

Tabelle 1. Umsetzungen von (4) mit Elektrophilen zu Produkten vom Typ (5) [a, b].

Elektrophil	Ausb. [%]		¹ H-NMR [d] δ [ppm]
	spektr. [c]	rein [b]	
CH ₃ I	95	80	3.97 (q)
n-C ₅ H ₁₁ I	91	82	3.86 (br. t)
n-C ₁₀ H ₂₁ Br	80	79	3.87 (br. t)
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	48	44	4.08 (m)
C ₆ H ₅ CHO	85	70	4.18 (m)
(C ₆ H ₅) ₂ CO	78	63	5.16 (s)
(CH ₃) ₂ CH-CHO	80	23	3.73-4.02 (m)
Cyclohexanon	27	17	4.24 (s)
CH ₃ CON(CH ₃) ₂	56	33	4.71 (s)

[a] Auch die hier nicht angegebenen NMR-Daten und andere spektroskopische Daten (z. B. zwei breite Thioamidbanden bei 1330–1420 und 1450–1510 cm⁻¹) sowie die Elementaranalysen (innerhalb 0.3 %) sind mit den erwarteten Strukturen im Einklang.

[b] Außer den Addukten an Benzaldehyd (Fp=105°C), Benzophenon (Fp=150°C) und Cyclohexanon (Fp=104.5°C) sind (5) Öle, die chromatographisch gereinigt wurden.

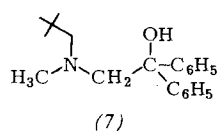
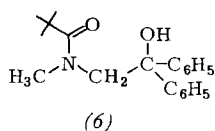
[c] Aus Gewicht des Rohprodukts und NMR-Vergleich mit analysenreiner Substanz bestimmt.

[d] Angegeben ist das α-N-CH₂-Signal. Die *tert*-Butylgruppe erscheint zwischen 1.38 und 1.46, die Methylgruppe zwischen 3.2 und 3.5 ppm (beides Singulets). Lösungsmittel: CCl₄ oder CDCl₃.

lediglich die Nitrosamine (1a) als Aminomethylierungsreagentien großer Anwendungsbreite^[2].

Wir fanden jetzt in der Thiopivaloylgruppe einen weiteren Substituenten X, der die quantitative Metallierung zu (bis –50°C) stabilen Derivaten vom Typ (2) erlaubt. So gelingt die Überführung von (3) in die Organolithium-Verbindung (4) unter den im Formelschema angegebenen Bedingungen. Umsetzung von (4) mit Alkylhalogeniden und Carbonylverbindungen führt unter C–C-Verknüpfung zu den Produkten (5) (Tabelle 1). Alkylierungen gelingen besser als Hydroxyalkylierungen; dies steht im Gegensatz zur Reaktivität lithierter Nitrosamine, welche man typische Carbonylophile nennen kann^[2].

Die Thioamide (5) lassen sich mit alkalischem H₂O₂^[9] glatt in Amide umwandeln, wie wir am Beispiel (6) (93 %, Fp=95.5°C) zeigen konnten. Neopentylamine sind aus (5) durch Entschwefelung mit LiAlH₄^[4b, 10] zugänglich [Beispiel: (7); 88 %; Fp=84.5°C].



Eingegangen am 23. März 1976 [Z 432]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 25530-28-3 / (4): 58832-32-9 / (6): 58832-33-0 / (7): 58832-34-1.

Tabelle 1. Elektrophile (von oben nach unten):

74-88-4 / 628-17-1 / 112-29-8 / 100-39-0 / 100-52-7 / 199-61-9 / 78-84-2 / 108-94-1 / 127-19-5.

Tabelle 1. (5) (von oben nach unten):

58856-07-8 / 58832-24-9 / 58832-25-0 / 58832-26-1 / 58832-27-2 / 58832-28-3 / 58832-29-4 / 58832-30-7 / 58832-31-8.

[1] Teil der geplanten Dissertation von W. L., Universität Gießen.

[2] D. Seebach u. D. Enders, Angew. Chem. 87, 1 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 15 (1975); D. Enders, Dissertation, Universität Gießen 1974.

[3] B. Bánkaidi u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 85, 861 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 836 (1973); R. R. Fraser u. P. R. Hubert, Can. J. Chem. 52, 185 (1974).

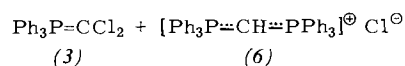
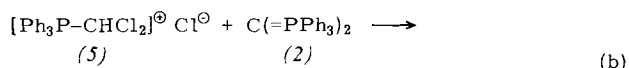
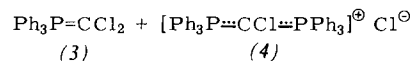
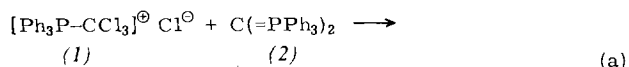
- [4] a) D. Enders u. D. Seebach, Angew. Chem. 85, 1104 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1014 (1973); b) D. Seebach, W. Lubosch u. D. Enders, Chem. Ber., im Druck.
[5] R. Dach, unveröffentlichte Versuche, Universität Gießen (1974/75).
[6] P. Beak u. R. Farney, J. Am. Chem. Soc. 95, 4771 (1973).
[7] H. Böhme u. P. Plappert, Chem. Ber. 108, 2827 (1975).
[8] P. Savignac et al., C. R. Acad. Sci. C 279, 609 (1974); Tetrahedron Lett. 1974, 2651; J. Organomet. Chem. 57, C47 (1973); Tetrahedron 31, 877 (1975).
[9] H. Vorbrüggen u. P. Strehlke, Chem. Ber. 106, 3039 (1973).
[10] M. W. Cronyn u. J. E. Goodrich, J. Am. Chem. Soc. 74, 3936 (1952).

(Dichlormethylen)triphenylphosphoran

Von Rolf Appel, Fritz Knoll und Harald Veltmann^[*]

(Dichlormethylen)triphenylphosphoran (3) erhält man aus Triphenylphosphan und Dichlorcarben, das während der Umsetzung aus Chloroform mit Kalium-*tert*-butanolat^[1] erzeugt wird. (3) entsteht ebenfalls bei der Reaktion von Triphenylphosphan mit Tetrachlorkohlenstoff als kurzlebiges Zwischenprodukt^[2], das sich – ebenso wie bei der Darstellung nach^[1] – nicht isolieren, sondern lediglich durch Wittig-Reaktion mit Carbonylverbindungen nachweisen ließ.

Erste Hinweise für eine mögliche Isolierung lieferten Versuche, (3) durch Dechlorierung des (Trichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorids (1) bzw. Dehydrochlorierung des (Dichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorids (5) mit überschüssigem Bis(triphenylphosphoraniden)methan (2) gemäß den Gleichungen (a) und (b) zu gewinnen^[3].



Bei den in Acetonitril bzw. Dichlormethan durchgeführten Umsetzungen tauchte im ³¹P-NMR-Spektrum (85 % H₃PO₄ als externer Standard) bei –21.6 ppm ein bei den anderen Darstellungsverfahren nicht beobachtbares Singulett auf, das auf Zusatz von Benzaldehyd augenblicklich verschwand. Danach waren Triphenylphosphanoxid und β,β-Dichlorstyrol nachweisbar.

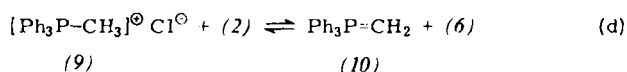
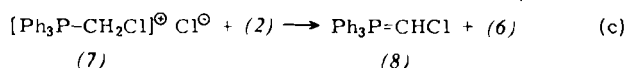
Auch ohne Zugabe von Benzaldehyd verschwindet das Signal nach und nach, was auf eine Deprotonierungsreaktion des Ylids (3) mit den Lösungsmitteln hinweist. Zur Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums wurde das am Alkylkohlenstoff ¹³C-markierte Salz (5) daher in Deuteriobenzolsuspension mit (2) umgesetzt. Das durch Phosphor-Kopplung zum Dublett aufgespaltene Signal des Ylid-C-Atoms erscheint bei δ = –73.9 ppm (J_{P-¹³C} = 72.3 Hz). ¹³C-NMR-spektroskopisch wurde sichergestellt, daß bei der Hydrolyse von (3) nur Dichlor-

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dr. F. Knoll und Dipl.-Chem. H. Veltmann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Max-Planck-Straße 1, 5300 Bonn

methan und Triphenylphosphanoxid entstehen (TMS als interner Standard).

Entscheidend für die Isolierung des nach Gl. (b) dargestellten reinen, salzfreien Ylids (3) im präparativen Maßstab ist die Verwendung protoneninaktiver Lösungsmittel, mit denen das stark basische Ylid kein korrespondierendes Base-Säure-Paar bilden kann. Als geeignet erwies sich ein Gemisch aus Chlorbenzol und Toluol, in dem (3) hinreichend löslich ist. Es bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels als gelbe, zwischen 115–122°C sich zersetzende Substanz zurück, die über Tage lagerfähig ist. Lösungen von (3) sind dagegen nur begrenzt haltbar; sie färben sich unter Abscheidung eines Wandbelages zunehmend dunkler. Die Existenz und monomere Struktur von (3) ist außer durch das ^{13}C -NMR-Spektrum durch Elementaranalyse und kryoskopische Molmassebestimmung gesichert (ber. 345.2, gef. 335). Im Massenspektrum findet sich das Molekülion ($m/e = 344$) mit seinem durch die beiden Chloratome hervorgerufenen Isotopenmuster bei einer Ionisierungsspannung von 13 eV.

Bei der Dehydrochlorierung des (Chlormethyl)triphenylphosphonium-chlorids (7) mit überschüssigem (2) entsteht das (Chlormethylen)phosphoran (8), dessen ^{31}P -NMR-Signal bei -16.9 ppm beobachtet wird. Dagegen führt die im ^{31}P -NMR-Spektrum verfolgte Umsetzung nach Gl. (d) lediglich zu einer Verbreiterung der Signale der Ausgangssubstanzen, was auf vergleichbare Basizitäten der beiden Ylidssysteme, verbunden mit einem raschen Protonenaustausch, zurückzuführen sein dürfte.



(Dichlormethylen)triphenylphosphoran (3)

3.81 g (0.01 mol) (5)^[4] und 6.7 g (0.0125 mol) (2)^[5] werden 6 h bei Raumtemperatur in 10 ml Chlorbenzol und 15 ml Toluol gerührt. Nach Absaugen (Glasfritte) und dreimaligem Auswaschen des Rückstandes [(6) und überschüssiges (2)] mit je 10 ml Toluol wird das klare Filtrat im Vakuum schonend bis zur Trockne eingengt. Man erhält 1.9 g (55%) (3) als gelbes Pulver, das sich erneut monomer in Toluol lösen läßt.

Eingegangen am 24. Februar 1976 [Z 435]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 7533-52-0 / (3): 6779-08-4 / (5): 57212-38-1 / (6): 58513-98-7 / (7): 5293-84-5 / (8): 29949-92-6 / (9): 1031-15-8 / (10): 3487-44-3 / ^{31}P : 7723-14-0.

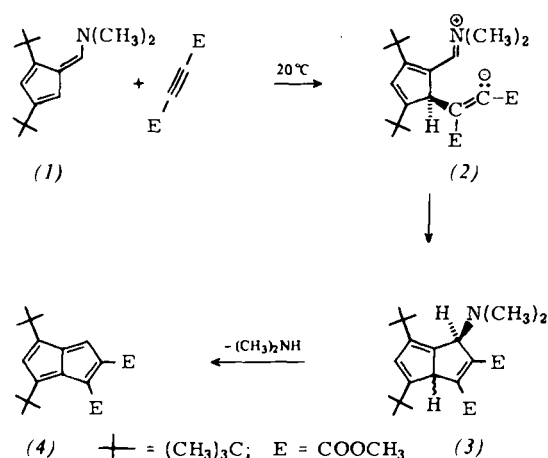
- [1] A. J. Speziale, G. J. Murco u. K. W. Ratts, J. Am. Chem. Soc. 82, 1260 (1960); A. J. Speziale u. K. W. Ratts, *ibid.* 84, 854 (1962).
 [2] R. Rabinowitz u. R. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 84, 1312 (1962); R. Appel, F. Knoll, W. Morbach, H. D. Wihler u. H. Veltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976); vgl. R. Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 801 (1975).
 [3] R. Appel, vorgetragen beim 25. IUPAC-Kongreß in Jerusalem am 10. Juli 1975.
 [4] R. Appel u. W. Morbach, noch unveröffentlicht.
 [5] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961).

[6+2]-Cycloadditionsreaktionen von Pentafulvenen. Eine einfache Pentalen-Synthese^[**]

Von Klaus Hafner und Minoru Suda^[*]

Alle bisher bekannt gewordenen Synthesen des Pentalens und seiner Derivate erfordern mehrere Reaktionsschritte sowie oftmals die Isolierung wenig beständiger Zwischenstufen^[1]. Wir fanden in der [6+2]-Cycloaddition^[2] von 6-Dimethylamino-fulvenen mit elektronenarmen Acetylen-Derivaten eine einfache und bei 20°C als „Eintopfreaktion“ durchführbare Synthese von Pentalenen.

Während 6-Dimethylamino-fulven mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 20°C in Benzol eine Michael-Addition eingeht^[3], vereinigt sich 1,3-Di-*tert*-butyl-6-dimethylamino-fulven (1)^[4] mit dem Alkin unter den gleichen Reaktionsbedingungen vermutlich über die dipolare Zwischenstufe (2) und deren Cyclisierungsprodukt (3) zum thermisch und an der Luft stabilen 4,6-Di-*tert*-butyl-pentalen-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (4) (Ausb. 44%, blaue Blättchen vom $F_p = 120\text{--}121^\circ\text{C}$).



Das Elektronenspektrum von (4) (in *n*-Hexan) gleicht dem des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-pentalens^[1], jedoch bewirken die Estergruppen eine bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Maximums um 70 nm [$\lambda_{\text{max}} = 259$ ($\log \epsilon = 4.29$), 357 (3.71), 668 nm (2.36)]. Das die Konstitution von (4) beweisende 60-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3) besteht aus sechs Singulets, von denen je zwei den beiden Ringprotonen [$\tau = 3.85$ (H-3) und 5.07 (H-5)], den Ester-Methylprotonen ($\tau = 6.24$ und 6.36) und den *tert*-Butylprotonen ($\tau = 8.96$ und 9.02) zuzuordnen sind. Die Lage des H-5-Signals bei vergleichsweise hohem Feld weist auf einen paramagnetischen Ringstrom in (4) hin. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von (4) (in CDCl_3) zeigt für die Ring-C-Atome je ein Signal bei $\delta = 129.3$ (C-5), 134.7 (C-3), 135.1, 135.9 (C-1, C-2), 141.6, 143.7 (C-6a, C-3a), 161.7 und 162.9 (C-4, C-6) sowie je vier Signale für die *tert*-Butyl-C-Atome bei $\delta = 27.9$, 28.6 (CH_3), 33.0 und 34.9 (quart. C) und für die Ester-C-Atome bei $\delta = 51.3$ und 51.9 (CH_3O) sowie 167.4 und 173.0 ($\text{C}=\text{O}$). Im Gegensatz zu Pentalen und dessen einfachen Alkyl-Derivaten^[5] zeigt (4), ebenso wie 1,3,5-Tri-*tert*-butylpentalen^[1], auch bei erhöhter Temperatur keine Tendenz zur Dimerisierung^[6].

Mit Propiolsäure-methylester oder Propionaldehyd liefert (1) in ca. 40% Ausbeute die Pentalen-Derivate (5), die bei

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. M. Suda
 Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.