

Phosphororganische Verbindungen, 7. Mitt.:¹

Über die Oxydation von β -Oxo-alkylenphosphoniumsalzen mit Bleitetraacetat²

Von

E. Zbiral

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. Oktober 1965)

Es wird gezeigt, daß Phosphoniumsalze des Typs $(C_6H_5)_3P^{\oplus}CH_2COCH_2X^{\ominus}$ ($X = Cl, Br, J, SCN$ und $SeCN$) mit Bleitetraacetat zu Ketophosphorylenen $(C_6H_5)_3P=CXCOR$ oxydiert werden können. R kann auch ein ungesättigter Rest sein. Eine derartige Wirkungsweise des Bleitetraacetats ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Die Oxydation von Phosphoniumsalzen der allgemeinen Struktur $(C_6H_5)_3P^{\oplus}CH(R_1)COCH_2R_2 X^{\ominus}$ mit Bleitetraacetat wurde vorläufig für $X = Cl$ und SCN untersucht. In ersterem Fall erhält man Triphenylphosphinoxid und $R_1CHXCOCH_2R_2$. Dies entspricht einer übersichtlichen Darstellungsmöglichkeit bestimmter α -Halogenketone. Im zweiten Fall entsteht neben Triphenylphosphinoxid $R_1-C\equiv C-CH(R_2)-N=C=S$. Diese Senföle verdanken ihre Entstehung einer interessanten neuartigen Umlagerungsreaktion der primär entstehenden Allenrhodanide $R_1-C(SCN)=C=CHR_2$.

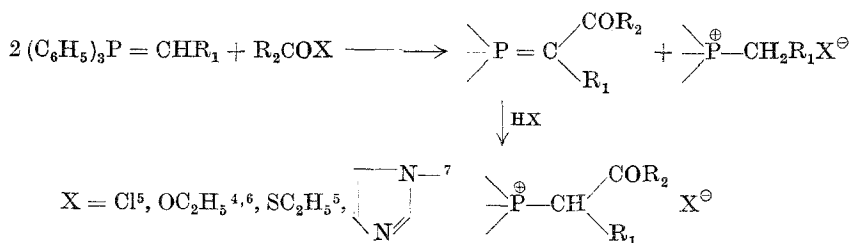
It is shown that phosphonium salts of the type $(C_6H_5)_3P^{\oplus}CH_2COCH_2X^{\ominus}$ ($X = Cl, Br, J, SCN$ and $SeCN$) can be oxidised with lead tetraacetate to ketophosphorylenes $(C_6H_5)_3P=CXCOR$. R can be an unsaturated group. To the best of our knowledge reactions of this nature with lead tetraacetate have not hitherto been described. A preliminary investigation of the lead tetraacetate oxydation of phosphonium salts of the general formula $(C_6H_5)_3P^{\oplus}CH(R_1)COCH_2R_2 X^{\ominus}$ was made for $X = Cl$ and SCN . In the former case triphenylphosphine oxide and $R_1CHXCOCH_2R$ are formed, offering a method of preparing

¹ 6. Mitt.: E. Zbiral und L. Fenz, Mh. Chem. **96**, 1983 (1965).

² Auszugsweise vorgetragen am Österr. Chemikertreffen in Graz am 28. 9. 1965.

certain α -haloketones. In the latter case $R_1-C\equiv C-CH(R_2)-N=C=S$ results, together with triphenylphosphine oxide. These mustard oils owe their formation to an interesting new type of rearrangement of the initially formed allene rhodanides $R_1-C(SCN)=C=CHR_2$.

Phosphoniumphosphor wirkt auf α -ständige CH-Gruppierungen in ähnlicher Weise aktivierend wie eine Oxogruppe. Dies manifestiert sich in zahlreichen Analogien chemischer Reaktionen von Phosphoniumsalzen und Carbonylverbindungen. Eingehender wurde auf diese bekannte Tatsache in einer früheren Arbeit verwiesen². Im speziellen seien hier β -Oxoalkylenphosphoniumsalze auf der einen und 1,3-Dicarbonylverbindungen auf der anderen Seite herausgegriffen. Zu typischen Reaktionen der letzteren zählen u. a. Oxydationsreaktionen an der aktivierten CH-Gruppierung, wie z. B. Halogenierungen, Nitrosierungen, Kupplungsreaktionen mit Diazoniumverbindungen und nicht zuletzt die von *Dimroth* aufgezeigte Acetoxylierung³ mittels Bleitetraacetat. Letztere bot uns den unmittelbaren Anlaß, das Verhalten von β -Oxoalkylenphosphoniumsalzen gegenüber diesem Oxydationsmittel näher zu studieren. Die Gewinnung der verschiedensten für unsere Untersuchungen als Ausgangsbasis dienenden Phosphoniumsalze ist nach den von *Wittig*⁴, *Bestmann*⁵, *Trippett*⁶ und *Staab*⁷ angegebenen Aufbauprinzipien in gut überschaubarer Weise möglich.



Oxydation von Phosphoniumsalzen des Typs $(C_6H_5)_3P^\oplus CH_2CORJX^\ominus$

Wir erhielten nicht, wie wir auf Grund der Analogie erwartet hätten, α -Acetoxy-phosphoniumsalze, sondern Halogen enthaltende Phosphorverbindungen, deren Salzcharakter verschwunden war. Sie zeichneten sich gegenüber den eingesetzten Phosphoniumsalzen durch einen Minder-

³ O. Dimroth und R. Schweizer, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1375 (1923).

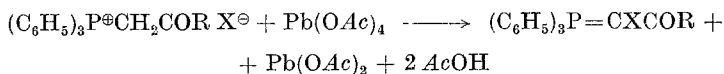
⁴ G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

⁵ H. J. Bestmann, Tetrahedron Letters 1960, 7; H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).

⁶ S. Trippett und D. M. Walker, J. Chem. Soc. **1961**, 1266.

⁷ H. A. Staab und N. Sommer, Angew. Chem. **74**, 294 (1962); H. J. Bestmann, N. Sommer und H. A. Staab, Angew. Chem. **74**, 293 (1962).

gehalt von 2 H-Atomen aus. Die Fähigkeit derselben, mit HX Phosphoniumsalze zu bilden, sowie die abnorme Bandenlage der >CO -Gruppe bei ca. 1500 cm^{-1} wiesen darauf hin, daß hier α -Halogen- β -keto-phosphorylene gebildet worden waren. Aus der Literatur ist nämlich bekannt, daß allgemein Ketoalkylenphosphorane $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOR}$ abnorme Carbonylfrequenzen in derselben Gegend aufweisen⁸. Für die Oxydation läßt sich nachstehende Bruttoreaktionsgleichung formulieren:



In weiterer Folge konnten wir die Identität der beiden ersten Verbindungen der Reihe (Tab. 1) mit entsprechenden von Märkl⁹, Denney und Ross¹⁰ dargestellten α -Halogen- β -keto-phosphorylenen feststellen.

Tabelle 1

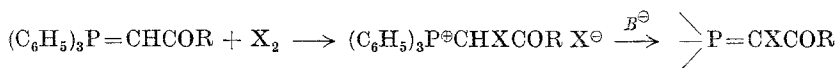
Phosphoniumsalze ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_2\text{COR X}^{\ominus}$	Phosphorylene ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CXCOR}$
1 (R = CH ₃ , X = Cl)	1 c (R = CH ₃ , X = Cl) ^{9, 10}
1 a (R = CH ₃ , X = SCN) nicht krist.	1 d (R = CH ₃ , X = SCN), Schmp. 160—163°
1 b (R = CH ₃ , X = SeCN) nicht krist.	1 e (R = CH ₃ , X = SeCN), Schmp. 174° (Zers.)
2 (R = C ₆ H ₅ , X = Cl)	2 c (R = C ₆ H ₅ , X = Cl) ¹⁰ , Schmp. 158°
2 a (R = C ₆ H ₅ , X = Br)	2 d (R = C ₆ H ₅ , X = Br) ^{9, 10} , Schmp. 160°
2 b (R = C ₆ H ₅ , X = SCN) Schmp. 193—194°	2 e (R = C ₆ H ₅ , X = SCN), Schmp. 210—212°
3 (R = C ₆ H ₅ CH=CH—, X = Br)	3 a (R = C ₆ H ₅ CH=CH—, X = Br), Schmp. 202—204°
4 (R = α -Furyl, X = Cl) ²	4 a (R = α -Furyl, X = Cl) nicht krist.
5 (R = trans-CH ₃ CH=CH—, X = Cl) ²	5 a (R = trans-CH ₃ CH=CH—, X = Cl), Schmp. 158—161°
6 (R = OC ₂ H ₅ , X = SCN) nicht krist.	6 a (R = OC ₂ H ₅ , X = SCN), Schmp. 139—142°

Die von Märkl, Denney und Ross eingeschlagene Darstellungsmethodik schließt aus, daß R Doppelbindungen oder sonstige gegen Halogen empfindliche Gruppierungen enthält.

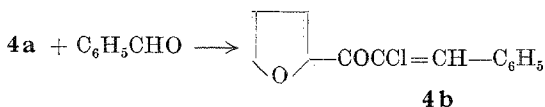
⁸ F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Org. Chem. **22**, 41 (1957).

⁹ G. Märkl, Chem. Ber. **94**, 2996 (1961); **95**, 3003 (1962).

¹⁰ B. Denney und S. T. Ross, J. Org. Chem. **27**, 998 (1962). Weiters: A. J. Speciale und K. W. Ratts, J. Org. Chem. **28**, 465 (1963).



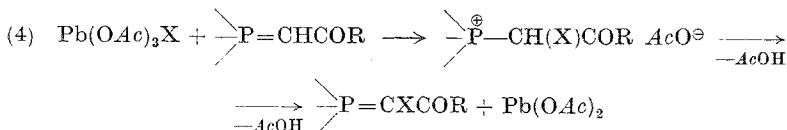
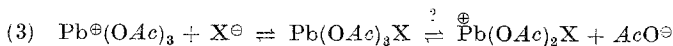
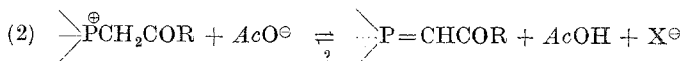
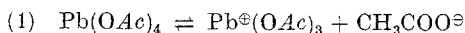
Mit unserer Methode hingegen gelingt es, das Halogen an das α -C-Atom heranzubringen, ohne dabei die Doppelbindung (**3a** und **5a**) oder den Furanring (**4a**), wie die Beispiele aus der Tabelle zeigen, anzugreifen. Da Ketophosphorylene prinzipiell der *Wittig*reaktion zugänglich sind, so ergibt sich hiemit eine merkliche Verbreiterung der Ausgangsbasis zur Gewinnung von Vinylhalogenketonen. Als Beispiel für diesen Reaktionstyp wählten wir die Umsetzung von **4a** mit Benzaldehyd.



Das Reaktionsprodukt **4b** zeigte die erwartete Bruttoformel. Im IR-Spektrum wies sich **4b** durch die Carbonylbande bei 1690 cm^{-1} aus.

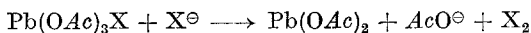
Anionen in Ketophosphoniumsalzen können ohne Schwierigkeit ausgetauscht werden; z. B. kann das Chloridion durch Schütteln einer Chloroformlösung des Phosphoniumsalzes mit einer wäßrigen KBr-Lösung durch das Br^- ersetzt werden. Ebenso quantitativ verläuft die Substitution von Cl^- und Br^- durch die Ionen J^- , SCN^- und SeCN^- . Dies ist vor allem für die beiden letztgenannten Ionen von Bedeutung, da die Herstellung von Ketophosphoniumrhodaniden -bzw. -selenocyanaten durch Kombination von Ketophosphorylenen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCOR}$ mit den wenig stabilen freien Säuren HSCN bzw. HSeCN auf große Schwierigkeiten stößt. Man hat es also mit dieser Methode in der Hand, bestimmte Anionen — mittels Bleitetraacetat als „Relais“ auf das α -C-Atom des organischen Restes des vorher gezielt aufgebauten Ketophosphoniumsalzes zu übertragen.

Diese eigenartige Wirkungsweise des Bleitetraacetats, hat unseres Wissens in der Literatur noch kein Analogon. Über die Art dieser interessanten *mittelbaren* Oxydation durch das Bleitetraacetat lassen sich folgende plausible Vorstellungen entwickeln.



Das Bleitetraacetat kann über sein Dissoziationsgleichgewicht (1)¹¹ ein Acetation zur Verfügung stellen, welches das eingesetzte Phosphoniumsalz zu deprotonieren vermag. Es stellt sich das in Gl. (2) zum Ausdruck kommende Gleichgewicht ein. Das nach Gl. (2) freiwerdende Anion X kann nun die freigewordene Position im Bleitriacetoxykation besetzen [Gl. (3)]. Von dieser gemischt vierbindigen Bleiverbindung bzw. deren Dissoziationsprodukt ist aus hier nicht weiter zu erörternden verständlichen Gründen zu erwarten, daß sie nach der in Gl. (4) formulierten Reaktionsweise keinen Acetoxyrest, sondern den X-Liganden — in Bruttobilanz mit 6 Elektronen — auf das organische Substrat überträgt. Nach erst jüngst bekannt gewordenen Ergebnissen¹², welche durch *ESR*-Messungen untermauert wurden, nimmt das Bleitetraacetat die beiden Elektronen des zu oxydierenden Substrats stufenweise auf. Entsprechende Untersuchungen wollen wir noch durchführen.

Prinzipiell wäre auch daran zu denken, daß die oben formulierte gemischt vierbindige Bleiverbindung den Rest X nicht direkt überträgt (Gl. 4), sondern daß diese zunächst mit dem Anion X[⊖] von noch unangegriffenem Phosphoniumsalz, wie folgt reagiert



In diesem Fall wäre X₂ die reagierende Spezies. Dies entspräche dann einer Modifikation der von *Märkl*, *Denney* und *Ross* (vgl. oben) eingeschlagenen Methodik. Wir halten augenblicklich die direkte Übertragung von X durch Pb(OAc)₃X nicht nur wegen der gelungenen Darstellung von **3 a**, **5 a** und **4 a** für wahrscheinlicher, sondern vor allem auch wegen der ohne jede Schwierigkeit verlaufenden Einführung von SeCN (**1 e**). Letztere gelingt für die verschiedensten Reste. Darüber wird noch in einer anderen Arbeit berichtet werden.

Der größeren Reaktionsträgheit des gebildeten Halogen-keto-phosphorylens [Gl. (4)] im Vergleich zum Ketophosphorylen in Gl. (2) ist es letztlich zu verdanken, daß dieses nicht neuerlich durch das Oxydationsmittel angegriffen wird. Auch für eine derartige konkurrierende Oxydation liegen Anzeichen vor.

Denn als wir beispielsweise (C₆H₅)₃P=CHCOCH₃ der Oxydation unterwarfen, blieb die Reaktion nicht beim gesuchten α-Acetoxy-β-ketophosphorylen (C₆H₅)₃P=C(OAc)COCH₃ stehen, sondern letzteres Produkt wird offenbar in einer sehr rasch verlaufenden Reaktion neuerlich durch das Bleitetraacetat angegriffen. Dies kann man daraus schließen, daß neben noch nicht aufgeklärten Reaktionsprodukten bei einem Molverhältnis 1:1 der Reaktanten jeweils die halbe Menge unumgesetztes

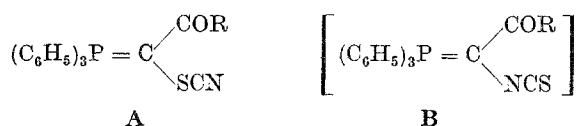
¹¹ Vgl. dazu das von *R. Criegee* für manche Reaktionen postulierte Pb[⊖](OAc)₃ in: *Angew. Chem.* **70**, 176 (1958).

¹² *D. L. Allara*, *B. C. Gilbert* und *R. O. C. Norman*, *Chem. Commun.* **1965**, 319.

Ketophosphorylen zurückgewonnen werden kann. Im Einklang mit den bisher geschilderten Ergebnissen steht auch die Tatsache, daß β -Keto-methylenphosphoniumsalze mit BF_4^\ominus als Gegenion unter gleichen Bedingungen durch das Bleitetraacetat überhaupt nicht angegriffen werden.

Bemerkenswert erscheint uns der zur Zeit noch nicht zu erklärende Befund, daß das bei der Reaktion entstehende $\text{Pb}(\text{OAc})_2$, das des öfters erst gegen Ende der Reaktion ausfällt, nicht mit dem daneben vorliegenden Ion X^- des Phosphoniumsalzes in einer Ionenreaktion, bei der schwerlösliches PbX_2 zu erwarten wäre, reagiert.

Für Phosphoniumsalze mit $\text{X} = \text{SCN}$ seien noch einige Bemerkungen angeführt. Da es sich bei diesem Anion prinzipiell um ein ambidenten Teilchen handelt, war an zwei Möglichkeiten der Einführung als Substituent durch das Bleitetraacetat zu denken und somit an die Entstehung der Phosphorylentypen **A** und **B**.



Vor allem die Isolierung von Senfölen (vgl. S. 188), welche bei der Oxydation von Keto-phosphoniumrhodaniden mit verzweigtem α -C-Atom entstehen, brachte uns zunächst auf diesen Gedanken.

Das IR-Spektrum der Verbindungen **1d**, **2e** und **6a** sprach jedoch eindeutig zugunsten des Konstitutionsbildes **A**. Dies wird vor allem durch die ausgeprägt scharfe Bande für $-\text{C}\equiv\text{N}|$ bei 2140 cm^{-1} unterstrichen, welche an derselben Stelle liegt wie die Nitrilfrequenz von Alkylthiocyanaten¹³. Hingegen zeigen Alkyl-isothiocyanate ein sehr charakteristisches intensives breites Absorptionsband bei 2150 cm^{-1} — 2050 cm^{-1} ¹⁴. Bemerkenswert ist jedoch, daß sich die Verbindungen **1d**, **2e** und **6** mit HX in kein Phosphoniumsalz umwandeln ließen, obgleich wir zunächst von einer Verbindung der Konstitution **A** basischen Charakter erwartet hätten. Weiters ließen sich die genannten Verbindungen keiner *Wittig*reaktion mit Benzaldehyd unterwerfen. *Märkl* zeigte⁹, daß auch Verbindungen des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CJCOR}$ keine Phosphoniumsalze mit HX liefern und ebenso keiner Kondensationsreaktion mit Aldehyden zugänglich sind. Unter diesem Blickwinkel erscheint das Verhalten der rhodansubstituierten Ketophosphorylene verständlicher. Denn bekanntlich ähnelt der Rhodanrest in seinen chemischen Reaktionen

¹³ E. Lieber, C. N. R. Rao und J. Ramachandran, Spectrochim. Acta **13**, 296 (1959).

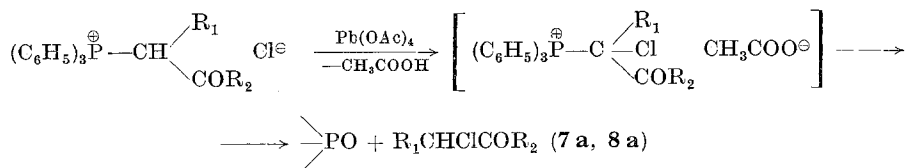
¹⁴ E. Svatek, R. Zahradnik und A. Kjær, Acta chem. Scandinavica **13**, 442 (1959).

sehr dem Jod¹⁵. Während SCN in der Reihe der Halogene und Pseudohalogene bekanntlich¹⁶ zwischen Br und J zu plazieren ist, folgt SeCN erst nach J in der Redoxskala¹⁶. Es sind daher auch für das Ausbleiben der Salzbildung und der Wittigreaktion bei **1e** analoge Überlegungen anzuwenden.

Aus den bisherigen Ausführungen folgt, daß die Bleitetraacetatoxydation von Ketophosphoniumsalzen $\text{>P}^{\oplus}\text{CH}_2\text{COR}] \text{X}^{\ominus}$ im Hinblick auf anschließend durch zuführende Wittigreaktionen nur für X = Cl und Br präparativ sinnvoll erscheint. Hingegen ergibt sich, wie weiter unten gezeigt wird, eine Vielfalt präparativer Möglichkeiten bei der Oxydation von Phosphoniumsalzen mit verzweigtem α -C-Atom $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}(\text{R}_1)\text{COR}_2 \text{X}^{\ominus}$. Bei diesen gilt die genannte Beschränkung bezüglich des Anions X^{\ominus} nicht.

Oxydation von β -Keto-alkylen-phosphoniumsalzen mit verzweigtem α -C-Atom $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}(\text{R}_1)\text{COR}_2\text{X}^{\ominus}$

Aus dem bisher Gesagten folgt bereits die nächste Fragestellung. Wie verhalten sich derartige Salze gegenüber Bleitetraacetat? Wir untersuchten diese Frage zunächst für die Anionen X = Cl und SCN. Hier ist — analoges Verhalten vorausgesetzt — nicht mehr die der Gl. (4) (Teil I) entsprechende Bildung von Ketophosphorylenen möglich, sondern die Bildung von Phosphoniumacetaten des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\oplus}\text{C}(\text{X})(\text{R}_1)(\text{COR}_2) \text{AcO}^{\ominus}$ zu erwarten. Es zeigte sich nun, daß das Acetation als Anionenbase mittelbar bzw. unmittelbar eine neue Reaktion auslöst, welche zum Zerfall des Phosphoniumsalzes führt. Für X = Cl erhielten wir nämlich neben Triphenylphosphinoxid eine Halogencarbonylverbindung. Daß sich das Halogen an dem C-Atom befindet, welches dem α -C-Atom des eingesetzten Phosphoniumsalzes entspricht, ist auf Grund der im Teil I dargelegten Ergebnisse kaum zu bezweifeln. Folgende Phosphoniumsalze **7** und **8** unterworfen wir der Oxydation. Dabei entstanden die Halogenketone **7a** und **8a**.

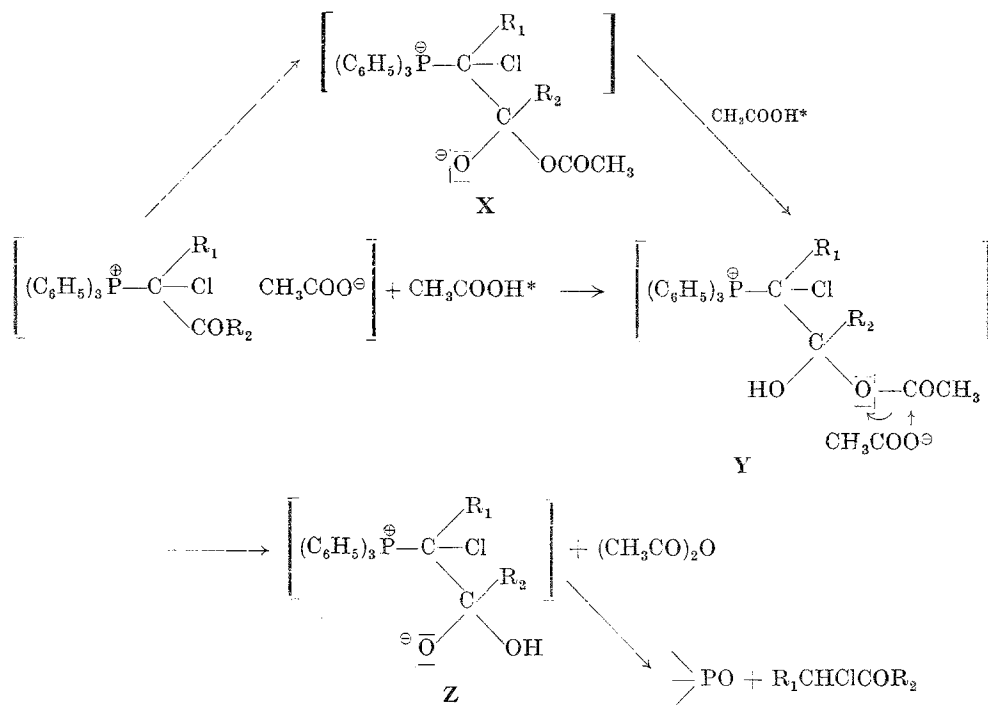


7 ($\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) **7a** (R_1 und R_2 wie bei **8**)
8 ($\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$) **8a** (R_1 und R_2 wie bei **7**)

¹⁵ E. Söderbäck, Ann. Chem. **419**, 267 (1919).

¹⁶ L. Birckenbach und K. Kellermann, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 786, 2377 (1925).

7a und 8a zeigten die erwarteten Carbonylabsorptionsfrequenzen im IR-Spektrum. Einer derartigen Gewinnung von Halogenacetylverbindungen kommt insofern erhöhtes Interesse zu, als dadurch in übersichtlicherer Art und Weise als durch die sonstigen Halogenierungsreagentien die Einführung von Halogen in ein organisches Substrat erfolgt. Für die Bildung der Halogenketone kann man das nachstehende ersichtliche Reaktionsschema vorschlagen.

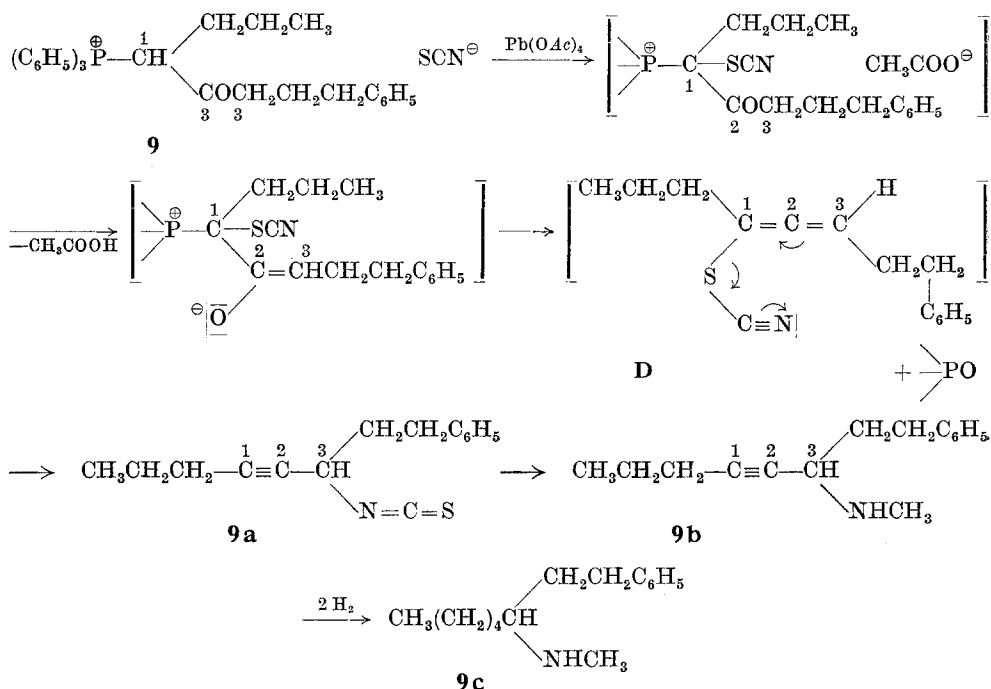


Das intermediäre Phosphoniumacetat wird durch das Acetation an seiner CO-Gruppe angegriffen. Das dabei entstehende Phosphoniumbetain X kann nun mit CH_3COOH in die Halbacylalverbindung Y übergehen. Y kann natürlich auch, wie ersichtlich, durch unmittelbare Anlagerung von Essigsäure an das Phosphoniumacetat entstehen. In weiterer Folge kann Y durch das Acetation in Z und Acetanhydrid umgewandelt werden. Aus Z entsteht dann unmittelbar das α -Halogenketon und Phosphinoxid.

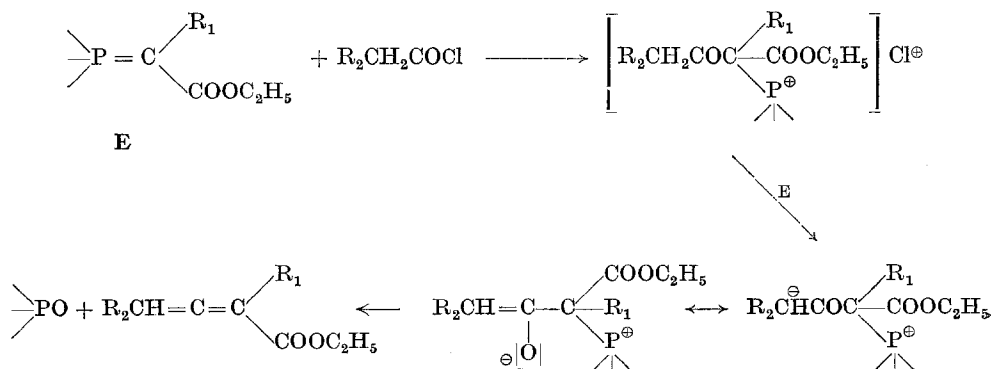
Als wir nun an Stelle von Phosphoniumchloriden als Vertreter von Phosphoniumrhodaniden mit verzweigtem α -C-Atom 9 der Oxydation mit Bleitetraacetat unterwarfen, stellten wir wieder eine neue Reaktions-

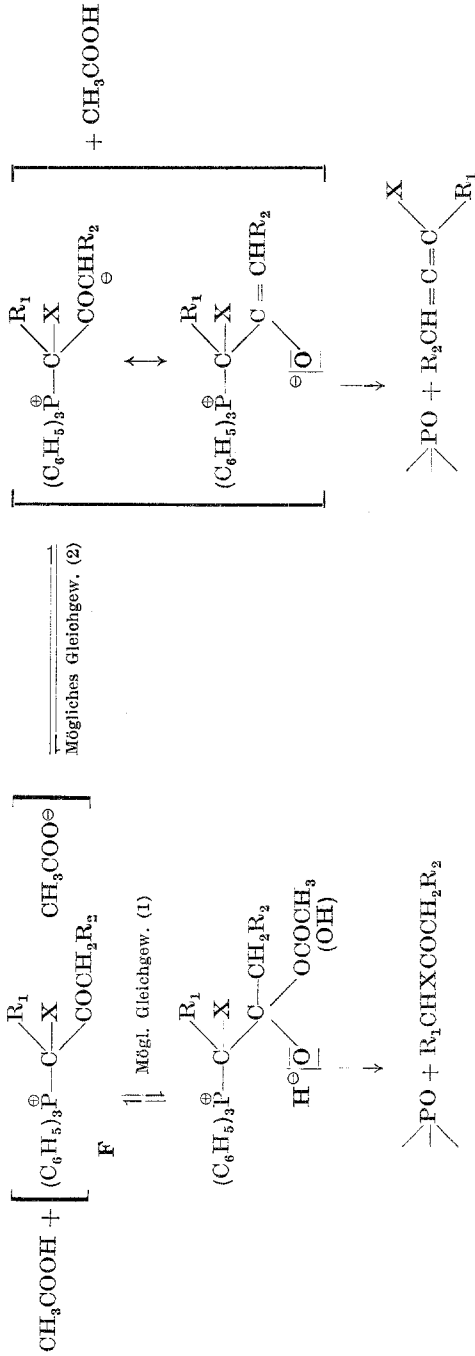
* Der Reaktion (2) (vgl. S. 183) entstammend.

weise fest. Gleichzeitig konnten wir eine bisher unbekannte Umlagerungsreaktion eines als Zwischenstufe aufscheinenden Allenderivats beobachten. In der ersten Phase



des Reaktionsgeschehens wird das Rhodanidion in üblicher Weise an das α -C-Atom herangebracht. Das als Intermediärprodukt zu formulierende rhodansubstituierte Phosphoniumacetat wird nun durch sein eigenes Gegenion am zur >CO -Gruppe benachbarten C-Atom deprotoniert wobei ein Zwitterion resultiert, welches schließlich einer „inneren“





Wittigreaktion unterliegt, bei welcher die in Klammer stehende Allenverbindung **D** zu erwarten ist. Eine analog ablaufende Reaktion, bei der eine *stabile* Allenverbindung, nämlich ein Allencarbonsäureester entsteht, hat bereits *Bestmann* beschrieben¹⁷.

Es gibt also, um dies besonders herauszustellen, zwei Möglichkeiten der Sekundärreaktion durch das Acetation in dem System **F** (vgl. S. 190).

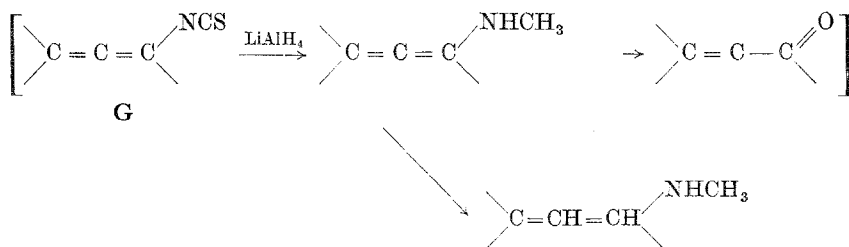
Für $X = \text{Cl}$ kommt offenbar, wie die isolierten Reaktionsprodukte **7a** und **8a** lehren, Gleichgewicht (1) zum Zug, für SCN wiederum bestimmt Gleichgewicht (2) den Zerfall in Phosphinoxid und die als Zwischenprodukt **D** aufscheinende Allenverbindung.

Die Bedingungen abzuklären, wann die eine und wann die andere Reaktionsmöglichkeit realisiert wird, wird noch Gegenstand eingehenderer Untersuchungen sein. Sehr wahrscheinlich liegen hier kinetisch kontrollierte Prozesse vor. Eine genauere Untersuchung unseres vermeintlichen Allenrhodanids zeigte uns aber, daß kein Thiocyanat **D** mehr vorlag, sondern ein Isothiocyanat **9a**. So zeigte das IR-Spektrum von **9a** keine Nitrilbande für $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}|$ an¹³, sondern eine sehr charakteristische intensive breite Bande mit einem Maximum bei 2050 cm^{-1} ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)¹⁴. Weiters zeichnet sich das IR-Spektrum durch eine ausgeprägte Bande bei 1320 cm^{-1} aus, welche einer α -CH-Gruppierung, entsprechend

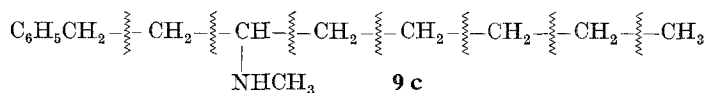
($-\text{CH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$), zuzuordnen ist¹⁴. Auch das UV-Absorptionsspektrum zeigte das für Alkylisothiocyanate charakteristische Maximum bei $248\text{ m}\mu$ ¹⁴. Die chemische Bestätigung dafür, daß **9a** ein Senföl ist, erbrachten wir durch die Umsetzung mit LiAlH_4 . Dabei erhält man in Analogie zu Literaturangaben¹⁸ ein N-Methylamin **9b** mit der Bruttoformel $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$, das sich katalytisch zu **9c**, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}$, hydrieren ließ. Mit Ac_2O -Pyridin ließ sich **9b** als sekundäres Amin in ein N-Acetylderivat (CO-Frequenz bei 1640 cm^{-1}) umwandeln. Der Hydrierungsbefund zeigt an, daß sich in **9b** zwei hydrierbare Doppelbindungen befinden müssen. Dieses Ergebnis wäre an sich mit dem Vorliegen eines Allenderivates vereinbar gewesen. Dagegen sprach aber, daß ein Strukturelement **G** nach der Behandlung mit LiAlH_4 entweder eine konjugierte Carbonylverbindung oder eventuell ein Allylaminderivat mit einer hydrierbaren Doppelbindung hätte liefern müssen. Auch das IR-Spektrum von **9b** zeigt keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen eines Allenderivats. Da man weiters auf Grund der Fragmentierung von **9b** im Massenspektrometer (vgl. S. 191) zwei voneinander getrennte Doppelbindungen ausschließen mußte, zogen wir den naheliegenden Schluß, daß eine Isomeri-

¹⁷ H. J. Bestmann und H. Hartung, Angew. Chem. **75**, 297 (1963); I. Tömöskösi und H. J. Bestmann, Tetrahedron Letters **20**, 1263 (1964).

¹⁸ W. Ried und F. Müller, Chem. Ber. **85**, 470 (1952); A. F. Finholt, C. D. Anderson und C. L. Agre, J. Org. Chem. **18**, 1338 (1953).

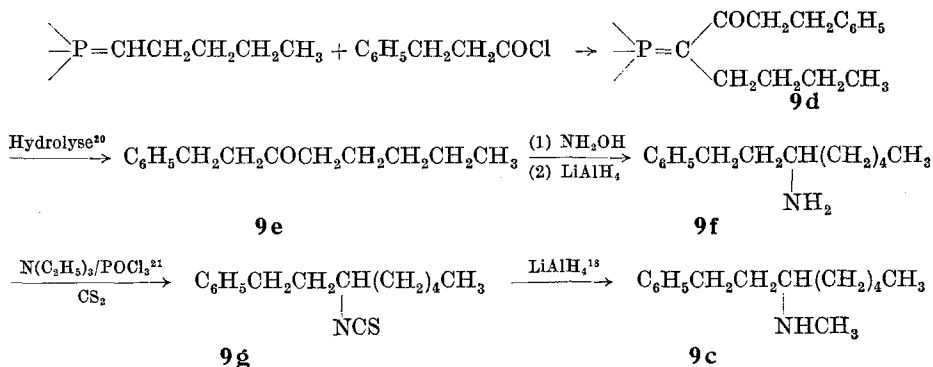


sierung des intermediären Allenbindungssystem in eine Acetylenbindung eingetreten war. Eine schwer zu klärende Diskrepanz ergab sich noch insofern, als bei den Verbindungen **1d**, **2e** und **6a** (vgl. Teil I) der Rhodanrest als —SCN-Substituent eingeführt wird, während in vorliegendem Beispiel **9a** —N=C=S als Substituent aufscheint. Sollte man aber an eine naheliegenderweise gleichartige Wirkungsweise des Bleitetraacetats glauben, so konnte dieser Widerspruch nur dadurch beseitigt werden, daß man die primäre Bildung eines Thiocyanates **D** postulierte, welches sich erst nachträglich zu einem Isothiocyanat isomerisierte. Eine weitere Überprüfung der Struktur von **9c** ergab denn auch, daß sich die NHCH₃-Gruppe — und mithin auch der —N=C=S-Substituent in **9a** — tatsächlich nicht mehr an dem C-Atom (im Bild mit 1 gekennzeichnet), welches dem α-C-Atom des eingesetzten Phosphoniumsalzes entspricht, befand, sondern an dem C-Atom (im Bild mit 3 gekennzeichnet), welches dem zur CO-Gruppe α-ständigem C-Atom korrespondiert. Dies folgt eindeutig aus der massenspektroskopischen Analyse von **9b** und **9c**. Für **9b** findet man neben der markanten Molekülspitze als typische Fragmente den Benzylrest 91, das Teilstück CH₃CH₂CH₂—C≡C—CH (NHCH₃)— = 110 und Signale für *M*—15, *M*—29 und *M*—43 (schwach). Damit halten wir die Lage der Acetylenbindung für genügend deutlich eingegrenzt. Das Massenspektrum des Hydrierungsproduktes **9c** kann ebenso widerspruchlos mit dem von **9b** korreliert werden. So scheint wieder das Benzylfragment 91 auf, weiters das zu 110 korrespondierende Teilchen 114. Als neues charakteristisches Fragment beobachtet man *M/e* = 148 (*M*—C₅H₁₁) entsprechend dem Übergang von CH₃CH₂CH₂—C≡C— in CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂—. Daneben sind Signale bei den Massenzahlen (*M*—15), (*M*—29), (*M*—43) und (*M*—57) zu beobachten.



Während das IR-Spektrum von **9a** bei 2220 cm⁻¹ eine deutliche Inflexion zeigt, die man der Acetylenfunktion im Molekül zuordnen kann, wird dieselbe in **9b** spektroskopisch nicht evident. Dies wird aber

des öfteren für diese Bindung in der „Mitte“ gerader Ketten beobachtet¹⁹. Verbindung **9c** stellen wir unabhängig auch auf dem nachstehend skizzierten eindeutigen Syntheseweg her.



Das Hydrochlorid des so synthetisierten Produktes erwies sich im Massenspektrum mit dem Hydrochlorid von **9c** als vollkommen identisch. Aus den eben dargelegten Ergebnissen ergab sich die naheliegende Assoziation einer 1,3-Umlagerung des primär gebildeten Allenrhodanids **D**. 1,3-Umlagerungen stellen zwar einen integrierenden Bestandteil im Repertoire organischer Umlagerungsreaktionen dar, das, was jedoch unsere Umlagerungsreaktion als neuartig erscheinen läßt, ist die Tatsache, daß die 1,3-Wanderung des SCN-Substituenten unter Umklappen in den —N=C=S-Rest an dem starren Allenbindungssystem erfolgt. Das Kalottenmodell (Abb. 1) zeigte uns schließlich, daß die Wirkungssphären der an der Umlagerung beteiligten Atome sehr nahe beisammen liegen. Zudem ist auch die stereoelektronische Situation für die Umlagerung äußerst günstig. So kann man alle Atome koplanar anordnen und weiters findet der Stickstoff des SCN-Restes die π -Orbitale von C-3 bereits in der „richtigen“ räumlichen Orientierung vor. Alle drei Faktoren tragen sicherlich in einem erheblichen Maße zu einer Senkung der Aktivierungsenergie der Umlagerung bei. Bemerkenswert erscheint uns noch der Hinweis, daß ein Funktionswechsel der Mehrfachbindungen derart eintritt, daß das ursprünglich isonucleare allenische Bindungssystem als heteronucleares kumuliertes Bindungssystem im Isothiocyanatsubstituenten aufscheint, während an Stelle der heteronuclearen —C \equiv N|-Dreifachbindung eine Acetylenbindung getreten ist. Die Oxydation von Ketoalkylenphosphoniumrhodaniden, bei der also kompliziert gebaute

¹⁹ L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, New York 1958.

²⁰ H. J. Bestmann und B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).

²¹ D. Martin, E. Beyer und H. Gross, *Chem. Ber.* **98**, 2425 (1965).

Acetylenenfälle entstehen, aus denen gegebenenfalls auch N-Methylderivate von Acetylenaminen darstellbar sind, übertragen wir auch noch auf das Phosphoniumsalz **10**. Dieses Beispiel sei vor allem deshalb angeführt weil daraus hervorgeht, daß man die Allenrhodanid—Acetylenenfall-Umlagerung auch dazu heranziehen kann, eine N-Funktion in übersichtlicher Weise in ein Ringsystem einzuführen.

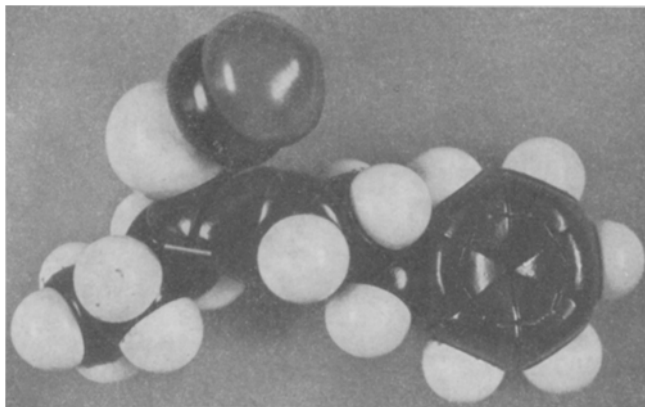
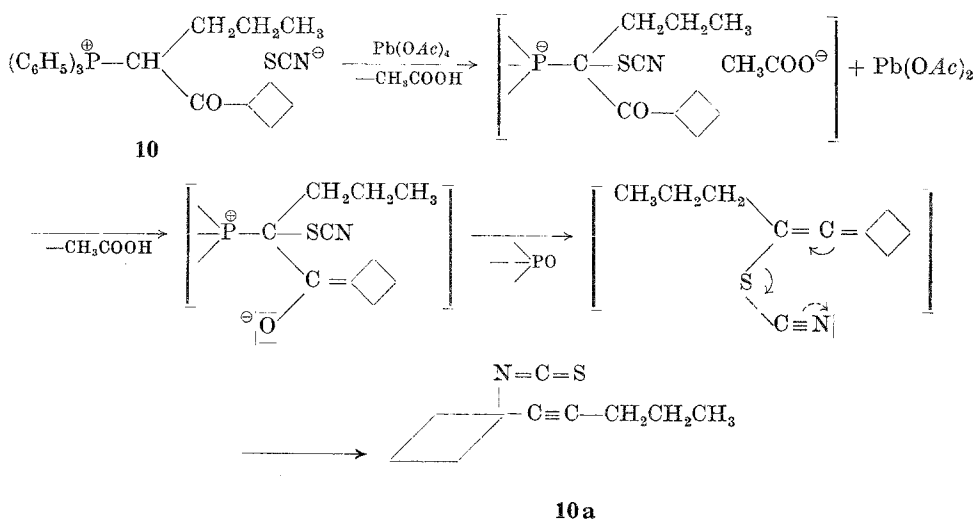
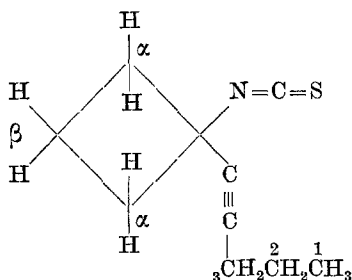


Abb. 1

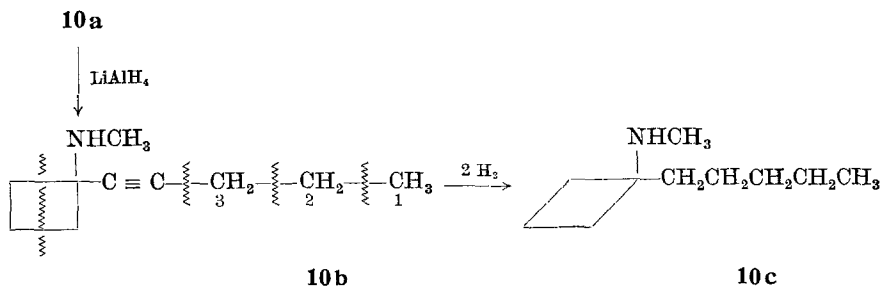
Der angeführten Struktur von **10 a** ($C_{10}H_{13}NS$) liegt zunächst der als analog angenommene Umlagerungsmechanismus ($D \rightarrow 9a$) zugrunde. Auch die spektroskopisch erhobenen Befunde stehen damit im Einklang. So ergibt sich aus dem *NMR*-Spektrum von **10 a** durch das Fehlen von Signalen für olefinische Protonen ein sauberer mittelbarer Beweis



für die Acetylenbindung in **10a** sowie für einen Ring. Grundsätzlich lassen sich alle Protonen im *NMR*-Spektrum zuordnen, so z. B. auch die beiden Protonen von C-3 in Nachbarschaft zur Acetylenbindung (Triplet bei 2,20 ppm). Die 4 Protonen der beiden α -CH₂-Gruppen des Cyclobutanringes sowie die beiden Protonen von β -CH₂ werden ebenso evident. Eine detailliertere Wiedergabe und Diskussion des Spektrums soll im Rahmen einer ausführlicheren Arbeit über Cyclobutanverbindungen des gleichen Typs und deren *NMR*-Spektren erfolgen.

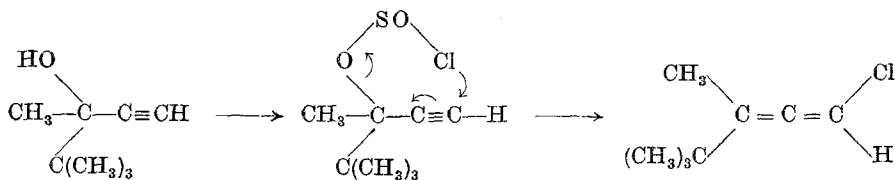


Das IR-Spektrum von **10a** zeichnet sich wiederum durch die markante Bande für $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ aus, sowie durch eine Inflexion bei 2220 cm^{-1} , die der Acetylenbindung zugeordnet werden kann. In Analogie zu **9a** läßt sich **10a** mit LiAlH_4 in das N-Methylaminderivat **10b** $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$



überführen. **10b** geht bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 2 H_2 in **10c** ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$) über. Auch das Massenspektrum von **10b** entspricht voll den Erwartungen. Die in Formelbild **10b** eingezeichneten Fragmentierungsstellen stehen ebenso mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang. Vor allem sei auf das intensivst aufscheinende Fragment 151—57 näher eingegangen. Dieses läßt sich unschwer durch einen Fragmentierungsprozeß zwischen C-2 und C-3 („allylanaloge“ Position) einerseits (151—29) und eine Äthylenabspaltung aus dem Cyclobutanring andererseits (151—28) erklären. Letztere scheint charakteristisch für das Cyclobutanringssystem zu sein. Denn auch das mit **10b** vergleichbare

Cyclobutanol gibt die gleiche Spaltungsreaktion²². Auch Cyclobutanon unterliegt im Massenspektrometer der Spaltung in Keten und Äthylen²³. Im wesentlichen scheint hier der zur Cycloaddition inverse Prozeß vorzuliegen ($\diagdown\text{C}=\text{C}\diagup$ plus $\diagup\text{C}=\text{C}\diagdown$). Ein interessantes Beispiel, auf das wir in der Literatur stießen, welches man zumindest zum Teil als Gegenstück zu der von uns aufgefundenen Umlagerung auffassen kann, stellt das folgende dar²⁴:



Hier entsteht aus einer primär vorliegenden Dreifachbindung in einer intramolekularen Substitutionsreaktion ein allenisches System, während bei unserem Beispiel die primär zu postulierende allenische Funktion in eine Acetylenbindung umgewandelt wird.

Für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren sei Herrn Dr. H. Egger (Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien) bestens gedankt. Die Analysen wurden von Herrn H. Bieler (an demselben Institute) ausgeführt.

Der BASF, Ludwigshafen, dankt E. Z. bestens für die großzügige Überlassung von Triphenylphosphin.

Experimenteller Teil

Darstellung der Phosphoniumsalze

Die Gewinnung von **1 a** (Triphenyl-acetonyl-phosphoniumrhodanid) erfolgte durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von KSCN (3fache stöchiometrische Menge) zu der wäßrigen Lösung von **1**. Das gebildete Phosphoniumrhodanid schied sich als farbloses Öl ab, welches in CH_2Cl_2 aufgenommen und getrocknet wurde (Na_2SO_4). Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende nicht kristallisierende Salz **1 a** setzten wir als solches zur Oxydation mit Bleitetraacetat ein.

1 b wurde in analoger Weise durch Schütteln einer Lösung von **1** mit einer 10proz. wäßrigen Lösung von KSeCN hergestellt. Das nicht krist. Salz wurde direkt zur Oxydation eingesetzt.

2 b (Triphenyl-phenacyl-phosphoniumrhodanid) gewann man ebenso durch Schütteln der CHCl_3 -Lösung von **2 a** mit einer wäßrigen Lösung von

²² H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Interpretat. of Mass Spectra of Org. Cpds., p. 42, San Francisco 1964.

²³ H. J. Hofman, Tetrahedron Letters 1964, 2329.

²⁴ E. L. Eliel, Tetrahedron Letters 1960, 16.

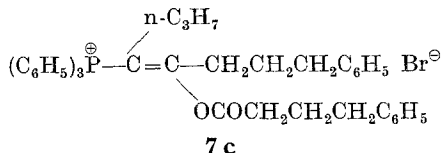
KSCN. Es zeigt nach dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 —Essigester den Schmp. 193—194°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NOP}_3$. Ber. C 73,80, H 5,01, N 3,18.
Gef. C 73,33, H 5,05, N 3,05.

Darstellung von 6 (Triphenyl-carbäthoxy-phosphoniumrhodanid) erfolgte in analoger Weise. Es konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde als solches zur Oxydation mit Bleitetraacetat eingesetzt.

Darstellung von 7, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus\text{—CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{]Cl}^\ominus$

0,04 Mol Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid, d. i. 16 g, überschichtete man mit 100 ml absol. Äther und stellte daraus das Phosphorylen durch Zugabe der stöchiometr. Menge äther. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ -Lösung her. Zu der orange gefärbten Lösung gaben wir 3,6 g γ -Phenylbuttersäurechlorid (0,02 Mol), gelöst in 50 ml absol. Äther. Anschließend brachten wir durch Zugabe von 300 ml Benzol und Erhitzen auf Rückfluß das gebildete Ketophosphorylen **7 b** in Lösung. Unter kräftiger Rührung wurde Wasser hinzugefügt. Ein in geringerer Menge als Emulsion aufscheinender Niederschlag **7 c** wurde durch Filtration über eine Glasfritte abgetrennt. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei **7 c** um das zu **10 d** (vgl. S. 197) einer O-Acylierung²⁵ entstammende analoge Produkt.



Von dem nach der Filtration verbleibenden Zweiphasensystem wurde die Benzol—Ätherschicht nach Trocknen über Na_2SO_4 i. Vak. eingedampft. Der verbleibende Rückstand kristallisiert zur Gänze. Geringfügige Verunreinigungen lassen sich durch Auslaugen mit Äther abtrennen. 6,6 g **7 b** (71% d. Th. bez. auf das oben angeführte Reaktantenverhältnis 2:1), Schmp. 142°.

$\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{OP}$. Ber. C 75,44, H 6,48. Gef. C 75,09, H 6,62.

Zur Gewinnung von **7** lösten wir **7 b** in CHCl_3 und schüttelten mit verd. HCl durch. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 erhielten wir nach Eindampfen i. Vak. das nicht kristallisierte **7**, das zur Oxydation mit Bleitetraacetat eingesetzt wurde.

Darstellung von 8, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus\text{—CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{COCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{]Cl}^\ominus$

0,04 Mol Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid (16 g) wandelte man mit äther. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ -Lösung in das zugehörige Phosphorylen um, setzte 0,02 Mol Zimtsäurechlorid (3,4 g) zu und arbeitete analog zur Darstellungsweise für **7** auf. Dabei beobachteten wir nicht, wie dort, die Bildung einer Emulsion. Wir erhielten auch hier analog zu **7 b** das gelb gefärbte, langsam kristallisierende Ketophosphorylen **8 b** $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{CO—CH}=\text{CH—C}_6\text{H}_5)$, dem noch klebrige Anteile durch Behandeln mit Äther—Essigester entzogen wur-

²⁵ S. T. D. Gough und S. Trippett, J. Chem. Soc. **1962**, 2333; vgl. P. A. Chopard, R. J. G. Searle und F. H. Devitt, J. Org. Chem. **30**, 1015 (1965).

den. 4,5 g d. i. 50%. Für eine Analysenprobe wurde **8 b** aus Diisopropyläther umkristallisiert; Schmp. 204—207°.

$C_{31}H_{27}OP$. Ber. C 83,40, H 6,05. Gef. C 82,72, H 6,69.

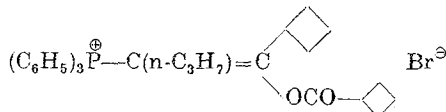
8 b löst man in CH_2Cl_2 und schüttelt mit 10proz. HCl durch. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 resultiert als Abdampfrückstand (i. Vak.) das nicht kristallisierende **8**.

Darstellung von 9, $(C_6H_5)_3P^{\ominus}-CH(n-C_3H_7)(COCH_2CH_2CH_2C_6H_5)]SCN^{\ominus}$

Dieses Salz stellten wir durch mehrmaliges Schütteln der $CHCl_3$ -Lösung von **7** mit 10proz. KCNS-Lösung her. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 erhält man das nicht kristallisierende **9**, das zur weiteren Umsetzung mit Bleitetraacetat verwendet werden kann.

Darstellung von 10 $(C_6H_5)_3P^{\ominus}-CH(n-C_3H_7)(CO-cyclobutyl)]SCN^{\ominus}$

19 g Triphenyl-*n*-butylphosphoniumbromid überschiehteten wir mit 100 ml absol. Äther, wandelten mit C_6H_5Li in das Phosphorylen um, setzten 2,2 g Cyclobutancarbonsäurechlorid in 50 ml absol. Äther zu und fügten anschließend noch 200 ml Benzol zu. Unter kräftiger Rührung erfolgte nach 14 Stdn. die Zugabe von Wasser. Ein als Emulsion aufscheinender Niederschlag wurde abgesaugt (**10 d**). Es ist naheliegend anzunehmen, daß **10 d** einer O-Acylierung von **10 e** entstammt und demnach nachstehende Konstitution besitzt:



$C_{32}H_{36}OPBr$. Ber. C 68,20, H 6,58. Gef. C 67,51, H 7,00.

10 d wurde aus $CHCl_3$ -Essigester umkristallisiert und zeigte den Schmp. 172°.

Von dem nach Entfernung von **10 d** resultierenden zweiphasigen Filtrat wurde die wäßrige Phase verworfen. Die organische lieferte nach dem Trocknen über Na_2SO_4 das Ketophosphorylen **10 e**, $(C_6H_5)_3P=C(n-C_3H_7)(CO-Cyclobutyl)$ in 52,5% Ausb. (5 g) mit dem Schmp. 126—128°.

$C_{27}H_{29}OP$. Ber. C 81,00, H 7,25. Gef. C 80,66, H 7,09.

10 e führten wir durch Auflösen in verd. HCl in das zugehörige Phosphoniumchlorid über, ätherten geringfügige ungelöste Anteile aus und entzogen anschließend das Phosphoniumsalz mit $CHCl_3$. Die Umwandlung in **10** erfolgte durch mehrmaliges Schütteln mit 10proz. KCNS-Lösung, Nachwaschen mit Wasser, Trocknung über Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. Es verblieben 5,8 g nicht kristallisierendes **10**, welches unmittelbar zur Oxydation mit Bleitetraacetat eingesetzt wurde.

Oxydation der Phosphoniumsalze des Typs $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CH_2COR X^{\ominus}$ mit Bleitetraacetat; Gewinnung der Ketophosphorylene
 $(C_6H_5)_3P=CXCOR$

Darstellung von 1 c

10 g 1 lösten wir in 100 ml $CHCl_3$ und gaben dazu unter guter Rührung 14,5 g *PbTA* (10% Eisessig enthaltend), gelöst in 50 ml $CHCl_3$. Dabei stieg die

Temp. von 18 auf 27° an. Gleichzeitig schied sich Bleidiacetat (*BbDA*) ab. Das Filtrat wurde zur Entfernung restlichen Bleiacetats mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft, wobei 7,5 g **1 c** (75%) isoliert werden konnten. **1 c** ist in verd. HCl löslich (Ketophosphorylen). Nach Umkristallisieren aus Benzol—Petroläther (*PÄ*) lag der Schmp. bei 186—188°.

C₂₁H₁₈OPCl. Ber. C 71,38, H 5,09, Cl 10,20.

Gef. C 70,95, H 5,21, Cl 10,20.

Darstellung von **1 d**

Zu einer Lösung von 7,7 g **1 a** in 100 ml CHCl₃ fügten wir 9,6 *PbTA* in 50 ml CHCl₃. Das ausgeschiedene *PbDA* wurde abfiltriert, die CHCl₃-Lösung mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Auslaugen mit Äther verblieben 6 g kristallisiertes Rohprodukt (**1 d**, Schmp. 155—163°), d. i. 80% d. Th. Nach Umkristallisieren aus Benzol lag der Schmp. bei 160—163°.

C₂₂H₁₈NOPS. Ber. C 70,40, H 4,80, N 3,73, S 8,53.

Gef. C 70,61, H 4,82, N 3,57, S 8,43.

IR-Spektrum: —S—CN, Nitrilbande bei 2140 cm⁻¹

>C=O bei 1560 cm⁻¹.

Darstellung von **1 e**

Es wurden zu **1 d** analoge Versuchs- und Aufarbeitungsbedingungen eingehalten. Nach Umkristallisieren aus Essigester lag der Schmp. bei 174° (Zers.) (50—60% Ausb.)

C₂₂H₁₈NOPSe. Ber. C 62,56, H 4,26, N 3,31.

Gef. C 62,11, H 4,02, N 3,05.

IR-Spektrum: SeCN, Nitrilbande bei 2140 cm⁻¹

>C=O bei 1550 cm⁻¹.

Darstellung von **2 c**

13,1 g Triphenyl-phenacyl-phosphoniumchlorid lösten wir in 200 ml CHCl₃ und fügten eine Lösung von 15,5 *PbTA* in 100 ml CHCl₃ zu. Nach zu **1 b** und **1 c** analoger Aufarbeitungsweise isolierten wir 9 g **2 c**, d. i. 70% d. Th., welches beim Befeuchten mit Methanol zur Gänze kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Essigester—*PÄ* lag der Schmp. bei 159—162°.

C₂₆H₂₀OPCl. Ber. C 75,22, H 4,85, Cl 8,54.

Gef. C 74,98, H 5,03, Cl 8,35.

IR-Spektrum: C=O bei 1490 cm⁻¹.

Die Gewinnung von **2 b** (Ausb. 60%, Schmp. 160°. Lit.-Schmp. 162°) erfolgte in analoger Weise durch Oxydation **2 a** mit der stöchiometr. Menge *PbTA*.

C₂₆H₂₀OPBr. Ber. C 67,97, H 4,35. Gef. C 67,56, H 4,30.

Ebenso gelingt die *Darstellung von 2 e* bei der Oxydation von **2 b** mit der stöchiometr. Menge *PbTA* in CHCl₃-Lösung. Aus 13,2 g **2 b** resultierten 9 g **2 e**, welches aus Methanol umkristallisiert werden kann.

C₂₇H₂₀NOPS. Ber. C 74,14, H 4,57, N 3,20, S 7,32.

Gef. C 73,87, H 5,01, N 2,96, S 7,53.

Darstellung von 3 a

Die gelb gefärbte Phosphorylenbase (Schmp. 202—204°) erhält man in 80proz. Ausb. durch Oxydation des Triphenyl-cinnamoylmethylen-phosphoniumbromids¹ und Umkristallisieren aus Alkohol.

$C_{28}H_{22}OPBr$. Ber. C 69,27, H 4,53. Gef. C 68,57, H 5,01.

Darstellung von 4 a (Charakterisierung als **4 b**)

2,3 g $(C_6H_5)_3P=CHCO-\alpha$ -Furyl¹ wandelten wir durch Schütteln der $CHCl_3$ -Lösung mit verd. HCl in das Phosphoniumchlorid um. Nach Waschen dieser Lösung mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 wurde mehrmals mit absol. CH_2Cl_2 aufgenommen und wieder i. Vak. eingedampft. Zuletzt nahm man neuerlich in 50 ml CH_2Cl_2 auf und oxydierte mit der stöchiometr. Menge *PbTA*. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der nicht kristallisierende Rückstand (Ketophosphorylen) zur Entfernung von Wasserspuren zweimal mit absol. Benzol aufgenommen und i. Vak. eingedampft. Das drittemal nahmen wir mit 50 ml absol. Benzol auf, setzten 0,6 g Benzaldehyd zu und hielten 14 Stdn. am Rückfluß. Der überschüssige Aldehyd wurde durch Schütteln mit gesätt. $NaHSO_3$ -Lösung entfernt. Nach Waschen mit Wasser, Ausschütteln saurer Anteile mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung und Trocknen über Na_2SO_4 lieferte der Abdampfrückstand das von kristallisiertem Phosphinoxid durchsetzte Reaktionsprodukt, welches mit Äther ausgelaugt wurde. Nach Abdampfen des Äthers destillierte man den Rückstand im Kugelrohr (0,04 Torr und 140—150°), wobei 0,45 g des rohen **4 b** isoliert wurden. Das nach Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Woelm, Akt.-Stufe I, 15 g Al_2O_3 , $d = 20$ mm, $h = 70$ mm, Elution mit absol. Äther) erhaltene gelb gefärbte Öl **4 b** (0,3 g, d. i. 18% bez. auf eingesetztes Ketophosphorylen) ging bei 0,01 Torr und 140° über.

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. C 67,16, H 3,86. Gef. C 67,40, H 4,08.

Darstellung von 5 c

0,7 g **5**¹ lieferten nach der Umsetzung mit *PbTA* in $CHCl_3$ bei der üblichen Aufarbeitung 0,4 g (60%) **5 c**. Nach Umkristallisieren aus Äther lag der Schmp. bei 158—161° (Umw.-Pkt. 147°). **5 c** ist erwartungsgemäß in verd. HCl löslich.

$C_{23}H_{20}OPCl$. Ber. C 72,82, H 5,27. Gef. C 72,50, H 5,52.

Darstellung von 6 a

Aus 8 g Triphenyl-carbäthoxymethyl-phosphoniumbromid erhielten wir nach der Umwandlung in **6** (vgl. oben) bei der Oxydation mit der stöchiometr. Menge *PbTA* in CH_2Cl_2 5 g **6 a** (65%), das nach Umkristallisieren aus Essigester—*PÄ* den Schmp. 139—142° zeigte.

$C_{23}H_{20}NO_2PS$. Ber. C 68,14, H 4,93, N 3,45, S 7,90.
Gef. C 68,53, H 5,19, N 3,34, S 8,13.

IR-Spektrum: —SCN bei 2140 cm^{-1} scharf ausgeprägte Nitrilbande¹³

$\begin{matrix} & \diagup & \\ & C=O & \text{Doppelbande bei } 1560\text{ cm}^{-1} \text{ und } 1520\text{ cm}^{-1} \\ & \diagdown & \end{matrix}$ [Die erstere zeigt größere Intensität. Man vergleiche dazu einen analogen Befund von Märkl⁹ für $(C_6H_5)_3P=CBrCOOC_2H_5$].

Oxydation von Phosphoniumsalzen mit verzweigtem α -C-Atom

Darstellung von 7 a

Aus 6,6 g **7 b** hergestelltes **7** (vgl. oben) lösten wir in 100 ml CHCl_3 und gaben eine Lösung von 7,5 g *PbTA* in 50 ml CHCl_3 tropfenweise dazu. Dabei scheidet sich *PbDA* ab, das wir (nach 1,5stdg. Stehen) mit Wasser entfernten. Die CHCl_3 -Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Der Abdampfrückstand wurde mehrmals mit Äther zur Elution des Produktes digeriert. Der Rückstand des Ätherauszuges wurde im Kugelrohr bei 0,001 Torr und 120—124° Badtemp. destilliert. 1,6 g **7 a**.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClO}$. Ber. C 70,26, H 7,94. Gef. C 70,28, H 8,00.

IR-Spektrum: >C=O bei 1725 cm^{-1} .

Darstellung von 8 a

Das aus 4,1 g **8 b** gewonnene **8** (vgl. oben) wurde in CH_2Cl_2 gelöst und mit der entsprechenden Menge *PbTA* oxydiert. Nach zu **7 a** analoger Aufarbeitung isolierten wir 0,9 g **8 a** (45%) als gelb gefärbtes Öl (0,005 Torr, 120—130° Badtemp., Kugelrohr).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}$. Ber. C 70,12, H 6,73, Cl 15,95.
Gef. C 70,35, H 7,00, Cl 15,89.

IR-Spektrum: >C=O bei 1700 cm^{-1} .

Darstellung von 9 a, 9 b und 9 c

Das aus 8,4 g **7 b** hergestellte **9** (vgl. oben) lösten wir in 150 ml absol. CH_2Cl_2 und fügten 8,2 g *PbTA*, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 zu. Dabei trat rasche Abscheidung von *PbDA* ein, die Temp. stieg von 20 auf 25° an. Nach 14 Stdn. wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet, i. Vak. eingedampft und der resultierende Rückstand mit Äther zur Entfernung des Phosphinoxids mehrmals digeriert. Der nach Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert (0,005 Torr, 130—150° Badtemp.). Man erhielt 1 g eines gelb gefärbten Öls **9 a**, 25% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NS}$. Ber. C 74,05, H 7,04, N 5,76, S 13,16.
Gef. C 74,44, H 7,37, N 5,94, S 12,90.

IR-Spektrum: —N=C=S , äußerst intensive und breite Bande mit Max.

bei 2050 cm^{-1} , >CH—NCS Absorption bei 1320 cm^{-1} .

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{Max}} = 248 \text{ m}\mu$.

Umsetzung von 9 a mit LiAlH_4 (Gewinnung von 9 b)

0,5 g **9 a** in einigen ml absol. Äther fügten wir zu einer Suspension von 0,6 g LiAlH_4 . Dabei trat sofort kräftige Reaktion ein. Nach 30 Min. Rückflußkochen erfolgte vorsichtige Zersetzung mit feuchtem Äther, Wasser und verd. HCl (H_2S -Geruch). Zur wäbr. Phase gab man 5 g Weinsäure, ätherte etwaige Neutralprodukte aus und machte daraufhin alkalisch. Das abgeschiedene Amin **9 b** schüttelten wir mit Äther aus und erhielten nach üblicher Trocknung

über KOH bei der Destillation im Kugelrohr 0,3 g des Amins (0,005 Torr und 110° Badtemp.) als farbloses Öl.

$C_{15}H_{21}N$. Ber. C 83,72, H 9,76, N 6,51.
Gef. C 84,02, H 9,60, N 6,65.

Für das Massenspektrum wurde das nicht kristallisierende Hydrochlorid eingesetzt, das durch Abdunsten einer salzsauren Lösung i. Vak. exsikk. hergestellt wurde (vgl. Fragmente im theoret. Teil).

Darstellung von 9 c

180 mg **9 b** (0,83 mMol), in 50 ml Eisessig gelöst, nahmen über aushydrierten Adamskatalysator in 3 Stdn. 39 ml H_2 auf (Ber. 39,8 ml).

Anschließend dampften wir nach Abtrennung des Katalysators i. Vak. ab, nahmen den Rückstand in Wasser auf und fällten die Base mit Alkali aus. Nach Ausäthern und Trocknen über KOH erhält man **9 c** (0,005 Torr, 90° Badtemp.).

$C_{15}H_{25}N$. Ber. C 82,19, H 11,42, N 6,38.
Gef. C 82,19, H 11,30, N 6,56.

Für die massenspektroskopische Untersuchung setzten wir das nicht kristallisierende Hydrochlorid von **9 c** ein (vgl. Fragmente im theoret. Teil).

Vergleichssynthese von 9 c

1. Darstellung von $(C_6H_5)_3P=C(n-C_4H_9)(COCH_2CH_2C_6H_5)$ (**9 d**) und Hydrolyse zu $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_3$ (**9 e**)

14 g Triphenyl-*n*-amyl-phosphoniumbromid (0,033 Mol) wurden mit C_6H_5Li in die Phosphorylenbase umgewandelt und 0,016 Mol Dihydrozimtsäurechlorid zugesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde mit 300 ml Benzol aufgenommen und anschließend mit Wasser zersetzt. Die nach Trocknung über Na_2SO_4 erhaltene Lösung lieferte nach dem Abdampfen nicht kristallisierendes **9 d**. Wir nahmen daher zur weiteren Reinigung mit 1000 ml 1proz. HCl (kochend) auf, filtrierten ungelöste Anteile ab, schüttelten noch mehrmals mit Benzol bei 50° und entzogen das Phosphoniumsalz mit CH_2Cl_2 . Diese Lösung schüttelten wir zur Rückgewinnung von **9 d** mit 5proz. Na_2CO_3 -Lösung. Auf diese Weise gewannen wir 2,8 g **9 d**. Zur Hydrolyse versetzten wir **9 d** mit 100 ml CH_3OH-H_2O (80:20) und 4 ml 10proz. NaOH und hielten 5 Stdn. am Rückfluß. Nach Zusatz von 100 ml H_2O schüttelten wir 2mal mit Äther aus und trockneten über $CaCl_2$. Den Abdampfückstand digerierten wir mehrmals mit absol. $P\ddot{A}$ zur Abtrennung des Triphenylphosphinoxids. Die $P\ddot{A}$ -Auszüge lieferten nach dem Abdampfen und Destillieren i. Vak. (0,05 Torr, 100—110°) 0,45 g des Ketons **9 e**.

$C_{14}H_{20}O$. Ber. C 82,30, H 9,80. Gef. C 83,00, H 9,90.

Von **9** ließ sich kein kristallisierendes Dinitrophenylhydrazon herstellen.

2. Oxim von 9 e

0,4 g **9 e** versetzten wir mit 1 g $NH_2OH \cdot HCl$, gelöst in 4 ml H_2O + 4 ml 10proz. NaOH und Äthanol bis zur klaren Lösung und hielten 2 Stdn. am Rückfluß. Anschließend wurde eingedampft und mit Äther aufgenommen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 erhielten wir 0,35 g Oxim.

3. Reduktion des Oxims mit LiAlH_4 (Gewinnung von **9 f**)

0,35 g Oxim löste man in 10 ml absol. Tetrahydrofuran (*THF*), setzte 0,5 g LiAlH_4 zu und hielt 2 Stdn. am Rückfluß. Nach üblicher vorsichtiger Zersetzung mit Wasser und verd. HCl fügten wir 2 g Weinsäure zu, alkalisierten und ätherten **9 f** aus. 0,25 g **9 f** (0,005 Torr und $70\text{--}80^\circ$ Badtemp.).

4. Zu 0,25 g **9 f** in 5 ml absol. Äther gaben wir 0,38 g Triäthylamin (3,66 mMol) und 0,1 g CS_2 (1,3 mMol). Dabei schied sich $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ ab. Dazu setzte man Wasser und trocknete die Ätherphase über Na_2SO_4 . Wir erhielten auf diese Weise 0,16 g **9 g** (0,01 Torr, $130\text{--}140^\circ$).

Überführung von **9 g** in **9 c**

Diese erfolgte analog zur Umsetzung von **9 a** mit LiAlH_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}$. Ber. C 82,19, H 11,42, N 6,38. Gef. C 82,24, H 11,46, N 6,58.

Das Massenspektrum des Chlorhydrates dieses Produktes steht in völliger Übereinstimmung mit dem von **9 c** · HCl .

Oxydation von **10** (Gewinnung von **10 a**)

5,8 g **10** (vgl. oben) (1,26 Mol) wurde in 100 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Lösung von 5,7 g *PbTA* in 20 ml absol. CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt. Dabei stieg die Temp. von 22 auf 30° . Gleichzeitig schied sich *PbDA* ab. Nach 15 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. schüttelten wir mit Wasser mehrmals aus, anschließend mit gesätt. NaHCO_3 und trockneten über Na_2SO_4 . Die getrocknete Ätherlösung lieferte nach Verjagen des Lösungsmittels und Destillation im Kugelrohr (0,01 Torr, $100\text{--}120^\circ$ Badtemp.) 1 g eines gelb gefärbten, nach Tomatenkraut riechenden Öls, das bei Wiederholung der Destillation bei 0,005 Torr bei $80\text{--}85^\circ$ überging (0,9 g **10 a**, 42% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NS}$. Ber. C 67,03, H 7,26, N 7,82, S 17,86.

Gef. C 66,82, H 7,50, N 7,82, S 17,69.

IR-Spektrum: —N=C=S äußerst intensive und breite Bande mit Maximum bei 2050 cm^{-1} .

$\text{—C}\equiv\text{C—}$ kleines Maximum bei 2220 cm^{-1} .

Darstellung von **10 b**

0,33 g **10 a** wurden in Analogie zu **9 a** mit 0,5 LiAlH_4 umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhielten wir 0,15 g **10 b** (12 Torr, $70\text{--}80^\circ$ Badtemp., Kugelrohr).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$. Ber. C 79,40, H 11,34, N 9,26. Gef. C 79,71, H 11,50, N 8,87.

Das auf S. 194 diskutierte Massenspektrum wurde vom Chlorhydrat von **10 b** aufgenommen.

Darstellung von **10 c**

Bei der katalyt. Hydrierung über *Adamskatalysator* nahmen 116 mg **10 b**, gelöst in 40 ml Eisessig, 36 ml H_2 auf (Ber. 37 ml). Nach Abtrennung des Katalysators, Aufnehmen mit Wasser und Alkalisieren schüttelten wir **10 c** mit Äther aus ($70\text{--}80^\circ$ Badtemp., 12 Torr).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}$. Ber. C 77,35, H 13,56, N 9,02. Gef. C 77,23, H 13,25, N 9,20.