

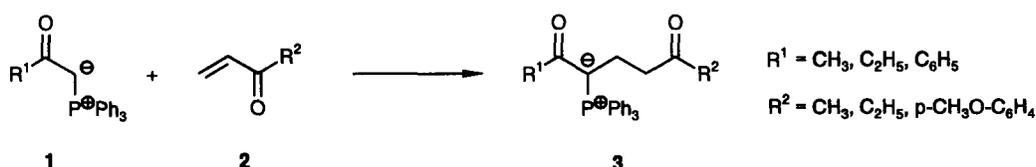
**Reaktionen von Vinylketonen mit stabilisierten Phosphoniumyliden**

Hans Jürgen Bestmann\* und Andreas Groß

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, D-91054 Erlangen

**Abstract:** Acylphosphoniumylids **1** react with vinylketones **2** under formation of 1-acyl-4-oxoylids **3**. In the reaction of carboalkoxytriphenylphosphoranes **4** with **2** two reaction pathways occur. In polar solvents again a Michael-addition gives the phosphoranes **6**, whereas in nonpolar solvents a quasi-methathesis-reaction leads to acrylic esters **9** and the acylphosphoranes **1**. By  $^1\text{O}_2$  **3** and **6** are oxidized to give the tricarbonyl-compounds **10** resp. **11**. © 1997 Published by Elsevier Science Ltd.

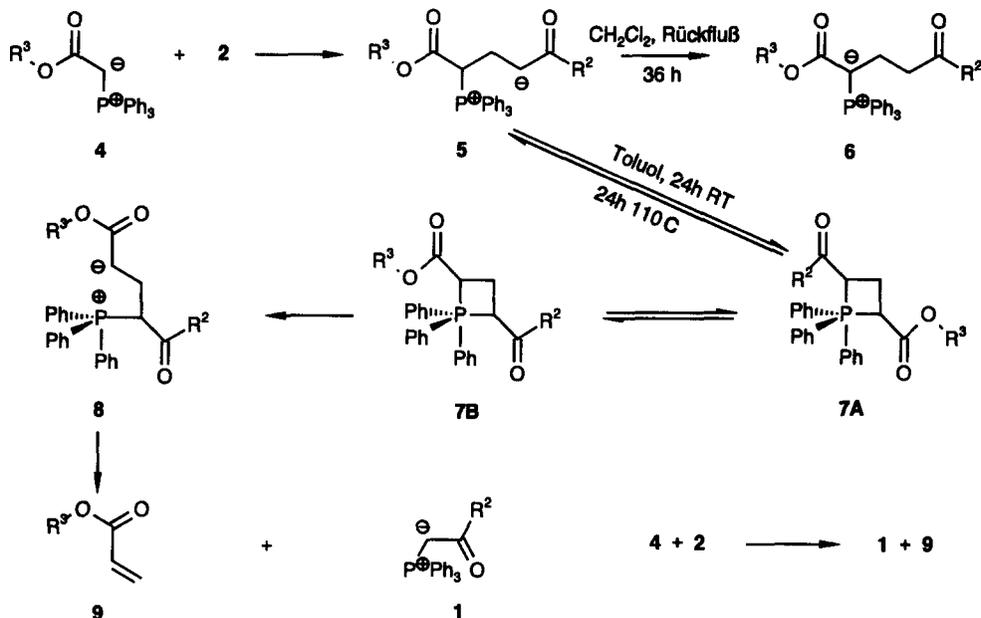
Es ist bekannt, daß Phosphoniumylide Michael-Additionen eingehen können.<sup>1,2</sup> Die diesbezügliche Reaktion stabiler Phosphoniumylide mit Vinylketonen ist jedoch erstaunlicherweise noch nicht untersucht worden. Wir berichten über solche Umsetzungen.

**Formelbild 1:** Reaktion von Acylyliden mit Vinylketonen

Die Reaktionen von Acylyliden **1** mit Vinylketonen **2** in siedendem Toluol (48 h) lieferten in sehr guten Ausbeuten die 1-Acyl-4-oxoalkylidetriphenylphosphorane **3** (vgl. Tab. 1). Führt man diese Reaktion unter gleichen Bedingungen (siedendes Toluol) mit Carboalkoxymethyltriphenylphosphoranen **4** und **2** durch, so resultierten Acylylide **1** und Acrylester **9**. Ließ man dagegen diese Umsetzung in siedendem Methylenchlorid ablaufen, so isolierte man die Michael-Additions-Produkte **6**.

Offensichtlich gibt es zwei Reaktionswege, ausgehend von dem primär durch nucleophilen Angriff von **4** an **2** gebildeten Addukt **5**. Der eine führt in polaren Lösungsmitteln (Methylenchlorid) unter Protonenwanderung zu **6**, der andere in unpolaren Solventien zu einem Phosphetan **7A**,<sup>3</sup> in dem nach den Westheimer'schen Regeln die eintretende Gruppe am nunmehr fünfbindigen Phosphoratom mit trigonal

bipyramidaler Struktur zunächst apikal steht. Diese Reaktion dürfte reversibel sein. Eine Pseudorotation überführt 7A in 7B. Ein Bindungsbruch der apikalen Bindung in 7B ergibt das Betain 8, das nun in 9 und 1 zerfällt.<sup>3,4</sup> Eine gewisse Analogie der Gesamtreaktion zur Methathesisreaktion ist evident. Die treibende Kraft des Reaktionsablaufes dürfte die größere thermodynamische Stabilität von 1 gegenüber 4 sein.



**Formelbild 2:** Reaktion von Carboalkoxymethyltriphenylphosphoranen mit Vinylketonen

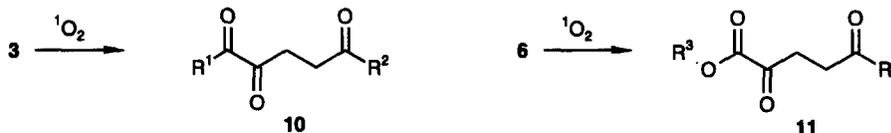
Setzte man **4** und **2** im Molverhältnis 1:2 um, so reagierte das gebildete **1** mit dem zweiten Molekül **2** zu **3**.

Im IR-Spektrum von **3** erscheinen eine normale CO-Bande bei  $\nu_{\text{co}}=1700\text{ cm}^{-1}$  und die dem ylidischen C-Atom benachbarte CO-Gruppe von **3** bei ca.  $1500\text{ cm}^{-1}$ <sup>5</sup> bzw. von **6** bei  $1600$  bis  $1630\text{ cm}^{-1}$ .<sup>6</sup> Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man für das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Ylid-C-Atom bei den Verbindungen **3** ein Dublett bei ca.  $\delta = 190\text{ ppm}$  ( $^2J_{\text{PC}} \approx 5\text{-}6\text{ Hz}$ ). Das Signal des C-Atoms der isolierten CO-Gruppe erscheint bei  $\delta = 210\text{ ppm}$  und das der anderen Carbonylgruppe bei ca.  $190\text{ ppm}$ . Das ylidische C-Atom gibt Anlaß zu einem Dublett um  $61\text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{PC}} \approx 105\text{ Hz}$ ). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **3** liegt bei  $16.5 - 18\text{ ppm}$  bzw. bei  $21 - 23\text{ ppm}$  von **6**. Die NMR-Spektren der Esterylide **6** sind temperaturabhängig.<sup>7</sup> Das C-Atom des Estercarbonyls von **6** gibt bei Temperaturen von  $0\text{-}10^\circ\text{C}$  Anlaß zu zwei Dubletts bei  $169\text{-}171\text{ ppm}$  mit  $^2J_{\text{PH}} = 12\text{-}14$  und  $18\text{-}20\text{ Hz}$ . Im  $^{31}\text{P}$ -NMR findet man zwei Signale. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über verschiedene Beispiele.

**Tab.1:** Ausbeuten und physikalische Daten der 1-Acyl-4-oxo-alkyliden-triphenylphosphorane **3** bzw. der 1-Alkoxy-carbonyl-4-oxo-alkyliden-triphenylphosphorane **6**

Nr.	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> in <b>3</b> R <sup>3</sup> in <b>6</b>	Ausbeute an <b>3</b> bzw. <b>6</b> [% d. Th.]	Smp. [°C]	<sup>31</sup> P-NMR [ppm]	IR-ν(CO) [cm <sup>-1</sup> ]
<b>3a</b>	Me	Me	76	158	18.09	1700/1510
<b>b</b>	Me	Et	85	148	17.47	1690/1510
<b>c</b>	Me	p-PhOMe	78	162	17.98	1660/1510
<b>d</b>	Et	Me	81	111	16.60	1700/1510
<b>e</b>	Et	Et	83	130	16.42	1710/1510
<b>f</b>	Ph	Me	89	175	16.59	1710/1500
<b>g</b>	Ph	Et	80	141	17.36	1700/1490
<b>6a</b>	Me	Me	91	147	22.05/22.56	1700/1630
<b>b</b>	Me	Et	92	104	22.81/23.34	1700/1620
<b>c</b>	Et	Me	87	106	22.53/23.06	1700/1600
<b>d</b>	Et	Et	86	117	22.53/23.63	1700/1610

Oxidiert man die Phosphoniumylide **3** und **6**<sup>8</sup> mit Singulett-Sauerstoff,<sup>9</sup> so resultierten die bisher kaum bekannten, leuchtend gelben α,β,ε -Trione **10** bzw. die gleichfarbigen 2,5-Dioxocarbonsäureester **11**.



**Formelbild 3:** Oxidation der stabilisierten Ylide mit Singulett-Sauerstoff

Zur Durchführung der Oxidation wurde durch eine Lösung von **3** oder **6** in Methylenchlorid Sauerstoff in Anwesenheit von Bengalrosa-bis-Tetrabutylammoniumsalz unter Belichtung (150 W-Lampe) geleitet.

Im IR-Spektrum von **10** und **11** sieht man eine mehr oder weniger starke Überlappung der Carbonylschwingungen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet man bei aliphatischem Rest R<sup>1</sup> die Signale der beiden benachbarten Carbonylgruppen bei 192 - 201 ppm und das der isolierten CO-Gruppe bei 206 - 209 ppm. Das Signal des Estercarbonyl-C-Atoms in **11** erscheint bei 160 - 161 ppm. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Beispiele.

**Tab.2:** Trione **10** und Dioxoester **11** durch Oxidation von **3** und **6**

Nr.	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup> in <b>10</b> , R <sup>3</sup> in <b>11</b>	Ausbeute an <b>10</b> und <b>11</b> [% d. Th.]	Sdp. [°C/Torr]	<sup>13</sup> C-NMR C=O [ppm]
<b>10a</b>	Me	Me	95	55/0.04	196.82, 197.67, 206.72
<b>b</b>	Me	Et	93	40/0.08	196.91, 197.90, 109.26
<b>c</b>	Et	Et	83	53/0.06	198.34, 199.75, 209.32
<b>d</b>	Ph	Me	82	75/0.05	192.00, 201.44, 206.48
<b>e</b>	Ph	Et	79	84/0.06	192.09, 201.59, 209.42
<b>11a</b>	Me	Me	83	78/0.07	160.82, 192.50, 205.90
<b>b</b>	Et	Me	78	82/0.05	160.79, 192.59, 208.71
<b>c</b>	Me	Et	76	58/0.04	160.50, 192.95, 200.02

**Literatur:**

1. a) Bestmann, H. J.; Seng, F. *Angew. Chem.* **1962**, 74, 154. b) Asunkis, J.; Schechter, H. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1164.
2. Vgl. die Zusammenfassung: a) Bestmann, H. J. *Angew. Chem.* **1965**, 77, 850. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 830. b) Bestmann, H. J.; Zimmermann, R. *Top. Curr. Chem.* **1971**, 20, 88. c) Schmid, K.; Kisielowski, L. *J. Isr. Chem.* **1981**, 22, 45.
3. Vgl. dazu a) McClour, J. D. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2401. b) von Woerden, H. F.; Cerfontain, H.; van Walkerburg, C. F. *Rec. Trav. Chem.* **1969**, 88, 158.
4. Vgl. dazu die Analogie unseres Vorschlages zum Ablauf der Wittig-Reaktion: a) Bestmann, H. J. *Pure Appl. Chem.* **1979**, 51, 515. b) Bestmann, H. J.; Roth, K.; Wilhelm, E.; Böhme, R.; Burzlaff, H. *Angew. Chem.* **1979**, 91, 945. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 876. c) Bestmann, H. J.; Vostrowsky, O. *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 85-163. Weitere ähnliche Beispiele: d) Bestmann, H. J. *Bull. Soc. Chem. Belg.* **1981**, 90, 519.
5. Bestmann, H. J.; Arnason, B. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1513.
6. a) Bestmann, H. J.; Schulz, H. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 2921. b) Bestmann, H. J.; Schulz, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 674, 11.
7. a) Bestmann, H. J.; Joachim, G.; Lengyel, I.; Oth, J. F. M.; Mereny, R.; Weitkamp, J. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3355. b) Zeliger, H. J.; Snyder, J. P.; Bestmann, H. J. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 26, 2199.
8. Bestmann, H. J.; Kratzer, O. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 1899.
9. Jefford, C. W.; Barchietto, G. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 51 4531.

(Received in Germany 7 April 1997; accepted 23 May 1997)