

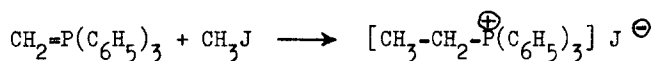
C-ACYLIERUNG VON TRIPHENYLPHOSPHIN-ALKYLENEN. EIN NEUER WEG ZU KETONEN

H.J. Bestmann

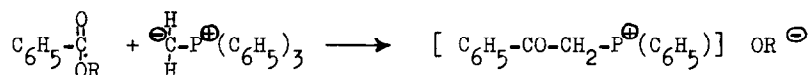
Organische Chemisches Institut der Technischen Hochschule, München

(Received 19 January 1960)

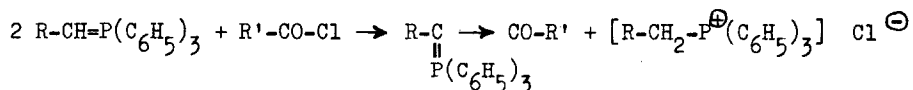
TRIPHENYLPHOSPHIN-methylen setzt sich mit Methyljodid nach Untersuchungen von Wittig und Rieber<sup>1</sup> zu Triphenyl-äthylphosphoniumjodid um:



Weiter fanden Wittig und Schöllkopf,<sup>2</sup> dass Benzoesäureester auf das gleiche Phosphinmethylen folgendermassen einwirkt:



Dagegen nimmt die Reaktion der Triphenylphosphin-alkylene mit Carbon-säurechloriden einen anderen Verlauf:



Man erhält die Triphenylphosphin-acyl-alkylene und Triphenyl-alkyl-phosphoniumchloride, aus denen man erneut das Ylid darstellen kann.

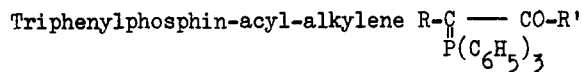
Die Reaktion wird in Benzol vorgenommen. Dabei fällt das Phosphoniumchlorid aus (70 - 90% d.Th.) während das acylierte Phosphinalkylen in Lösung

<sup>1</sup> G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. 562, 177 (1949).

<sup>2</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

bleibt und durch Eindampfen gewonnen werden kann (60 - 80% d.Th.).

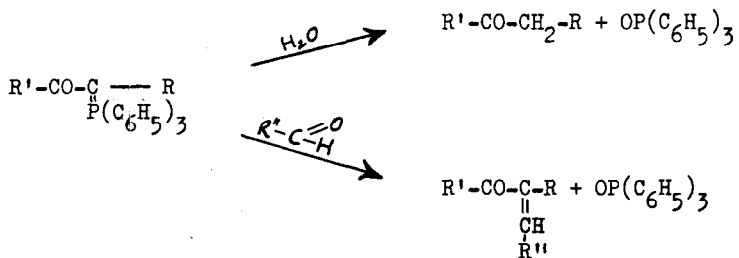
Auf diesem Wege wurden bisher folgende Triphenylphosphin-acyl-alkylene dargestellt:



Nr	R	R'	Schmp
I	H	CH <sub>3</sub>	200 - 202°
II	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	178 - 180°
III	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	170 - 172°
IV	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	192 - 194°
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	166 - 168°

Bei den Verbindungen I-V ist im U.R-Spektrum die Carbonylbande nach 6,5-6,7μ verschoben.<sup>2, 3</sup>

Ramirez und Dershowitz fanden, dass Triphenylphosphin-acyl-methylene bei der Hydrolyse in die entsprechenden Keton $\ddot{e}$   $\overline{\text{u}}$ bergehen und mit Aldehyden in einer Wittig-Reaktion  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Ketone bilden:<sup>3</sup>



<sup>3</sup> F. Ramirez und S. Dershowitz, J.Org.Chem. 22, 41 (1957).

Während die Triphenylphosphin-acyl-benzylene ( $R=C_6H_5$ ) gegen Hydrolyse weitgehend beständig sind, konnten für die Triphenylphosphin-acyl-alkylene, bei denen R kein aromatischer Kern ist, die Befunde von Ramirez und Dershowitz bestätigt werden. Triphenylphosphin-acetyl-methylen (I) ergab durch Hydrolyse Aceton (83% d.Th.), Triphenylphosphin-benzoyl-methylen (II) Acetophenon (93% d.Th.) und Triphenylphosphin-benzoyl-äthylen Propiophenon (85% d.Th.).

Damit ergibt sich eine neue Methode zur Darstellung von Ketonen aus Carbonsäurechloriden und Alkylhalogeniden, für die zur Zeit weitere Beispiele ausgearbeitet werden. Weiter wird geprüft, in wieweit die Möglichkeit der Anwendung der Wittig-Reaktion auf die so leicht zu gewinnenden Triphenylphosphin-acyl-alkylene zugleich eine allgemeine Synthese  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter- $\alpha$ -Verzweigter Ketone eröffnet.