

REAKTIONEN MIT PHOSPHINALKYLENEN—IX¹

ZUM MECHANISMUS DES HOFMANN-ABBAUES QUARTÄRER TRIPHENYLPHOSPHONIUMSALZE

H. J. BESTMANN, H. HÄBERLEIN und I. PILS
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München

(Received 21 April 1964)

Zusammenfassung—Triphenylphosphoniumsalze, die in β -Stellung zum Phosphoratom bewegliche H-Atome tragen, können bei Einwirkung von Basen in Olefine und Triphenylphosphin zerfallen. Bei Verwendung von Natriumamid, lithiumorganischen Verbindungen und Triphenylphosphinalkylenen als Basen erfolgt neben der von den Ammoniumsalzen bekannten β -Eliminierung in überwiegendem Masse primär eine Eliminierung eines Protons in α -Stellung zum P-Atom. Die gebildeten Ylide zerfallen dann durch gegenseitige β -Eliminierung (intermolekulare Protonenwanderung von der β - in die α -Stellung) zu Olefinen und Triphenylphosphin. Beim Abbau mit Natriumalkoholat in Alkohol erfolgt eine β -Eliminierung durch das Alkoholation. Gleichzeitig bildet sich ein Phosphoniumalkoholat-Ylid-Gleichgewicht aus.

AMMONIUMSALZE der Struktur $[R-CH_2-CH_2-\overset{\ominus}{N}(R')_3]X^{\ominus}$ unterliegen bei Einwirkung von Basen bevorzugt dem Hofmann-Abbau zu Olefinen und Aminen.²⁻⁴ Die analogen Phosphoniumsalze zerfallen dagegen bei der Umsetzung mit OH^- Ionen in ein Phosphinoxyd und einen Kohlenwasserstoff,⁵ während die Reaktion mit anderen Basen, wie zum Beispiel Natriumamid, lithiumorganischen Verbindungen und Natriumalkoholat zur Bildung der entsprechenden Phosphinalkylene (Ylide) führt.⁶ Nur in wenigen Fällen, in denen die H-Atome der β -Stellung zum P-Atom besonders aktiviert sind, wird in der Reihe der Phosphoniumsalze bei Einwirkung von Basen ein Zerfall in ein Olefin und ein Phosphin beobachtet.⁷⁻⁹

Der Mechanismus des Hofmann-Abbaues quartärer Ammoniumsalze war das Ziel zahlreicher Untersuchungen, wobei zwei Reaktionsabläufe nachgewiesen

¹ VIII. Mitteil. H. J. Bestmann und H. Schulz, *Liebigs Ann.* im Druck.

² A. W. Hofmann, *Liebigs Ann.* **78**, 253 (1851); **79**, 11 (1851).

³ G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch und G. Koenig, *Liebigs Ann.* **572**, 1 (1951); G. Wittig, G. Koenig und K. Clauss, *Liebigs Ann.* **593**, 127 (1955).

⁴ G. Wittig und R. Polster, *Liebigs Ann.* **599**, 13 (1956); J. Rabiant und G. Wittig, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **798** (1957); G. Wittig und R. Polster, *Liebigs Ann.* **612**, 102 (1958); G. Wittig und T. F. Burger, *Ibid.* **632**, 85 (1960).

⁵ J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, *Liebigs Ann.* **449**, 213 (1926); ⁶ C. W. Fenton und C. J. Ingold, *J. Chem. Soc.* 2342 (1929); ⁷ L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel und G. Hassel, *Chem. Ber.* **91**, 52 (1958); ⁸ H. G. Bestmann und B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).

⁹ G. Wittig und M. Rieber, *Liebigs Ann.* **562**, 177 (1949); G. Wittig und G. Geissler, *Ibid.* **580**, 44 (1953); G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954); G. Wittig und W. Haag, *Ibid.* **88**, 1654 (1955).

⁷ L. Hey und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 531 (1933); M. Grayson, P. T. Keough und G. A. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4803 (1959); R. P. Welcher und N. E. Day, *J. Org. Chem.* **27**, 1824 (1962).

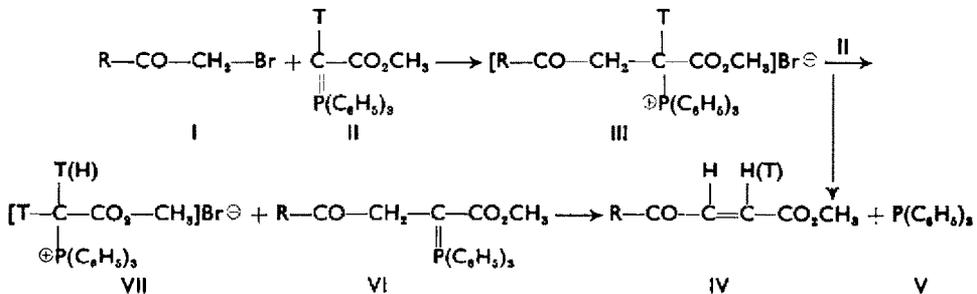
⁸ H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **94**, 1331 (1961).

⁹ H. J. Bestmann, *F. Seng* und *H. Schulz*, *Chem. Ber.* **96**, 465 (1963).

wurden: (1) β -Eliminierung (2) α' , β -Eliminierung.^{4,10} Die Möglichkeit einer primären α -Eliminierung, der eine intra- oder intermolekulare Protonenwanderung von der β - in die α -Stellung am gleichen Liganden des N-Atoms folgt, wurde nicht beobachtet.¹¹

Untersuchungen über den Mechanismus des Hofmann-Abbaues von Phosphoniumsalzen liegen bisher nicht vor. Da nach Arbeiten von Doering und Hoffmann¹² die Abspaltung von Protonen aus der α -Stellung bei Phosphoniumsalzen 10^5 mal schneller verläuft als bei Ammoniumsalzen, erschien es uns von Interesse zu prüfen, ob nicht im Falle des Hofmann-Abbaues quartärer Triphenylphosphoniumsalze der Zerfall in Olefin und Triphenylphosphin primär durch eine α -Eliminierung (Ylidbildung) eingeleitet wird.

Das bei der Umsetzung von Bromketonen I mit Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen II gebildete Salz III unterliegt durch Einwirkung eines zweiten Moleküls des Ylids II als Base einem Hofmann-Abbau zum β -Acylacrylsäuremethylester IV und Triphenylphosphin.⁹ Gleichzeitig entsteht das Salz VII (Formel I-VI anstatt T H-Atome):



+ Aufgrund des induktiven Effektes sowohl der $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ -Gruppe als auch der $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Gruppe sollten die H-Atome der α -Stellung zum P-Atom im Salz III stärker sauer sein als die der β -Stellung. Es war daher anzunehmen, dass im Gegensatz zu den Ammoniumsalzen hier zunächst das Ylid VI gebildet wird, das dann durch inter- oder intramolekulare Protonenwanderung von der β - in die α -Stellung und gleichzeitiger Eliminierung von Triphenylphosphin zerfällt.

Zur Prüfung dieser Annahme haben wir ein tritiummarkiertes Ylid II mit Bromketonen I ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) umgesetzt. Erfolgt der Hofmann-Abbau des intermediär gebildeten Salzes III nur durch β -Eliminierung, so sollte die gesamte molare Aktivität des eingesetzten Ylids II im β -Acylacrylsäuremethylester IV wiederzufinden sein. Eine primäre α -Eliminierung zum Ylid VI mit anschließender Protonenwanderung und Abspaltung von Triphenylphosphin muss sich durch eine Abnahme der Aktivität von IV und eine gleichzeitige Zunahme der Aktivität des Salzes VII, das

¹⁰ Vergl hierzu die Übersichten von A. C. Cope und E. R. Trumbull, *Org. React.* **11**, 317 (1960); J. F. Bunnett, *Agnew Chem.* **74**, 731 (1962); G. Köbrich, *Ibid.* **74**, 453 (1962); sowie neuere Arbeiten von F. Weygand, H. Daniel und H. Simon, *Liebigs Ann.* **654**, 111 (1962); C. L. Bumgardner, *J. Org. Chem.* **27**, 1035 (1962); A. C. Cope und A. S. Mehta, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1949 (1963); H. Simon und G. Müllhofer, *Chem. Ber.* **96**, 3167 (1963).

¹¹ A. C. Cope, N. A. LeBel, P. T. Moore und W. R. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3801 (1961); E. M. Hodnett und J. J. Flynn, jr. *Ibid.* **79**, 2300 (1957); S. J. Cristol und D. I. Davies, *J. Org. Chem.* **27**, 293 (1962).

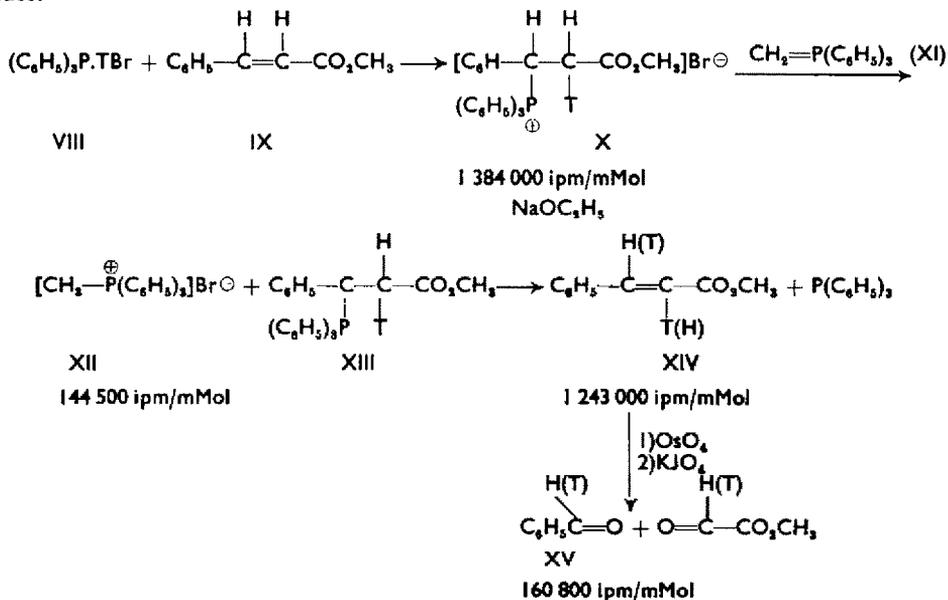
¹² W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 521 (1955).

durch Übergang eines Protons vom Salz III an das Ylid II entstanden ist, zu erkennen geben. Tabelle I zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen.

Nach der Umsetzung mit Bromacetophenon (I R = C₆H₅) hat der gebildete β-Benzoylacrylsäuremethylester (IV R = C₆H₅) nur noch 28% der Aktivität des eingesetzten Ylids II. Die Aktivität des Triphenylphosphin-carbomethoxymethylphosphoniumbromids VII zeigt eine Zunahme von 66% gegenüber dem Ylid II. Bei der Reaktion mit 1-Phenyl-4-brombutanon-(2) (I R = C₆H₅—CH₂—CH₂) ist die Aktivität des entstandenen Hydrocinnamoyl-acrylsäureesters (IV R = C₆H₅—CH₂—CH₂) auf 36% herabgesunken, während die des Salzes VII um 59% gestiegen ist.

Dies Ergebnis zeigt, dass der Hofmann-Abbau von III zu einem überwiegenden Teil durch eine primäre α-Eliminierung zum Ylid VI eingeleitet wird. Da die Umsetzung nicht 100%ig im gewünschten Sinne verläuft und Isotopieeffekte nicht auszuschliessen sind, ist anzunehmen, dass der tatsächliche Anteil der α-Eliminierung höher liegt, als es die Aktivitätsabnahme bzw.-Zunahme zeigt.

Um zu beweisen, dass neben der α-Eliminierung auch die β-Eliminierung zum Zuge kommt, wurde nach der Methode von Hoffmann⁸ aus dem Triphenylphosphin TBr-Salz VIII und Zimtsäuremethylester IX das Phosphoniumsalz X dargestellt, das beim Kochen mit einer Lösung von Triphenylphosphinmethylen XI als Base einem Hofmann-Abbau zu Zimtsäuremethylester XIV und Triphenylphosphin unterliegt. Ausserdem entsteht aus dem Ylid XI durch Protonenentzug aus X das Triphenylmethyl-phosphoniumbromid XII, das im Falle einer β-Eliminierung radioaktiv sein muss.



Die unter den Formeln angegebenen Impulszahlen zeigen, dass gut 10% der eingesetzten Aktivität von X im Phosphoniumsalz XII zu finden ist und dass die Aktivität des Zimtsäureesters XIV in der gleichen Grössenordnung abgenommen hat.

Auch bei dieser Reaktion lässt sich ein Beweis für die α-Eliminierung zum Ylid XIII führen. Der aktive Zimtsäuremethylester XIV kann mit OsO₄—KJO₄¹⁸ gespalten

¹⁸ R. Pappo, D. S. Allen, R. U. Lemieux und W. S. Johnson, *J. Org. Chem.* **21**, 478 (1956).

TABELLE 1. ERGEBNISSE DER TRITIUMBESTIMMUNGEN DER AUSGANGS- UND ENDPRODUKTE DER UMSETZUNG VON BROMKETONEN $R-CO-CH_2-Br$ MIT TRIPHENYLPHOSPHINCARBO-METHOXYMETHYLEN II

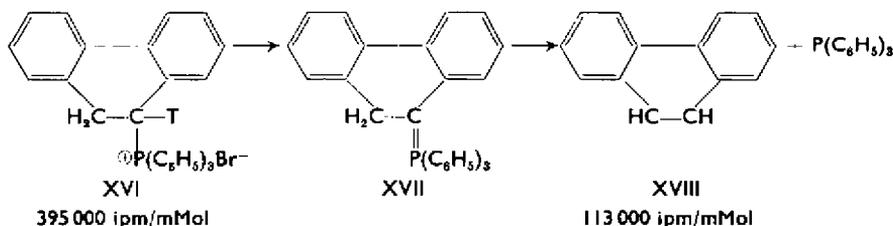
R	Aktivität des Ausgangsylids II in ipm/mMol	Aktivität des β -Acylacrylsäureesters IV in ipm/mMol	Aktivität des Triphenylcarbomethoxy-methylphosphoniumbromids VII in ipm/mMol
C_6H_5	119200	32900	195200
$C_6H_5-CH_2-CH_2$	119200	40400	189100

werden. Der dabei gebildete Benzaldehyd (XV) wird als 2,4-Dinitrophenylhydrazon zur Messung gebracht und zeigt 15% der Aktivität des Zimtsäuremethylesters XIV. Dies beweist, dass ausgehend vom Phosphoniumsalz X Wasserstoff-atome inter- oder intramolekular von der β - in die α -Stellung gewandert sind.

Bei diesen Ergebnissen ist wegen der Auswirkung der Isotopieeffekte eine quantitative Aussage über den prozentualen Anteil von α - und β -Eliminierung nicht möglich. Die Messergebnisse sind als untere Grenze zu werten.

Nimmt man den Hofmann-Abbau des Phosphoniumsalzes X (1 389 000 ipm/mMol) mit Natriumalkoholat in Alkohol vor, so beträgt die Aktivitätsabnahme des Zimtsäuremethylesters XIV 28% (gemessen für XIV 1 001 000 ipm/mMol). Nach Spaltung von XIV zeigt der als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isolierte Benzaldehyd XV eine Aktivität von 750 ipm/mMol. Dies Ergebnis deutet darauf hin, dass beim Hofmann-Abbau mit Natriumalkoholat die α -Eliminierung ganz in den Hintergrund tritt.

Zur weiteren Klärung der letzten Befunde wurde zunächst das Phosphoniumsalz XVI mit Phenyl-lithium behandelt. Es entsteht dabei eine rote Lösung des Ylids XVII.¹⁴ Beim 3-tägigen Kochen in Benzol zerfällt XVII in Triphenylphosphin und Phenanthren XVIII (Ausbeute 68% d.Th.).



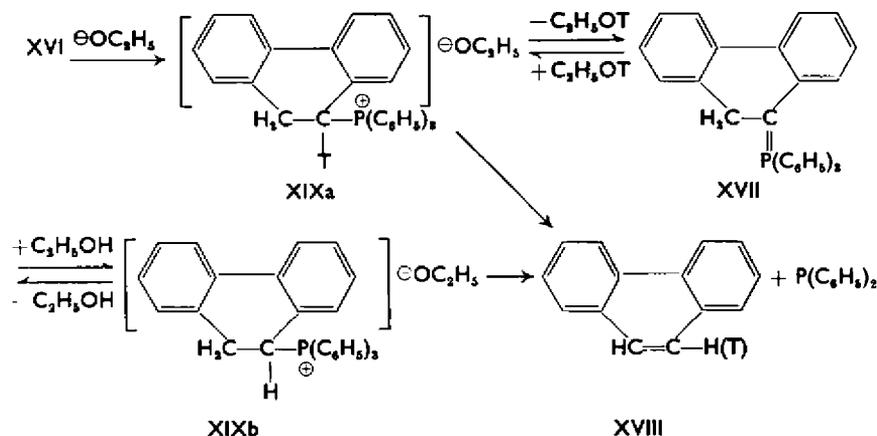
Das gebildete Phenanthren enthält nur noch 28% der eingesetzten Aktivität, d.h., dass der Anteil an α -Eliminierung sehr hoch ist.

Gibt man zur roten Lösung des Ylids XVII Alkohol, so ist der Hofmann-Abbau schon nach 2-stündigem Kochen beendet. Durch Natriumalkoholat in Alkohol bei 80° wird das Salz XVI sofort abgebaut. Bei einer Aktivität des Salzes XVI von 395 000 ipm/mMol wird nach diesem Abbau mit Alkoholat ein Phenanthren mit der Aktivität von 14 000 ipm/mMol gefunden.

Diese starke Aktivitätsabnahme könnte (a) durch eine reine α -Eliminierung von XVI zu XVII und anschließenden Zerfall in XVIII zustande kommen oder (b) ein Verdünnungseffekt eines Ylid-Alkoholat-Gleichgewichtes sein.¹⁵

¹⁴ Über weitere Reaktionen des Ylids XVII werden wir in einer folgenden Mitteilung berichten.

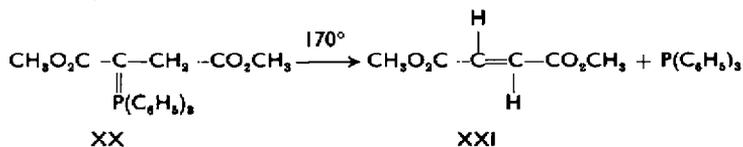
¹⁵ vergl. dazu H. J. Bestmann, O. Kratzer und H. Simon, *Chem. Ber.* **95**, 2750 (1962).



Aus dem Phosphoniumbromid XVI und Alkoholat bildet sich das Phosphoniumalkoholat XIXa, das in Gleichgewicht mit dem Ylid XVII steht. An dieses kann sich wiederum $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ anlagern. Es entsteht das unmarkierte Phosphoniumalkoholat XIXb. Durch dieses Gleichgewicht wird die Tritiummarkierung der Ausgangsverbindung stark verdünnt. Sowohl XIXa wie XIXb können durch β -Eliminierung Phenanthren ergeben, so dass der Aktivitätsverlust beim Abbau mit Alkoholat keinen Beweis einer α -Eliminierung darstellt. Die β -Eliminierung sollte sich dadurch beweisen, lassen, dass man inaktives Salz XVI in markiertem Alkohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OT}$ mit Alkoholat abbaut. Erfolgt der Hofmann-Abbau durch einen Zerfall des Ylids XVII, so muss das gebildete Phenanthren inaktiv sein. Erfolgt jedoch β -Eliminierung, so müsste über das Gleichgewicht XIXb \rightleftharpoons XVII \rightleftharpoons XIXa in die α -Stellung Tritium eingebaut werden, das dann bei der β -Eliminierung im Molekül verbleibt.

Die Versuchsergebnisse sprechen eindeutig für die β -Eliminierung. Inaktives Salz XVI wurde in aktivem Alkohol (37 000 ipm/mMol) abgebaut. Das entstehende Phenanthren hatte eine Aktivität von 23 000 ipm/mMol. Auch dieser Versuch zeigt, dass beim Abbau mit Alkoholat, im Gegensatz zu dem mit anderen Basen, ganz überwiegend die β -Eliminierung zum Zuge kommt.

Die angeführten Befunde liessen erwarten, dass auch Ylide, die bisher als stabil galten, jedoch in Nachbarschaft zur C-P-Doppelbindung aktivierte H-Atome tragen, bei erhöhten Temperaturen in Olefine und Triphenylphosphin zerfallen können. Das wurde beim Erwärmen des stabilen Triphenylphosphin-carbomethoxymethyl-carbomethoxymethylens XX auf 170° bestätigt. Man erhält dabei Fumarsäuredimethylester XXI und Triphenylphosphin:

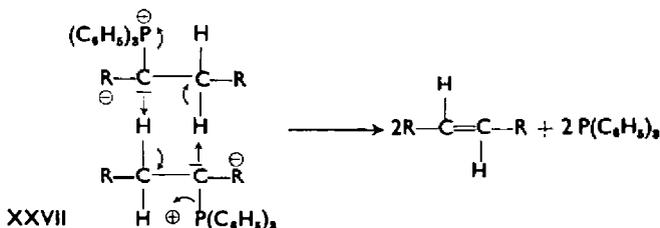


Dieses Beispiel schien geeignet zu sein, die Frage zu entscheiden, ob beim Zerfall der Ylide in Olefin und Phosphin die Protonenwanderung von der β - in die α -Stellung inter- oder intramolekular verläuft.

Aus Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (XXII) und deuteriertem

Der mittleren Linie des Triplets überlagert sich das Singulett des gleichzeitig, ebenfalls durch intermolekulare Reaktion, entstehenden nicht deuterierten Fumarsäuredimethylesters XXI. Die Integration der Flächen des Triplets zeigt, dass gleiche Mengen der Verbindung XXI und XXVI vorhanden sind. Die dritte, ebenfalls gebildete Verbindung, der deuterierte Fumarsäureester XXV, gibt sich im Signal bei $\delta^{\text{TMS}} = 6.78$ ppm nicht zu erkennen.

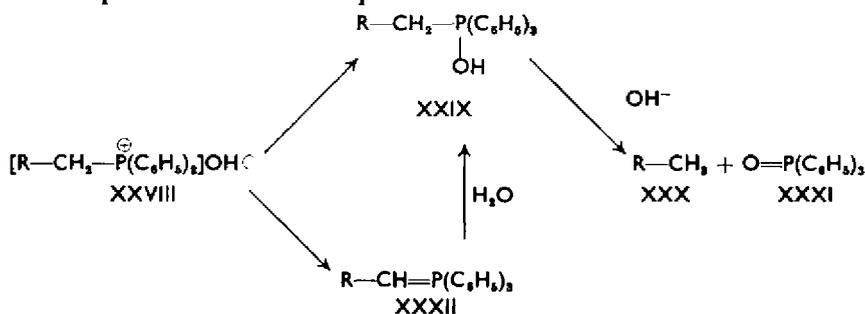
Damit ist eindeutig bewiesen, dass beim Zerfall des Ylids die Protonenwanderung intermolekular verläuft. Wir nehmen an, dass sich 2 Moleküle Ylid in einem Übergangszustand XXVII zusammenlagern:



Da die Ylide Basen sind, erfolgt eine gegenseitige β -Eliminierung mit gleichzeitigem Austritt von Triphenylphosphin. Das bedeutet, dass auch der Hofmann-Abbau von Phosphoniumsalzen, der primär mit einer α -Eliminierung am gleichen Liganden beginnt, erst durch eine intermolekulare β -Eliminierung ausgelöst wird.

Die Diskussion der bisher bekannt gewordenen Befunde über die Umsetzung von Triphenylphosphoniumsalzen mit Basen ergibt folgendes Bild:

(a) Bei der Reaktion mit Hydroxyionen OH^{\ominus} zerfällt das primär gebildete Phosphoniumhydroxyd XXVIII in einen Kohlenwasserstoff XXX und ein Phosphinoxyd XXXI (der Kohlenwasserstoff kann auch Benzol sein, das Entstehen von Triphenylphosphinoxyd ist nur als Beispiel gewählt). Dabei wird eine Verbindung XXIX mit pentakovalentem Phosphor durchlaufen:^{5b,17}

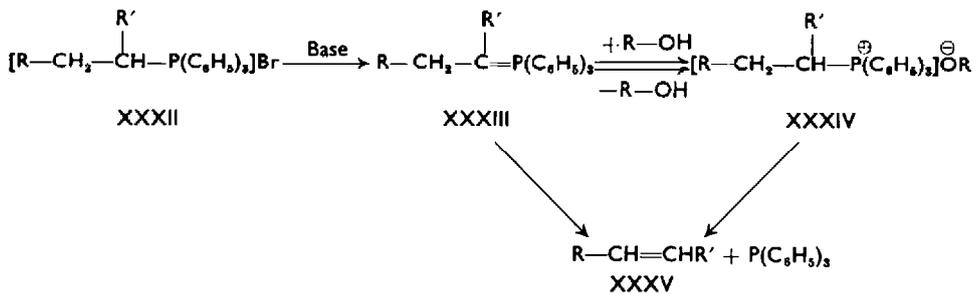


Ist die elektronenanziehende Wirkung von R gross (z.B. $\text{R} = \text{COCH}_3$, COOR') so entsteht primär nicht XXIX, sondern das OH^{\ominus} -Ion eliminiert eines der durch R acidifizierten H-Atome der α -Stellung zum P-Atom. Es kommt zur Bildung eines stabilen Ylids XXXII,^{18,19} das erst beim Kochen mit Wasser unter Durchlaufen von XXIX zu XXX und XXXI zerfällt.^{5d,18}

¹⁷ L. Hey und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 531 (1933); H. Hoffmann, *Liebeg's Ann.* 634, 1 (1960); M. Zanger, C. A. vander Werf und W. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 3806 (1959).

¹⁸ F. Ramirez und S. Dershowitz, *J. Org. Chem.* 22, 41 (1957).

¹⁹ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rügge, G. Ryser und P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* 40, 1242 (1957).



(b) Bei der Einwirkung von Basen wie z.B. Natriumamid, Phenyl-lithium oder Phosphinalkylenen entstehen aus Triphenylphosphoniumsalzen XXXII allgemein Ylide XXXIII.

Ist R elektronenanziehend, so kann neben der α -Eliminierung in gewissen Masse eine direkte β -Eliminierung unter Hofmann-Abbau zu XXXV und Triphenylphosphin erfolgen. Primär überwiegt aber auch hier die α -Eliminierung zum Ylid XXXIII, das dann in einer Sekundärreaktion durch intermolekulare Protonwanderung (gegenseitige β -Eliminierung) in das Olefin und Triphenylphosphin zerfällt.

Die Geschwindigkeit dieser Sekundärreaktion wird von den Resten R und R' bestimmt. Elektronegative Reste R erhöhen die Geschwindigkeit, da sie die Beweglichkeit der β -ständigen Protonen erhöhen. Elektronegative Reste R' verlangsamen dagegen die Reaktion, da sie die Basizität der Ylide (als Protonenacceptoren) herabsetzen. Die Tabelle 2 gibt einige Beispiele.

TABELLE 2. ZERFALLSTEMPERATUREN FÜR DEN ZERFALL VON TRIPHENYLPHOSPHINALKYLENEN IN OLEFINE UND TRIPHENYLPHOSPHIN

Nr.	Ylid	Zerfallstemperatur des Ylids	beim Zerfall isoliertes Olefin
1	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	bis 200° beständig	
2	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	170°	Fumarsäuredimethylester
3	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	50°	Zimtsäuremethylester

Die Verbindung 1 der Tabelle 2 ist beständiger als das Ylid Nr. 2, da für den Rest R der -I-Effekt der Carbomethoxygruppe grösser ist als der der Phenylgruppe. Aus dem gleichen Grunde ist jedoch die Basizität des Ylids 3 grösser als die der Verbindung 2, so dass 3 leichter zerfällt.

Unsere Untersuchungen zeigten, dass bei der Umsetzung mit Natriumalkoholat oder bei Zugabe von Alkohol zu einer Ylidlösung der Hofmann-Abbau wesentlich schneller verläuft als bei Verwendung anderer Basen und dass in diesem Fall fast ausschliesslich β -Eliminierung eintritt. Wir erklären diese Befunde folgendermassen:

Durch Basen wie Natriumamid, Lithiumorganische Verbindung oder Phosphinalkylene erfolgt eine irreversible Ylidbildung zu XXXIII. Als Protonenacceptoren

für die nun folgende β -Eliminierung stehen also nur noch die Ylide selber zur Verfügung, deren Basenstärke wesentlich geringer ist als die der zur Deprotonisierung verwendeten Verbindungen. Weiter ist zu erwarten, dass die β -Eliminierung bei Yliden im Vergleich zu Phosphoniumsalzen wesentlich erschwert ist, da das freie Elektronenpaar am C-Atom der aufgerichteten C-P-Doppelbindung die Acidität der H-Atome am benachbarten Kohlenstoffatom stark herabsetzt. Die irreversible Ylidbildung hat aus dieser Gründen einen langsamen Hofmann-Abbau zur Folge.

Bei Verwendung von Natriumalkoholat als Base liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Die Ylidbildung ist wegen des sich einstellenden Ylid-Phosphoniumalkoholat-Gleichgewichtes nicht mehr irreversibel. Das ständig im Gleichgewicht vorhandene Alkoholation, das stärker basisch ist als das Ylid, kann das Gegenion, das Phosphonium-ion, in β -Stellung angreifen, ohne dass die Energiebarriere der irreversiblen Ylidbildung im Wege steht. Es kommt somit zu einem schnellen Hofmann-Abbau.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) *Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen- α -T(II)*. In einer Mischung von 5 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Tritiumwasser (1 210 000 ipm/mMol) löst man 15 g Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen.¹⁹ Nach 24 stündigem Stehen wird filtriert und die Lösung mit 2n Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man verdünnt mit 200 ccm Wasser, saugt das ausgefallene Ylid ab, trocknet es auf einem Tonteller (kein Erwärmen solange die Substanz noch Wasser enthält) und kristallisiert aus absol. Essigester um. Schmp. 161°. Aktivitätsbestimmung 357 imp/mg, 119 200 ipm/mMol.

(2) *Umsetzung von Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen- α -T (II) mit Bromacetophenon* (I, R = C₆H₅), Zu einer Lösung von 5.88 g Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen- α -T (119 200 ipm/mMol) in 90 ccm absol. Benzol gibt man in der Siedehitze 1.84 g Bromacetophenon. Anschliessend wird 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, sodann das ausgefallene VII abgesaugt und mit Benzol gewaschen (3.7 g). Die Aktivität des Salzes wird nach gutem Trocknen im Hochvakuum bei 80° bestimmt. Gefunden 469 ipm/mg, 195 200 ipm/mMol.

Zur Abscheidung des entstandenen Triphenylphosphins wird das Filtrat mit 0.9 g Bromessigsäuremethylester versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man saugt das ausgefallene Salz ab, dampft das Filtrat im Vakuum ein, nimmt den Rückstand mit wenig Essigester auf und filtriert das ungelöste Michaeladditionsprodukt⁹ ab. Nach erneutem Eindampfen wird das zurückbleibende gelbe Öl im rotierenden Kugelrohr destilliert. Sdp._{0.001} 70–80° (Badtemperatur) Schmp 32° Ausbeute 1.13 g IV (R = C₆H₅) mit der Aktivität: 173 ipm/mg, 32 900 ipm/mMol.

(3) *Umsetzung von Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen- α -T (II) mit 1-Brom-4-phenylbutanon-2* (I, R = C₆H₅—CH₂—CH₂). Zu einer siedenden Lösung von 5.0 g Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen- α -T (119 200 ipm/mMol) in 100 ccm absol. Benzol gibt man 1.86 g 1-Brom-4-phenylbutanon-2. Anschliessend wird 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und darauf das ausgefallene VII abgesaugt (3.0 g). Die Aktivität dieser Verbindung bestimmt man nach gutem Trocknen im Hochvakuum. Gefunden: 455 ipm/mg, 189 100 ipm/mMol.

Das Filtrat wird mit 0.8 g Bromessigsäuremethylester versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei sich erneut das Salz VII (inaktiv) abscheidet. Man saugt ab, dampft das Filtrat im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol bei –40° um. Der so erhaltene IV (R = C₆H₅—CH₂—CH₂) hat einen Schmp. von 47°. (Lit.* Schmp. 47–48°). Aktivitätsbestimmung 185 ipm/mg, 40 400 ipm/mMol.

(4) *Triphenylphosphin-TBr (VIII)*. Eingefrorenes, tritiummarkiertes Wasser (0.6 g) sublimiert man im Hochvakuum über einen Rechen in einen 1000 ccm Kolben, der 2 ccm Phosphortribromid enthält. Durch langsames Erwärmen wird das gebildete TBr in eine Kühlfalle geleitet und von dort in einen 1000 ccm Kolben kondensiert, der 200 ccm absol. Äther enthält. (Kühlung der Kühlfalle auf –50°, Kühlung des Äthers mit fl. Stickstoff.) Anschliessend lässt man die Temperatur des Kolbens langsam auf Zimmertemperatur kommen, wobei gelegentlich umgeschüttelt wird um alles

TBr zu lösen. Dann gibt man dazu eine ätherische Lösung von 7.86 g Triphenylphosphin. Nach einigen Stunden wird das ausgefallene Phosphoniumbromid VIII abgesaugt. Ausbeute 9.25 g Aktivitätsbestimmung 4 487 ipm/mg, 1 545 000 ipm/mMol.

(5) *Triphenyl-(1-phenyl-2-carbomethoxy)-äthyl-phosphoniumbromid-2-T (X)*. Eine Suspension von 9.25 g Triphenylphosphin·TBr (1 545 000 ipm/mMol) und 4.38 g Zimtsäuremethylester in 22 ccm Acetonitril wird solange erwärmt bis sich beide Komponenten gelöst haben. Anschliessend fällt man das gebildete Salz mit Essigester aus. Die Verbindung kann aus Chloroform-Essigester umgefällt werden und kristallisiert mit 1 Mol H₂O. (C₂₃H₂₃BrO₂P·H₂O(522.4) Ber: C, 64.26; H, 5.39; Gef: C, 64.22; H, 5.16%). Aktivitätsbestimmung: 2 649 ipm/mg, 1 389 000 ipm/mMol.

(6) *Umsetzung von Triphenyl-(1-phenyl-2-carbomethoxy)-äthyl-phosphonium-bromid-2-T (X) mit Triphenylphosphinmethylen (XI)*. Alle angegebenen Reaktionen werden unter Stickstoffschutz durchgeführt. Zu 100 ccm wasserfreiem flüssigem Ammoniak gibt man einige Körnchen Eisen (III)—nitrat und fügt dann 0.5 g fein zerschnittenes Natrium hinzu. Sobald die zunächst auftretende blaue Farbe in Grau übergegangen ist, werden 8.60 g Triphenyl-methylphosphoniumbromid zugegeben, mit einem Glasstab gut umgerührt und dann das Ammoniak über ein Quecksilberventil abgedampft. Der Rückstand wird mit 100 ccm Benzol übergossen und dann 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die gelbe Ylidlösung filtriert man über eine G 3-Glasfritte, gibt 5.00 g fein zerriebenes X, 1 389 000 ipm/mMol hinzu und rührt solange, bis die zunächst auftretende rote Farbe verblassen. Anschliessend wird 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Von hier an kann der Stickstoffschutz entfallen. Man saugt sodann das gebildete Triphenyl-methyl-phosphoniumbromid ab. Zur Säuberung wird das Phosphoniumsalz in Chloroform gelöst und bis zur beginnenden Opaleszenz mit Benzol versetzt. Die Lösung wird dann zum Sieden erhitzt, mit Tierkohle versetzt, filtriert und auf - 40° abgekühlt. Das ausgefallene XII muss vor der Aktivitätsbestimmung im Hochvakuum bei 100° getrocknet werden Messergebnis: 404 ipm/mg, 144 500 ipm/mMol.

Das Filtrat der Reaktionslösung wird zur Abscheidung des gebildeten Triphenylphosphins mit 5 ccm Methyljodid versetzt und 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Absaugen des ausgefallenen Salzes dampft man ein, nimmt den Rückstand in Äther auf, filtriert vom Unlöslichen, dampft erneut ein und destilliert das zurückbleibende Öl in einem rotierenden Kugelrohr bei Wasserstrahlvakuum und einer Badtemperatur von 160°. Der übergegangene Zimtsäuremethylester (XIV) wird zur Reinigung im Wasserstrahlvakuum bei 100° sublimiert. Ausbeute 0.85 g Schmp. 33°. Aktivität: 7 695 ipm/mg, 1 243 000 ipm/mMol.

(7) *Spaltung des Zimtsäuremethylesters (XIV)*. Zu einer Lösung von 414 mg XIV (1 243 000 ipm/mMol) in 15 ccm aldehydfreiem Tetrahydrofuran und 5 ccm Wasser gibt man 15.4 mg Osmiumtetroxid und rührt sodann 5 Minuten. Anschliessend werden innerhalb von 70 Minuten 1.25 g Natriumperjodat gelöst in 5 ccm Wasser zugetropft und noch eine weitere Stunde gerührt. Der Inhalt des Reaktionskolbens wird darauf einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei ich in der Vorlage eine salzsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung befindet. Der in der Vorlage ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. des so gewonnenen Benzaldehyd 2,4-dinitrophenylhydrazons 234°. Aktivitätsbestimmung: 461 ipm/mg, 160 800 ipm/mMol.

(8) *Abbau des Triphenyl-(1-phenyl-2-carbomethoxy)-äthyl-phosphoniumbromids-2-T (X) mit Natriumalkoholat*. Zu einer Lösung von 0.20 g Natrium in 50 ccm absol. Methanol gibt man 4.50 g X (1 289 000 ipm/mMol) und kocht 15 Minuten unter Rückfluss. Anschliessend destilliert man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf, filtriert und trocknet die Lösung über Magnesiumsulfat. Nach Zugabe von 3.5 ccm Methyljodid wird 1 Stunde unter Rückfluss gekocht und das ausgefallene Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid abgesaugt. Das Filtrat wird eingedampft und der zurückbleibende Zimtsäuremethylester im Wasserstrahlvakuum bei 100° sublimiert. Ausbeute 1.00 g Schmp. 33°. Aktivität: 6 173 ipm/mg, 1 001 000 ipm/mMol.

Der Zimtsäuremethylester wurde nach der im Versuch Nr. 7 beschriebenen Methode mit OsO₄ KJO₄ gespalten. Aktivität des isolierten Benzaldehyd-2,4-dinitrophenyl-hydrazons 2.6 ipm/mg, 745 ipm/mMol.

(9) *Phenanthren durch Abbau von 9,10-Dihydrophenanthryl-10-triphenylphosphonium-bromid-10-T (XVI) mit Butyl-lithium*. Zu einer Suspension von 1.56 g (3 mMol) XVI,²⁰ (395 000 ipm/mMol) gibt

²⁰ Über die Darstellung dieses Salzes werden wir demnächst in einer weiteren Mitteilung berichten.

man eine Lösung von 3 mMol Butyl-lithium in n-Hexan. Anschliessend wird solange gerührt, bis alles Salz unter Rotfärbung in Lösung gegangen ist. Sodann zieht man das Lösungsmittel unter Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluss ab, gibt zu dem Rückstand 100 ccm absolutes Benzol und kocht nun solange unter Rückfluss, bis sich die rote Lösung entfärbt hat (ca. 3 Tage). Anschliessend wird das ausgefallene Lithium-bromid abgesaugt, das Filtrat mit 5 ccm Methyiodid versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dabei scheidet sich das entstandene Triphenylphosphin als Triphenyl-methyl-phosphoniumjodid ab, das abgesaugt wird (0.53 g, 64% d.Th.). Nach Eindampfen des Filtrates sublimiert man das zurückbleibende Phenanthren im Vakuum. Schmp. und Mischschmp. 99°. Ausbeute 0.37 g (69% d.Th.). Aktivitätsbestimmung 635 ipm/mg, 113 000 ipm/mMol.

(10) *Abbau des 9,10-Dihydro-phenanthryl-10-triphenylphosphoniumbromids-10-T (XVI) mit Natriumalkoholat.* Zu einer Suspension von 2.6 g XVI (395 000 ipm/mMol) in 25 ccm absolutem Methanol gibt man eine Lösung von 0.12 g Natrium in 20 ccm Methanol. Anschliessend wird 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch giesst man in 200 ccm Wasser. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank kann das auskristallisierte Gemisch von Triphenylphosphin und Phenanthren abgesaugt werden. Die Trennung der Komponenten erfolgt durch Sublimation des Phenanthrens im Vakuum. Ausbeuten: Triphenylphosphin 1.2 g (92% d.Th.), Phenanthren 0.84 g (94% d.Th.). Aktivität des Phenanthrens 79 ipm/mg, 14 100 ipm/mMol.

(11) *Abbau von inaktivem 9,10-Dihydrophenanthryl-10-triphenyl-phosphoniumbromid mit Natriumalkoholat in tritiummarkiertem Alkohol.* Analog der Vorschrift des Versuches 10 werden 2.6 g XVI mit Natriumalkoholat in tritiummarkiertem Methanol abgebaut. Die Aktivität des Methanols betrug 37 000 ipm/mMol. Aktivität des gebildeten Phenanthrens 23 000 ipm/mMol.

(12) *Triphenylphosphin-carbomethoxymethyl-carbomethoxymethylen (XX).* In Analogie zu einer Vorschrift von H. Hoffmann⁸ gibt man zu einer Mischung von 10 g XXI²¹ und 23.6 g Triphenylphosphin-hydrobromid 75 ccm Acetonitril und erwärmt solange auf dem Wasserbad bis alles in Lösung gegangen ist. Das Reaktionsgemisch wird sodann in 500 ccm Wasser gegossen, die milchig-trübe Lösung zweimal ausgeäthert und die klare wässrige Phase mit 2n NaOH alkalisch gemacht. Dabei fällt das Ylid aus. Es wird abgesaugt, über P₂O₅ getrocknet und aus absolutem Essigester umkristallisiert. Schmp. und Mischschmp. 162°.

(13) *Bromessigsäuremethyl-ester-2-D (voll deuteriert) (XXIII).* Zu 5 g voll deuterierter Essigsäure gibt man 40 mg roten Phosphor, einige Tropfen Phosphortribromid und 4.25 ccm Brom. Anschliessend wird 1 Stunde auf 60° und darauf 2 Stunden auf 100° erwärmt. Das überschüssige Brom vertreibt man darauf bei 50–60° mit einem CO₂-Strom. Die rohe Bromessigsäure lässt sich in bekannter Weise mit Diazomethan umsetzen. Sdp. des Esters 142–147°. Ausbeute 6.74 g (55% d.Th.).

(14) *Triphenylphosphin-carbomethoxymethyl-carbomethoxymethylen-β-D (voll deuteriert) XXIV* Zu einer Lösung von 10 g Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen¹⁹ in absol. Essigester gibt man 1.5 ccm Deutero-XXIII und kocht sodann 4 Stunden unter Rückfluss. Das ausgefallene Triphenyl-carbomethoxymethyl-phosphoniumbromid wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus absolutem Essigester um. Schmp. 158–160°. Ausbeute 5.7 g (93% d.Th.).

(15) *Thermische Zersetzung von Triphenylphosphin-carbomethoxymethyl-carbomethoxymethylen zu Fumarsäuredimethylester und Triphenylphosphin.* Triphenylphosphin-carbomethoxymethyl-carbomethoxymethylen (2 g) werden in einem rotierenden Kugelrohr im Wasserstrahlvakuum auf 170–190° erhitzt. Dabei destillieren die bei der Zersetzung entstehenden Komponenten über. Aus dem Destillat wird der Fumarsäuredimethylester zunächst im Wasserstrahlvakuum und dann zur weiteren Reinigung ohne Vakuum sublimiert. Der Sublimationsrückstand besteht aus Triphenylphosphin. Ausbeuten: 0.93 g Triphenylphosphin (72% d.Th.), Fumarsäuredimethylester 0.57 g (80% d.Th.).

Bei der Zersetzung des undeuterierten Ylids XX erhält man den Fumarsäuredimethylester XXI, der im NMR-Spektrum 2 Signale bei $\delta^{\text{TMS}} = 3.80$ ppm für die Methylprotonen und $\delta^{\text{TMS}} = 6.78$ ppm für die olefinischen Protonen zeigt. Die Zersetzung des deuterierten Ylids XXIV führt zum deuterierten Fumarsäuredimethylester XXV. Das NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt nur noch das Signal bei $\delta^{\text{TMS}} = 3.80$ ppm.

Die Zersetzung eines Gemisches von je 1 g XX und XXIV führt zu einem Gemisch der Ester XXI,

²¹ Beim Arbeiten mit Fumarsäuredimethylester traten bei verschiedenen Personen ausserordentlich heftige allergische Erscheinungen auf.

XXV und der halbdeutერიerten Verbindung XXVI. Für XXVI erscheint im NMR-Spektrum das Signal für die olefinischen Protonen bei $\delta_{\text{TMS}} = 6.78$ ppm als Triplett mit der Kopplungskonstante $I = 2.4$ Hz (sichtbar erst nach grösserer Auflösung). Der mittleren Linie des Triplets überlagert sich das an gleicher Stelle liegende Singulett der Verbindung XXI. Die Integration ergibt ein Flächenverhältnis für Triplett zu Singulett von 1 : 1.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Weygand, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dr. H. Simon sei für anregende Diskussionen und Durchführung der Tritiumbestimmungen gedankt.