

REAKTION VON PHOSPHINALKYLENEN MIT CO<sub>2</sub>. EINE NEUE MÖGLICHKEIT ZUR SYNTHESE VON CARBONSAUREN, ALLENEN UND ACYLYLIDEN.

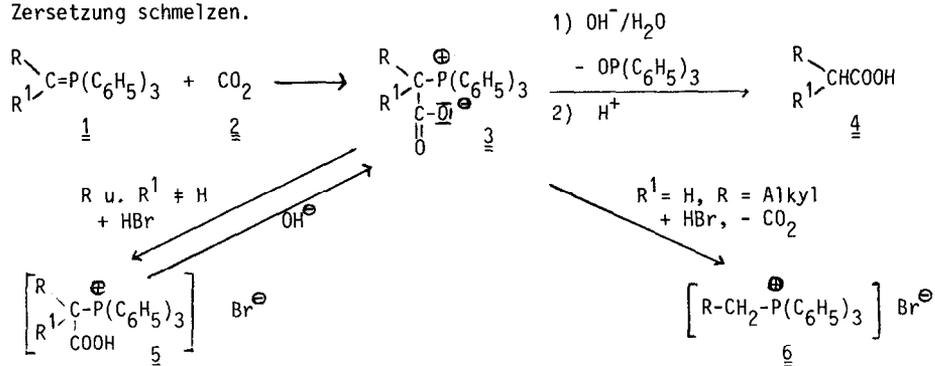
H. J. Bestmann\*, Th. Denzel und H. Salbaum

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

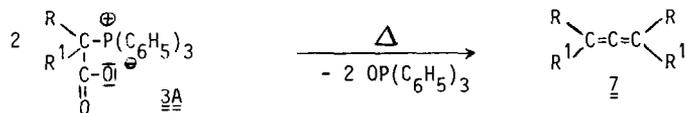
(Received in Germany 21 January 1974; received in UK for publication 21 February 1974)

Die Reaktion von Alkylidientriphenylphosphoranen 1 mit CO<sub>2</sub> (2) wurde erstaunlicherweise bisher noch nicht systematisch studiert<sup>1)</sup>. 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 R<sup>1</sup> ≠ H, z.B. Tab. 1, a-f) setzen sich mit HBr zu Phosphoniumbromiden 5 um, während solche vom Typ 3B (R<sup>1</sup> = H, z.B. Tab. 1, g-i) beim Ansäuern mit wssrg. HBr unter Bildung von Phosphoniumsalzen 6 CO<sub>2</sub> 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. 201<sup>0</sup>, Ausbeute 54 %; R = CH<sub>3</sub>: Schmp. 145<sup>0</sup>, Ausbeute 50 %).

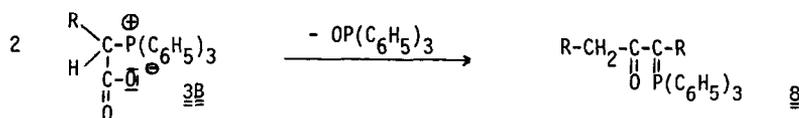


Tabelle 1: Carbonsäuren 4 aus Yliden 1 mit CO<sub>2</sub> und anschließende alkalische Verseifung der gebildeten Betaine 3

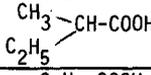
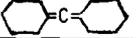
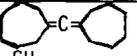
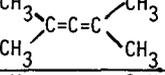
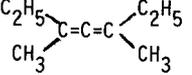
Ylid <u>1</u> R   R'	Ausbeute an <u>3</u> in % d.Th.	isolierte Carbonsäure <u>4</u>	Sdp. von <u>4</u> °C (Torr)	Ausbeute an <u>4</u> in % d.Th.
a -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	94	 COOH	80 (13)	90
b -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	91	cyclo-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> -COOH	96 (15)	89
c -(CH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