

Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, 12. Mitt.¹:

Über die Umsetzung von Dehydrobenzol mit Triphenylallylen-phosphoran

(Kurze Mitteilung)

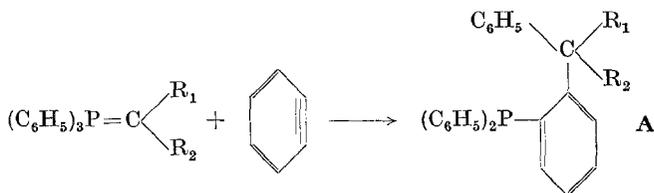
Von

E. Zbiral

Aus dem Organisch Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. Februar 1967)

In einer früheren Mitteilung² haben wir bereits über die Umsetzung von Alkylenphosphoranen mit Dehydroaromaten berichtet. Dabei erhält man, wie ersichtlich,



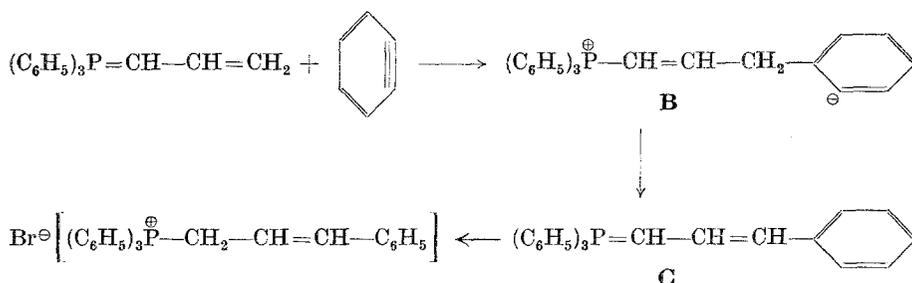
komplizierter aufgebaute Phosphine des Typs A. Auch ein Reaktionsmechanismus hierfür wurde diskutiert³.

Als wir aber das im Titel der Arbeit genannte Phosphoran mit Dehydrobenzol zur Reaktion brachten, erhielten wir kein analoges Phosphin, sondern wir isolierten nach Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure neben dem Triphenyl-allylphosphoniumbromid das Triphenyl-cinnamoyl-phosphoniumbromid. Die Entstehung dieses Produktes läßt sich einfach deuten:

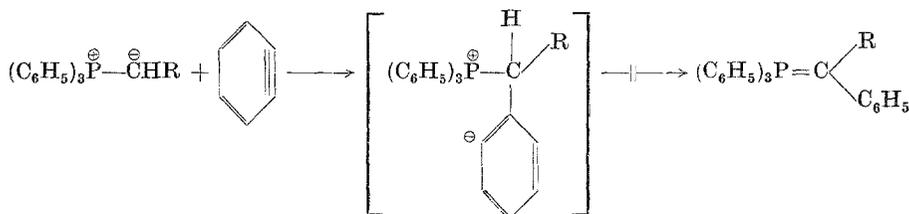
¹ 11. Mitt.: *E. Zbiral* und *Lisbeth Berner-Fenz*, *Mh. Chem.* **98**, 666 (1967).

² *E. Zbiral*, *Mh. Chem.* **95**, 1759 (1964).

³ *E. Zbiral*, *Tetrahedron Letters* **1964**, 3963.

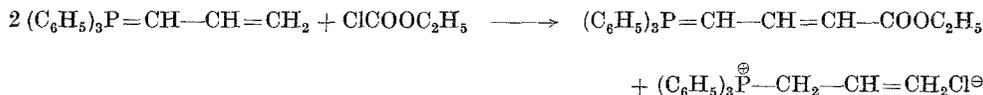


Das elektrophile⁴ Dehydrobenzol greift nicht die α -Position des Allylenphosphorans an, sondern dessen γ -C-Atom, wobei primär **B** entsteht, das sich dann unter intramolekularer Protonverschiebung in **C** umwandelt. Diese Protonverschiebung ist deshalb bemerkenswert, weil sie auch bei der Reaktion der Alkylenphosphorane mit Dehydrobenzol²



entsprechend anderen analogen Protonverschiebungen⁵ erwartet wurde⁶. Dort^{2, 3} scheint jedoch die intermediäre Vierringbildung und die Umlagerung zu einem Phosphin des Typs **A** der Protonverschiebung den Rang abzulaufen.

Prinzipiell würde auch ein intermolekularer Protonaustausch zwischen zwei Molekülen **B** zu **C** führen. Daß dieser letztgenannte Typ des Protonaustausches möglich ist, wurde von *Bestmann* aufgezeigt⁷. Vom selben Autor wurde auch darauf hingewiesen⁸, daß Allylenphosphoran durch elektrophile Reagentien, wie z. B. $\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$, am γ -C-Atom angegriffen wird.



⁴ R. Huisgen und J. Sauer, *Angew. Chem.* **72**, 91 (1960).

⁵ V. Franzen, H. J. Joschek und C. Mertz, *Ann. Chem.* **654**, 82 (1963); D. Seyferth und J. M. Burlitch, *J. Org. Chem.* **28**, 2463 (1963).

⁶ A. W. Johnson, in: „Ylid Chemistry“, Academic Press (1966), S. 123.

⁷ H. J. Bestmann, H. Häberlein und J. Pils, *Tetrahedron* [London] **20**, 2079 (1964).

⁸ H. J. Bestmann und H. Schultz, *Angew. Chem.* **73**, 27 (1961); *Ann. Chem.* **674**, 11 (1964).

Damit scheint sich eine gemeinsame Basis für das reaktive Verhalten von Allylenphosphoran gegenüber elektrophilen Partnern abzuzeichnen.

Experimenteller Teil

0,02 Mol Triphenylallyl-phosphoniumbromid überschichtete man mit 80 ml absol. Äther und fügte 0,044 Mol einer 0,8 *m*-äther. Phenyllithiumlösung hinzu. Anschließend erfolgte noch Zusatz von 4 g Fluorbenzol (0,04 Mol). Wir hielten 14 Stdn. am Sieden. Nach Zersetzen der tiefroten Lösung mit 5proz. HBr schied sich aus der wäßrigen Phase ein zum Teil kristallines Produkt ab. Nach Entfernung öligere Anteile auf Ton kristallisieren wir aus CHCl_3 —Essigester um und erhielten 2 g eines Produktes, Schmp. 242—246°, welches mit authentischem $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \text{Br}^-$ keine Depression gab. Die NMR-Spektren beider Verbindungen waren identisch.