

WITTIG-REAKTION VON TRIPHENYLPHOSPHONIO-ALKYLIDEN MIT SUBSTITUIERTEN BENZALDEHYDEN: HAMMETT-BEZIEHUNG UND TEILWEISE REVERSIBILITÄT DER ADDUKT-BILDUNG*

Alois PÍSKALA**, Abdul Hamid REHAN***, und Manfred Schlosser****

Organisch-Chemisches Institut der Universität und Institut für experimentelle Krebsforschung am Deutschen Krebsforschungszentrum, D-69 Heidelberg, BRD

Eingegangen am 31. März 1983

Bei Abwesenheit löslicher Lithium-Salze vereinigen sich Triphenylphosphonio-methylid und -ethylid bereits bei -75°C mit Aldehyden. Elektronenanziehende Liganden beschleunigen, elektronenspendende Liganden verzögern die Anlagerung der Ylide an die substituierten Benzaldehyde. Die Addukte (Oxaphosphetane) zerfallen erst oberhalb -30°C zu Olefin und Triphenylphosphinoxid. Wird vor dem Zerfall ein zweiter Aldehyd oder ein zweites Ylid zugesetzt, so findet ein teilweiser Austausch der Komponenten statt.

Salzfreie und unverzweigte Triphenylphosphonio-alkylide liefern bei der Umsetzung mit Aldehyden ganz überwiegend *cis*-Olefine²⁻⁴. Die Ursache dieser Stereoselektivität blieb lange Zeit rätselhaft. Eine Konformationsanalyse, die auch die räumliche Lage der „stationären“, Phenyl-Gruppen am Phosphor mit in Betracht zieht, bietet jetzt eine befriedigende Erklärung⁵. Der Aldehyd kann sich mit dem Ylid leichter vereinigen, wenn sich der an der Formyl-Gruppe haftende, aliphatische oder aromatische Rest „im Windschatten“, der Ylid-Seitenkette annähert. Die sterische Abstoßung nimmt paradoxerweise zu, wenn stattdessen die beiden raumerfüllenden Gruppen im Übergangszustand auseinanderrücken.

Ehe jedoch derartige Schlußfolgerungen gezogen werden konnten, galt es den Mechanismus der Wittig-Reaktion zumindest in seinen Grundzügen zu klären. Dazu gehörte es, vier Fragen zu beantworten: 1. Bei welcher Temperatur lagern sich Triphenylphosphonio-alkylide *I* an Aldehyde *II* an? 2. Entstehen dabei zunächst offenkettige, zwitterionische Addukte *III* (P-Betaine) oder unmittelbar die viergliedrig-cyclischen Oxaphosphetane *IV*? 3. Verläuft der addukt-bildende Schritt reversibel oder irreversibel? 4. Bei welcher Temperatur zerfällt das Addukt in das Olefin *V* und Triphenylphosphinoxid?

* IV. Mitteilung in der Reihe: Olefinierungen mit Phosphor-Yliden; III. Mitteilung: Ref.¹.

** Neue Anschrift: Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Institut für Organische Chemie und Biochemie, 166 10 Prag 6, CSSR.

*** Letzte Anschrift: Department of Chemistry, Razi University, Sanandaj, Kurdistan, Iran.

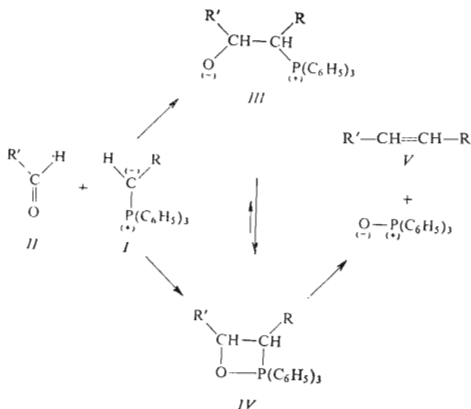
**** Neue Anschrift: Institut de Chimie organique, rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne, Suisse.

Addukt-Bildung und Addukt-Zerfall

Von Ausnahmen abgesehen, vereinigen sich die sogenannten reaktiven⁴ Ylide mit Aldehyden bereits im Temperaturbereich zwischen -80 und -50°C . Wie ebenfalls bereits seit langem bekannt war⁴, erfordert hingegen die Freisetzung des Olefins Temperaturen zwischen -30 und 0°C . Wenn immer es gelang, Zwischenstufen in Abwesenheit von Lithium-Salzen zu beobachten, war ihnen die Struktur von Oxaphosphetanen *IV* zuzuordnen⁶⁻⁹.

Die vorliegende Untersuchung förderte nun genauere Erkenntnisse und neue Einzelheiten zutage. Homologe, aber unverzweigte Triphenylphosphonio-alkylide (etwa auch *Ib*) addieren sich an Aldehyde zwei- bis dreimal rascher als die Stammverbindung Triphenylphosphonio-methylid (*Ia*). Umgekehrt zerfallen die von *Ia* abgeleiteten Oxaphosphetane um nahezu eine Größenordnung schneller als die homologen, aus *Ib* entstandenen Addukte (Tab. I). Der letzte, olefin-bildende Schritt der Wittig-Reaktion erfordert Temperaturen oberhalb -20°C , es sei denn, es handelt sich um ein Alken mit endständiger Doppelbindung.

Die mit Benzaldehyd gefundenen Ergebnisse lassen sich verallgemeinern. Bei der Umsetzung der Ylide *Ia* und *Ib* mit *p*-Anisaldehyd, *p*-Trifluormethyl-benzaldehyd und anderen substituierten Benzaldehyden liegen schon unterhalb -50°C die Addukte vollständig vor. Die entsprechenden Olefine lassen sich bei diesen Temperaturen jedoch nur spurenweise (durchschnittlich 4% aus *Ia* und *II*) bzw. gar nicht (<1% aus *Ib* und *II*) nachweisen.



Unterschiede in der Reaktivität der mit Elektron-Donoren oder Akzeptoren ausgestatteten Benzaldehyde lassen sich auf diese Weise also nicht erkennen. Hier halfen kinetische Messungen, der Einfachheit halber in Form von Konkurrenzreaktionen ausgeführt, weiter. Wie die graphische Auftragung anschaulich zeigt (Abb. 1), vereinigen sich reaktive Ylide (*Ia* und *Ib*) umso rascher mit einem Aldehyd, je elektrophiler dieser ist. Der gleiche Zusammenhang war bereits früher für stabilisierte Phosphor-ylide¹⁰⁻¹⁵ sowie Phosphor-imide¹⁶ erkannt worden.

TABELLE I

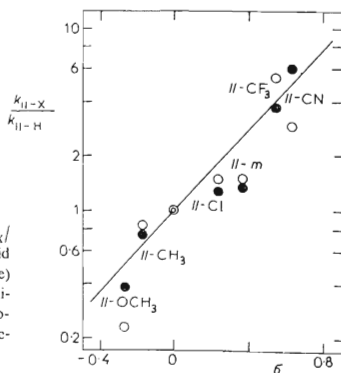
Umsetzung zwischen den Yliden *Ia* und *Ib* mit Benzaldehyd bei verschiedenen Temperaturen: Mengen des jeweils nach 15 min vorhandenen Benzaldehyds (*II-H*) und Olefins (in Mol-Äquivalenten bezüglich der Menge des eingesetzten Ylids)

Temperatur °C	mit Ylid <i>Ia</i>		mit Ylid <i>Ib</i>	
	<i>II-H</i>	<i>IVa-H</i>	<i>II-H</i>	<i>IVb-H</i>
a	1.40	—	1.84	—
-78	—	—	0.82	0.0
-50	0.42	0.023	0.72	0.0
-25	0.42	0.51	0.75	0.15
0	0.42	0.84	0.78	0.98 ^b

^a Menge des Benzaldehyds vor Zugabe des Ylids; ^b *cis*: *trans* ~ 90 : 10.

ABB. 1

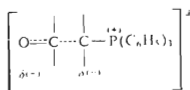
Ordinate: Relativgeschwindigkeiten k_{II-X} / k_{II-H} der Addukt-Bildung zwischen Ylid *Ia* (helle Kreise) oder *Ib* (dunkle Kreise) und den Aldehyden *II*; Abszisse = Substituentenkonstanten σ (nach Hammett). Produkteschlüssel: s. Experimenteller Teil; Bezugspunkt (\ominus) = *II-H*



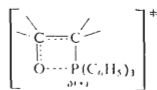
Es liegt nahe, die Menge des Alkens, in welches die nachträglich zugesetzte Aldehyd- oder Ylid-Komponente eingebaut ist, näherungsweise mit dem Ausmaß des reversiblen Zerfalls des Oxaphosphetans gleichzusetzen. Dann wäre die Addukt-Bildung ausgehend von der Ylid-Stammbindung *Ia* geringfügig, mit höheren Homologen (einschließlich *Ib*) mäßig reversibel. In Wirklichkeit scheinen die Zusammenhänge viel verwickelter zu sein. Behandelt man diastereomerenreines *erythro*-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-triphenyl-phosphonium-bromid (*VI*; (*R**,*S**)-Konfiguration)³ in Gegenwart von überschüssigem *m*-Chlor-benzaldehyd mit Kalium-tert-butoxid, so entstehen zwar nur 3% 1-(*m*-Chlor-phenyl)-propen (*Vb-m*), aber die Ausbeute an 1-Phenyl-propen im Vergleich mit einer Reaktion ohne fremden Aldehyd sinkt von 93% auf 57% und das *Z/E*-Verhältnis von 97 : 3 auf 66 : 34. Ähnlich verhielt sich ein mit der *threo*-Komponenten angereichertes Diastereomerenmischung von (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-triphenyl-phosphonium-tetraphenylborat (*R**,*R** : *R**,*S** ~ 85 : 15)³. Kalium-tert-butoxid setzte daraus 85% 1-Phenyl-propen frei; das (*Z/E*)-Verhältnis betrug 18 : 82. In Gegenwart von *m*-Chlor-benzaldehyd entstand nur 1% 1-(*m*-Chlor-phenyl)-propen; daneben traten 41% (*Z*)- und (*E*)-1-Phenylpropen im Verhältnis 6 : 94 auf.

Zwitterionische Zwischenstufen: ja oder nein?

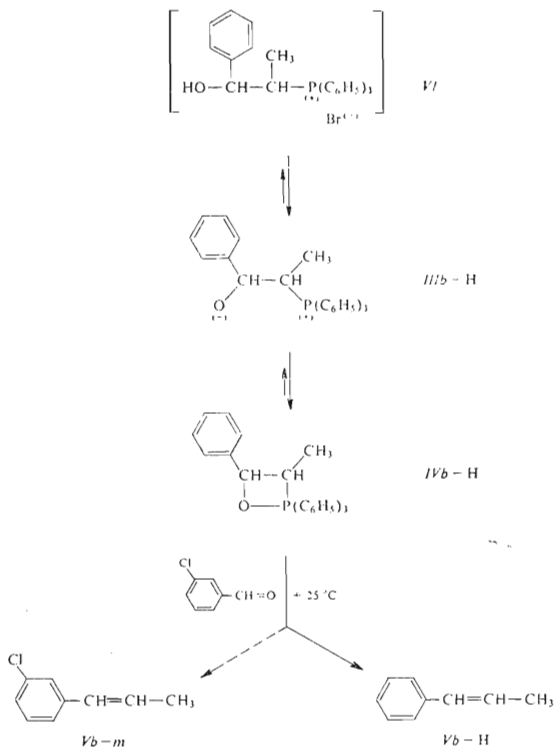
Es wird oft stillschweigend unterstellt, Art und Größe des Einflusses von Aldehyd-Substituenten auf die Additions-geschwindigkeit erlaubten zu entscheiden, ob bei der Addukt-Bildung die Oxaphosphetane *IV* unmittelbar angesteuert oder erst auf dem Umweg über die sogenannten Phosphor-Betaine *III* erreicht werden. Diese Annahme ist unbegründet. Dabei ist die Störung durch die festgestellte teilweise Reversibilität der Addukt-Bildung unerheblich. Vielmehr spüren die Substituenten nur Vorgänge am Kohlenstoff-Atom der Carbonyl-Gruppe; was am Sauerstoff-Atom geschieht, wird nicht erfaßt. Mit anderen Worten, wenn gemäß Hammett-Diagramm (Abb. 1), die Reaktionskonstante ρ für die Umsetzung zwischen beiden Yliden, *Ia* und *Ib*, mit Benzaldehyden ungefähr 1·1 beträgt, darf daraus allein auf einen teilweisen Rückgang der positiven Partialladung am aldehydischen Kohlenstoff-Atom geschlossen werden. Ob zugleich eine größere negative Partialladung am Sauerstoff-Atom aufgebaut (betain-bildender Übergangszustand *VII*) oder schon mit der Bildung der künftigen PO-Bindung begonnen wird (oxaphosphetan-bildender Übergangszustand *VIII*) bleibt offen.



VII



VIII



Im übrigen ist die Frage, ob zwitterionische Zwischenstufen überhaupt auftreten, falsch gestellt. Zunächst einmal kommt es darauf an, von welchem Betain-Konformer die Rede ist. Wie einfache thermochemische Überlegungen zeigen (Abb. 2), sollte in aller Regel das Konformer mit *anti*-periplanarer Stellung der beiden Heteroatome energiereicher als die Komponenten sein, aus denen es zusammengesetzt ist. Es wird deshalb unverhüglig reversibel zerfallen: seine Lebensdauer reicht nicht aus, um durch Drehung um die C(α)C(β)-Achse die rettende Oxaphosphetan-Struktur zu erreichen¹⁷.

Anders, wenn es sich um ein *gauche*-Konformer handelt. Eine geringe strukturelle Deformation genügt, um zunächst die elektrostatische Anziehung zwischen den entgegengesetzt geladenen Heteroatomen zu verstärken und diese sodann auf bindenden Abstand zusammenzuführen. Im Energiediagramm betrachtet, sollte sich die Umwandlung eines *gauche*-Betains in das zugehörige Oxaphosphetan als ununterbrochene Talfahrt erweisen. Die Frage muß deshalb richtiger lauten: Wie sehr ähnelt der Übergangszustand der Oxaphosphetan-Bildung einem *gauche*-Betain? Die Antwort darauf mag im Zusammenhang mit Orbitalsymmetrie-Überlegungen¹⁸ eine gewisse Bedeutung erlangen. Der praktisch wichtige Gesichtspunkt der Stereoselektivität von Wittig-Reaktionen wird jedoch davon nicht berührt. Umgekehrt lassen sich einige wesentliche stereochemische Befunde nur dann befriedigend deuten, wenn die energieärmeren Oxaphosphetan-Zwischenstufen *IV* mit den energiereichen Betain-Zwischenstufen *III* in einem dynamischen Gleichgewicht stehen. Zahlreiche Hinweise untermauern die Richtigkeit dieser Annahme^{19,20}.

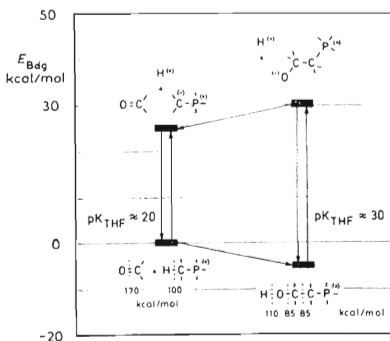


ABB. 2

Abschätzung der thermodynamischen Stabilität eines Phosphor-Betains mit *anti*-peri-planarer Konformation im Vergleich mit seinen Komponenten Ylid und Aldehyd: aufgrund der hohen Basizität des Betains in aprotischem Medium sind die Komponenten energieärmer. Als Bezugspunkt der Energieskala ($E_{Bdg} = 0$) wurde willkürlich das System Carbonyl-Verbindung plus Phosphonium-Salz gewählt. Der Enthalpiewert des β -Hydroxyphosphonium-Salzes enthält einen Mehraufwand von $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, der die entropische Arbeit bei der Addukt-Bildung berücksichtigt. Im Falle des Betains wurde diese Destabilisierung gegen die elektrostatische Anziehung, ebenfalls mit $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ veranschlagt, aufgerechnet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Umsetzungen, an denen Ylide beteiligt waren, wurden unter Reinstickstoff-Atmosphäre (99.7% N₂) und unter Verwendung rigoros getrockneter Lösungsmittel vorgenommen.

Produkteschlüssel: *II-OCH₃* *p*-Anisaldehyd, *II-CH₃* *p*-Tolyl-aldehyd, *II-H* Benzaldehyd, *II-Cl* *p*-Chlor-benzaldehyd, *II-m* *m*-Chlor-benzaldehyd, *II-CN* *p*-Formyl-benzonitril, *II-CF₃* *p*-Trifluormethyl-benzaldehyd; *Va-OCH₃* *p*-Methoxy-styrol, *Va-CH₃* *p*-Methyl-styrol, *Va-H* Styrol, *Va-Cl* *p*-Chlor-styrol, *Va-m* *m*-Chlor-styrol, *Va-CN* *p*-Vinyl-benzonitril, *Va-CF₃* *p*-Trifluormethyl-styrol; *Vb-OCH₃* 1-(*p*-Anisyl)-propen, *Vb-CH₃* 1-(*p*-Tolyl)-propen, *Vb-H* 1-Phenyl-propen, *Vb-m* 1-(*m*-Chlor-phenyl)-propen, *Vb-CN* *p*-(1-Propenyl)-benzonitril, *Vb-CF₃* 1-(*p*-Trifluormethyl-phenyl)-propen.

Olefine

Soweit die Reaktionsprodukte nicht bereits bekannt und beschrieben waren, wurden sie zu Vergleichszwecken im 30 mmol-Maßstab hergestellt und gegebenenfalls mittels präparativer Gaschromatographie in reine *cis*- und *trans*-Isomere zerlegt. Elementaranalysen (Tab. II) und Kernresonanzspektren (Tab. III) bestätigen die Reinheit und Identität der Substanzen.

Analyse von Reaktionsgemischen

Alle Ausbeuten wurden gaschromatographisch ermittelt. Dazu bediente man sich der Technik des "inneren Standards", wobei β -Methylnaphthalin als inerte Bezugs substanz diente. Die Piktflächen wurden mittels "Dreieck-Methode" ausgewertet, wobei gewöhnlich über drei Gaschromatogramme gemittelt wurden. Die Standardabweichung lag bei $\pm 7\%$. Die verwendeten Säulen waren 2 m lang und (außen) 0.6 cm weit. Einzelheiten über die stationären Phasen (auf Kieselgur

TABELLE II
Elementaranalysen

Olefin	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber.		Gef.	
			% C	% H	% C	% H
<i>Va-OCH₃</i>	C ₉ H ₁₀ O	134.2	80.56	7.51	80.77	7.63
<i>Va-Cl</i>	C ₈ H ₇ Cl	138.6	69.33	5.09	69.29	4.91
<i>Va-m</i>	C ₈ H ₇ Cl	138.6	69.33	5.09	69.50	5.11
<i>Va-CN</i>	C ₉ H ₇ N	129.2	83.69	5.46	83.30	5.73
<i>Va-CF₃</i>	C ₉ H ₇ F ₃	172.2	62.79	4.10	63.04	4.14
<i>Vb-OCH₃</i>	C ₁₀ H ₁₂ O	148.2	81.04	8.16	80.80	8.14
<i>Vb-Cl</i>	C ₉ H ₉ Cl	152.6	70.83	5.94	70.89	6.13
<i>Vb-m</i>	C ₉ H ₉ Cl	152.6	70.83	5.94	71.11	5.95
<i>Vb-CN</i>	C ₁₀ H ₉ N	143.2	83.88	6.34	84.22	6.33
<i>Vb-CF₃</i>	C ₁₀ H ₉ F ₃	186.2	64.51	4.87	64.77	4.73

TABELLE III
Kernresonanzspektren der Olefine (V/b) (chemische Verschiebungen in ppm bzgl. Tetramethylsilan, Kopplungskonstanten in Hz)

Olefin	<i>cis</i> -Isomere					<i>trans</i> -Isomere				
	H _{aromat.} ^a	H(1) ^b	H(2) ^c	CH ₃ ^d	J _{H(1)H(2)}	H _{aromat.} ^a	H(1) ^b	H(2) ^c	CH ₃ ^d	J _{H(1)H(2)}
V/b-OCH ₃	7.00 (m)	6.37	5.73	1.86	11.5	7.10 (m)	6.58	6.05	1.82	f
V/b-CH ₃ ^{g,h}	7.20 (m)	6.45	5.80	1.72	12	7.20 (m)	6.58	6.05	1.89	16
V/b-H	7.20 (m)	6.41	5.73	1.88	11	7.20 (m)	6.58	6.05	1.84	f
V/b-Cl ^h	7.30 (m)	6.45	5.80	1.72	12	7.30 (m)	6.58	6.05	1.89	f
V/b-III	7.10 (m)	6.33	5.77	1.84	12	7.20 (m)	6.58	6.05	1.82	f
V/b-CN	7.34 (d)	6.31	5.79	1.90	12	7.32 (d)	6.58	6.05	1.90	f
	7.56 (d)					7.40 (d)				
V/b-CF ₃	7.33 (d)	6.42	5.90	1.88	12	7.32 (d)	6.58	6.05	1.89	f
	7.55 (d)					7.40 (d)				

^a Aufspaltung der Dubletts; $J = 8-9$ Hz; ^b Dublett; ^c Dublett von Quadruplett; ^d Dublett (J im Bereich 5-7 Hz; im *cis*- um 0.5-1.5 Hz größer als im *trans*-Isomer); nur in der *cis*-Reihe Feinaufspaltung zu weiteren Dubletts ($J \sim 1.5$ Hz); ^e breite Multiplets um 6.2 ppm; ^f nicht erfaßbar; ^g aromatisch gebundene Methyl-Gruppe des *cis*- und *trans*-Isomers bei 2.22 (s) bzw. 2.33 (s) ppm; ^h mit 80 MHz-, sonst stets 60 MHz-Gerät aufgezeichnet.

oder Chromosorb W aufgebracht), die Ofentemperaturen und die bei der Ausbeuteberechnung berücksichtigten Eichfaktoren sind der Tabelle IV zu entnehmen.

Betain- und Olefin-Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Lösung des Aldehyds (ungefähr 4 mmol) und des als gaschromatographische Bezugs-substanz verwendeten β -Methylnaphthalins (ungefähr 1 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) tropfte man während 5 min zu einer salzfreien Lösung des Ylids (*Ia* oder *Ib*; ungefähr 2.9 mmol), die in einem Kältebad bei der gewünschten Temperatur gehalten und magnetisch gerührt wurde. Nach 15 min fügte man 5 mmol Chlorwasserstoff in 10 ml Äther zu, wusch sofort mit Natrium-

TABELLE IV

Gaschromatographische Eichfaktoren f^a in Abhängigkeit von der untersuchten Substanz und den verwendeten analytischen Säulen A—E

Substanz	A ^b	B	C	D	E
<i>II</i> -OCH ₃	—	—	—	2.0	1.9
<i>II</i> -CH ₃	1.6	—	—	—	—
<i>II</i> -H	1.7	2.0	1.5	1.3	1.6
<i>II</i> -Cl	1.8	—	—	—	1.7
<i>II</i> -m	1.8	—	—	1.35	1.7
<i>II</i> -CN	—	1.9	—	—	1.3
<i>II</i> -CF ₃	—	—	1.25	—	—
<i>Va</i> -OCH ₃	—	—	—	1.4	1.3
<i>Va</i> -CH ₃	1.3	—	—	—	—
<i>Va</i> -H	1.2	1.1	1.1	1.0	1.1
<i>Va</i> -Cl	1.2	—	—	1.15	1.25
<i>Va</i> -m	1.2	—	—	1.15	1.25
<i>Va</i> -CN	—	1.4	—	—	—
<i>Va</i> -CF ₃	—	—	0.9	—	—
<i>Vb</i> -OCH ₃	—	—	—	1.2	1.25
<i>Vb</i> -CH ₃	1.25	—	—	—	—
<i>Vb</i> -H	1.3	—	0.9	1.0	0.9
<i>Vb</i> -Cl	—	—	—	—	1.25
<i>Vb</i> -m	—	—	—	1.1	1.25
<i>Vb</i> -CN	—	1.4	—	—	—
<i>Vb</i> -CF ₃	—	—	0.7	—	—

^a Eichfaktor = $\frac{\text{Substanz-Menge [mmol]}}{\text{Standard-Menge [mmol]}} \cdot \frac{\text{Standard-Pikfläche [cm}^2\text{]}}{\text{Substanz-Pikfläche [cm}^2\text{]}}$; ^b Säulen und Ofentempe-

peraturen: A = 2 m, 5% Di-*n*-decylphthalat + 5% Benton 34, 110°C; B = 2 m, 4% 1,2,3-Tris(2-cyano-äthoxy)-propan, 100°C; C = 1 m, 4% 1,2,3-Tris(2-cyano-äthoxy)propan + 1 m, 5% Äthylenglycol-bis-(β -cyanoethyläther), 105°C; D = 2 m, 5% Carbowax 20 M, 100°C; E = 2 m, 5% Ucon-Säule, 120°C.

hydrogencarbonat-Lösung und Wasser, stabilisierte mit einer Spur Hydrochinon und bestimmte die Menge des noch vorhandenen Aldehyds und des entstandenen Olefins, sowie gegebenenfalls dessen *cis-trans*-Verhältnisse, gaschromatographisch. Über die Ergebnisse mit Benzaldehyd wurde bereits berichtet (Tab. I); weitere Befunde sind in der Tabelle V zusammengefaßt.

Relative Reaktivität substituierten Benzaldehyde

Eine Lösung von Benzaldehyd (ungefähr 4 mmol), der äquivalenten Menge eines substituierten Benzaldehyds sowie von β -Methylnaphthalin als gaschromatographischer Bezugs substanz in 5 ml Tetrahydrofuran wurde auf 0°C gekühlt. Eine Probe wurde entnommen, um das Flächenverhältnis der Aldehyde bezüglich des Methylnaphthalins vor der Reaktion zu bestimmen. Sodann wurde während 10 min eine unterstöchiometrische Menge des Ylids *Ia* oder *Ib* (1–2 mmol), in 2 ml Tetrahydrofuran gelöst, zuge tropft. Nach 1 h bei 25°C wurde eine Spatelspitze Hydrochinon zugegeben, um die Styrole zu stabilisieren, che die Mengen der noch vorhandenen Aldehyde

TABELLE V

Umsetzung der Ylide *Ia* und *Ib* mit *p*-Anisaldehyd, *m*-Chlor-benzaldehyd und *p*-Trifluormethyl-benzaldehyd (Konzentrationsangaben: Moläquivalente bzgl. eingesetztem Ylid)

Aldehyd	Temp. °C	mit Ylid <i>Ia</i>		mit Ylid <i>Ib</i>	
		Aldehyd	Olefin	Aldehyd	Olefin
<i>H</i> -OCH ₃	—	1.42 ^a	—	1.75 ^a	—
	–75	0.50	—	0.85	—
	–50	0.44	0.035	0.78	—
	–25	0.43	0.43	0.92	—
	0	0.39	0.51	0.78	0.51 ^c
	+25	—	—	0.88	0.70 ^c
<i>H</i> -m	—	1.30 ^a	—	—	—
	–75	^b	^b	—	—
	–50	0.54	0.04	—	—
	–25	0.40	0.36	—	—
	0	0.41	0.76	—	—
	+25	—	—	—	—
<i>H</i> -CF ₃	—	1.52 ^a	—	1.60 ^a	—
	–75	0.55	—	1.04	0.003
	–50	^b	^b	1.12	0.006
	–25	^b	^b	0.86	0.15 ^d
	0	^b	^b	1.10	0.51 ^d
	+25	^b	^b	0.79	0.91 ^d

^a Aldehyd-Konzentration vor Zugabe des Ylids; ^b nicht geprüft; ^c (Z) : (E) ~ 90 : 10; ^d (Z) : (E) ~ 65 : 35.

und der entstandenen Olefine sowie gegebenenfalls deren *cis-trans*-Verhältnisse gaschromatographisch ermittelt wurden.

Weitere Konkurrenzversuche in Toluol statt in Tetrahydrofuran oder bei -75°C statt bei 0 ausgeführt, brachten keine nennenswerte Verschiebung der $k_{\text{II-X}}/k_{\text{II-H}}$ -Quotienten. Diese Konkurrenzversuche gestatten eine sehr einfache Berechnung der Relativgeschwindigkeiten²¹ $k_{\text{II-X}}/k_{\text{II-H}}$. Dabei können anstelle der wahren, mittels Eichfaktoren berichteten Konzentrationen des substituierten bzw. unsubstituierten Benzaldehyds *II-X* und *II-H* einfach deren relative Pik-Flächen (Fläche des Aldehyd-Signals gegen Fläche des β -Methylnaphthalin-Signals) eingesetzt werden:

$$\frac{k_{\text{II-X}}}{k_{\text{II-H}}} = \frac{\lg [\text{II-X}]^{\text{vor}} - \lg [\text{II-X}]^{\text{nach}}}{\lg [\text{II-H}]^{\text{vor}} - \lg [\text{II-H}]^{\text{nach}}}$$

Die Genauigkeit der Auswertung ließ sich im allgemeinen erhöhen, indem man die Aldehyd-Konzentrationen nach der Ylid-Zugabe ($[\text{II-X}]^{\text{nach}}$ und $[\text{II-H}]^{\text{nach}}$) indirekt bestimmte. Dazu müssen von den bekannten Anfangskonzentrationen ($[\text{II-X}]^{\text{vor}}$ und $[\text{II-H}]^{\text{vor}}$) die zuverlässig zu ermittelnden Konzentrationen der entstandenen Olefine ($[\text{V-X}]$ und $[\text{V-H}]$) abgezogen werden. Die so gewonnenen Werte sind graphisch in der Abb. 1 und zahlenmäßig in der Tabelle VI erfaßt.

Reversibilität der Oxaphosphoran-Bildung

Eine salzfreie, annähernd 0.5M Lösung des Ylids *Ia* oder *Ib* in Tetrahydrofuran wurde bei -75°C mit einem kleinen Überschuß des Aldehyds *II* versetzt und kurzzeitig auf ungefähr -60°C erwärmt. Nach 30 min gab man *m*-Chlor-benzaldehyd (1 oder 3 Moläquivalente) sowie eine bekannte Menge β -Methylnaphthalin und wenig Hydrochinon zu. Nach dem Aufwärmen auf 25°C im Verlauf von 60 min wurden Ausbeuten und *cis/trans*-Verhältnisse der Olefine gaschromatographisch ermittelt, Entsprechende Abfangversuche wurden mit dem Ylid *Ia* oder *Ib* anstelle des *m*-Chlor-benzaldehyds ausgeführt.

Durch 20faches Umkristallisieren³ gereinigtes (R^*,S^*)-[2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl]-triphenyl-phosphonium-bromid (1.0 mmol) wurde in 5 ml Tetrahydrofuran suspendiert, mit 2-Methylnaphthalin als gaschromatographischer Bezugsstoff und 1.3 Äquivalenten sublimier-

TABELLE VI
Relative Geschwindigkeiten der Addukt-Bildung aus Ylid *Ia* oder *Ib* und Benzaldehyden

Aldehyd	$k_{\text{II-X}}/k_{\text{II-H}}$		
	mit Ylid <i>Ia</i>	mit Ylid <i>Ib</i>	(<i>cis-Vb-X</i> : <i>trans-Vb-X</i>)
<i>II-OCH</i> ₃	0.21	0.38	(88 : 12)
<i>II-CH</i> ₃	0.85	0.73	(90 : 10)
<i>II-H</i>	1.00	1.00	(84 : 16)
<i>II-Cl</i>	1.5	1.25	(74 : 26)
<i>II-m</i>	1.5	1.3	(74 : 26)
<i>II-CN</i>	2.9	~6	(74 : 26)
<i>II-CF</i> ₃	5.1	3.7	(66 : 34)

tem Kalium-*tert*-butoxid versetzt und 1 h bei 25°C kräftig gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend filtriert, 3mal mit je 10 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Gemäß gaschromatographischer Analyse waren 95% *cis*- und *trans*-1-Phenyl-propen im Verhältnis 97 : 3 entstanden. Bei einem gleichartigen Ansatz waren 3 Äquivalente *m*-Chlor-benzaldehyd zugegen. Die beiden letzten Versuche wurden schließlich mit einem 85 : 15-Diastereomergemisch aus (*R**,*R**)- und (*R**,*S**)-[2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl]-triphenyl-phosphonium-tetraphenylborat wiederholt.

Der Forschungsaufenthalt von Dr. A. Piskala in Heidelberg wurde in großzügiger Weise von der Alexander-von-Humboldt Stiftung unterstützt. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn—Bad Godesberg, für Sachmittel, Herrn W. Haseloff für tüchtige Mithilfe bei den gaschromatographischen Analysen sowie Herrn B. Schaub für die Nachprüfung und Weiterführung einiger Versuche zur Oxaphosphetan-Reversibilität.

LITERATUR

1. Piskala A., Zimmermann M., Fouquet G., Schlosser M.: diese Zeitschrift 36, 1482 (1971).
2. Schlosser M., Müller G., Christmann K. F.: Angew. Chem. 78, 677 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 667 (1966).
3. Schlosser M., Christmann K. F.: Justus Liebigs Ann. Chem. 708, 1 (1967).
4. Schlosser M. in Buch: *Topics in Stereochemistry* (E. L. Eliel, N. L. Allinger, Hsg.), Bd. 5, 1 (1970).
5. Schlosser M., Schaub B.: J. Amer. Chem. Soc. 104, 5821 (1982).
6. Schneider W. P.: Chem. Commun. 1969, 785.
7. Vedejs E., Snoble K. A. J.: J. Amer. Chem. Soc. 95, 5778 (1973).
8. Schlosser M., Piskala A., Tarchini C., Huynh Ba Tuong: Chimia 29, 341 (1975).
9. Unveröffentlichte Versuche; vgl. Ref. 5, Fußnote 9.
10. Johnson A. W.: J. Org. Chem. 24, 282 (1959).
11. Johnson A. W., LaCount R. B.: Chem. Ind. (London) 1959, 52.
12. Speziale A. J., Bissing D. E.: J. Amer. Chem. Soc. 85, 1888, 3878 (1963).
13. Speziale A. J., Ratts K. W.: J. Org. Chem. 28, 465 (1963).
14. Götz H., Nerdel F., Michaelis H.: Naturwissenschaften 50, 496 (1963).
15. Rüdhardt C., Panse P., Eichler S.: Chem. Ber. 100, 1144 (1967).
16. Johnson A. W., Wong S. C. K.: Can. J. Chem. 2793 (1966).
17. Schlosser M., Vortrag an der 176. ACS-Tagung, Miami Beach (Florida, U.S.A.), 14. September 1978.
18. Vgl. Ref. 8, Fußnote 12.
19. Schlosser M., Huynh Ba Tuong, Tarchini C.: Chimia 31, 219 (1977).
20. Schlosser M., Huynh Ba Tuong: Angew. Chem. 91, 675 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 633 (1979).
21. Huisgen R. in Houben/Weyl: *Methoden der Organischen Chemie* (E. Müller, Hsg.) Band 3/1, s. 99 ff. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.