

Fritte filtriert, mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Fp=64°C, Ausbeute 116.5 mg (68%). – Darstellung von (2b-e) und (4) analog zu (2a); zur besseren Kristallisation empfiehlt es sich jedoch, der Toluol-Lösung etwas Pentan zuzusetzen.

(6a-c): Reaktionsansatz analog zu (2a). Zur Isolierung des Produkts wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Pentan versetzt und die Lösung filtriert. Nach Abkühlen auf -30°C erhält man gelbe Kristalle, die mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 70–90%.

Eingegangen am 31. März 1977 [Z 710]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 1271-03-0 / (1b): 33593-95-2 / (1c): 58496-57-4 / (1d): 58376-35-5 / (2a): 62586-44-1 / (2b): 62586-43-0 / (2c): 62586-42-9 / (2d): 62586-41-8 / (2e): 62586-40-7 / (3): 41348-25-8 / (4): 62586-39-4 / (5a): 12081-18-4 / (5b): 12281-94-6 / (6a): 62586-38-3 / (6b): 62586-37-2 / (6c): 62586-36-1 / (7): 35770-30-0 / (8): 62586-35-0 / Pd[P(iPr)₃]₂: 52359-16-7 / Pd[P(C₆H₁₁)₃]₂: 33309-88-5 / Pd[P(tBu)₃]₂: 53199-31-8.

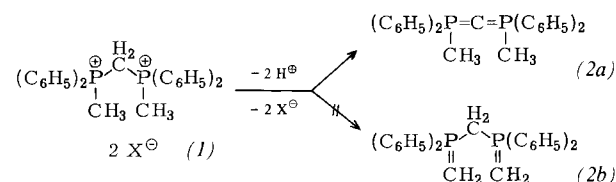
- [1] Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: H. Werner, Tri Ngo Khac, Angew. Chem. 89, 332 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 324 (1977).
- [2] H. Werner, D. Tüne, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, Angew. Chem. 87, 205 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 185 (1975).
- [3] H. Werner, A. Kühn, D. J. Tüne, C. Krüger, D. J. Brauer, J. C. Sekutowski, Yi-Hung Tsay, Chem. Ber., im Druck.
- [4] H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977).
- [5] W. Kuran, A. Musco, Inorg. Chim. Acta 12, 187 (1975).
- [6] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, J. Am. Chem. Soc. 98, 5850 (1976).
- [7] D. J. Tüne, H. Werner, Helv. Chim. Acta 58, 2240 (1975).
- [8] A. Ducruix, H. Felkin, C. Pascard, G. K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 615.
- [9] Y. Kobayashi, Y. Iitaka, H. Yamazaki, Acta Crystallogr. B 28, 899 (1972).

„Carbodiphosphorane“ durch eine neue Umlagerung von Phosphor-Yliden

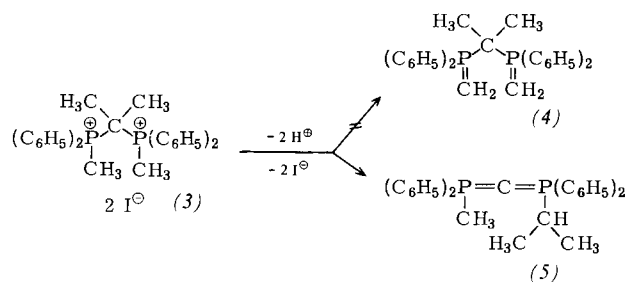
Von Anette Wohleben und Hubert Schmidbaur[*]

„Carbodiphosphorane“ $R_3P=C=PR_3$ sind wegen ihres Synthesepotentials in der organischen Chemie^[1], ihrer besonderen Ligandeneigenschaften in Metallkomplexen^[2] sowie ungewöhnlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften (Triolumineszenz, Kristallstruktur)^[3] von aktuellem Interesse^[4].

Die mit Arylsubstituenten meist leuchtend gelben Verbindungen (z. B. (2a)) entstehen überraschend leicht bei der Deprotonierung der konjugierten Phosphoniumsalze (1), so daß es nicht gelingt, auf diesem Wege die isomeren Methylbisphosphorane (z. B. (2b)) zu erhalten. Um die Deprotonierung in den peripheren Alkylgruppen zu erzwingen, haben wir ein Phosphoniumsalz (3) hergestellt, das an der zentralen $\text{P}^+-\text{C}^--\text{P}^+$ -Brücke vollständig alkyliert ist, so daß die Bil-

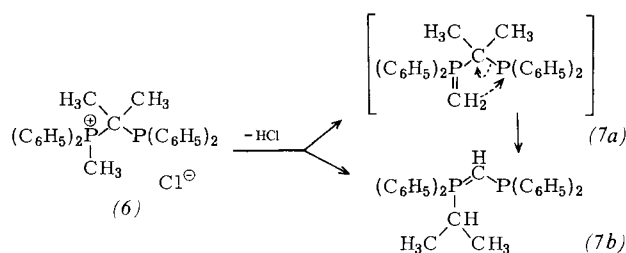


[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. A. Wohleben
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2



dung eines Carbodiphosphorans von vornherein ausgeschlossen zu sein schien.

Auch in diesem Fall erhielten wir jedoch nicht das als Doppelylid-Ligand außerordentlich vielversprechende Bisphosphoran (4), sondern es entstand unerwartet das Carbodiphosphoran (5). Um den offenbar durch eine tiefgreifende Umlagerung komplizierten Reaktionsverlauf besser übersehen zu können, wurde auch das Monophosphoniumsalz (6) synthetisiert und der Einwirkung von starken Basen unterworfen. Hierbei bildete sich ein tiefgelbes Ylid, dem aber wiederum nicht die Struktur (7a), sondern (7b) zukommt:



Die Strukturen von (5) und (7b) sind durch Elementaranalyse und ¹H-, ¹³C- sowie ³¹P-NMR-Spektren gesichert. Wie in der Formel angedeutet [(7a) → (7b)], ist der Mechanismus der bisher noch nicht beobachteten Umlagerung so zu interpretieren, daß das ylidische Carbanion in (7a) das zweite P-Atom nucleophil angreift, worauf sich die durch sterische Wechselwirkung geschwächte PCP-Brücke an diesem P-Atom öffnet. Eine einfache Protonenverschiebung von der neuen PCH₂P-Brücke zum α -C-Atom der zugleich entstandenen Isopropylidengruppe vervollständigt den Prozeß, der sich für die Bildung von (5) aus (3) entsprechend formulieren läßt. Derartige Prototropievorgänge sind bei Yliden schon früher sehr sorgfältig studiert und nachgewiesen worden^[5], nicht jedoch die leichte P—C—P-Spaltung. Der Befund impliziert, daß im Falle analog konfigurierter Phosphorverbindungen auch bei anderen Systemen mit Umlagerungen zu rechnen ist^[6].

Arbeitsvorschrift:

(3) → (5): Aus 1.75 g (4.25 mmol) Methylbis(diphenylphosphan) und 5 ml Methyljodid (Überschuß) lassen sich im Bombenrohr (2d bei 40°C) 2.0 g (68%) (3) herstellen, Fp=283°C. – ¹H-NMR (CD₃OD; δ [ppm], J [Hz]): δ CH₃P 2.8, d, 6H, J(HCP) 12.5; δ CH₃C 2.0, t, 6H, J(HCCP) 16.0; δ C₆H₅ 7.9, m, 20H.

Zu 0.56 g (0.80 mmol) (3) in 10 ml Ether gibt man 1.44 g (1.60 mmol) Methyltrimethylphosphoran und rührt die sich gelb färbende Mischung 2 h. Nach Filtration vom Tetramethylphosphoniumsalz wird eingeengt, mit n-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausbeute 0.23 g (65%) (5), Fp=103°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ CH₃P 1.0, d, 3H, J(HCP) 12.0; δ CH₃C 0.6, dd, 6H, J(HCCP) 7.0, J(HCCP) 16.0; δ CH 2.0, m, 1H; δ C₆H₅ 8.0, m, 20H. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ CH₃P 20.85, d, J(PC) 57.4; δ CH₃C 17.9, s; δ CH 28.45, d, J(PC)

66.2; δ C 1.04, dd, J(PC) 122 und 128. ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ P 5.03 und -17.8, AB, J(PCP) 88.

(6) \rightarrow (7b): Zu 4.1 g (10 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{CH}_2$ in 20 ml THF werden im Bombenrohr 10 ml CH_3Cl kondensiert. Beim Erhitzen (50°C, 2 d) bilden sich 3.8 g (82 %) (6), Fp = 185°C. ^1H -NMR (CDCl_3): δ CH₃P 2.8, d, 3 H, J(HCP) 12.5; δ CH₃C 1.70, dd, 6 H, J(HCCP) 18.5 und 7.5; δ C₆H₅ 8.1, m, 20 H. ^{31}P -NMR (CD_3OD): δ P 3.7 und 31.8, AB, J(PCP) 73.

Zur Suspension von 1.93 g (4.2 mmol) (6) in 30 ml THF gibt man portionsweise 0.24 g fein gepulvertes NaH. Nach 4 d bei 20°C wird filtriert, eingengt, mit *n*-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausbeute 0.93 g (52 %) (7b), Fp = 83°C. ^1H -NMR (C_6D_6): δ CH₃ 1.10, dd, 6 H, J(HCCH) 7.0, J(HCCP) 16.3; δ CHC₂ 2.60, m, 1 H; δ CH=P 1.60, dd, 1 H, J(HCP) 1.5 und 10.4; δ C₆H₅ 7.9, m, 20 H. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ CH₃ 16.7, s; δ CHC₂ 26.3, d, J(PC) 61.0; δ CP₂ 2.5, dd, J(PC) 9.8 und 114.7; δ C₆H₅ 131.7, m. ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ P 20.0 und 29.5, AB, J(PCP) 136.

Eingegangen am 14. Dezember 1976 [Z 626]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

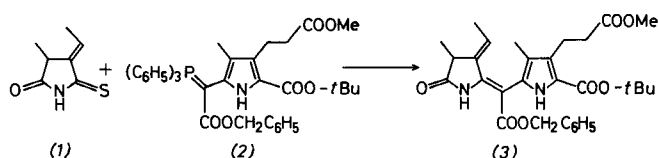
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{P}^+\text{CH}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 61484-29-5 / (2a): 60798-30-3 / (3): 61484-30-8 / (5): 61484-31-9 / (6): 61505-87-1 / (7b): 61484-32-0 / Methylbis(diphenylphosphan): 2071-20-7 / ^{13}C : 14762-74-4 / ^{31}P : 7723-14-0.

- [1] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. 83, 3539 (1961); G. H. Birum, C. N. Matthews, ibid. 90, 3842 (1968); zit. Lit.; H. J. Bestmann, W. Kloeters, Angew. Chem. 89, 55 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 45 (1977).
- [2] W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. 96, 2847 (1974); W. C. Kaska, R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. 78, C47 (1974); H. Schmidbaur, O. Gasser, Angew. Chem. 88, 542 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 502 (1976); zit. Lit.
- [3] J. I. Zink, W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 95, 7510 (1973); A. T. Vincent, P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. Dalton 1972, 617.
- [4] H. Schmidbaur, O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. 97, 6281 (1975); M. S. Hussain, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 31b, 721 (1976); R. Appel, F. Knoll, H. Schöler, H.-D. Wihler, Angew. Chem. 88, 769 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 701 (1976).
- [5] H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzw, Chem. Ber. 106, 1251 (1973); H. Dreeskamp, R. Bausch, unveröffentlicht; R. Bausch, Dissertation, Universität Bochum 1975; H. J. Bestmann, H. G. Liberda, J. P. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 90, 2963 (1968); zit. Lit.
- [6] Vgl. R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler, H. Voltmann, Chem. Ber. 109, 58 (1976).

Umsetzung cyclischer Imide von Monothiodicarbonsäuren mit Phosphor-Yliden: Eine neue Methode zur Synthese von ω -Alkyliden-lactamen^[**]

Von Albert Gossauer, Ralf-Peter Hinze und Harald Zilch^[*]

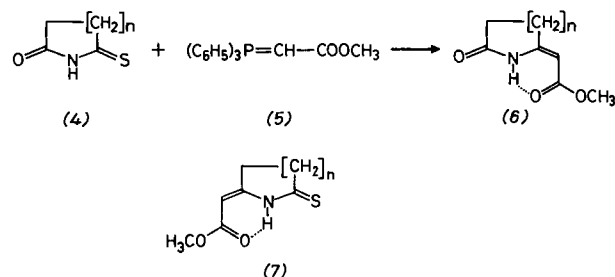
Bei Versuchen zur Synthese von Gallenfarbstoffen fanden wir, daß das substituierte Monothiosuccinimid (1) in siedendem Toluol mit dem Phosphoran (2) unter Bildung des 5-Alkyliden-2-pyrrolidinons (3) glatt (79 % Ausbeute) und regioselektiv reagiert^[1].



[*] Doz. Dr. A. Gossauer, Dr. R.-P. Hinze, H. Zilch
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

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

Diese Beobachtung veranlaßte uns, die Reaktivität einfacher cyclischer Imide von Monothiodicarbonsäuren gegenüber dem Phosphor-Ylid (5) als einem typischen Vertreter resonanzstabilisierter Wittig-Reagentien zu untersuchen. Es zeigte sich, daß die fünf- bis siebengliedrigen Monothioimide (4) zu den Alkyliden-lactamen (6)^[2] umgesetzt werden können (siehe Tabelle 1)^[3]. Den Produkten (6) wird aufgrund der konzentrationsunabhängigen Frequenz der Valenzschwingung der (intramolekular verbrückten) N—H-Bindung die *Z*-Konfiguration zugeordnet.



Als Nebenprodukte konnten in jedem Fall die Alkyliden-thio-lactame (7)^[2] mit Ausbeuten zwischen 4 und 14 % isoliert werden, wobei die Reaktion mit Monothio-glutarimid weniger regioselektiv verläuft als mit den fünf- und siebengliedrigen Homologen.

Vermutlich liegt der Bildung der Alkyliden-lactame (6) eine der Wittig-Olefinsynthese analoge Reaktion an der C=S-Bindung zugrunde (vgl. ^[4]).

Tabelle 1. Alkyliden-lactame (6) [2] aus Monothioimiden (4).

n	Edukt (4)		Produkt (6) [a]		
	Fp [°C]	Ausb. [b] [%]	Ausb. [c] [%]	Fp [°C]	$\bar{\nu}_{\text{N-H}}$ [d] [cm ⁻¹]
1	111–113 [e]	66	58	57–58	3355
2	118–119 [f]	45	43	48–49	3275
3	43–44	51	39	—	3230

[a] Gereinigt durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Ether/*n*-Hexan (8:2) als Elutionsmittel und anschließende Kristallisation aus Ether/*n*-Hexan. [b] In siedendem Toluol nach 20 h. [c] In siedendem Xylol nach 4 h. [d] 6.0, 3.0, 1.2 und 0.6·10⁻² M in CCl₄. [e] Lit. [5]: 112–114°C. [f] Lit. [5]: 118–119°C.

Darstellung der Monothioimide (4):

Zur Lösung von 0.04 mol des cyclischen Dicarbonsäure-imids^[6] in 40 ml Ethanol gibt man Silbercarbonat (aus 10 g AgNO₃ und 4 g wasserfreiem Na₂CO₃) und erhitzt unter Rückfluß bis zum Aufhören der CO₂-Entwicklung. Das ausgeschiedene Imid-silbersalz wird abgenutscht, getrocknet und 2 h in 30 ml Ethyliodid unter Rückfluß gekocht. Das hierbei entstandene Silberiodid wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der zurückbleibende feuchtigkeitsempfindliche Lactimether ohne weitere Reinigung in 20 ml wasserfreiem Pyridin gelöst. Man leitet während 1 h Schwefelwasserstoff (über Al₂S₃ getrocknet) in die Lösung ein, dampft das Lösungsmittel ab und reinigt das so erhältliche Monothioimid durch Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Elutionsmittel.

Eingegangen am 24. März 1977 [Z 717]

[1] A. Gossauer, R.-P. Hinze, unveröffentlicht.

[2] Alle in dieser Arbeit angegebenen Konstitutionsformeln sind mit den UV-, IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren sowie mit den Ergebnissen der Elementaranalyse in Einklang.