

spektroskopie (PES) geklärt werden^[18]. Eine qualitative Betrachtung des PE-Spektrums von (2) und ein Vergleich mit demjenigen von (1)^[19] deutet auf eine derartige Wechselwirkung hin^[18].

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 899]

[1] R. Y. Levina u. T. I. Tuntsireva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 89, 697 (1953); R. Y. Levina, N. H. Mezentsova u. O. V. Lebedev, Zh. Obshch. Khim. 25, 1097 (1955).

[2] Obwohl über die Darstellung von (2) aus dem Cyclopentadienyl-Anion und 1,3-Dibrompropan berichtet wurde [3], gelang uns und anderen Arbeitsgruppen [4, 5] diese Reaktion nicht.

[3] G. Chiurdoglu u. B. Tursch, Bull. Soc. Chim. Belges 66, 600 (1957).

[4] C. F. Wilcox jr. u. G. C. Whitney, J. Org. Chem. 32, 2933, 3348 (1967).

[5] L. M. Dané, J. W. de Haan u. H. Kloosterziel, Tetrahedron Lett. 1970, 2755.

[6] C. F. Wilcox jr. u. R. R. Craig, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3866 (1961).

[7] J. M. E. Krekels, J. W. de Haan u. H. Kloosterziel, Tetrahedron Lett. 1970, 2751.

[8] L. Salem u. J. S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5947 (1969); R. Hoffmann u. R. B. Davidson, ibid. 93, 5699 (1971).

[9] E. Vogel, Chem. Ber. 85, 25 (1952).

[10] E. W. Garbisch jr., J. Org. Chem. 30, 2109 (1965).

[11] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte C,H-Analysergebnisse und massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewichte.

[12] R. H. Shapiro u. M. J. Heath, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5734 (1967).

[13] H. C. Brown u. H. M. Hess, J. Org. Chem. 34, 2206 (1969).

[14] Vgl. M. Semmelhack u. S. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8637 (1972).

[15] C. F. Wilcox jr. u. R. R. Craig, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4258 (1961).

[16] Für die Aktivierungsenthalpie der thermischen Umlagerung von (2) wurde aus thermochemischen Daten ein Wert von 28 kcal/mol abgeschätzt [5].

[17] (11), ¹H-NMR (CCl₄): τ=3.83 (m, 2H); 7.39 (m, 2H); 7.27 (m, 6H); (12), ¹H-NMR (CCl₄): τ=4.37 (m, 2H); 6.91 (m, 2H); 7.75 (m, 6H); vgl. O. Süss u. K. Möller, Liebigs Ann. Chem. 593, 91 (1956).

[18] In Zusammenarbeit mit P. Bischof und R. Gleiter, Darmstadt. Eine quantitative Interpretation des PE-Spektrums von (2) ist in Vorbereitung.

[19] R. Gleiter, E. Heilbronner u. A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 54, 1029 (1971).

β-Substituierte α-Isothiocyanaacrylsäureester^[**]

Von Dieter Hoppe^[*]

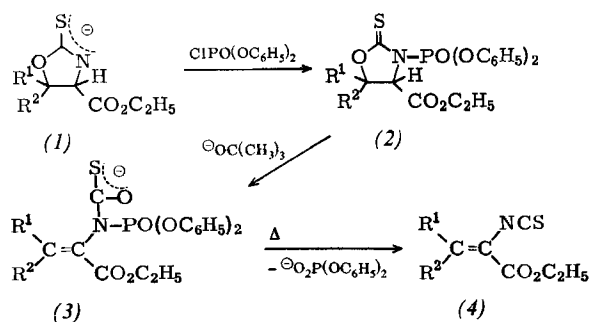
Herrn Professor Hans Brockmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bislang unbekannten α-Isothiocyanaacrylsäureester (4) lassen sich bequem im „Eintopfverfahren“ synthetisieren, wenn man die Oxazolidin-2-thion-Anionen (1) (dargestellt durch basische Kondensation von Isothiocyanessigsäure-äthylester und Carbonylverbindungen^[1]) mit Phosphorsäure-diphenylesterchlorid bei 20–30°C in Tetrahydrofuran phosphoryliert und die entstehenden 3-(Diphenoxyphosphoryl)-2-thioxo-oxazolidin-4-carbonsäure-äthylester (2) anschließend mit Kalium-tert.-butanolat zu N-Phosphoryl-N-vinyl-thiocarbamaten (3) öffnet^[2], welche zu (4) und Diphenylphosphat fragmentieren (Variante A) (Tabelle 1).

Gegen Alkoholat empfindliche β-monosubstituierte sowie β-aryl-substituierte Acrylester (4) sind auf diesem Wege nicht oder nur in unbefriedigenden Ausbeuten zugänglich. Durch Variante B wird diese Komplikation umgangen,

[*] Dr. D. Hoppe
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium.



indem man (3) zunächst bei –60°C mit Eisessig in α-(Diphenoxyphosphoryl-amino)acrylsäureester (5) überführt und sie mit Schwefelkohlenstoff und Natriumhydrid zu N-Phosphoryldithiocarbamaten (6) reagieren läßt, welche bei 20–40°C in (4) und O,O'-Diphenylthiophosphat zerfallen^[3] (Tabelle 1).

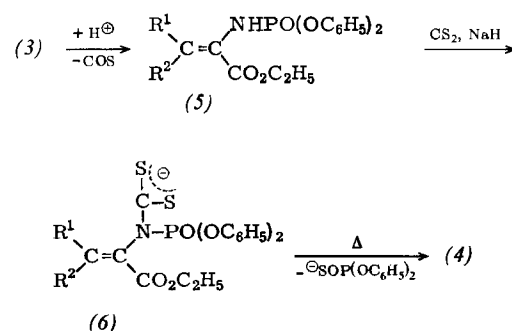


Tabelle 1. Synthetisierte α-Isothiocyanaacrylsäure-äthylester (4).

| (4) | R ¹ | R ² | Variante | Ausb. [a] [%] | Fp [°C] |
|-----|--------------------------------------|-----------------|----------|------------------|---------|
| (a) | CH ₃ | CH ₃ | A [b] | 67 | 34–35 |
| (b) | —(CH ₂) ₅ — | | A [b] | 65 | — |
| (c) | —(CH ₂) ₄ — | | A [b] | 63 | 32–33 |
| (d) | (CH ₃) ₂ CH | H | B [b] | 60 | — |
| (e) | C ₆ H ₅ | H | B [c] | 51 | 30–31 |
| (f) | C ₆ H ₅ —CH=CH | H | B [c] | 54 [d] | 75–83 |
| (g) | C ₆ H ₅ | CH ₃ | B [c] | 56 [e] | — |

[a] Bezogen auf Isothiocyanaessigsäure-äthylester.

[b] Extraktion mit n-Pentan, siehe Text.

[c] Extraktion mit Cyclohexan, siehe Text.

[d] Isomerengemisch.

[e] E/Z-Verhältnis 1.5:1.

Ausgehend von den diastereomeren Anionen (1) erhält man nur jeweils ein Isomeres der (β-monosubstituierten) Ester (4d) und (4e), denen aufgrund der NMR-Spektren vermutlich die Z-Konfiguration zukommt. (4a) wurde zum Vergleich auch durch Schwefelung von α-Isocyana-β,β-dimethylacrylsäure-äthylester^[4] [—NC statt —NCS in (4a)] mit 2-Methyl-2-propanthiol/Azo-bis-isobutyronitril^[5] in 80% Ausbeute dargestellt. Die Struktur der Verbindungen (4) ist durch ihre IR-, NMR- und UV-Spektren sowie CH-Analysen gesichert. Gegenüber gesättigten α-Isothiocyanaalkancarbonsäureestern sind die IR-Absorptionen der Isothiocyanogruppe (2020–2050 cm^{–1}) und Ester-carbonylgruppe (1720 cm^{–1}) langwellig verschoben.

Die Zwischenstufen (2c) [Fp=89°C; IR: 1735 (C=O), 1580 (OC₆H₅) und 1320 cm^{–1} (P→O)] und (5e) [Fp=112°C; IR: 3150 (NH), 1715 (C=O), 1625 (C=C) und 1585 cm^{–1} (OC₆H₅)] wurden isoliert und charakterisiert.

Durch Verknüpfung einer nucleophil leicht angreifbaren NCS-Gruppe mit einer zum Ringschluß befähigten C=C-Doppelbindung bieten sich die Ester (4) als Ausgangsstoffe für die Synthese von Thiazol-Derivaten an.

α -Isothiocyan-acrylsäureester

Zur Lösung von 40 mmol (1) (dargestellt mit Natriumhydrid^[1]) fügt man 30 ml trockenes Tetrahydrofuran und bei 20°C (anstelle von Eisessig^[1]) 10.8 g (40 mmol) Phosphorsäure-diphenylesterchlorid und rührt anschließend noch 30 min bei 20–30°C. Dann tropft man bei –60°C 5.6 g (50 mmol) Kalium-tert.-butanolat in 50 ml Tetrahydrofuran ein und prüft nach 15 min eine auf 20°C aufgewärmte Probe IR-spektroskopisch auf (4). Tritt eine intensive Absorption um 2050 cm⁻¹ auf, so wird das Gemisch auf 20°C erwärmt und aufgearbeitet (Variante A). Andernfalls (Variante B) neutralisiert man es bei –60°C mit 3.0 g Eisessig und entfernt das Solvens im Vakuum (Badtemp. max. 40°C). Die Lösung des Rückstandes in 200 ml Benzol klärt man mit 8 g Kieselgel (neutral) und zieht das Solvens im Vakuum ab. Das zurückbleibende (5) tropft man – in 50–100 ml Tetrahydrofuran und 10 ml Schwefelkohlenstoff gelöst – bei 20–40°C zur gerührten Suspension von 1.1 g (44 mmol) feinpulvrigen Natriumhydrid in 20 ml Tetrahydrofuran und läßt das Gemisch noch 3 h bei 30–40°C reagieren (unter N₂). Zur Aufarbeitung wird das Solvens im Vakuum abgezogen (Badtemp. max. 40°C). Man rührt den Rückstand mit 150 ml Petroläther (40–60°C)/Äther 2:1, läßt ihn 1 h bei 0°C stehen und dekantiert oder saugt dann vom Ungelösten ab (Vorsicht, NaH-haltig!). Man engt das Filtrat im Vakuum ein und nimmt den Rückstand mit 100 ml n-Pentan oder Cyclohexan (s. Tabelle 1) auf. Nach mindestens 8 h Stehenlassen bei 0–5°C trennt man die Lösung vom Ungelösten ab und gewinnt nach dem Verdampfen des Solvens 50–70% (4) von ca. 95-proz. Reinheit. Zur Feinreinigung kann (4) über Kieselgel (neutral) in einer eiswasser-gekühlten Säule mit peroxidfreiem Äther/n-Pentan 1:2 chromatographiert werden (R_f=0.5–0.6). Leichter flüchtige Ester (4) (Molgew. <200) überstehen auch eine Destillation bei 0.1 Torr (Badtemp. <70°C).

Eingegangen am 19. Juli 1973, ergänzt am 29. August 1973
[Z 908]

[1] D. Hoppe, Angew. Chem. 84, 956 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 933 (1972).

[2] D. Hoppe, Angew. Chem. 85, 659 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 656 (1973).

[3] W. S. Wadsworth jr. u. W. D. Emmons, J. Org. Chem. 29, 2816 (1964).

[4] U. Schöllkopf, R. Harms u. D. Hoppe, Liebigs Ann. Chem. 1973, 611.

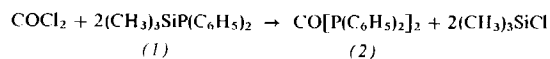
[5] T. Saegusa, S. Kobayashi u. Y. Ito, J. Org. Chem. 35, 2118 (1970).

Darstellung von Kohlensäure-bis(diphenylphosphid)

Von Hermann J. Becher und Ernst Langer^[*]

Mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan (1) als Reagens zur Einführung der —P(C₆H₅)₂-Gruppe ist es möglich, unter milden Bedingungen Bis(diphenylphosphide) auch von Dicarbonsäuren wie Oxalsäure oder Phthalsäure zu erhalten, bei denen die Darstellung von Acylphosphiden aus Acylchlorid und Alkalimetall-diorganylphosphiden nicht gelingt^[1]. Da das zuletzt genannte Verfahren auch bei Versuchen versagt hat, bisher unbekannte Bis(diorganylphosphide) der Kohlensäure herzustellen^[2], schien uns die Umset-

zung von (1) mit Phosgen im Anschluß an unsere frühere Arbeit^[1] erfolgversprechend. Das nach



erwartete Kohlensäure-bis(diphenylphosphid) (2) läßt sich in der Tat als festes, gelbes Produkt isolieren, wenn man die Reaktanden in Äther bei –110°C zusammengibt. Entsprechende Ansätze bei –60°C und höheren Temperaturen führen nicht zum Ziel; unter diesen Bedingungen beobachteten wir ebenso wie Issleib et al. bei ihren Versuchen mit Alkalimetall-diorganylphosphiden^[2] Entwicklung von CO. Ferner konnte die Bildung von Tetraphenyldiphosphan in der Lösung nachgewiesen werden.

Nach der Abtrennung von (2) bei tiefer Temperatur aus der Reaktionslösung ist das feste Produkt unter Sauerstoffausschluß bei Raumtemperatur einigermaßen stabil. In Gegenwart von Sauerstoff tritt nach kurzer Verzögerung lebhafte Oxidation unter Aufhellung der gelben Farbe ein. Beim Erwärmen zersetzt sich die Verbindung auch unter Luftausschluß.

Die Elementaranalyse ergab für C, H und P korrekte Werte.

Das IR-Spektrum von (2) wurde an einem KBr-Preßling in einer evakuierten Tieftemperaturküvette bei –196°C aufgenommen und zeigte neben zahlreichen Banden der —P(C₆H₅)₂-Gruppe eine Bande bei 1602 cm⁻¹, deren Intensität rasch abnahm, wenn man die Probe sich auf Raumtemperatur erwärmen und Luft in die Küvette eintreten ließ. Gleichzeitig verschwand die gelbe Farbe der Probe. Diese Bande ist als νCO von (2) anzusehen und gegenüber anderen Carbonylverbindungen stark erniedrigt. Ein ähnlicher Effekt wurde von Brook et al. bei CO[Si(C₆H₅)₃]₂ sowie CO[Ge(C₆H₅)₃]₂ beobachtet^[3]. Diesen Verbindungen entspricht (2) auch hinsichtlich seiner geringen Stabilität.

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 1.42 g (0.014 mol) COCl₂ in 35 ml Diäthyläther gibt man unter Stickstoff bei –110°C unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 7.4 g (0.029 mol) (1) in 20 ml Äther. Die Mischung färbt sich sofort gelb. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der unter Sauerstoffausschluß auf einer gekühlten Fritte gesammelt wird. Ausbeute an (2) ca. 40%.

Eingegangen am 22. Juni 1973 [Z 874]

[1] H. J. Becher, D. Fenske u. E. Langer, Chem. Ber. 106, 177 (1973).

[2] K. Issleib u. E. Priebe, Chem. Ber. 92, 3183 (1959); K. Issleib u. O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem. 346, 241 (1966).

[3] A. G. Brook u. G. I. D. Peddle, J. Organometal. Chem. 5, 106 (1966).

Dinickel-tetrakis(dimethylphosphonium-bismethylid), eine neuartige Käfigverbindung

Von Hans Heinz Karsch und Hubert Schmidbaur^[*]

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen von Ylid-Komplexen wesentlich stabiler sind als die einfacher Alkyl-Derivate. Die Einführung eines Onium-Zentrums bewirkt die Existenzfähigkeit sonst we-

[*] Prof. Dr. H. J. Becher und Dipl.-Chem. E. Langer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenacker Weg 9

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H. H. Karsch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland