

THERMISCHE OLEFINBILDUNG BEI  $\beta$ -CARBAETHOXYPHOSPHONIUM-SALZEN DURCH EINE DER HOFMANN-REAKTION AEHNLICHE CYCLISCHE ELIMINIERUNG

D. Orth

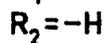
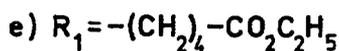
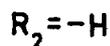
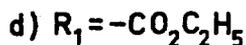
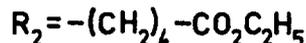
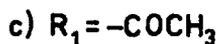
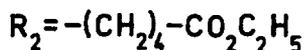
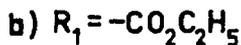
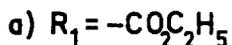
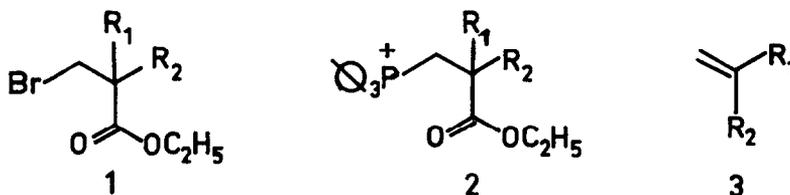
Chemische Forschung, E. Merck, Darmstadt

(Received in Germany 8 December 1971; received in UK for publication 27 January 1972)

Phosphoniumsalze erleiden beim Versuch der Ylidherstellung mit Basen eine Hofmann-Eliminierung, wenn am  $\beta$ -Kohlenstoffatom durch Konjugation die Bildung eines Anions erleichtert wird<sup>1,2,3</sup>

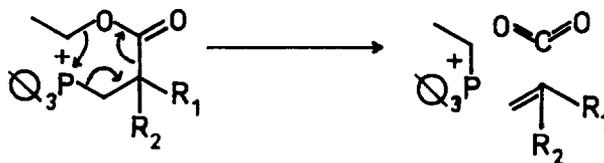


Durch Umsatz von disubstituierten Brommethylestern (1a-1c) mit Triphenylphosphin versuchten wir die Phosphoniumsalze (2a-2c) herzustellen. Durch die zweifache Substitution sollte eine Anionenbildung am  $\beta$ -Kohlenstoffatom blockiert werden und deshalb Ylidbildung mit Basen ohne Auftreten einer Hofmann-Eliminierung möglich sein.

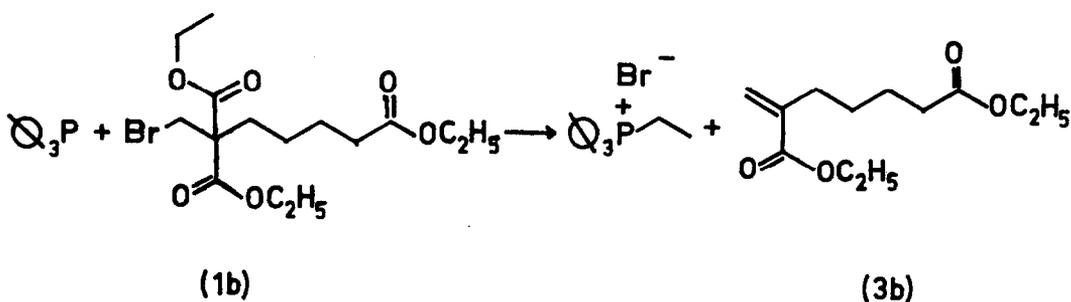


Die Versuche zeigten, daß die Bildung von Phosphoniumsalzen (2a-2c) unter den üblichen Bedingungen (Kochen der Bromverbindung mit Triphenylphosphin in Benzol oder Acetonitril oder Erhitzen der Komponenten in der Schmelze auf ca. 85°) nicht erfolgte.

Erhitzt man die Schmelzen jedoch auf etwa 170°, so kann man unter Kohlendioxidentwicklung die Abscheidung von Aethyltriphenylphosphoniumbromid beobachten. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen dabei  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen vom Typ 3. Offenbar fand unter diesen Bedingungen eine der Hofmann-Eliminierung ähnliche Reaktion mit den hierbei nicht stabilen, intermediär gebildeten, Phosphoniumsalzen in einem cyclisch formulierbaren Reaktionsablauf statt.



Im Falle des Brommethylmalonesterderivates (1b) ließen sich in einem präparativen Ansatz 60 % des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters (3b) erhalten. Da sich im Reaktionsgemisch nach dem Abtrennen von Triphenylphosphin und Aethyltriphenylphosphoniumbromid nur der Ausgangsester (1b) und das Produkt (3b) nachweisen ließen, erscheint eine Ausbeuteverbesserung ohne weiteres möglich. Orientierende Versuche ergaben, daß die Reaktion auch beim Erhitzen des Salzes in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid glatt abläuft<sup>4</sup>.



Ist jedoch bei den Brommethylverbindungen einer der Reste Wasserstoff [(1d) oder (1e)], so lassen sich die entsprechenden Phosphoniumsalze (2d) und (2e) leicht durch Umsetzung mit Triphenylphosphin in Benzol erhalten.

Werden aber die isolierten Phosphoniumsalze einige Zeit auf etwa 170°C erhitzt, so beobachtet man auch hier die Bildung von Aethyltriphenylphosphoniumbromid (unter Entwicklung von Kohlendioxid) und der ungesättigten Verbindungen (3d) und (3e). Bei der Umsetzung mit Basen findet, wie erwartet, Hofmann-Eliminierung statt.

**Anmerkung:**

Den Herren H. Loozen und D. Fritsch sei für geschickte Mitarbeit, Herrn Dr. Pohl (spektroskopische Abteilung E. Merck Darmstadt) für die Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren herzlich gedankt.

**Literatur**

- 1) R.F. Hudson; Chemistry in Britain 7 (7), 287 (1971)
- 2) M. Grayson, P.T. Keough, G.A. Johnson; J. Amer. Chem. Soc. 81, 4803 (1959)
- 3) H.J. Bestmann, H. Schulz; Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1962)
- 4) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von H.E. Radunz (E. Merck, Darmstadt) erhält man beim Erhitzen von (1c) mit Triphenylphosphin ein Gemisch der olefinischen Komponenten (3b) und (3c).