

UMSETZUNG VON TRIPHENYLPHOSPHIN-ALKYLENEN MIT
 CARBONIUMSALZEN

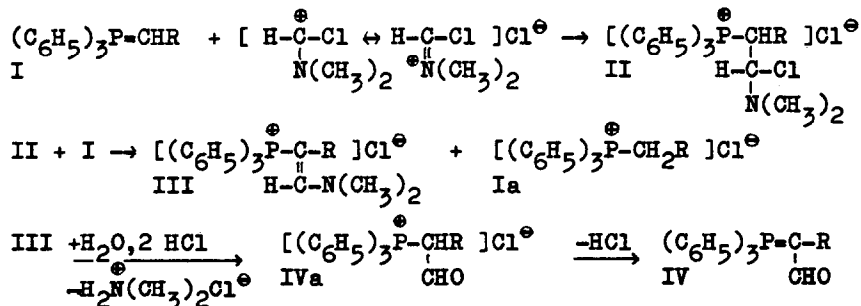
Gottfried Märkl

Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Received 19 July 1962)

A. Mit Dimethylformamidchlorid zu Triphenylphosphin- α -formyl-alkylenen.

Phosphin-alkylene I reagieren mit Dimethylformamidchlorid ¹⁾ zu den Phosphoniumsalzen II, die sich mit einem weiteren Mol I zu den Enamin-phosphoniumsalzen III und Ia umsetzen. Beim Ansäuern tritt Spaltung ein zu den Formyl-phosphoniumsalzen IVa, die mit verdünnter Natronlauge in die Phosphin- α -formyl-alkylene IV übergehen. Diese liefern bei der Wittig-Reaktion α, β -ungesättigte Aldehyde, bei der Hydrolyse die Aldehyde RCH₂CHO ²⁾.



Beispiel: 30 mMol Phosphin-benzylen (I, R=C₆H₅) in 150 ccm Toluol gibt man bei -5°C zu 20 mMol Dimethylformamidchlorid in wenig

1) H.H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta **42**, 1659 (1959).

2) H.A. Staab u. N. Sommer, Angew. **74**, 294 (1962).

Chloroform, Acetonitril oder Dimethylformamidchlorid. Die sofort entfärbte Lösung wird nach einigen Stunden vom Niederschlag Ia abgesaugt und das Enaminphosphoniumsalz III nach dem Vertreiben des Lösungsmittels in wenig Wasser gelöst. Beim Versetzen mit wenig konz. Salzsäure kristallisiert IVa ($R-C_6H_5$) aus; mit verd. Natronlauge erhält man direkt IV.

R	III Fp[°C]	IVa Fp[°C]	IV Fp[°C]	λ_{CO} [μ] in KBr
COOCH ₃	204-206 +)		158-160 80% Ausb.	5,98; 6,27
C ₆ H ₅	182-184 +)	223-225 72% Ausb.	124-126 ++)	6,44

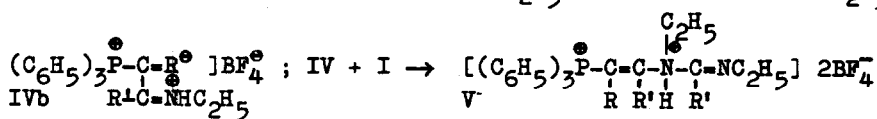
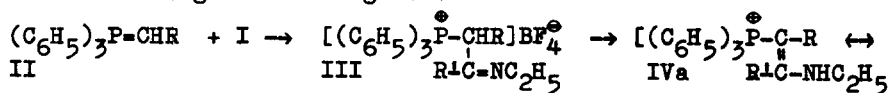
+) Fluoborate; ++) Monohydrat;

Triphenyl- α -formyl-carbomethoxy-methylen unterliegt der intermolekularen Wittig-Reaktion ³⁾ zu Propiolsäure (58%).

In die Untersuchungen werden andere Carbonsäureamide einbezogen.

B. Mit Nitriliumsalzen $[R'-C=N-C_2H_5 \leftrightarrow R'-C=N^+-C_2H_5]BF_4^-$ (I).

Nitriliumsalze I, nach H. Meerwein ⁴⁾ aus Nitrilen und Triäthyl-oxoniumfluoboraten leicht zugänglich, reagieren mit Phosphin-alkylenen II zu den Addukten III, die nicht mit weiterem II einer intermolekularen Umylidierung ⁵⁾ unterliegen, sondern unter Protonenwanderung in IV übergehen.

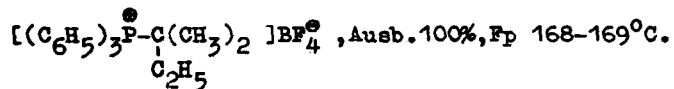
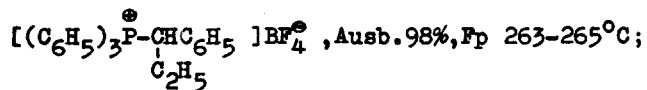


Überwiegt in Abhängigkeit vom Substituenten R in IV die Enamin-

3) G. Märkl, Chem. Ber. **94**, 3005 (1961).

4) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. **89**, 209 (1956).

5) H. J. Bestmann, Chem. Ber. **95**, 58 (1962).



Herrn Prof. Dr. S. Hünig und Herrn Prof. Dr. A. Roedig danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.