

REAKTION VON PHOSPHINALKYLENEN MIT CO₂. EINE NEUE MÖGLICHKEIT ZUR SYNTHESE VON CARBONSAUREN, ALLENEN UND ACYLYLIDEN.

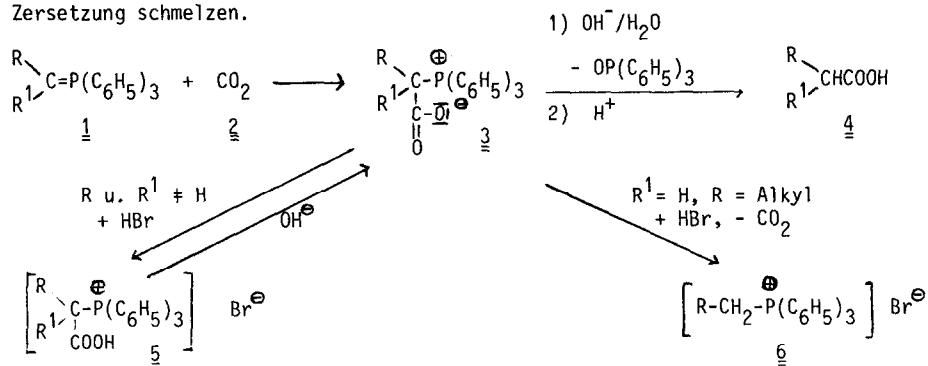
H. J. Bestmann*, Th. Denzel und H. Salbaum

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D 852 Erlangen, Henkestr. 42.

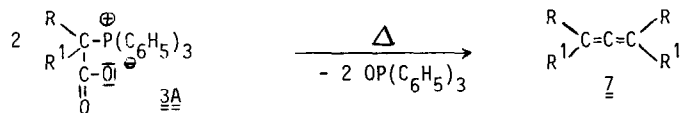
(Received in Germany 21 January 1974; received in UK for publication 21 February 1974)

Die Reaktion von Alkylidientriphenylphosphoranen 1 mit CO₂ (2) wurde erstaunlicherweise bisher noch nicht systematisch studiert¹⁾. Die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Untersuchungen seien im Folgenden mitgeteilt.

Aus 1 und 2 entstehen Betaine 3, die bei der alkalischen Hydrolyse in Carbonsäureanionen und Triphenylphosphinoxid zerfallen. Beim Ansäuern der Reaktionslösung erhält man die Carbonsäuren 4. Ausbeuten vgl. Tab. 1. Die Verbindungen 3 sind kristalline Verbindungen, die unscharf unter Zersetzung schmelzen.



Betaine vom Typ 3A (R und R¹ ≠ H, z.B. Tab. 1, a-f) setzen sich mit HBr zu Phosphoniumbromiden 5 um, während solche vom Typ 3B (R¹ = H, z.B. Tab. 1, g-i) beim Ansäuern mit wssrg. HBr unter Bildung von Phosphoniumsalzen 6 CO₂ abspalten. Bei der Thermolyse der Verbindungen 3A werden die Allene 7 gebildet. (Tabelle 2).



Die Thermolyse der Betaine 3B führt dagegen zu Acylyliden 8 (R = H: Schmp. 201⁰, Ausbeute 54 %; R = CH₃: Schmp. 145⁰, Ausbeute 50 %).

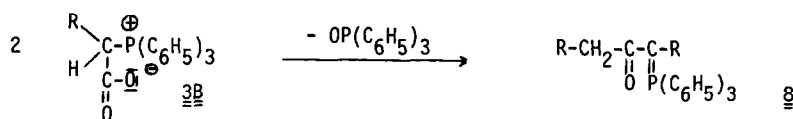


Tabelle 1: Carbonsäuren 4 aus Yliden 1 mit CO₂ und anschließende alkalische Verseifung der gebildeten Betaine 3



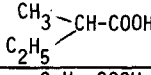
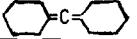
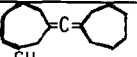
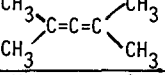
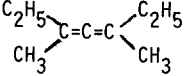
Ylid <u>1</u> R R'	Ausbeute an <u>3</u> in % d.Th.	isolierte Carbonsäure <u>4</u>	Sdp. von <u>4</u> °C (Torr)	Ausbeute an <u>4</u> in % d.Th.
a -(CH ₂) ₂ -	94	 COOH	80 (13)	90
b -(CH ₂) ₃ -	91	cyclo-C ₄ H ₇ -COOH	96 (15)	89
c -(CH ₂) ₅ -	98	cyclo-C ₆ H ₁₁ -COOH	74 (0.4)	86
d -(CH ₂) ₆ -	82	cyclo-C ₇ H ₁₃ -COOH	135 (14)	89
e CH ₃ CH ₃	99		62 (20)	85
f CH ₃ C ₂ H ₅	90		84 (21)	90
g C ₃ H ₇ H	68	C ₄ H ₉ -COOH	79 (20)	83
h C ₆ H ₅ -CH ₂ H	71	(C ₆ H ₅)-(CH ₂) ₂ -COOH	Schmp. 48	81
i C ₆ H ₅ H	68	C ₆ H ₅ -CH ₂ -COOH	Schmp. 76	80

Tabelle 2: Allene durch thermische Zersetzung von Betainen 3A

Zersetztes Betain aus Tabelle 1	Isoliertes Allen <u>7</u>	Sdp. von <u>7</u> in °C (Torr)	Ausbeute an <u>7</u> in % d. Th.
c		108 (0.1)	34
d		102 (0.01)	36
e		82 (760)	30
f		128 (760)	30

Die Mechanismen der Bildung von 7 und 8 bei denen das intermediäre Auftreten von Ketenen angenommen werden darf wird zur Zeit untersucht.

Für alle angeführten neuen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen und molekularspektroskopische Strukturbeweise vor.

Literatur:

1) Über die Reaktion von Hexaphenylcarbodiphosphoranen und CO₂ berichten

C. N. Matthews, J. S. Driscoll und G. H. Birum, Chem. Commun. 20, 736 (1966);

G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Am. Soc. Chem. 90, 3842 (1968)