

ersten UV-absorbierenden Peaks (Nr. 121–170) wird an Sephadex LH-20 (Säule 1.8×147 cm) im gleichen Lösungsmittel nochmals chromatographiert. Dabei erscheint in Nr. 38–54 der 7.3-ml-Fractionen einheitlich (1a) (33 mg=8.7%), das mit dem ursprünglichen (1a) in jeder der oben genannten Eigenschaften identisch ist. – Beide Arbeitsvorschriften lassen sich auf die Phallisin-Reihe übertragen.

Eingegangen am 15. Februar 1977 [Z 677]

- [1] 52. Mitteilung über die Inhaltsstoffe des grünen Knollenblätterpilzes. – 51. Mitteilung: A. Gauhe, Th. Wieland, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, im Druck.
 [2] Th. Wieland, Science 159, 946 (1968).
 [3] Th. Wieland, I. Sangl, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 160 (1964).
 [4] F. Fahrenholz, H. Faulstich, Th. Wieland, Justus Liebigs Ann. Chem. 743, 83 (1971); H. Faulstich, E. Nebelin, Th. Wieland, ibid. 1973, 50; H. Heber, H. Faulstich, Th. Wieland, Int. J. Pept. Protein Res. 6, 381 (1974).
 [5] H. Faulstich, Th. Wieland, Eur. J. Biochem. 22, 79 (1971).
 [6] Th. Wieland, J. X. deVries, A. Schäfer, H. Faulstich, FEBS-Lett. 54, 73 (1975).

Dimere des Ketenyliden- und N-Phenyl-keteniminyliden-triphenylphosphorans

Von Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid, Dieter Sandmeier und Lothar Kisielowski[*]

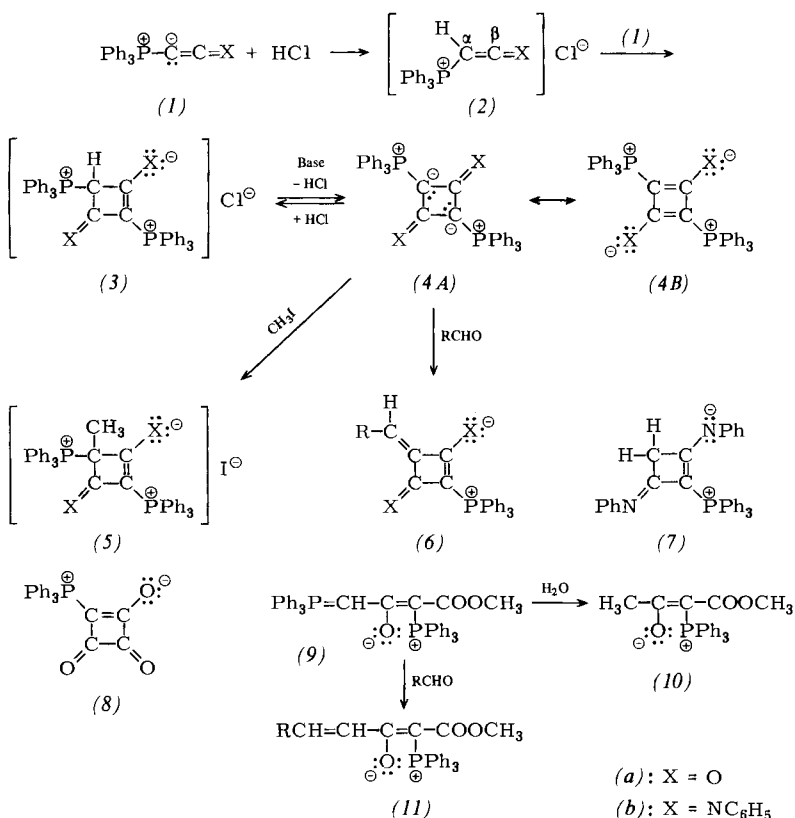
Ketenyliden-triphenylphosphoran (1a) sowie das N-Phenyl-keteniminyliden-triphenylphosphoran (1b) sind monomere^[1], stark nucleophile Ketenderivate, die nicht dimerisieren. Ihre Dimere (4), die man durch die Grenzformeln (4A) \leftrightarrow (4B) beschreiben kann, sind deshalb interessant, weil sie in ihrer mesomeren Form (4B) einen weiteren Typ eines „push-pull“-Cyclobutadiens^[2] repräsentieren. Wir konnten die Verbindungen (4) auf dem im Reaktionsschema angegebenen Wege synthetisieren.

Gibt man zur Lösung der Heterocumulenylyde (1a) bzw. (1b) langsam $\frac{1}{2}$ Äquivalent HCl, so werden sie durch Protonierung am ylidischen C-Atom in die Phosphoniumsalze (2a) bzw. (2b) umgewandelt, die nunmehr „echte“ Ketene bzw. Ketenimine mit ambidentem dipolaren Charakter, d. h. nucleophil an C α und elektrophil an C β , sind^[3]. Sie gehen eine spontane Cycloaddition mit nicht protoniertem (1) unter Bildung der 1,3-Cyclobutandionderivate (3a) bzw. (3b)^[4] ein. (3a): Fp=270°C (sintert); ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.85 (d, J_{PH}=8 Hz, P⁺—CH); ³¹P-NMR^[5] (CDCl₃): δ =−18.95 (d, P⁺—CH), +1.36 ppm (d, P⁺—C \leq , J_{PP}=5.72 Hz); IR: 1760, 1645 cm^{−1} (CO); Ausb. 96%. (3b): Fp=236 bis 238°C; ³¹P-NMR^[5] (d₆-DMSO): δ =−22.04 (d, P⁺—CH, J_{PP}=5 Hz), +4.08 ppm (breiters, P⁺—C \leq); IR: 1608, 1572 cm^{−1} (C=N); Ausb. 82%.

Setzt man die Phosphoniumsalze (3) mit Basen um, insbesondere mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid^[6], so entstehen die als Dimere von (1) aufzufassenden Bisylide (4). Für eine Beteiligung der Cyclobutadiengrenzformel (4B) spricht die Lage der CO-Frequenzen im IR-Spektrum von (4a) bei 1650 und 1610 cm^{−1} sowie die der C=N-Banden von (4b) bei 1563 und 1527 cm^{−1}.

(4a): gelbes Kristallpulver, Fp=278 bis 280°C (Verkohlung); ³¹P-NMR^[5] (CDCl₃): δ =+9.48 ppm (s); Ausb. 83%. (4b): gelbes Kristallpulver, Fp=178°C (Zers.); MS: m/e=754 (M⁺), 492 [M⁺−262 (Ph₃P)]; Ausb. 63%.

Folgende, zum Teil auch präparativ nutzbare Reaktionen bestätigen die Struktur der Verbindungen (4): Mit HCl bilden sich die Phosphoniumsalze (3) zurück. Mit Methyljodid erhält man aus (4a) und (4b) die bekannten Phosphoniumsalze (5a) und (5b)^[7a]. Bei der Reaktion von (4a) und (4b) mit p-Nitrobenzaldehyd erhält man die Phosphorane (6a)^[7a] und (6b)^[7b] (R=p-NO₂C₆H₄). Die Hydrolyse von (4b)^[8a] in wäßrigem Methanol ergibt das Monoylid (7) [Fp=221°C; ¹H-NMR (d₅-Pyridin): τ =8.18 (s, CH₂); MS: m/e=494 (M⁺);



[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. D. Sandmeier, Dipl.-Chem. L. Kisielowski
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Ausb. 52%]. Bei der Oxidation von (4a) mit dem Addukt von Ozon an Triphenylphosphit^[8b] bildet sich das Cyclobutantrionderivat (8) [Fp=258°C (Zers.); ³¹P-NMR^[5]

(CDCl₃): $\delta = -7.60$ ppm (s); IR: 1769, 1651, 1629 cm⁻¹ (CO)], das sich mit Benzyliden-triphenylphosphoran zu (6), R = C₆H₅, [Fp = 192 °C; ³¹P-NMR^[5] (CDCl₃): $\delta = -0.43$ ppm] umsetzt. Mit Methanol reagiert (4a) unter Ringöffnung zum Bisylid (9)^[9] [Fp = 247 °C; Ausb. 79 %], dessen beide Ylidfunktionen verschieden reaktiv sind. (9) wird von Wasser zum Acetylmethoxycarbonylmethylen-triphenylphosphoran (10)^[10] verseift und reagiert mit *p*-Nitrobenzaldehyd zum Phosphoran (11) (R = *p*-NO₂C₆H₄) [Fp = 205 °C; Ausb. 69 %].

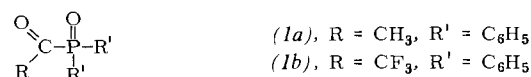
Eingegangen am 3. Februar 1977 [Z 676]

- [1] Kristallstruktur von (1a): J. J. Daly, P. Wheatley, J. Chem. Soc. A 1966, 1703; von (1b): H. Burzlaff, E. Wilhelm, H. J. Bestmann, Chem. Ber., im Druck.
- [2] R. Gompper, G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 824 (1968); R. Gompper, S. Mensch, G. Seybold, ibid. 87, 711 (1975) bzw. 14, 704 (1975); R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H.-U. Wagner, Tetrahedron 32, 629 (1976) und dort zitierte Literatur.
- [3] Vgl. L. Ghosez, M. J. O'Donnel in Marchand, Lehr: Pericyclic Reactions, Vol. II. Academic Press, New York 1977, im Druck.
- [4] Wir geben im Formelbild für die Verbindungen (3) und (5)–(11) die Betainform an, der nach IR-spektroskopischen Befunden unter den möglichen mesomeren Formen das größte Gewicht zukommt.
- [5] 100 MHz, PFT-Technik, H₃PO₄ als externer Standard.
- [6] Vgl. H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- [7] a) G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 90, 3842 (1968); H. J. Bestmann, R. Besold, D. Sandmeier, Tetrahedron Lett. 1975, 2293; b) H. J. Bestmann, G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 473 (1974).
- [8] a) Zur Hydrolyse von Phosphoryliden vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 583, 645, 830 (1965); b) H. J. Bestmann, L. Kisielowski, W. Distler, ibid. 88, 297 (1976) bzw. 15, 298 (1976).
- [9] P. A. Chopard, J. Org. Chem. 31, 107 (1966).
- [10] G. Märkl, Chem. Ber. 94, 3005 (1961).

Synthese von Acyldiarylphosphanoxiden – Schlüsselverbindungen bei der Oxidation von Acyldiarylphosphanen mit molekularem Sauerstoff^[**]

Von Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert, Hans Lesiecki und Gottfried Vordermaier^[*]

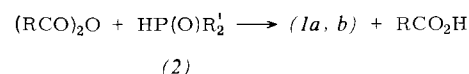
Bei der langsamen Oxidation der Acylphosphane RC(O)P(C₆H₅)₂ mit O₂ unter rigorosem Wasserausschluß konnten wir erstmals die bisher nur postulierten^[1] oder ungenügend beschriebenen^[2] Acyldiarylphosphanoxide (1) isolieren.



Im Gegensatz zu den bereits bekannten, relativ stabilen Acyl-phosphonaten und -dialkylphosphanoxiden^[2] sind die Verbindungen (1) extrem empfindlich gegenüber Nucleophilen, speziell Wasser. (1a) und (1b), die sich durch geringe Mengen (CF₃CO₂)O stabilisieren lassen, erhält man auch nach

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dr. H.-D. Ebert, Dipl.-Chem. H. Lesiecki, Dipl.-Chem. G. Vordermaier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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



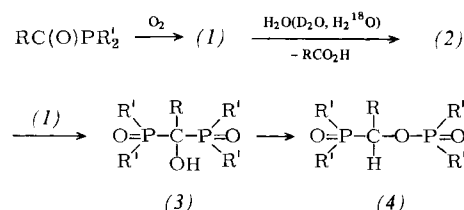
als farblose, oberhalb 120 bzw. 80 °C unter CO-Abspaltung zersetzliche Öle. Sie wurden durch Elementaranalyse, IR- (Phase: Film), ³¹P-NMR- (in C₂Cl₄) und Massenspektren charakterisiert (Tabelle 1).

Tabelle 1. IR- [cm⁻¹], ³¹P-NMR- (rel. 85proz. H₃PO₄ ext.) und MS-Daten der Acyldiarylphosphanoxide (1).

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	m/e (M ⁺)
(1a)	1720 st	1200 sst	-21.1	244
(1b)	1781 sst	1215 sst	-30.4	298
		[+ $\nu(\text{CF}_3)$]		

Im Vergleich mit den Acyldiarylphosphanen RC(O)PR'₂ ist $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei (1) um ca. 45 [(a)] bzw. 80 cm⁻¹ [(b)] kürzerwellig verschoben. In den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren erscheint wie bei CH₃C(O)P(C₆H₅)₂ ($\delta = -16.6$ ppm; CCl₄) jeweils nur ein Singulett, im Spektrum von CF₃C(O)P(C₆H₅)₂ hingegen ein Quartett bei $\delta = -17.6$ ppm (J_{PCCF} = 16 Hz).

Durch die Isolierung der Phosphanoxide (1) konnte nunmehr der Reaktionsablauf der Oxidation von Acyldiarylphosphanen^[3] zu [1-Diarylphosphoryl-1-H-(perfluor)alkyl]-diarylphosphinaten (4) vollständig aufgeklärt werden:



Das primär entstehende Acylphosphanoxid (1) wird sehr leicht zu Phosphanoxid (2) und freier Säure RCO₂H hydrolysiert. Mit überschüssigem (1) reagiert (2) zum Alkohol (3), der sich irreversibel in das thermodynamisch stabilere Phosphinat (4) umlagert. Das Wasserstoffatom in (2), (3) sowie am Chiralitätszentrum von (4) kann bei Verwendung von D₂O quantitativ durch Deuterium ausgetauscht werden. Mit H₂¹⁸O läßt sich zeigen, daß sich das ¹⁸O-Isotop nach dem Umwandlungsschritt (1) → (2) erwartungsgemäß in der Carbonsäure befindet. Die bei der Oxidation von CF₃C(O)P(C₆H₅)₂ früher^[4] beobachtete Eliminierung von CO₂ und CF₃H ist auf eine Konkurrenzreaktion zurückzuführen, die bei raschem Einleiten von O₂ in eine Etherlösung der Acylphosphane in den Vordergrund tritt.

Arbeitsvorschrift

(1a, b): Das Reaktionsgefäß wird zur Hydrophobierung der Oberfläche mit (CH₃)₃SiCl vorbehandelt. Man löst 16 mmol Acyldiphenylphosphan in 50 ml Diethylether und leitet getrockneten Sauerstoff bis zur Entfärbung der Lösung ein. Die Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt (1a, b) in quantitativer Ausbeute zurück.

(3a, b): Zu 10 mmol (1a) oder (1b) in 100 ml wasserfreiem Diethylether gibt man bei Raumtemperatur 100 ml einer 5 mmol Wasser (D₂O oder H₂¹⁸O) enthaltenden Etherlösung.