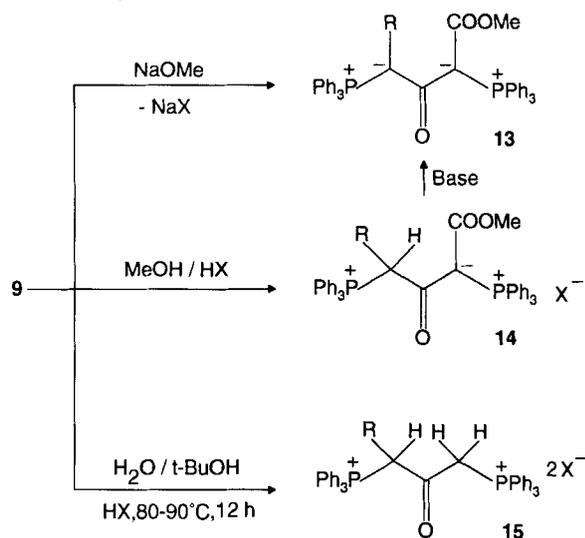
#### B. Reaktionen der 1,3-Cyclobutandion-Derivate **9**

Die 1,3-Cyclobutandione **9** werden von einem Überschuß an Alkylhalogenid nicht weiter alkyliert (auch **9h** reagiert nicht mit überschüssigem Brom), auch reagieren sie nicht mit Aldehyden oder Ketonen. Die Ursache hierfür ist in der weitgehenden Delokalisierung der negativen Ladung zu sehen, die durch die Mesomerie **9A** ↔ **9B** ↔ **9C** symbolisiert wird. Die Einwirkung von schwachen Basen, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, führt lediglich im Falle von **9h** zur hydrolytischen Abspaltung der Phosphoniumgruppierung unter Bildung des Ylids **12**<sup>[11]</sup>.



Eine Ringöffnung der 1,3-Cyclobutanon-Derivate **9** kann auf verschiedene Weisen erreicht werden<sup>[12]</sup>. Erwärmt man eine Suspension des Salzes in Benzol mit der äquivalenten

Menge Natriummethanolat, so tritt Ringöffnung zu den Bisyliden **13** (Ausbeute 71–85%) ein.



<b>13</b>	R	<b>14</b>	R	<b>15</b>	R
a	Me	a	H	a	H
b	Et	b	Me	b	Me
c	Pr	c	Ph-CH <sub>2</sub>	c	Et
d	Pent	d	1-Naphth-CH <sub>2</sub>	d	Ph-CH <sub>2</sub>
		e	MeOOC-CH <sub>2</sub>		

Eine Ringöffnung erfolgt auch, wenn man die Cyclobutandion-Derivate **9** in wasserfreiem Methanol unter Säurekatalyse erhitzt<sup>[13]</sup>. In diesem Fall erhält man mit 75–92% Ausbeute die Ylidsalze **14**, die ihrerseits durch Basen in die Bisylide **13** überführbar sind. Erhitzt man dagegen **9** in Wasser/*tert*-Butylalkohol unter Zusatz der äquivalenten Menge Säure HX längere Zeit unter Rückfluß, so erfolgt Ringöffnung, Hydrolyse der Esterfunktion und Decarboxylierung zu den Bisphosphoniumsalzen **15**<sup>[13]</sup> mit ca. 90% Ausbeute.

Die spektroskopischen Daten der Bisylide **13**, der Ylidsalze **14** und der Bissalze **15** stehen im Einklang mit den angenommenen Strukturen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **13** deuten auf das Vorliegen rotamerer Formen auf Grund eingeschränkter innerer Drehbarkeit hin, wie dies für alkoxy-carbonyl-stabilisierte Alkyldenphosphorane bekannt ist<sup>[14,15]</sup>. In den IR-Spektren von **13** beobachtet man die CO-Valenzschwingung bei 1630–1640 cm<sup>-1</sup>. Die Keto-gruppe von **13** besitzt weitgehenden Einfachbindungscharakter, da sie zur Stabilisierung zweier negativer ylidischer Ladungen beiträgt. Diese Tatsache kommt in der tiefen Lage der CO-Bande bei 1460 cm<sup>-1</sup> zum Ausdruck.

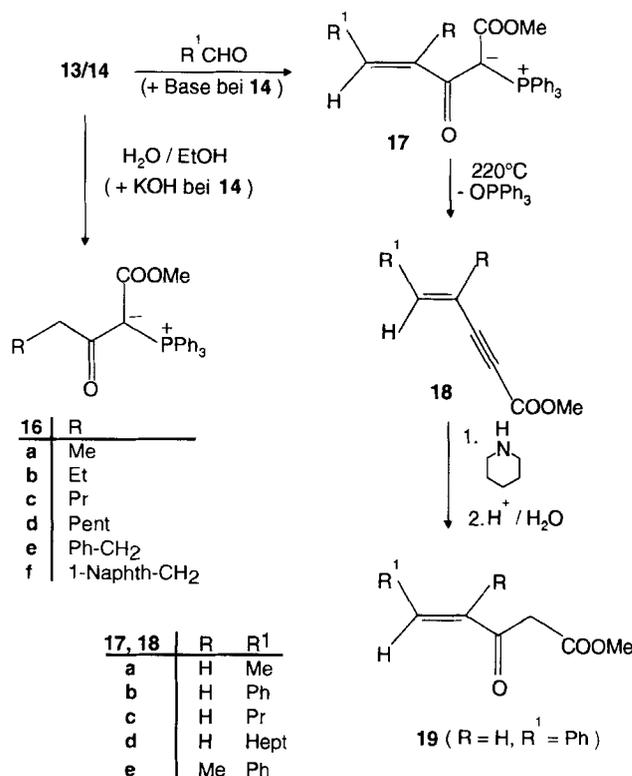
Die CO-Valenzschwingungen der Phosphoran-Phosphoniumsalze **14** liegen bei 1640–1660 (Ester) bzw. 1550–1570 cm<sup>-1</sup> (Keto-gruppe). Alle Verbindungen **14** weisen in den <sup>31</sup>P-NMR Spektren bei δ ≈ -18 ein Signal auf, das dem ylidischen Phosphoratom zukommt, während die δ-Werte für die Phosphoniumgruppierungen stärker variieren (δ = 22–28).

Die CO-Valenzschwingung der Bisphosphoniumsalze **15** tritt bei 1700–1710 cm<sup>-1</sup> auf, d.h. in dem für Ketone typischen Bereich.

### C. Folgereaktionen mit den Produkten der Ringöffnung

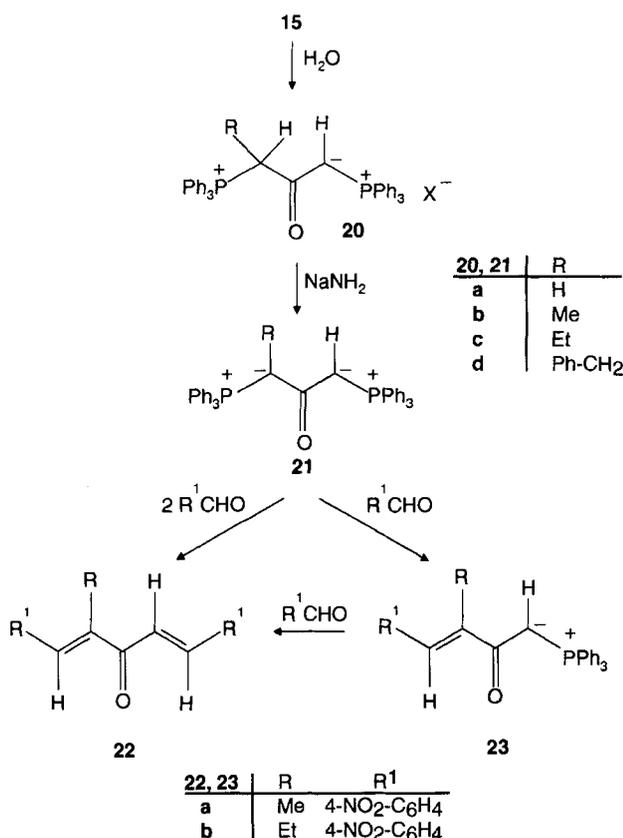
In den Bisphosphoranen **13** ist die von zwei Carbonylgruppen flankierte Ylidfunktion wesentlich weniger reaktiv als diejenige, die nur einer CO-Gruppe benachbart ist. Die Hydrolyse mit wässrigem Ethanol führt daher zu den [Acyl-(methoxycarbonyl)methylen]phosphoranen **16** (Ausbeute ca. 70%) mit CO-Banden bei 1650–1665 (Ester) und 1542–1560 cm<sup>-1</sup> (Keto-gruppe). Die Ylide **16** werden auch erhalten, wenn man die Ylidsalze **14** mit ethanolischer KOH behandelt. Verbindungen des Typs **16** wurden bereits früher durch Umsetzung von [(Methoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran mit Säurechloriden hergestellt<sup>[16,17]</sup>. Der neue Zugang für **16** stellt insbesondere dort, wo die entsprechenden Säurechloride schwer zugänglich sind, eine brauchbare Alternative dar.

Mit Aldehyden reagieren die Bisphosphorane **13** an der reaktiveren Ylidfunktion in ca. 80proz. Ausbeute zu den ungesättigten Yliden **17**.



Die spektroskopischen Daten (z.B. die Kopplungskonstanten von 15–16 Hz der olefinischen Protonen) der Verbindungen **17** und unabhängige Vergleichssynthesen nach Lit.<sup>[17]</sup> mit vorgegebener Konfiguration der ungesättigten Säurechlorid-Komponente beweisen die ausschließliche und erwartungsgemäße Bildung der *E*-Isomeren<sup>[18]</sup>. Die IR-Spektren von **17** weisen CO-Banden bei 1645–1670 (Ester) und 1520–1540 cm<sup>-1</sup> (Keto-gruppe) auf. Die Konjugation mit der CC-Doppelbindung führt demnach zu einer Verschiebung um ca. 20 cm<sup>-1</sup> zu tieferen Wellenzahlen gegenüber den gesättigten Acyl-yliden **16**.

Aus **16** lassen sich in bekannter Weise<sup>[16,17]</sup> durch Pyrolyse Acetylen-carbonester erhalten, die ihrerseits über inter-



mediäre Enamine in  $\beta$ -Ketoester übergeführt werden können<sup>[17]</sup>. In analoger Weise liefert die Pyrolyse der ungesättigten Ylide **17** die Alkenincarbonester **18** in Ausbeuten von 60–85%. Diese besitzen wie die Ausgangsprodukte ausschließlich *E*-Konfiguration (out-of-plane-Deformationschwingung und Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen). Es erfolgt also keine Isomerisierung bei der Pyrolyse. Am Beispiel **18b** wurde exemplarisch aufgezeigt, daß sich die Enine **18** ebenso wie die aus **16** zugänglichen Acetylcincarbonester in die entsprechenden  $\beta$ -Ketoester **19** überführen lassen. Solche  $\gamma,\delta$ -ungesättigten  $\beta$ -Ketoester stellen nützliche Ausgangsmaterialien für Anellierungsreaktionen dar<sup>[19]</sup>.

Die Bisphosphoniumsalze **15** sind relativ stark sauer und gehen bereits beim Behandeln mit Wasser in die Ylidsalze **20** (Ausbeute 77–92%) über. Die Deprotonierung erfolgt ausschließlich an der CH<sub>2</sub>-Gruppe, da der Rest R die Acidität der zweiten Phosphoniumgruppierung verringert. Alle Verbindungen **20** zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = -13$  für das ylidische P-Atom und eines bei  $\delta = -26$  (**20a**:  $\delta = -21$ ) für das Phosphonium-P-Atom. In den IR-Spektren beobachtet man die CO-Valenzschwingung bei 1550 cm<sup>-1</sup>, d.h. um ca. 150 cm<sup>-1</sup> gegenüber den Bisphosphoniumsalzen **15** verschoben. Die Ylidsalze **20** gehen mit Aldehyden keine Wittig-Reaktion ein. Überführt man sie jedoch mit Natriumamid in die Bis-ylide **21**, so können diese mit aromatischen Aldehyden über die Mono-ylide **23** zu den Divinylketonen **22** reagieren. Der Einsatz der Bis-ylide **21** ermöglicht somit gegenüber der von uns bereits beschriebenen Synthese von Divinylketonen ausgehend von

1,3-Bis(triphenylphosphoranyliden)aceton (**20a**)<sup>[20]</sup> auch die Darstellung von  $\alpha$ -substituierten Divinylketonen. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren machen eine *E*-Konfiguration an den beiden Doppelbindungen sehr wahrscheinlich, wie dies im Falle der aus **20a** resultierenden Divinylketone bereits festgestellt wurde<sup>[20]</sup>.

### Experimenteller Teil

IR: Beckman Acculab A3. – NMR: Jeol C60 und PS 100, TMS (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C) als interner bzw. 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (<sup>31</sup>P) als äußerer Standard. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cyclobutanion-Derivate **9**: (Triphenylphosphoranyliden)ethenon (**6**)<sup>[21]</sup> wird unter Erwärmen in der gerade ausreichenden Menge wasserfreiem Benzol oder Toluol gelöst und die Lösung mit der äquivalenten Menge Alkylhalogenid **7** versetzt. Die Lösung wird dann unter Rühren erhitzt (bei der Umsetzung mit Methyljodid wird bei Raumtemp. gearbeitet), wobei das Salz **9** ausfällt. Bis zu diesem Zeitpunkt werden alle Arbeiten unter Stickstoffschutz durchgeführt. Man filtriert das Salz ab und wäscht gut mit Benzol nach. Die erhaltenen Salze können aus Dichlormethan/Ether oder Dichlormethan/Essigester umgefällt werden. Sie halten die Lösungsmittel außerordentlich stark fest, korrekte Elementaranalysen sind daher auch nach längerem Trocknen im Hochvakuum bei höheren Temperaturen nur schwer zu halten.

[1-Methyl-2,4-dioxo-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]-triphenylphosphonium-iodid (**9a**): Aus 30.2 g (100 mmol) **6** und 7.1 g (50 mmol) Methyljodid (**7a**), 2 d bei Raumtemp.; Ausb. 35.9 g (96%), Schmp. 238–240°C (Zers.) [Lit.<sup>[22]</sup> 241–242°C (Zers.)]. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1758$  und 1642 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.99$  (ddc, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 16.6, <sup>5</sup>J<sub>PH</sub> = 1.0 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 7.54 (mc, 30 arom. H). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.54$  (dc, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 6.49 Hz, Ylid-P), –25.82 (dc, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 6.49 Hz, Phosphonium-P). – C<sub>41</sub>H<sub>53</sub>IO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (746.5): ber. C 65.96, H 4.46; gef. C 65.35, H 4.44.

[1-Ethyl-2,4-dioxo-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]-triphenylphosphonium-iodid (**9b**): Aus 30.2 g (100 mmol) **6** und 7.8 g (50 mmol) Ethyljodid (**7b**), 3 d bei ca. 60°C; Ausb. 32.3 g (85%), Schmp. 226–227°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760$  und 1643 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.41$  (tc, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 2.17 (mc, CH<sub>2</sub>, 2H), 7.60 (mc, 30 arom. H). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.17$  (dc, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 6.10 Hz, Ylid-P), –25.52 (dc, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 6.10 Hz, Phosphonium-P). – C<sub>42</sub>H<sub>55</sub>IO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (760.6): ber. C 66.32, H 4.64; gef. C 65.53, H 4.92.

[2,4-Dioxo-1-propyl-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]-triphenylphosphonium-iodid (**9c**): Aus 30.2 g (100 mmol) **6** und 8.5 g (50 mmol) Propyljodid (**7c**) in Benzol 3 d bei 80–85°C oder in Toluol 1 d bei 110°C. Ausb. 32.9 g (85%), Schmp. 216–218°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760$  und 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.94$  (tc, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.90 (mc, CH<sub>2</sub>, 4H), 7.58 (mc, 30 arom. H). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.07$  (dc, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 6.10 Hz, Ylid-P), –25.43 (dc, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 6.10 Hz, Phosphonium-P). – C<sub>43</sub>H<sub>57</sub>IO<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (774.6): ber. C 66.67, H 4.82; gef. C 66.16, H 4.69.

[2,4-Dioxo-1-pentyl-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]-triphenylphosphonium-iodid (**9d**): Aus 30.2 g (100 mmol) **6** und 9.9 g (50 mmol) Pentyljodid (**7d**), 3 d bei 85–90°C; Ausb. 34.9 g (87%), Schmp. 212–214°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760$  und 1646 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85$  (tc, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.28 (mc, CH<sub>2</sub>, 6H), 1.94 (mc, CH<sub>2</sub>CP, 2H), 7.63 (mc, 30 arom. H). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.01$  (dc, <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 5.34 Hz, Ylid-P), –25.44 (dc,

$^4J_{PP} = 5.34$  Hz, Phosphonium-P). –  $C_{45}H_{41}IO_2P_2$  (802.6): ber. C 67.73, H 5.15; gef. C 67.44, H 5.08.

[1-Benzyl-2,4-dioxo-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]-triphenylphosphonium-bromid (**9e**): Aus 30.2 g (100 mmol) **6** und 8.6 g (50 mmol) Benzylbromid (**7e**), 1 d bei 60°C; Ausb. 38.0 g (98%), Schmp. 218–219°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1764$  und  $1650$   $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.35$  (dc,  $^3J_{PH} = 6.5$  Hz,  $CH_2$ , 2H), 6.67–8.20 (35 arom. H). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.56$  (dc,  $^4J_{PP} = 5.72$  Hz, Ylid-P), –24.55 (dc,  $^4J_{PP} = 5.72$  Hz, Phosphonium-P). –  $C_{47}H_{37}BrO_2P_2$  (775.6): ber. C 72.78, H 4.81; gef. C 71.69, H 4.62.

[1-(1-Naphthylmethyl)-2,4-dioxo-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]triphenylphosphonium-bromid (**9f**): Aus 30.2 g (100 mmol) **6** und 11.0 g (50 mmol) (1-Naphthylmethyl)bromid (**7f**), 1 d bei 60°C; Ausb. 39.2 g (95%), Schmp. 213–215°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1762$  und  $1645$   $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.79$  (dc,  $^3J_{PH} = 6.5$  Hz,  $CH_2$ , 2H), 6.50–8.20 (37 arom. H). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.93$  (dc,  $^4J_{PP} = 6.87$  Hz, Ylid-P), –25.15 (dc,  $^4J_{PP} = 6.87$  Hz, Phosphonium-P). –  $C_{51}H_{39}BrO_2P_2$  (825.7): ber. C 74.18, H 4.76; gef. C 73.77, H 4.49.

[1-(Methoxycarbonyl)methyl]-2,4-dioxo-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]triphenylphosphonium-bromid (**9g**): Aus 6.05 g (20 mmol) **6** und 1.52 g (10 mmol) Bromessigsäure-methylester (**7g**), 4 d bei Raumtemp.; Ausb. 6.06 g (80%), Schmp. 132–134°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1770$  und  $1655$  ( $cm^{-1}$  (Keto)),  $1740$   $cm^{-1}$  (Estercarbonyl). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.05$  (ddc,  $^3J_{PH} = 9$ ,  $^5J_{PH} = 0.5$ –1 Hz,  $CH_2$ , 2H), 3.62 (s,  $CH_3$ , 3H), 7.70 (mc, 30 arom. H). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.29$  (dc,  $^4J_{PP} = 2.67$  Hz, Ylid-P), –26.20 (dc,  $^4J_{PP} = 2.67$  Hz, Phosphonium-P). –  $C_{43}H_{35}BrO_4P_2$  (757.6): ber. C 68.17, H 4.66; gef. C 68.15, H 4.69.

**9g'** (mit Chlorid als Gegenion): Aus 6.05 g (20 mmol) **6** und 1.09 g (10 mmol) Chloressigsäure-methylester (**7g'**), 2 d unter Rückfluß in wasserfreiem Benzol. Ausb. 6.42 g (90%), Schmp. 137–139°C (Zers.).

[1-Brom-2,4-dioxo-3-(triphenylphosphoranyliden)cyclobutyl]-triphenylphosphonium-bromid (**9h**): Aus 6.05 g (20 mmol) **6** und 1.60 g (10 mmol) Brom, 1 h bei Raumtemp.; Ausb. 7.34 g (96%), Schmp. 204–206°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1770$  und  $1655$   $cm^{-1}$  (C=O). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -0.08$  (d,  $^4J_{PP} = 10.68$  Hz, Ylid-P), –26.31 (d,  $^4J_{PP} = 10.68$  Hz, Phosphonium-P). –  $C_{40}H_{30}Br_2O_2P_2$  (764.4): ber. C 62.85, H 3.96; gef. C 61.96, H 3.83.

2,4-Bis(triphenylphosphoranyliden)-1,3-cyclobutandion (**11**): 6.05 g (20 mmol) **6** werden in 100 ml wasserfreiem Benzol zusammen mit 1.06 g (10 mmol) Fluoressigsäure-ethylester (**10**) 3 d unter Rückfluß erhitzt. Dabei beginnt sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag zu bilden, der noch heiß unter Stickstoff abfiltriert wird. Ausb. 4.23 g (70%). Die Identifizierung von **11** erfolgt durch Spektrenvergleich (IR,  $^{31}P$ -NMR) mit authentischem Material<sup>[6]</sup>.

2-Brom-4-(triphenylphosphoranyliden)-1,3-cyclobutandion (**12**): Zu einer Lösung von 3.82 g (5.0 mmol) **9h** in der gerade nötigen Menge Dichlormethan gibt man 20 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung und rührt 2–3 h so kräftig, daß sich die beiden Phasen gut vermischen. Danach trennt man die beiden Phasen und trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat. Nachdem man abfiltriert hat, gibt man vorsichtig Ether zu und läßt das Hydrolyseprodukt langsam auskristallisieren. Ausb. 1.50 g (71%), Schmp. 201–203°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1765$  und  $1640$   $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 5.30$  (dc,  $^4J_{PH} = 6$  Hz, 1H), 7.50 (mc, 15 arom. H). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.73$  (s). – MS (70 eV),  $m/z$ : 422/424 [ $M^+$ ]. –  $C_{22}H_{16}BrO_2P$  (423.2): ber. C 62.43, H 3.81; gef. C 62.77, H 4.14.

Ringöffnung der Cyclobutandione **9** zu Bisphosphoranen **13**: Eine Suspension von 20 g **9** in 150 ml wasserfreiem Benzol, dem man 10 ml trockenes Methanol als Lösungsvermittler zugesetzt hat, wird zusammen mit der äquivalenten Menge Natriummethanolat 3 h unter Rühren auf 50–60°C erwärmt. Danach filtriert man noch heiß unter Feuchtigkeitsausschluß das ausgefallene Natriumhalogenid ab, engt das Filtrat im Rotationsverdampfer ein und läßt **13** auskristallisieren. Wenn die Verbindungen auf diese Weise nicht zur Kristallisation gebracht werden können, verdampft man das Benzol vollständig, nimmt den Rückstand in heißem wasserfreiem Essigester auf und läßt langsam abkühlen.

3-Oxo-2,4-bis(triphenylphosphoranyliden)pentansäure-methylester (**13a**): Aus 20.0 g (26.8 mmol) **9a** und 1.45 g Natriummethanolat. Ausb. 14.85 g (85%), Schmp. 212–215°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1635$  und  $1455$  (C=O),  $1600$   $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.87$  (intensiv) und  $1.69$  (schwach) (zwei d,  $^3J_{PH} = 16$  Hz,  $CH_3$ , 3H), 3.16 (schwach) und 3.38 (stark) (zwei s,  $OCH_3$ , 3H), 7.50 (mc, 30 arom. H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 650 [ $M^+$ ]. –  $C_{42}H_{36}O_3P_2$  (650.7): ber. C 77.52, H 5.58; gef. C 77.30, H 5.63.

3-Oxo-2,4-bis(triphenylphosphoranyliden)hexansäure-methylester (**13b**): Aus 20.0 g (26.8 mmol) **9b** und 1.42 g Natriummethanolat. Ausb. 13.30 g (76%), Schmp. 211–213°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1640$  und  $1460$  (C=O),  $1595$   $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $CH_3$ , 3H), 2.30 (mc,  $^3J_{PH} \approx 20$  Hz,  $CH_2$ , 2H), 3.13 und 3.36 (zwei s,  $OCH_3$ , insges. 3H), 7.52 (mc, 30 arom. H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 664 [ $M^+$ ]. –  $C_{43}H_{38}O_3P_2$  (664.7): ber. C 77.70, H 5.76; gef. C 77.60, H 5.94.

3-Oxo-2,4-bis(triphenylphosphoranyliden)heptansäure-methylester (**13c**): Aus 20.0 g (25.8 mmol) **9c** und 1.395 g Natriummethanolat. Ausb. 14.10 g (80%), Schmp. 200–202°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1635$  und  $1460$   $cm^{-1}$  (C=O),  $1595$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.68$  (t,  $CH_3$ , 3H), 1.33 (mc,  $CH_2CH_2$ , 2H), 2.17 (mc,  $CH_2CO$ , 2H), 7.54 (mc, 30 arom. H), 3.15 und 3.41 (zwei s,  $OCH_3$ , insges. 3H). –  $C_{44}H_{40}O_3P_2$  (678.7): ber. C 77.86, H 5.94; gef. C 77.57, H 5.93.

3-Oxo-2,4-bis(triphenylphosphoranyliden)nonansäure-methylester (**13d**): Aus 20.0 g (24.9 mmol) **9d** und 1.345 g Natriummethanolat. Ausb. 12.4 g (71%). Die Verbindung konnte nicht kristallin erhalten werden. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1640$  und  $1455$   $cm^{-1}$  (C=O). – IR-,  $^1H$ -NMR-Spektrum und Elementaranalyse weisen das Öl als noch nicht ganz rein aus.

Ringöffnung der Cyclobutandione **9** zu Ylidsalzen **14**: Eine Lösung von 20 g **9** in der nötigen Menge wasserfreiem Methanol versetzt man mit 1–2 Tropfen konz. HHal (Hal = Anion des eingesetzten Cyclobutandions) und erhitzt dann längere Zeit unter Rückfluß. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf und fällt durch vorsichtige Zugabe von Ether die Phosphoran-Phosphoniumsalze **14** aus. Da sie die verwendeten Lösungsmittel hartnäckig festhalten, müssen sie längere Zeit im Hochvakuum bei etwa 50°C getrocknet werden.

[3-(Methoxycarbonyl)-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-chlorid (**14a**): Aus 20.0 g (31.2 mmol) **9** (R = H), hergestellt nach Lit.<sup>[6]</sup>. Reaktionsdauer 2 h, Ausb. 18.70 g (89%), Schmp. 198–200°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1641$  (Ester),  $1550$   $cm^{-1}$  (Keto). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.15$  (s,  $OCH_3$ , 3H), 5.37 (dc,  $^2J_{PH} = 12$  Hz,  $CH_2$ , 2H), 7.65 (mc, 30 arom. H). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -17.82$  (dc,  $^4J_{PH} = 1.91$  Hz, Ylid-P), –21.56 (dc,  $^4J_{PH} = 1.91$  Hz, Phosphonium-P). –  $C_{41}H_{35}ClO_3P_2$  (673.1): ber. C 73.16, H 5.24; gef. C 72.89, H 5.19.

[3-(Methoxycarbonyl)-1-methyl-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-iodid (**14b**): Aus 20.0 g (26.8

mmol) **9a**, Reaktionsdauer 12 h; Ausb. 19.3 g (92.5%), Schmp. 193–196°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1655 (Ester), 1555 (Keto)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.75 (ddc,  $^3J_{\text{PH}} = 19$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.12 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 6.40 (mc, PCH, 1H), 7.50 (mc, 30 arom. H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 18.54 (dc,  $^4J_{\text{PP}} = 3.05$  Hz, Ylid-P), –28.04 (dc,  $^4J_{\text{PP}} = 3.05$  Hz, Phosphonium-P). –  $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{IO}_3\text{P}_2$  (778.6): ber. C 64.79, H 4.79; gef. C 64.01, H 4.91.

[1-Benzyl-3-(methoxycarbonyl)-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-bromid (**14c**): Aus 20.0 g (25.8 mmol) **9e**, Reaktionsdauer 4 h; Ausb. 17.7 g (85%), Schmp. 150–153°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 (Ester), 1570  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.97 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 3.11 (t,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.40 (mc, 36H, arom. H und PCH). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –18.43 (Ylid-P), –25.92 (Phosphonium-P). –  $\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{BrO}_3\text{P}_2$  (807.7): ber. C 71.38, H 5.12; gef. C 70.50, H 5.16.

[3-(Methoxycarbonyl)-1-(1-naphthylmethyl)-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-bromid/chlorid (**14d**): Aus 20.0 g (24.2 mmol) **9f**, Reaktionsdauer 4 h; Ausb. 15.6 g (75%), Schmp. 175–180°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1660 (Ester), 1550  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). Es wurde zum Ansäuern HCl verwendet, so daß **14d** als Gegenionen Bromid und Chlorid erhalten kann. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.77 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 3.57 (mc,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.50 (mc, 38H, arom. H und PCH). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –18.26 (Ylid-P), –27.01 (Phosphonium-P).

[3-(Methoxycarbonyl)-1-(methoxycarbonyl)methyl]-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-bromid (**14e**): Aus 5.0 g (6.6 mmol) **9g**, Reaktionsdauer 1 h; Ausb. 4.22 g (81%), Schmp. 141–142°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1740 (Ester, nicht in Konjugation mit Ylidfunktion), 1652 (Ester), 1555  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.81 (ddc,  $^3J_{\text{PH}} = 12$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.15 (s,  $\text{OCH}_3$ , zur Ylidfunktion benachbart, 3H), 3.75 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 6.86 (mc, 1H), 7.70 (mc, 30 arom. H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –18.32 (Ylid-P), –26.14 (Phosphonium-P). –  $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{BrO}_5\text{P}_2$  (789.6): ber. C 66.92, H 4.98; gef. C 66.18, H 4.81.

Ringöffnung der Cyclobutandione **9** zu Bisphosphoniumsalzen **15**. Allgemeine Vorschrift: 10 g **9** werden in einem *tert*-Butylalkohol/ $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch suspendiert, mit konz. Halogenwasserstoffsäure versetzt und 12–24 h auf 80–90°C erhitzt. Danach destilliert man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf, trocknet mit Magnesiumsulfat und fängt **15** durch Zugabe von Ether aus.

2-Oxo-1,3-propandiylibis(triphenylphosphonium-chlorid) (**15a**): Aus 10 g (15.6 mmol) **9** (R = H), hergestellt nach Lit.<sup>[6]</sup>, und 50 ml *tert*-Butylalkohol/25 ml Wasser und 1 ml konz. HCl, Reaktionsdauer 12 h. Ausb. 9.05 g (89%), Schmp. 262–266°C (Zers.) (Lit.<sup>[23]</sup> 266–267°C, ab 256°C Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1710  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.75 (dc,  $^2J_{\text{PH}} = 11$  Hz, 4H), 7.60 (mc, 30 arom. H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –18.4. –  $\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{OP}_2$  (651.5): ber. C 71.89, H 5.26; gef. C 70.95, H 5.09.

1-Methyl-2-oxo-1,3-propandiylibis(triphenylphosphonium-iodid) (**15b**): Aus 10 g (13.4 mmol) **9a** und 50 ml *tert*-Butylalkohol/25 ml Wasser und 3 ml HI, Reaktionsdauer 24 h. Ausb. 10.35 g (91%), Schmp. 240–242°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.05 (ddc,  $^3J_{\text{PH}} = 19$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H), 5.95–7.30 (m,  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CH}$ , 3H), 7.65 (mc, 30 arom. H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –20.87 (dc,  $^4J_{\text{PP}} = 5.10$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), –27.21 (dc,  $^4J_{\text{PP}} = 5.10$  Hz,  $\text{PCHMe}$ ). –  $\text{C}_{40}\text{I}_{136}\text{I}_2\text{OP}_2$  (848.4): ber. C 56.62, H 4.28; gef. C 55.71, H 4.09.

1-Ethyl-2-oxo-1,3-propandiylibis(triphenylphosphonium-iodid) (**15c**), hergestellt aus **9b**, wurde nicht isoliert, sondern unmittelbar zu **20c** (vgl. unten) hydrolysiert.

1-Benzyl-2-oxo-1,3-propandiylibis(triphenylphosphonium-bromid) (**15d**): Aus 10 g (12.9 mmol) **9e** und 75 ml *tert*-Butylalkohol/40 ml Wasser und 5 ml konz. HBr, Reaktionsdauer 24 h. Ausb. 9.91 g (92%), Schmp. 245–248°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = –17.73 (dc,  $^4J_{\text{PP}} = 4.57$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), –25.97 (dc,  $^4J_{\text{PP}} = 4.57$  Hz,  $\text{PCHBr}_2$ ). –  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{OP}_2$  (830.5): ber. C 66.52, H 4.85; gef. C 65.90, H 5.00.

Synthese der [Acyl(methoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphorane **16**

Methode A: Durch Hydrolyse der Bis-phosphorane **13**. 5.0 g **13** werden in 20 ml 95proz. Ethanol 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösung mit Wasser, wobei **16** meist als Öl ausfällt. Durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser oder Ethanol/Wasser wird das Hydrolyseprodukt analysenrein erhalten.

Methode B: Durch Hydrolyse der Ylid-Salze **14**. Eine Lösung von 5.0 g **14** in Ethanol wird mit 5proz. KOH versetzt. Dann erhitzt man 10–15 min unter Rückfluß, läßt abkühlen und gibt langsam Wasser zu. Dabei fallen die Phosphorane **16** aus und werden aus EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert.

3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)pentansäure-methylester (**16a**): Nach Methode A aus 5.0 g (7.7 mmol) **13a**. Ausb. 2.14 g (71%), Schmp. 112–114°C (Misch.-Schmp., das Vergleichsmaterial wurde nach Lit.<sup>[17]</sup> aus [(Methoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran und Propionylchlorid hergestellt). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1660 (Ester), 1560  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.07 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 2.91 (q,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.11 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 7.54 (mc, 15 arom. H). –  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{P}$  (390.4): ber. C 73.85, H 5.93; gef. C 73.77, H 5.92.

3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)hexansäure-methylester (**16b**): Nach Methode A aus 5.0 g (7.5 mmol) **13b**. Ausb. 2.25 g (74%), Schmp. 95–97°C (Misch.-Schmp., Lit.<sup>[17]</sup> 96–98°C).

3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)heptansäure-methylester (**16c**): Nach Methode A aus 5.0 g (7.4 mmol) **13c**. Ausb. 2.14 g (69%), Schmp. 126–128°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1660 (Ester), 1560  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 1.49 (mc,  $\text{CH}_2$ , 4H), 2.90 (t,  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 2H), 3.12 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 7.51 (mc, 15 arom. H). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$  (418.4): ber. C 74.62, H 6.50; gef. C 74.21, H 6.35.

3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)nonansäure-methylester (**16d**): Nach Methode A aus ca. 5.0 g **13d**. Ausb. 2.30 g (70%), Schmp. 109–111°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1655 (Ester), 1554  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.83 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 1.32 (breites s,  $\text{CH}_2$ , 8H), 2.89 (t,  $\text{CH}_2\text{CO}$ , 2H), 3.12 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 7.54 (mc, 15 arom. H). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{P}$  (446.5): ber. C 75.32, H 7.00; gef. C 75.15, H 6.96.

3-Oxo-5-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)pentansäure-methylester (**16e**): Nach Methode B aus 5.0 g (6.2 mmol) **14c**. Ausb. 1.97 g (68%), Schmp. 154–155°C (Misch.-Schmp., das authentische Material wurde nach Lit.<sup>[17]</sup> aus [(Methoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran und 3-Phenylpropionylchlorid hergestellt). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1655 (Ester), 1542  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.08 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 3.11 (mc, AA'BB'-System,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , 4H), 7.33 (mc, 20 arom. H). –  $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$  (466.5): ber. C 77.24, H 5.83; gef. C 77.05, H 5.83.

5-(1-Naphthyl)-3-oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)pentansäure-methylester (**16f**): Nach Methode B aus 5.0 g (ca. 6 mmol) **14d**. Ausb. 1.96 g (65%), Schmp. 126–128°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 (Ester), 1547  $\text{cm}^{-1}$  (Keto). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.11 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H), 3.40 (s,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ , 4H), 7.40 (mc, 22 arom. H). –

MS (70 eV),  $m/z$ : 516 [ $M^+$ ]. –  $C_{34}H_{29}O_3P$  (516.5): ber. C 79.05, H 5.66; gef. C 78.72, H 5.70.

*Synthese der ungesättigten [Acyl(methoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphorane 17*

*Methode A:* Eine Suspension von 15.0 g (22.3 mmol) des Ylidsalzes **14a** in 150 ml Benzol wird mit überschüssigem Aldehyd und frisch destilliertem Triethylamin versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. oder unter Rückfluß filtriert man das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid ab und entfernt das Benzol im Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende Öl wird in heißem Ethanol/Wasser (2:1) gelöst und durch Abkühlen der Lösung **17** zur Kristallisation gebracht.

*Methode B:* Eine Suspension des Bisylids **13a** in Benzol wird mit überschüssigem Aldehyd versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

*(E)-3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)-4-hexensäure-methylester (17a):* Nach Methode A aus 2.2 g (50 mmol) frisch destilliertem Acetaldehyd, Reaktion 24 h bei Raumtemp., Ausb. 7.18 g (80%), Schmp. 137–139°C (Lit.<sup>[24]</sup> 132–134°C, Misch.-Schmp. mit aus *(E)*-Crotonoylchlorid nach Lit.<sup>[17]</sup> hergestelltem Vergleichsmaterial). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1655 (Ester), 1535  $cm^{-1}$  (Keto). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.80 (ddc,  $^3J_{HH}$  = 6,  $^4J_{HH}$  = 2 Hz,  $CH_3$ , 3H), 3.12 (s,  $OCH_3$ , 3H), 6.60 (mc,  $^3J_{HH}$  = 6,  $^3J_{HH}$  (olef. Kopplung) = 16 Hz,  $H_3CCH$ , 1H), 7.50 (mc, arom. H und  $H_3CCH=CH$ , 16H). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = –17.83 (s). –  $C_{25}H_{23}O_3P$  (402.4): ber. C 74.61, H 5.76; gef. C 74.52, H 5.63.

*(E)-3-Oxo-5-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-4-penten säure-methylester (17b):* Nach Methode A mit 2.66 g (25 mmol) Benzaldehyd, Reaktion 12 h unter Rückfluß. Ausb. 7.95 g (78%), Schmp. 185–187°C (Lit.<sup>[24]</sup> 185–186°C, Misch.-Schmp. mit aus *(E)*-Cinnamoylchlorid nach Lit.<sup>[17]</sup> hergestelltem Vergleichsmaterial). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1645 (Ester), 1625 ( $C=C$ ), 1520  $cm^{-1}$  (Keto). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.12 (s,  $OCH_3$ , 3H), 7.40 (mc, arom. H und  $PhCH$ , 21H), 8.28 (d,  $^3J_{HH}$  = 16 Hz,  $CHCO$ , 1H). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = –16.87 (s). – MS (70 eV),  $m/z$ : 464 [ $M^+$ ]. –  $C_{30}H_{25}O_3P$  (464.5): ber. C 77.57, H 5.43; gef. C 77.76, H 5.51.

*(E)-3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)-4-octensäure-methylester (17c):* Nach Methode A mit 1.81 g (25 mmol) Butyraldehyd, Reaktion 24 h unter Rückfluß. Das nach Entfernen des Benzols i. Vak. zurückbleibende Öl konnte nicht kristallin erhalten werden. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 40–50°C wurde es zum Alkeninester **18c** pyrolysiert (vgl. unten).

*(E)-3-Oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)-4-dodecensäure-methylester (17d):* Nach Methode A mit 3.21 g (25 mmol) Octanal, Reaktion 3 d unter Rückfluß. Ausb. 7.7 g (76%), Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1667 (Ester), 1530  $cm^{-1}$  (Keto). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.86 (t,  $CH_3$ , 3H), 1.30 (breites s,  $CH_2$ , 10H), 2.17 (mc,  $CH_2CH=$ , 2H), 3.16 (s,  $OCH_3$ , 3H), 6.75 (mc,  $CH_2CH=$ , 1H), 7.50 (mc, arom. H und  $=CHCO$ , 16H). Auf die Anfertigung einer Elementaranalyse des noch unreinen Produktes wurde verzichtet.

*(E)-4-Methyl-3-oxo-5-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-4-pentensäure-methylester (17e):* Nach Methode B mit 10 g (15.4 mmol) **13a** (dient das Ylidsalz **14b** als Ausgangsmaterial, so wird es vorher mit  $NaNH_2$  in **13a** übergeführt und dieses mit Benzol in einer Soxhlet-Apparatur aus dem Reaktionsgemisch extrahiert) und 1.80 g (17 mmol) Benzaldehyd, Reaktion 12 h unter Rückfluß. Ausb. 5.97 g (81%), Schmp. 155–157°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1670 (Ester), 1630 ( $C=C$ ), 1532  $cm^{-1}$  (Keto). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.16 (dc,  $^4J_{HH}$  = 1.5 Hz,  $CH_3$ , 3H), 3.26 (s,  $OCH_3$ , 3H), 6.78 (nicht

aufgelöstes q, olef. H, 1H), 7.40 (mc, 20 arom. H). –  $C_{31}H_{27}O_3P$  (478.5): ber. C 77.81, H 5.69; gef. C 78.07, H 5.59.

*Synthese von Alkeninestern 18 durch Pyrolyse der Ylide 17; allgemeine Vorschrift:* 10 g des Phosphorans **17** werden i. Vak. im rotierenden Kugelrohr auf etwa 220°C erhitzt. Das anzulegende Vakuum wählt man nach dem Siedepunkt des zu erwartenden Esters **18**, der sofort nach dem Entstehen aus dem Pyrolyseraum in einen Kolben destillieren soll, der je nach Vakuum und Siedepunkt des Esters mit flüssigem Stickstoff oder einem Eisbad gekühlt wird. Da meist etwas Triphenylphosphanoxid mitgeschleppt wird, müssen die Rohprodukte erneut ein- bis zweimal im Kugelrohr destilliert werden.

*(E)-4-Hexen-2-insäure-methylester (18a):* Aus 10 g (24.9 mmol) **17a**. Ausb. 2.63 g (85%), Sdp. 80–82°C/20 Torr (Lit.<sup>[25]</sup> 78–85°/12 Torr). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2220 ( $C\equiv C$ ), 1710 ( $C=O$ ), 1630  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.85 (ddc,  $^3J_{HH}$  = 6,  $^4J_{HH}$  = 1.5 Hz,  $CH_3$ , 3H), 3.71 (s,  $OCH_3$ , 3H), 5.55 (mc,  $=CHC\equiv C$ , olef. Kopplung  $^3J_{HH}$  = 16 Hz, 1H), 6.48 (mc,  $^3J_{HH}$  = 6, olef. Kopplung  $^3J_{HH}$  = 16 Hz,  $CH_3CH=$ , 1H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 124 [ $M^+$ ]. –  $C_7H_8O_2$  (124.1): ber. C 67.73, H 6.50; gef. C 67.67, H 6.57.

*(E)-5-Phenyl-4-penten-2-insäure-methylester (18b):* Aus 10 g (21.5 mmol) **17b**. Ausb. 3.12 g (78%), Sdp. 88–90°C/0.05 Torr, Schmp. 43–45°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200 ( $C\equiv C$ ), 1710 ( $C=O$ ), 1600  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.70 (s,  $OCH_3$ , 3H), 6.05 (dc,  $^3J_{HH}$  = 16 Hz,  $CHC\equiv$ , 1H), 7.07 (dc,  $^3J_{HH}$  = 16 Hz,  $PhCH=$ , 1H), 7.26 (s, 5 arom. H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 186 [ $M^+$ ]. –  $C_{12}H_{10}O_2$  (186.2): ber. C 77.40, H 5.41; gef. C 77.73, H 5.48.

*(E)-4-Octen-2-insäure-methylester (18c):* Die Pyrolyse von **17c** wird mit dem bei der Wittig-Reaktion erhaltenen Rohprodukt durchgeführt. Ausb. 2.10 g (62% bezogen auf das Phosphoran-Phosphoniumsalz **14a**, die hier angegebene Ausbeute ist die Gesamtausbeute aus Wittig-Reaktion und Pyrolyse). Sdp. 95–97°C/23–24 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2210 ( $C\equiv C$ ), 1715 ( $C=O$ ), 1625  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.92 (t,  $^3J_{HH}$  = 7 Hz,  $CH_3$ , 3H), 1.45 (mc,  $CH_3CH_2$ , 2H), 2.10 (mc,  $CH_2CH=$ , 2H), 3.68 (s,  $OCH_3$ , 3H), 5.52 (mc, olef. Kopplung  $^3J_{HH}$  = 16 Hz,  $CH_2CH=$ , 1H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 152 [ $M^+$ ]. –  $C_9H_{12}O_2$  (152.2): ber. C 71.02, H 7.95; gef. C 70.98, H 8.04.

*(E)-4-Dodecen-2-insäure-methylester (18d):* Die Pyrolyse von **17d** wird mit dem bei der Wittig-Reaktion erhaltenen Rohprodukt durchgeführt. Ausb. 2.74 g (59% bezogen auf das bei der Wittig-Reaktion eingesetzten Salz **14a**, Gesamtausbeute aus Wittig-Reaktion und Pyrolyse). Sdp. 140–145°C/24–25 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2200 ( $C\equiv C$ ), 1710 ( $C=O$ ), 1630  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 0.86 (tc,  $CH_3$ , 3H), 1.26 (breites s,  $CH_2$ , 10H), 2.15 (mc,  $CH_2CH=$ , 2H), 3.66 (s,  $OCH_3$ , 3H), 5.50 (mc, olef. Kopplung  $^3J_{HH}$  = 16 Hz,  $CH-C\equiv$ , 1H), 6.43 (mc, olef. Kopplung  $^3J_{HH}$  = 16 Hz,  $CH_2CH=$ , 1H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 208 [ $M^+$ ]. –  $C_{13}H_{20}O_2$  (208.3): ber. C 74.96, H 9.68; gef. C 75.16, H 9.77.

*(E)-4-Methyl-5-phenyl-4-penten-2-insäure-methylester (18e):* Aus 10 g (20.9 mmol) **17e**. Ausb. 3.39 g (81%), Sdp. 88–93°C/0.01 Torr, Schmp. 36–38°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2200 ( $C\equiv C$ ), 1710 ( $C=O$ ), 1600  $cm^{-1}$  ( $C=C$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.03 (dc,  $^4J_{HH}$  = 1 Hz,  $CH_3$ , 3H), 3.71 (s,  $OCH_3$ , 3H), 7.02 (dc,  $^4J_{HH}$  = 1 Hz, olef. H, 1H), 7.25 (s, 5 arom. H). – MS (70 eV),  $m/z$ : 200 [ $M^+$ ]. –  $C_{13}H_{12}O_2$  (200.2): ber. C 77.98, H 6.04; gef. C 77.75, H 6.09.

*(E)-3-Oxo-5-phenyl-4-pentensäure-methylester (19):* Eine Lösung von 2.0 g (10.7 mmol) **18b** in 20 ml wasserfreiem Benzol wird mit 910 mg (10.7 mmol) Piperidin versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destilliert man das Benzol über eine kurze Kolonne ab und destilliert den Rückstand im Kugelrohr. Zu der

etherischen Lösung des Destillats tropft man unter starkem Rühren in 20–30proz. Überschuß eine Lösung von Oxalsäure in Ether/Ethanol (10:1), der man wenig Wasser zugesetzt hat. Es fällt sofort das Monopiperidiniumsalz der Oxalsäure aus. Man läßt noch 2 h weiterrühren, filtriert ab, engt die Lösung auf die Hälfte ein und wäscht zweimal mit Wasser. Danach trocknet man mit Magnesiumsulfat und destilliert den Ether ab. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.18 g (54%), Schmp. 68–70°C (grünliche Kristalle). (Lit.<sup>[26]</sup> 71–73°C). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1735 (Ester), 1635 (Keto), 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.70 (s, OCH<sub>3</sub>, 3H), 3.73 und 5.13 (2 s, CH<sub>2</sub> und olef. H der Enolform, 2H), 6.20 und 6.47 (2 dc, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16 Hz, =CH der Keto- und Enolform, 1H), 7.30 (mc, arom. H und PhCH=, 6H). – MS (70 eV), *m/z*: 204 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (204.2): ber. C 70.57, H 5.92; gef. C 70.32, H 5.89.

#### Synthese der Ylidsalze 20

**Methode A:** Man löst die Bisphosphoniumsalze **15** in Chloroform und schüttelt diese Lösung so lange mit jeweils 50 ml destilliertem Wasser, bis die wäßrige Phase einen pH-Wert von 5–6 aufweist. Dann trocknet man die Chloroform-Lösung mit Magnesiumsulfat und fällt mit Essigester/Ether die Phosphoran-Phosphoniumsalze **20** aus.

**Methode B:** Man führt die Ringöffnung der Cyclobutandione **9** zu **15** wie oben beschrieben durch. Nachdem man die angegebene Zeit erhitzt hat, engt man das Lösungsmittelgemisch im Rotationsverdampfer auf etwa die Hälfte ein. Dann extrahiert man die wäßrige Lösung mit Chloroform und nimmt auch das aus der wäßrigen Lösung eventuell ausfallende Öl in Chloroform auf. Beide organischen Lösungen werden vereinigt und wie bei Methode A mit Wasser geschüttelt. Danach trocknet man die Chloroform-Lösung mit Magnesiumsulfat und engt sie ein. Bei Zugabe von Essigester/Ether kristallisieren die Verbindungen **20** langsam aus. Die Phosphoran-Phosphoniumsalze **20** halten Wasser und Chloroform sehr hartnäckig fest und müssen längere Zeit im Hochvakuum bei Temperaturen um 80°C über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet werden.

[2-Oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-chlorid (**20a**): Nach Methode A aus 6.52 g (10 mmol) **15a**, Ausb. 5.28 g (86%). Nach Methode B aus 10.0 g (15.6 mmol) **9** (R = H)<sup>[6]</sup>, Ausb. 7.48 g (78%). Schmp. 135–140°C, dann Wiedererstarren und erneutes Schmelzen bei 220–222°C (Zers.). (Lit.<sup>[24]</sup> 135–140/220–222°C). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.26 (dc, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 23 Hz, ylid. H, 1H), 4.77 (dc, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13 Hz, CH<sub>2</sub>, 2H), 7.60 (mc, 30 arom. H). – C<sub>39</sub>H<sub>33</sub>ClOP<sub>2</sub> (615.1): ber. C 76.15, H 5.41; gef. C 75.71, H 5.30.

[1-Methyl-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-iodid (**20b**): Nach Methode A aus 8.48 g (10 mmol) **15b**, Ausb. 6.64 g (92%). Nach Methode B aus 10.0 g (13.4 mmol) **9a**, Ausb. 7.94 g (82%). Schmp. 211–213°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.80 (ddc, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 19, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 4.54 (dc, ylid. H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 22 Hz, 1H), 5.30 (mc, CH<sub>3</sub>CH, 1H), 7.60 (mc, 30 arom. H). – C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>IOP<sub>2</sub> (722.6): ber. C 66.49, H 4.89; gef. C 66.55, H 4.95.

[1-Ethyl-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-iodid (**20c**): Nach Methode B aus 10.0 g (13.1 mmol) **9b**, 24 h bei 80–90°C. Ausb. 7.82 g (81%), Schmp. 140–143°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.95 (mc, CH<sub>2</sub>, 2H), 4.64 (dc, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 23 Hz, ylid. H, 1H), 4.90 (mc, CH<sub>2</sub>CH, 1H), 7.50 (mc, 30 arom. H). – C<sub>41</sub>H<sub>37</sub>IOP<sub>2</sub> (734.6): ber. C 67.03, H 5.08; gef. C 66.58, H 5.00.

[1-Benzyl-2-oxo-3-(triphenylphosphoranyliden)propyl]triphenylphosphonium-bromid (**20d**): Nach Methode A aus 8.31 g (10 mmol)

**15d**, Ausb. 6.59 g (88%). Nach Methode B aus 10.0 g (12.9 mmol) **9e**, Ausb. 7.45 g (77%). Schmp. 158–160°C, dann Wiedererstarren und erneutes Schmelzen bei 205–206°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> und <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> ≈ 6 Hz, CH<sub>2</sub>, 2H), 4.35 (dc, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 23 Hz, ylid. H, 1H), 5.36 (mc, CH<sub>2</sub>CH, 1H), 7.50 (mc, 35 arom. H). – C<sub>46</sub>H<sub>39</sub>BrOP<sub>2</sub> (749.6): ber. C 73.70, H 5.24; gef. C 73.58, H 5.23.

2-Methyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)-1,4-pentadien-3-on (**22a**): 5.0 g (6.9 mmol) **20b** werden fein pulverisiert, über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> im Hochvakuum getrocknet und anschließend nach der Natriumamid-Methode<sup>[27]</sup> in das Bisylid **21b** übergeführt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels Ammoniak übergießt man den Rückstand mit 10 ml wasserfreiem Benzol und erhitzt 0.5 h zum Sieden. Nach dem Erkalten saugt man durch eine Fritte ab. Der Rückstand wird unter Stickstoff in einer Soxhlet-Apparatur mit wasserfreiem Benzol extrahiert, wobei die beim Aufkochen benutzten 10 ml Benzol mitverwendet werden. Wenn das Benzol farblos abläuft, läßt man erkalten und erhält auf diese Weise eine Suspension des gelben Bisphosphorans **21b**. Zu dieser Suspension gibt man, immer noch unter Stickstoff, 2.09 g (13.8 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und läßt zunächst bei Raumtemp. 30 min rühren. Dabei geht das Bisphosphoran unter Bildung des Mono-Wittig-Produkts **23a** in Lösung. Dann wird noch 3 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend das Benzol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Essigester/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 1.64 g (69%) schwach orange gefärbte Kristalle, Schmp. 194–195°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 (C=O), 1610 und 1592 (C=C), 1345 und 1512 (NO<sub>2</sub>), 990  $\text{cm}^{-1}$  (CH out of plane der HC=CH-Doppelbindung). – <sup>1</sup>H-NMR (DCCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.16 (dc, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 7.60 (mc, arom. H und olefinische H, 7H), 8.25 (mc, den NO<sub>2</sub>-Gruppen benachbarte arom. H, 4H). – MS (70 eV), *m/z*: 338 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (338.3): ber. C 63.90, H 4.17, N 8.28; gef. C 63.90, H 4.20, N 8.41.

3-Methyl-4-(4-nitrophenyl)-1-(triphenylphosphoranyliden)-3-buten-2-on (**23a**): Aus 5.0 g (6.9 mmol) **20b** und 1.04 g (6.9 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd wie für **23a** beschrieben, jedoch ohne zu erhitzen. Das Benzol wird bei Raumtemp. entfernt, der Rückstand in kaltem Methanol aufgenommen und **23a** durch langsame Zugabe von Wasser als orangeroter Farbstoff abgeschieden. Ausb. 2.60 g (81%), Schmp. 204–205°C (aus Essigester). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1598 (C=C), 1520 (C=O), 1510 und 1340  $\text{cm}^{-1}$  (NO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.20 (dc, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1 Hz, CH<sub>3</sub>, 3H), 4.10 (ylid. H, 1H), 7.50 (mc, arom. H und olef. H, 18H), 8.15 (mc, der NO<sub>2</sub>-Gruppe benachbarte arom. H, 2H). – MS (70 eV), *m/z*: 465 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>3</sub>P (465.5): ber. C 74.83, H 5.20, N 3.01; gef. C 74.41, H 5.06, N 3.02.

2-Ethyl-1,5-bis(4-nitrophenyl)-1,4-pentadien-3-on (**22b**): 4.0 g (5.4 mmol) **20c** werden nach der Natriumamid-Methode<sup>[27]</sup> in das Bisylid **21c** übergeführt. Nach Verdampfen des Ammoniaks erhitzt man den Rückstand in 10 ml wasserfreiem Benzol zum Sieden und filtriert noch heiß durch eine Fritte ab. Zu der so erhaltenen Lösung des Bisphosphorans **21c** gibt man 1.63 g (10.8 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Danach engt man die Lösung auf etwa die Hälfte ein. Beim Abkühlen fällt **22b** aus, Ausb. 1.26 g (66%), Schmp. 209–211°C (aus Methanol/Chloroform). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1655 (C=O), 1605 und 1590 (C=C), 1340 und 1510 (NO<sub>2</sub>), 980  $\text{cm}^{-1}$  (=C–H). – MS (70 eV), *m/z*: 352 [M<sup>+</sup>]. – C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (352.3): ber. C 64.77, H 4.58, N 7.95; gef. C 64.54, H 4.38, N 7.81.

<sup>[1]</sup> 21. Mitteilung: H. J. Bestmann, M. Hotz, M. Witschel, D. Roth, *Chem. Ber.* **1963**, *126*, 2151–2153.

- [2] Zusammenfassung: H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 361–376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 349–364. Weitere Reaktionen vgl. die Mitteilungen 1–21 dieser Reihe.
- [3] H. Burzlaff, E. Wilhelm, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3168–3171; **1985**, *118*, 1720–1723.
- [4] H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 912–918; *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2939–2942; H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, G. Schade, H. Öchsner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1709–1719; H. J. Bestmann, R. Schobert, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 810–811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 789; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 783–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 790; *Tetrahedron Lett.* **1987**, 6587–6590; *Synthesis* **1989**, 419–423.
- [5] Vorläufige Ergebnisse wurden im Rahmen der Zusammenfassung in Ref.<sup>[2]</sup> mitgeteilt.
- [6] Zur Reaktion von **6** mit HCl vgl. H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 275–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 268.
- [7] Über die Reaktion von **6** mit Acylhalogeniden wurde bereits berichtet: H. J. Bestmann, C. Geismann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 257–260.
- [8] H. J. Bestmann, H. Dornauer, K. Rostock, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *735*, 52–55.
- [9] H. J. Bestmann, H. Öchsner, *Zeitschr. Naturforsch., Teil B*, **1983**, *38*, 861–865.
- [10] H. J. Bestmann, H. Dornauer, K. Rostock, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2011–2015.
- [11] Die Hydrolyseempfindlichkeit von **9h** steht im Einklang mit entsprechenden Beobachtungen von Zbiral et al.; vgl. E. Zbiral, M. Rasberger, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 1871–1874.
- [12] Zur Ringöffnung von 1,3-Cyclobutanondien vgl. z.B. R. H. Hasek, E. Ü. Elam, J. C. Martin, R. G. Nations, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 700–704; S. Linke, J. Kurz, Ch. Wünsche, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 936–943; J. L. E. Erickson, G. C. Kitchens, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 492–496; J. C. Combret, *Ann. Chim.* **1969**, 481–496; E. A. La Lancette, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2957–2958.
- [13] In die diesbezüglichen Untersuchungen haben wir auch die bereits in Lit.<sup>[6]</sup> beschriebene Verbindung **9** (R = H) einbezogen.
- [14] H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Weitkamp, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3355–3358.
- [15] M. A. Shaw, J. C. Tebby, R. S. Ward, R. H. Williams, *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 2442–2446.
- [16] G. Märkl, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 3005–3010.
- [17] H. J. Bestmann, C. Geismann, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 282–287.
- [18] Zum Mechanismus und zur Stereochemie der Wittig-Reaktion vgl. H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. **1982**, Bd. E1, S. 713–715; B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.
- [19] Vgl. z.B. I. N. Nazarov, S. I. Zavyalov, *Zh. Obshch. Khim.* **1953**, *23*, 1703; *Engl. Transl.* **1953**, *23*, 1793; E. Wenkert, A. Afonso, J. B-son Bredenberg, C. Kaneko, A. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2038–2043.
- [20] H. J. Bestmann, W. Schlosser, *Synthesis* **1979**, 201–202.
- [21] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274–277; H. J. Bestmann, M. Schmidt, R. Schobert, *Synthesis* **1988**, 49–53.
- [22] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3842–3847.
- [23] J. A. Ford, Ch. V. Wilson, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 1433–1437.
- [24] P. A. Chopard, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 107–111.
- [25] F. Bohlmann, H. J. Mannhardt, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 429–434.
- [26] W. Lampe, E. Blenderowna, A. Bluman, *Chem. Zentralbl.* **1937**, *II*, 2988.
- [27] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 609–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 583–587.

[86/94]