

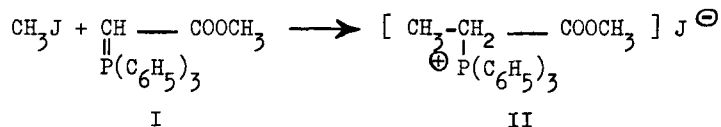
C-ALKYLIERUNG VON TRIPHENYLPHOSPHIN-CARBOMETHOXY-METHYLEN. EIN NEUER WEG ZUR SYNTHESE VON CARBONSÄUREN

H.J. Bestmann und H. Schulz

Organisch Chemisches Institut der Technischen Hochschule, München

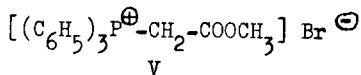
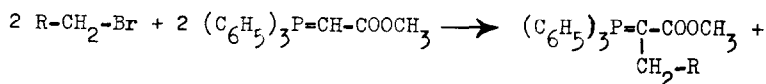
(Received 19 January 1960)

DAS bestandige Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen¹ setzt sich mit Methyljodid genau so wie das von Wittig und Rieber untersuchte Triphenylphosphin-methylen² um:



Die Ausbeute an Triphenyl- α -carbomethoxyäthyl-phosphoniumjodid (II) vom Schmp. 138-140° beträgt beim Arbeiten in siedendem Essigester 75% d.Th.

Dagegen verläuft die Einwirkung von Bromessigsäure-methylester oder Benzylbromid auf das Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen(I) unter den gleichen Bedingungen nach folgendem Schema:



V

III R=COOCH₃

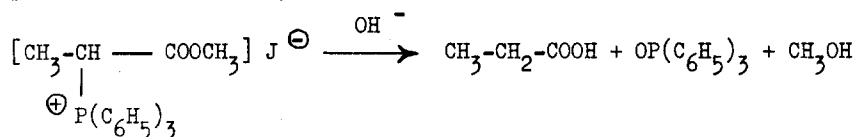
IV R=C₆H₅

¹ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rugg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957).

² G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. **562**, 177 (1949).

Man erhält das für die Darstellung von I benötigte Triphenyl-carbomethoxymethylphosphoniumbromid und ein C-Alkyliertes I. Das Triphenylphosphin-(carbomethoxymethyl)carbomethoxy-methylen (III) vom Schmp 158 - 160° entsteht in einer Ausbeute von 80% d.Th., das Triphenylphosphin-(benzyl)carbomethoxymethylen (IV) vom Schmp. 185 - 187° in 75% d.Th. Während der Reaktion fällt das Phosphoniumsalz (V) aus (90% d.Th.) und das Phosphinalkylen bleibt in Lösung.

Bei der alkalischen Hydrolyse zerfällt das Phosphoniumjodid II in Propionsäure und Triphenylphosphinoxyd:



Das Phosphinmethylen III ergibt unter den gleichen Bedingungen Bernsteinsäure und die Verbindung V Hydrozimtsäure. Die Ausbeuten an Carbonsäuren liegen zwischen 90 und 100% d.Th.

Damit eröffnet sich ein neuer Weg zur synthese von Carbonsäuren dessen Allgemeingültigkeit zur Zeit an weiteren Beispielen untersucht wird. Weiter wird geprüft, inwieweit die so leicht zugänglichen Phosphinmethylen der Struktur III und IV die Wittig-Reaktion einzugehen vermögen und so gleichzeitig die Darstellung α,β -ungesättigter- α -verzweigter Carbonsäuren ermöglichen.