

## UMSETZUNG VON KETENYLIDEN-TRIPHENYLPHOSPHORAN UND SEINEM DIMEREN MIT SAURECHLORIDEN

Hans Jurgen Bestmann und Christian Geismann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D-8520 Erlangen, Henkestr. 42

### Zusammenfassung:

Ketenyliden-triphenylphosphoran (1) und sein Dimeres 6 reagieren mit aromatischen Saurechloriden zu Pyronen 5. Aliphatische und Aromatische Saurechloride 10 liefern die analogen Verbindungen 11 und Bisphosphorane 12, während 6 mit Diphenylsigmsaurechlorid (10c) das Allen 8 ergibt. Aus 1 und Chlorameisensäuremethylester (14) erhält man das Pyryliumbetaïn 16. Die Salze 5 gehen mit Natriummethylat in die Bisphosphorane 17 über, die sich beim Erwärmen in die offenkettigen Strukturen 18 umlagern.

Ketenylidentriphenylphosphoran (1) <sup>1)</sup> setzt sich mit aromatischen Saurechloriden zu den Pyronderivaten 5 um (5a: Ausbeute 100%, Schmp. 173°C, Zers., 5b: Ausb. 95%, Schmp. 154°C, Zers.). Primär entstehen dabei Acylketen-phosphoniumsalze 3, die sich durch die Mesomerie 3A  $\longleftrightarrow$  3B beschreiben lassen. Die Bildung von 5 kann sowohl durch 1,4-Cycloaddition von 1 mit 3B direkt erfolgen als auch durch primäre 2 + 2 Addition von 3A an 1 zu 4, das sich in 5 umlagert. Wir können noch nicht entscheiden, welcher der beiden Reaktionswege abläuft.

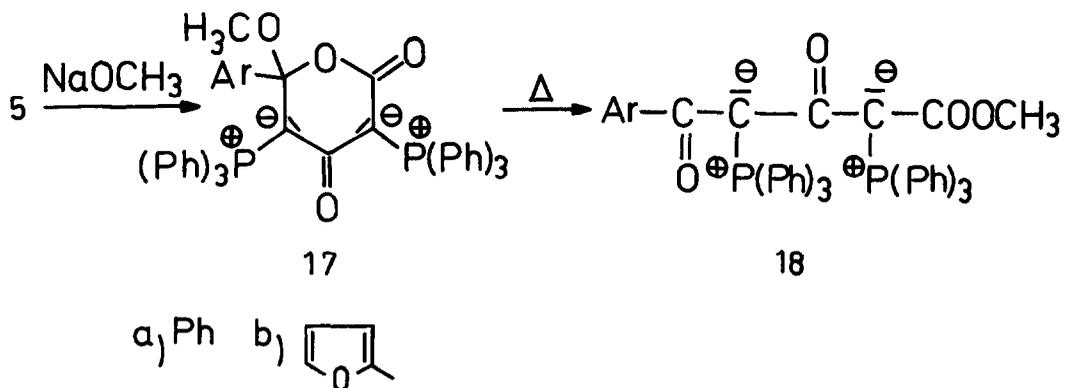
Setzt man das Dimere von 1, nämlich 6 <sup>2)</sup> mit 2a um, so erhält man ebenfalls 5a (92%), das unter Durchlaufen von 4a entstanden sein muß.

Carbonsaurechloride, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe H-Atome tragen, reagieren mit 1 zu einem Gemisch von 11, 12 und 9. Das Mengenverhältnis 11:12 wird vom induktiven Effekt von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bestimmt. So erhält man mit Acetylchlorid (10a) 79% 11a, (Schmp. 170°C, Zers.) und nur IR-spektroskopisch nachweisbare Mengen von 12a und 9, mit Phenylsigmsaurechlorid (10b) 60% 12b (Schmp. 201°C, Zers.) und ein Gemisch von 11b und 9, aus dem man nur 9 (60%) sauber abtrennen kann, während Diphenylsigmsaurechlorid (10c), 75% 12c (Schmp. 240°C, Zers.) und 9 liefert und 11c nur in Spuren gebildet wird. Es bildet sich immer 11, aus dem mit steigender Acidität das H-Atom aus der  $\gamma$ -Stellung zum Phosphor durch ein weiteres Mol 1 eliminiert wird.





Setzt man 1 mit Chlorameisensäuremethylester(14)um, so bildet sich unter Durchlaufen von 15, das bei Raumtemperatur sofort Methylchlorid abspaltet, das Bisphosphoran 16 (Ausb. 61%, Schmp 277 °C, Zers.), das man durch die Pyryliumbetaainstruktur 16B beschreiben kann.



Die Verbindungen 5 gehen mit Natriummethylat in 17 über (17a, 86%, Schmp. 211°C, Zers., 17b, 81%, Schmp. 209°C, Zers.), die beim Erhitzen eine Ringöffnung zu den Bisphosphoranen 18 erleiden. (18a· 82%, Schmp. 227°C; 18b· 83%, Schmp. 227°C) <sup>4)</sup>.

#### Literatur:

1. H.J.Bestmann, Angew. Chem. 89, 361 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 349 (1977).
2. H.J.Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und L. Kisielowski, Angew. Chem. 89, 275 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 268 (1977).
3. H.J.Bestmann und H. Hartung, Chem. Ber. 99, 1198 (1966).
4. Für alle neuen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen und molekülspektroskopische Daten vor.

(Received in Germany 2 November 1979)