

OLEFINIERUNGEN  
 MIT PHOSPHOR-YLIDEN. III.\*  
 IST DER YLID-KOHLLENSTOFF  
 IN TRIPHENYLPHOSPHONIO-ALKYLIDEN PLANAR  
 ODER PYRAMIDAL KONFIGURIERT?

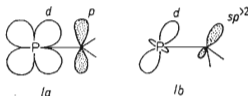
A. PÍSKALA, M. ZIMMERMANN, G. FOUQUET und M. SCHLOSSER

*Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
 Institut für experimentelle Krebsforschung  
 am Deutschen Krebsforschungszentrum, Heidelberg, DBR*

Eingegangen am 9. Juli 1970

Dem Um-Ylidierung-Gleichgewicht zufolge ist Triphenylphosphonio-methylid stabiler als Triphenylphosphonio-äthylid. Fluormethyl-triphenylphosphonium-jodid unterzieht sich rascher als Methyl-triphenylphosphonium-jodid dem basenkatalysierten H/D-Austausch. Diese beiden Befunde sprechen für eine tetragonal-gewinkelte Konfiguration des carbanionischen Kohlenstoffs in Triphenylphosphonio-Yliden, sofern deren Seitenkette nicht mesomeriestabilisiert ist.

Im Hinblick auf die interessante Stereochemie der Wittigschen Olefin-Synthese<sup>2,3</sup> stellte sich die Frage, wie wohl die Bindungen am Carbanion von Phosphor-Yliden räumlich ausgerichtet sein mögen. Denkbar wäre eine trigonal-planare (*Ia*) oder eine tetragonal-tetraedrische Konfiguration (*Ib*). Die experimentell gesicherte, starke Mesomeriestabilisierung der Phosphor-Ylide<sup>4,5</sup> ist mit beiden Strukturmodellen vereinbar: die *d*-Orbital-Überlappung bedarf nicht der Planarität<sup>6,7</sup>.



Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen<sup>8</sup> machen es wahrscheinlich, daß die Ylid-Seitenkette des Triphenylphosphonio-methylids im Kristallgitter eingeengt ist. In Anbetracht der Unsicherheit, mit der jedoch die Lokalisierung der Methylen-Wasserstoffatome behaftet ist, sowie der Tatsache, daß in Lösung ganz andere Ver-

\* II. Mitteilung: Chem. Ber. 103, 2814 (1970) (Ref.<sup>1</sup>).

hältnisse vorherrschen können als im Kristallgitter, fällt den kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen Schmidbauer's<sup>9</sup> besondere Bedeutung zu. Hierbei unterschied sich das reine Trimethylphosphonio-methylid in auffälliger Weise von seinem Lithium-bromid-Addukt, vor allem was die signifikante Verschiedenheit der  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplungen betrifft. Die Ergebnisse wurden damit gedeutet, daß das salzhaltige Ylid eine gerichtete Kohlenstoff-Lithium-Bindung betätigt und somit tetraedrische Konfiguration in der  $\alpha$ -Stellung besitzt, während die Methylen-Gruppe des salzfreien Ylids eben gebaut sein soll.

Im Gegensatz zu diesen mit physikalischen Hilfsmitteln unternommenen Arbeiten versuchten wir, mit rein chemischen Methoden Einblick in die Ylid-Struktur zu gewinnen, und gelangten dabei zu abweichenden Schlußfolgerungen. Der Ansatzpunkt unserer Studie war die Erfahrung, daß der Austausch eines Wasserstoff-Atoms gegen eine Methylgruppe wegen deren induktiv-elektronenspendenden Effektes ein pyramidales Carbanion destabilisiert<sup>10</sup>, hingegen wegen des Zuwachses an Bindungs-

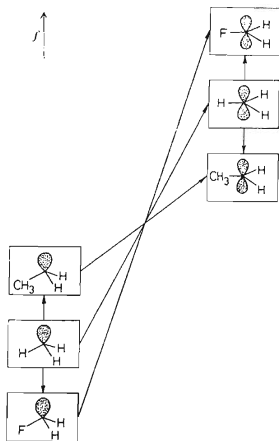


ABB. 1

Gegenläufige Stabilisierung bzw. Destabilisierung eines planaren und pyramidalen Methyl-Anions durch Fluor- und Methyl-Substitution

*f* freie Energie.

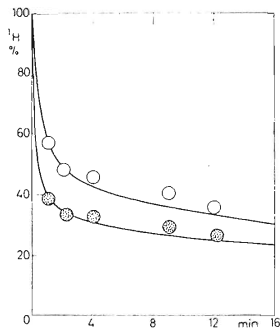


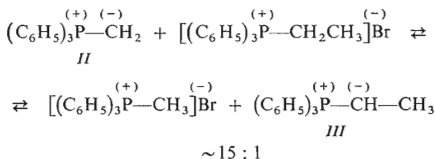
ABB. 2

Zeitlicher Verlauf des basenkatalysierten Austausches  $\alpha$ -ständiger Wasserstoffe in Methanol- $d_4$ -Lösung

- Methyl-triphenylphosphonium-jodid;
  - Fluormethyl-triphenylphosphonium-jodid;
- $^1\text{H}$  %Gehalt in  $\alpha$ -Stellung.

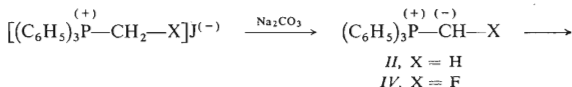
energie<sup>11</sup> ein planares Carbanion stabilisiert (vgl. z.B. CH-Acidität von Fluoren und 9-Methylfluoren<sup>12</sup>). Umgekehrt wird durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen das kräftig elektronenanziehende Fluor ein Carbanion stabilisiert, wenn es gewinkelt, jedoch – vermutlich wegen der Abstoßung parallel ausgerichteter *p*-Elektronenorbitale – destabilisiert, wenn es eben gebaut ist (Abb. 1)<sup>13,14</sup>.

Wäre das  $\alpha$ -ständige Kohlenstoff-Atom des Triphenylphosphonio-methylids eben konfiguriert, so sollte demnach das Triphenylphosphonio-äthylid stabiler, das Triphenylphosphonio-fluormethylid instabiler als die Stammsubstanz sein. Das Gegenteil ist jedoch der Fall! Das Säuren-Basen-Gleichgewicht zwischen Triphenylphosphonio-methylid (*II*) plus Äthyl-triphenylphosphonium-bromid und Triphenylphosphonio-äthylid (*III*) plus Methyl-triphenylphosphonium-bromid, von zwei Seiten her kommend durch Um-Ylidierung<sup>15</sup> eingestellt, liegt weit auf der Seite des unsubstituierten Ylids *II*:

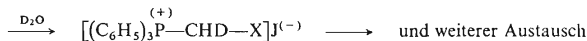


Daß das Triphenylphosphonio-äthylid (*III*) energiereicher als das Methylid *II* ist, war vorauszusehen gewesen, da es sich bereits bei der Umsetzung mit Carbonyl-Verbindungen als das reaktivere Ylid zu erkennen gegeben hatte<sup>16</sup>.

Die Zersetzlichkeit des Triphenylphosphonio-fluormethylids verwehrte eine analoge Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Methyl-triphenyl-phosphonium-Salz, dem Fluormethyl-triphenyl-phosphonium-Salz<sup>19</sup> und ihren konjugaten Basen. Statt der relativen thermodynamischen Aciditäten gelang es uns jedoch, die relativen kinetischen Aciditäten der beiden Phosphonium-Salze zu bestimmen: das Fluormethylphosphonium-Salz unterzog sich rund 3mal rascher als das Methyl-phosphoniumsalz dem basenkatalysierten Wasserstoff-Deuterium-Austausch.



\* Die Beobachtung, daß die  $\alpha$ -Methyl-Wasserstoffe des Äthyl-trimethyl-phosphonium-Salzes beweglicher sind als die Methylen-Kohlenwasserstoffe<sup>9</sup>, kann in diesem Zusammenhang nicht als Argument dienen. Die kinetische Acidität einer Äthyl-Verbindung ist immer geringer als die der analogen Methyl-Verbindung, gleichgültig welche der beiden CH-Säuren thermodynamisch acider ist (vgl. z.B. <sup>17,18</sup>).



Da das intermediär auftretende Ylid in einer stark endergonischen Reaktion freigesetzt wird, ist die Geschwindigkeit seiner Bildung ein gutes Maß für seine Stabilität. Die Schlußfolgerung ist deshalb berechtigt, daß das Triphenylphosphonio-fluormethylid (IV) energieärmer als die Stamm-Verbindung II ist. Dieser Tatbestand spricht aber für einen nicht-planaren Bau der Ylid-Seitenkette. Der offenkundige Widerspruch zu früheren Strukturvorschlägen<sup>6,9</sup> läßt sich möglicherweise mit der Annahme auflösen, daß die Konfiguration des Ylid-Kohlenstoffs nicht einer steilen, sondern einer stark abgeflachten Pyramide gleicht.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### Ylid-Gleichgewicht

a) 1.82 g (5.1 mmol) Methyl-triphenyl-phosphonium-bromid und 10 ml einer 0.51M Lösung von Triphenylphosphonio-äthylid in Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff in ein Schlenk-Rohr eingeschmolzen. Die Suspension wurde 5 Tage lang geschüttelt. Anschließend öffnete man unter strömendem Stickstoff, fügte 0.7 g (6.6 mmol) Benzaldehyd zu, rührte 2 Std. bei Raumtemperatur, fügte eine bekannte Menge 2-Methyl-naphthalin als gaschromatographische Bezugs-substanz („innerer Standard“) hinzu, filtrierte und untersuchte die Lösung gaschromatographisch<sup>20</sup>. Sie enthielt neben überschüssigem Benzaldehyd 64% Styrol und 5.3% *cis*-1-Phenyl-propen (Styrol :  $\beta$ -Methylstyrol 12 : 1). Das *trans*-1-Phenyl-propen entstand in zu geringer Menge, um quantitativ erfaßt werden zu können.

b) Ausgehend von je 5 mmol Äthyl-triphenyl-phosphoniumbromid und Triphenylphosphonio-methylid lieferte ein analoger Versuch 56% Styrol und 3,3% *cis*-1-Phenyl-propen (Styrol :  $\beta$ -Methylstyrol 17 : 1).

#### Isotopenaustausch

Je 2.06 mmol Methyl-triphenyl-phosphonium-jodid und Fluormethyl-triphenyl-phosphonium-jodid (83.1 bzw. 86.9 mg) wurden gemeinsam in 0.5 ml Methanol-*d*<sub>4</sub> gelöst. Die Lösung wurde in ein Meßröhrchen überführt und mit 5 mg Lithium-tert-butanolat versetzt, das sich beim leichten Schütteln sofort auflöste. (Lithium-tert-butanolat wurde aus äquivalenten Mengen tert-Butanol und *n*-Butyllithium in Petroläther-Diäthyläther-Mischung und Abpumpen der Lösungsmittel hergestellt.) Jetzt wurde in jeweils 1-minütigem zeitlichem Abstand das Kernresonanzspektrum aufgenommen. Die für die Methyl-Gruppe (Dublett bei  $-3.12$  p.p.m. bzgl. Tetramethylsilan  $J_{\text{HP}} = 14$  Hz) und Fluormethyl-Gruppe (Dublett von Dublett bei  $-7.22$  p.p.m.,  $J_{\text{HF}} = 44.5$  Hz,  $J_{\text{HP}} = 0.5$  Hz) charakteristischen Signale nahmen rasch an Intensität (im Vergleich zu der Absorption aromatischer Signale) ab. Den zeitlichen Verlauf des H-D-Austausches veranschaulicht die Abb. 2.

Anhand des kernresonanzspektroskopisch bestimmaren Gehaltes an „beweglichem“ Wasserstoff (CD<sub>3</sub>OH) im verwendeten Perdeuteromethanol und des Isotopenverteilungskoeffizienten eines vergleichbaren Systems<sup>21</sup> läßt sich abschätzen, daß bei einem Rest von ungefähr 20% H (gegenüber 80% D) in  $\alpha$ -Stellung der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das raschere Abklingen

des Isotopenaustausches (vgl. Abb. 2) deutet auf Verbrauch von Lithium-tert-butanolat (durch HF-Neutralisation?) hin.

*Diese Untersuchungen wurden in höchst dankenswerter Weise von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, beide Bonn - Bad Godesberg, unterstützt.*

#### LITERATUR

1. Schlosser M., Christmann K. F., Piskala A.: Chem. Ber. *103*, 2814 (1970).
2. Schlosser M., Christmann K. F.: Ann. Chem. *708*, 1 (1967).
3. Schlosser M.: *Topics in Stereochemistry* (N. L. Allinger, E. L. Eliel, Hrsg.), Band 5, S.1, Wiley, New York 1970.
4. Doering W. v. E., Hoffmann A. K.: J. Am. Chem. Soc. *77*, 521 (1955).
5. Wittig G.: Angew. Chem. *68*, 505 (1956).
6. Doering W. v. E., Levy L. K.: J. Am. Chem. Soc. *77*, 509 (1955).
7. Oae S., Tagaki W., Ohno A.: J. Am. Chem. Soc. *83*, 5036 (1961).
8. Bart J. C. J., Christmann K. F., Daly J., Schlosser M.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
9. Schmidbaur H., Tronich W.: Chem. Ber. *100*, 1032 (1967); *101*, 3556 (1968).
10. Applequist D. E., O'Brien D. F.: J. Am. Chem. Soc. *85*, 743 (1963).
11. Dewar M. J. S.: *Hyperconjugation*, S. 61. Ronald Press, New York 1962.
12. Ritchie C. D., Uschold R. E.: J. Am. Chem. Soc. *89*, 1721, 2752 (1967); *90*, 2821 (1968).
13. Hine J., Mahone L. G., Liotta C. L.: J. Am. Chem. Soc. *89*, 5911 (1967).
14. Streitwieser A., Mares F.: J. Am. Chem. Soc. *90*, 2444 (1968).
15. Bestmann H. J.: Angew. Chem. *77*, 651 (1965); Angew. Chem. Internat. Ed. (Englisch) *4*, 645 (1965).
16. Piskala A., Schlosser M.: Bisher unveröffentlicht.
17. Maron S. H., LaMer V. K.: J. Am. Chem. Soc. *60*, 2588 (1938).
18. Williams J. M.: *Dissertation*. Northwestern University, Evanston, Ill. 1966; zitiert nach Bordwell F. G., Imes R. H., Steiner E. C.: J. Am. Chem. Soc. *89*, 3905 (1967).
19. Schlosser M., Zimmermann M.: *Synthesis* *1969*, 75.
20. Schlosser M., Piskala A.: Chem. Ber., im Druck.
21. Schlosser M.: Chem. Ber. *97*, 3219, Fußnote 6 (1964).