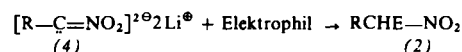


aufeinanderfolgende Zugabe von einem Äquivalent Benzoesäuremethylester und 2.5 Äquivalenten HCl (in THF) zu (4), $R=(CH_3)_2CH$, bei $-90^\circ C$. In einem Kontrollexperiment mit dem mit einem Äquivalent Butyllithium erzeugten Nitronat (1), $M^+=Li^+$, bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen kein Produkt (2).

Tabelle 1. α -Nitroester und -ketone, α -Nitro(phenylthio)alkane sowie β -Nitroalkohole als Produkte (2) [a] aus Nitronatdianion-Derivaten (4) und Carbonsäureestern, -anhydriden und -chloriden sowie Alkylhalogeniden, Aldehyden und Ketonen. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-T-60-Instrument mit TMS als innerem Standard gemessen.



Nr.	R	Elektrophil [E in (2)]	Ausb. [%]	¹ H-NMR [b]
1	H	Diethylcarbonat [C ₂ H ₅ OCO]	65	5.1, s
2	C ₂ H ₅	Dimethylcarbonat [CH ₃ OCO]	55	4.9, t (7)
3	(CH ₃) ₂ CH	Chlorkohlensäure- methylester [CH ₃ OCO]	65	4.8, d (8)
4	n-C ₄ H ₉	Dimethylcarbonat [CH ₃ OCO]	65	5.0, t (8)
5	(CH ₃) ₂ CH	Acetanhydrid [CH ₃ CO]	30	4.8, d (8)
6	(CH ₃) ₂ CH	Buttersäure- methylester [n-C ₃ H ₇ CO]	60	4.8, d (9)
7	(CH ₃) ₂ CH	Isobuttersäure- methylester [(CH ₃) ₂ CH-CO]	75	5.0, d (8)
8	(CH ₃) ₂ CH	Methylbenzoat [C ₆ H ₅ CO]	75	5.7, d (8)
9	C ₆ H ₅ S	1-Brom-pentan [n-C ₅ H ₁₁]	70	5.3, t (7)
10	C ₆ H ₅ S	1-Iod-hexan [n-C ₆ H ₁₃]	75	5.3, t (7)
11	C ₂ H ₅	Benzaldehyd [C ₆ H ₅ CH(OH)]	80 [c]	4.4, dt (4/10)
12	C ₆ H ₅ S	Benzaldehyd [C ₆ H ₅ CH(OH)]	80 [c]	5.3, m
13	C ₂ H ₅	Aceton [(CH ₃) ₂ C(OH)]	40	4.3, dd (4/12)
14	C ₂ H ₅	Cyclohexanon [(CH ₂) ₅ C(OH)]	65	4.2, dd (4/10)
15	C ₂ H ₅	Benzophenon [(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)]	65	5.3, dd (4/11)

[a] Bei den bekannten Produkten (Nr. 1–4, 13, 14) stimmen die hier erhaltenen physikalischen Daten mit den Literaturangaben überein [1, 4].

[b] δ -Werte [ppm], Multiplizität und Kopplungskonstante [Hz] der α -Nitroprotonen.

[c] Diastereomergemische.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Beispiele zeigen: a) die zweifache Deprotonierung zu (4) gelingt mit zahlreichen Nitroalkanen (Nr. 1–4, 9)^[1]; b) die doppelt metallierten Nitroalkane (4) lassen sich mit Carbonsäure-Derivaten zu α -Nitrocarbonylverbindungen C-acylieren (Nr. 1–8); c) mit (4), $R=SC_6H_5$, gelingt die C-Alkylierung (Nr. 9 und 10); d) die auch über einfache Nitronate (1) unter Basenkatalyse, z. B. mit Aminoethanol^[1], mögliche Nitroaldolreaktion verläuft vor allem bei sterischer Behinderung mit (4) in besseren Ausbeuten (Nr. 11–15).

Eingegangen am 1. Juli 1976 [Z 486]

[1] Siehe Literaturzitate in: O. von Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. H. Schwarz u. A. Segnitz in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Bd. X/1; Thieme, Stuttgart 1971; H. Feuer in S. Patai:

The Chemistry of the Nitro- and Nitroso Groups, Teil 1 und 2. Wiley-Interscience, New York 1969/70.

[2] Bei höheren Temperaturen werden die Reaktionen sehr unübersichtlich: A. K. Hoffmann, A. M. Feldman u. E. Gelblum, J. Am. Chem. Soc. 86, 646 (1964); S. Wawzonek u. J. V. Kempf, J. Org. Chem. 38, 2763 (1973).

[3] a) Die doppelte Deprotonierung von 1-Aryl-2-nitroethanen verläuft anders: R. Henning, F. Lehr u. D. Seebach, Helv. Chim. Acta 59 (1976), im Druck; b) Nitro(phenylthio)methan ($n_D^{20}=1.5768$) stellten wir aus C₆H₅SCl und dem Na-Salz von Nitromethan her.

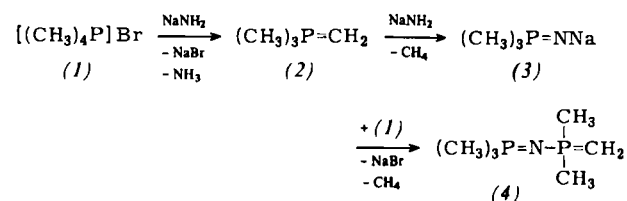
[4] W. Steinkopf, Justus Liebigs Ann. Chem. 434, 21 (1923).

Ein Methylen-di- λ^5 -phosphazen durch Amidspaltung von Tetramethylphosphoniumsalzen

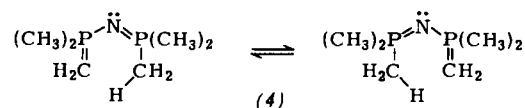
Von Hubert Schmidbaur und Hans-Joachim Füller^[*]

Zur Darstellung von salzfreiem Trimethyl(methylen)phosphoran (2) wurde die Dehydrohalogenierung von Tetramethylphosphoniumsalzen (1) mit Natriumamid in siedendem Tetrahydrofuran empfohlen^[1]. Bei der wiederholten Ausführung der Reaktion ergab sich jedoch nun, daß sie nicht frei von Nebenreaktionen ist und daß man bei geeigneter Variation der Bedingungen in hohen Ausbeuten das Methylen-di- λ^5 -phosphazen (4) erhält. Neben Ammoniak wird auch Methan entwickelt, das gaschromatographisch identifiziert werden konnte.

Wir vermuten, daß als Vorstufe das Imid^[2] (3) gebildet wird, da zumindest in zwei weiteren Fällen^[3] eine Abspaltung von Kohlenwasserstoffen aus Phosphoniumsalzen mit Alkalimetallamid beobachtet wurde. Das Anion dieser Vorstufe kann dann als starkes Nucleophil ein zweites Phosphoniumzentrum unter Methanabspaltung angreifen, wobei (4) entsteht. Wird nun nicht in der Siedehitze, sondern bei Raumtemperatur gearbeitet, so sind die Folgereaktionen (vermutlich aus Löslichkeitsgründen) schneller als die primäre Bildung von (2), so daß letzteres laufend verbraucht wird.

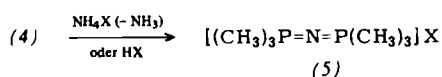


(4) ist eine schwachgelbe, hochreaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen gut kristallisiert. Aus den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-Spektren geht hervor, daß es sich bei diesem Ylid um eine fluktuierende Verbindung handelt; bei höherer Temperatur sind die 17 H-, die 6 C- und die 2 P-Atome jeweils äquivalent! Erst beim starken Abkühlen können die unterschiedlichen Positionen im Molekül separiert werden. Für dieses Phänomen ist ein rascher Protonenplatzwechsel^[4] verantwortlich zu machen, der in (4) abgesehen von intermolekularen Vorgängen^[5] vor allem auch intramolekular verläuft. Der Protonenaustausch in (2) ist wesentlich langsamer.



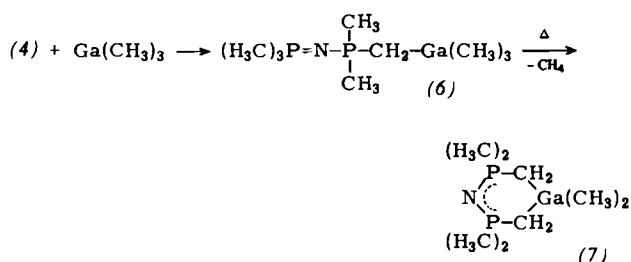
Bei der Umsetzung mit Säuren oder ihren Ammoniumsalzen^[6] entstehen aus (4) die Bis(trimethylphosphoranyliden)-ammoniumsalze (5), die bisher nur schwer zugänglich waren^[2].

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H.-J. Füller
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

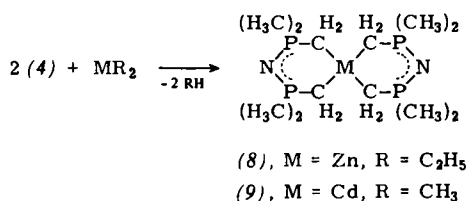


X = Cl, Br, I, etc.

(4) ist wie andere Ylide^[7] ein ausgezeichneter Komplexbildner für zahlreiche metallische Zentren, mit dem sich σ -gebundene Organometall-Verbindungen aufbauen lassen. So liefert z. B. die Umsetzung mit Trimethylgallium zunächst wie die entsprechende Reaktion mit (2)^[9] ein 1:1-Addukt (6), Fp = 25–27°C^[8]. Im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2-\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, das unersetzt destillierbar ist^[9], spaltet (6) beim Erhitzen Methan ab und ergibt das Chelat (7), Fp = 68–69°C^[8].



Bei der Reaktion von (4) mit Diethylzink oder Dimethylcadmium (Molverhältnis 2:1) ist keine entsprechende Vorstufe faßbar, sondern es entstehen sofort die Chelate (8) bzw. (9) (Fp = 75–77 bzw. 86–88°C^[8]).



(4) läßt demnach Analogien zum Acetylaceton und zum isoelektronischen Bis(trimethylphosphoranylidene)methan^[10] erkennen.

Pentamethyl(methylen)di- λ^5 -phosphazen (4)

68 g (0.40 mol) (1) (oder das Chlorid) werden in eine Suspension von 22 g (0.56 mol) NaNH₂ in 750 ml THF eingetragen. Nach 35 h Rühren unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 25°C wird filtriert und im Vakuum fraktioniert; man erhält nach einem Vorlauf von (2) 22.4 g (4) (68%), Kp = 148–150°C/30 Torr, Fp = 14°C. ¹H-NMR (in [D₈]-Toluol bei –60°C, TMS ext.): δ = 1.19 (d, 9H, J(HCP) = 13.4 Hz), 1.37 (d, 6H, J(HCP) = 13.0 Hz), 0.10 (d, 2H, J(HCP) = 6.5 Hz). Bei ³¹P-Experimenten werden drei Singulets (9:6:2) erhalten. Bei +80°C kollabieren alle Signale zu einem einzigen breiten Singulett. ¹³C-NMR (wie oben bei –20°C, {¹H}): δ = 18.0 (dd, 3C, J(CP) = 69.1, J(CPNP) \approx 2.9 Hz), 24.2 (dd, 2C, J(CP) = 72.8, J(CPNP) \approx 5.1 Hz), 10.0 (dd, 1C, J(CP) = 89.7, J(CPNC) \approx 2.9 Hz). Bei erhöhter Temperatur treten Signalverbreiterung und -kollaps ein. ³¹P-NMR (wie oben bei –80°C gegen H₃PO₄ ext., {¹H}): $\delta_{\text{P}1}$ = 15.5 (d, J(PNP) = 8.0 Hz), $\delta_{\text{P}2}$ = 21.1 (d). Beim Erwärmen tritt Signalverbreiterung ein.

Eingegangen am 11. Februar 1976 [Z 487a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Köster, M. A. Grassberger u. D. Simić, Justus Liebigs Ann. Chem. 734, 211 (1970).
[2] H. Schmidbaur u. G. Jonas, Chem. Ber. 101, 1271 (1968).
[3] R. Nast u. K. Käß, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 75 (1967); S. C. Avancino, W. L. Jolly, M. S. Lazarus, W. B. Perry, R. R. Rietz u. T. F. Schaaf, Inorg. Chem. 14, 1595 (1975).
[4] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 605 (1968); H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzwow, ibid. 106, 1251 (1973).

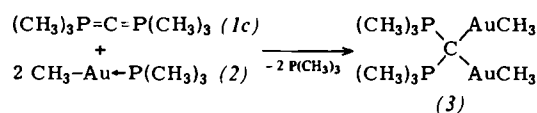
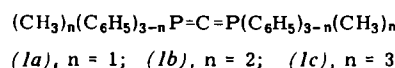
- [5] R. Hoffmann, D. B. Boyd u. S. Z. Goldberg, J. Am. Chem. Soc. 92, 3929 (1970).
[6] H. Schmidbaur u. H. Stühler, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 202 (1974).
[7] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
[8] Zusammensetzung und Struktur sind durch Elementaranalysen sowie ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren gesichert. H. Schmidbaur u. H.-J. Füller, noch unveröffentlicht.
[9] H. Schmidbaur, H.-J. Füller u. F. H. Köhler, J. Organomet. Chem. 99, 353 (1975).
[10] H. Schmidbaur u. O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975); Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 8 (1976).
[11] Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. F. H. Köhler und Frl. G. Freitag für diese Spektren.

Die ambidenten Ligandeigenschaften des Bis(trimethylphosphoranylidene)methans

Von Hubert Schmidbaur und Oswald Gasser^[*]

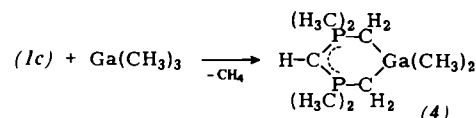
Über zehn Jahre nach der erstmaligen Synthese eines „Carbodiphosphorans“ R₃P=C=PR₃ (mit R = C₆H₅) durch Ramirez et al.^[1] gelang vor kurzem die Darstellung partiell [(1a), (1b)]^[2] oder voll methylierter Analoga [(1c)]^[3]. Das Studium der Ligandeigenschaften^[4] dieser Doppel-ylide zeigte, daß sich die methylierten Verbindungen im Gegensatz zum ausschließlich phenylierten Grundkörper ambident verhalten und somit neuartige Chelatbildner sind.

(1c) reagiert mit zwei Äquivalenten Methyl(trimethylphosphan)gold (2)^[5] unter Freisetzung von zwei Äquivalenten des Phosphans zu einem 1:2-Komplex, dem nach analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur (3) zuzuordnen ist.

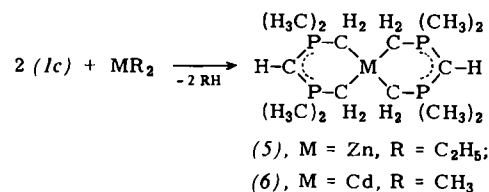


Das farblose, luftempfindliche, thermisch bis 80°C stabile und in organischen Lösungsmitteln lösliche Produkt (3) ist ein weiteres Beispiel für Moleküle mit zwei Goldatomen an einem tetraedrisch koordinierten C-Atom^[6].

Bei 1:1-Umsetzungen von (1c) mit Trimethylgallium wird dagegen schon kurz oberhalb Raumtemperatur rasch Methan entwickelt, und es entsteht das Chelat (4).



Aus Diethylzink oder Dimethylcadmium schließlich werden mit (1c), ebenfalls unter Alkanabspaltung, die Chelate (5) und (6) erhalten.



(4), (5) und (6) (Fp = 41, 85 bzw. 84°C) sind farblose, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche und im Vakuum

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. O. Gasser
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2