

STARKE ERLEICHTERUNG DER CARBONYLOLEFINIERUNG MIT ORGANOSCHWERMETALL-  
REAGENZIIEN DURCH EINE DIPHENYLPHOSPHORYLGRUPPE IM REAGENZ (1)

Hans-Joachim Tilhard, Holger Ahlers und Thomas Kauffmann<sup>x</sup>

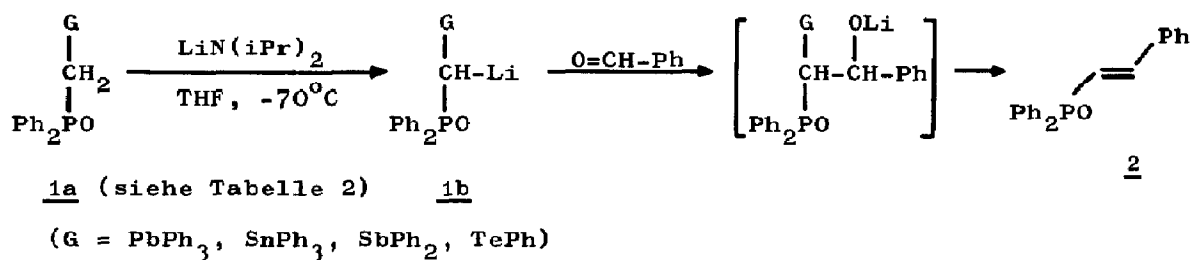
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,

Orléans-Ring 23, D-4400 Münster (Western Germany)

Abstract: Carbonyl olefination with a lithiomethane, having besides the group  $-P(O)Ph_2$  at the methane C-atom an organo-heavy-metal group, occurs at low<sup>2</sup> temperatures to give exclusively diphenylphosphoryl substituted olefins.

Bei der von uns entdeckten Carbonylolefinierung mit den lithiierten Organoschwermetall-Verbindungen  $G-CH_2-Li$  ( $G = -PbPh_3$  (2),  $-SnPh_3$  (3),  $-GePh_3$  (4),  $-SbPh_2$  (2)) läuft die Reaktion anders als bei der Wittig- oder Peterson-Reaktion (5) nicht automatisch bis zum Olefin, sondern bleibt auf der Stufe des Alkoholats stehen, so daß die Eliminierungsphase einen gesonderten Reaktionsschritt (Erhitzen des Alkohols oder Laufenlassen durch eine Silikagelsäule) erfordert.

Wir haben jetzt gefunden, daß man unmittelbar ein Olefin erhält, wenn das die Organoschwermetall-Gruppe tragende C-Atom gemäß 1b mit einer Diphenylphosphoryl-Gruppe verknüpft ist (6). Diese Carbonylolefinierungen laufen in THF bereits bei  $-70^\circ C$  ab. Überraschenderweise wird im Gegensatz zu den Carbonylolefinierungen nach Horner (7) nicht die Diphenylphosphoryl-Gruppe, sondern gemäß dem nachstehenden Schema die Organoschwermetall-Gruppe abgespalten. Bei der Umsetzung mit Benzaldehyd wurde nach der Hydrolyse mit Wasser in allen untersuchten Fällen reines trans- $\beta$ (Diphenylphosphoryl)-styrol 2 (Fp.  $169^\circ C$  aus Ethanol/Wasser 1:1, Lit.-Fp.  $168-169^\circ C$  (8)) erhalten.



Wie die Tabelle 1 zeigt, ist bei diesen Reaktionen auch die Gruppe -TePh eine günstige Austrittsgruppe für die Carbonylolefinierung, obgleich sie sich sonst praktisch nicht dazu eignet (9). Die Umsetzung von 1b (G = -SnPh<sub>3</sub>) mit Cyclohexanon zu der noch nicht beschriebenen Verbindung 3b (siehe Tabelle 2) zeigt, daß die Reaktion nicht auf aromatische Aldehyde beschränkt ist. 3b entsteht durch eine 1,3-Wasserstoff-Verschiebung im Primärprodukt 3a. Eine analoge Umlagerung ist literaturbekannt (10).

Tabelle 1. Ausbeuten und Reaktionszeiten bei der Carbonylolefinierung mit Organoschwermetall-Lithium-Reagenzien in THF bei -70°C.

Edukte		Reaktionszeit (h)	Produkt	Ausbeute (%)
$\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH} \begin{array}{l} \text{Li} \\ \diagup \\ \text{G} \end{array}$	$\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ $\begin{array}{c}   \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array}$			
G = -SnPh <sub>3</sub>	H    Ph	15	<u>2</u>	92
-SnPh <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	15	<u>3b</u>	80
-PbPh <sub>3</sub>	H    Ph	15	<u>2</u>	71
-SbPh <sub>2</sub>	H    Ph	2	<u>2</u>	25
-TePh	H    Ph	3 <sup>a)</sup>	<u>2</u>	41

a) In diesem Fall Reaktionstemperatur -70 bis -50°C.



Tabelle 2. Physikalische Daten der dargestellten, noch nicht beschriebenen Verbindungen.

Substanz Fp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta_{\text{TMS}}$ ) [ppm], $\text{CDCl}_3$	Massenspektrometrie (m/e) (70 eV)
<u>1a</u> , G = $\text{PbPh}_3$ 146-147 <sup>a)</sup>	2.65 (d; 2H, $\text{CH}_2$ ), 7.0-7.8 (m; 25H, Aromaten-H).	654 (1 %, $\text{M}^+$ ), 577 (96), 500 (75), 439 (100), 423 (75), 201 (43), 154 (79).
<u>1a</u> , G = $\text{SbPh}_2$ 150 <sup>b)</sup>	2.66 (d; 2H, $\text{CH}_2$ ), 7.05- 8.0 (m; 20 H, Aromaten-H).	492 (63 %, $\text{M}^+$ ), 415 (60), 275 (17), 200 (20), 154 (100).
<u>1a</u> , G = $\text{TePh}$ 119 <sup>c)</sup>	3.56 (d; 2H, $\text{CH}_2$ ), 6.95- 7.8 (m; 15H, Aromaten-H).	422 (44 %, $\text{M}^+$ ), 345 (11), 284 (23), 215 (66), 207 (47), 201 (100), 199 (14), 185 (22).
<u>3b</u> 138-139 <sup>d)</sup>	1.2-1.75 (m; 4H, $=\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 1.8-2.2 (m; 4H, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 3.05 (d; 2H, $\text{CH}_2-\text{P}$ ), 5.45 (mc; 1H, $=\text{CH}$ ), 7.2-8.0 (m; 10 H, Aromaten-H).	297 (27 %), 296 (100, $\text{M}^+$ ), 295 (32), 281 (5), 267 (5), 254 (7), 202 (70), 201 (90).

a) Aus Benzin/Essigester (10:1); b) aus Essigester; c) aus Ether; d) aus Ether/Petrolether.

Man darf annehmen, daß die Diphenylphosphoryl-Gruppe die Carbonyl-olefinierung durch ihren Elektronenzug und die dadurch verursachte Polarisierung der Kohlenstoff-Metallbindung erleichtert. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die Peterson-Reaktion rascher abläuft, wenn das die Trimethylsilyl-Gruppe tragende Kohlenstoffatom mit einer Diphenylphosphoryl-Gruppe verknüpft ist (10).

Die Struktur der erhaltenen, noch nicht beschriebenen Verbindungen ist durch Elementaranalysen,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren gesichert.

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/33) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken für diese Hilfe.

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 14. Mitteilung. - 13. Mitteilung: Th. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, Angew. Chem. 92, 321 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, im Druck.
- (2) Th. Kauffmann, H. Ahlers, R. Joußen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst, A. Woltermann, Tetrahedron Lett. 1978, 4399.
- (3) Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, A. Woltermann, Angew. Chem. 89, 900 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 862 (1977).
- (4) Th. Kauffmann, Topics in Current Chemistry, im Druck; R. König, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1981.
- (5) D.J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968).
- (6) (Diphenylphosphoryl)(triphenylstannyl)methan ist beschrieben (D. Seyferth, D.E. Welch, J.K. Heeren, J. Am. Chem. Soc. 86, 1100 (1964)). Die übrigen Verbindungen 1a, die noch nicht beschrieben sind (Tabelle 2), wurden durch Umsetzung von Lithiomethyl-diphenyl-phosphanoxid mit Chlortriphenyl-plumban, Bromdiphenyl-stiban bzw. Phenyltellurenyliodid dargestellt (Ausbeuten: 46, 17 bzw. 39 %).
- (7) L. Horner, H. Hoffmann, H.-G. Wippel, G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959).
- (8) A.M. Aguiar, D. Daigle, J. Org. Chem. 30, 2826 (1965).
- (9) H. Ahlers, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1980.
- (10) F.A. Carey, A.S. Court, J. Org. Chem. 37, 939 (1972).

(Received in Germany 24 March 1980)