

Fritte filtriert, mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. $F_p = 64^\circ\text{C}$, 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 / $\text{Pd}[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$: 52359-16-7 /
 $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$: 33309-88-5 / $\text{Pd}[\text{P}(t\text{Bu})_3]_2$: 53199-31-8.

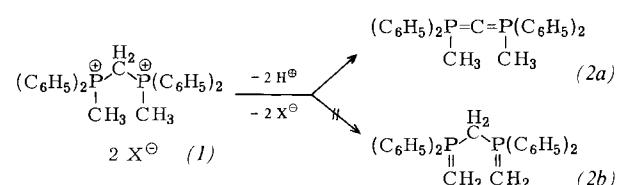
- [1] Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: H. Werner, Tri Ngo Khac, Angew. Chem. 89, 332 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 324 (1977).
- [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-Yilden

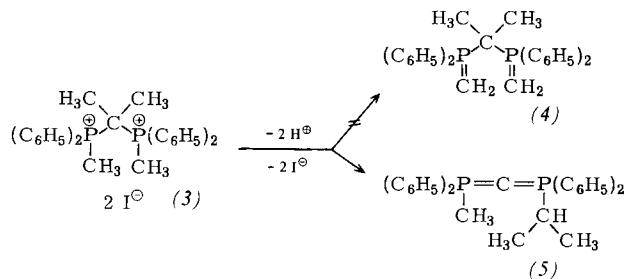
Von Anette Wohlleben und Hubert Schmidbaur^{*}

„Carbodiphosphorane“ $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$ sind wegen ihres Synthesepotentials in der organischen Chemie^[1], ihrer besonderen Ligandeneigenschaften in Metallkomplexen^[2] sowie ungewöhnlicher physikalisch-chemischer Eigenschaften (Trilolumineszenz, Kristallstruktur)^[3] von aktuellem Interesse^[4].

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

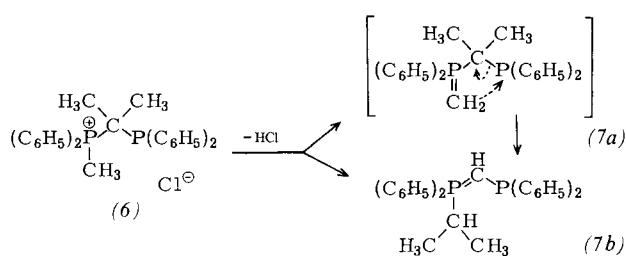


[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. A. Wohlleben
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
 Arcisstraße 21, D-8000 München 2



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 -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-Spektren gesichert. Wie in der Formel ange deutet [(7a) \rightarrow (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 PCH_2P -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 Yilden schon früher sehr sorgfältig studiert und nachgewiesen worden^[5], nicht jedoch die leichte $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Spaltung. Der Befund impliziert, daß im Falle analog konfigurierter Phosphorverbindungen auch bei anderen Systemen mit Umlagerungen zu rechnen ist^[6].

Arbeitsvorschrift:

(3) \rightarrow (5): Aus 1.75 g (4.25 mmol) Methylenbis(diphenylphosphoran) und 5 ml Methyliodid (Überschuß) lassen sich im Bombenrohr (2d bei 40°C) 2.0 g (68%) (3) herstellen, $F_p = 283^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (CD_3OD ; δ [ppm], J [Hz]): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.8, d, 6H, $J(\text{HCP})$ 12.5; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 2.0, t, 6H, $J(\text{HCCP})$ 16.0; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 7.9, m, 20H.

Zu 0.56 g (0.80 mmol) (3) in 10 ml Ether gibt man 1.44 g (1.60 mmol) Methylentrimethylphosphoran und röhrt 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), $F_p = 103^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.0, d, 3H, $J(\text{HCP})$ 12.0; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 0.6, dd, 6H, $J(\text{HCCH})$ 7.0, $J(\text{HCCP})$ 16.0; δCH 2.0, m, 1H; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 8.0, m, 20H. ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 20.85, d, $J(\text{PC})$ 57.4; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 17.9, s; δCH 28.45, d, $J(\text{PC})$

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) → (7b): Zu 4.1 g (10 mmol) $[(C_6H_5)_2P]_2CH_2$ in 20 ml THF werden im Bombenrohr 10 ml CH_3Cl kondensiert. Beim Erhitzen (50°C, 2d) bilden sich 3.8 g (82%) (6), $F_p=185^\circ C$. 1H -NMR ($CDCl_3$): δ CH₃P 2.8, d, 3H, J(HCP) 12.5; δ CH₃C 1.70, dd, 6H, J(HCCP) 18.5 und 7.5; δ C₆H₅ 8.1, m, 20H. 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, eingeengt, mit *n*-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausbeute 0.93 g (52%) (7b), $F_p=83^\circ C$. 1H -NMR (C_6D_6): δ CH₃ 1.10, dd, 6H, J(HCCH) 7.0, J(HCCP) 16.3; δ CHC₂ 2.60, m, 1H; δ CH=CH 1.60, dd, 1H, J(HCP) 1.5 und 10.4; δ C₆H₅ 7.9, m, 20H. ^{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:

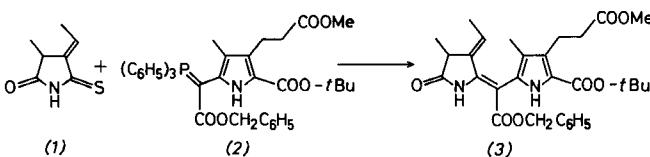
$(C_6H_5)_2(C_6H_5)P^+CH_2P^+(CH_3)(C_6H_5)_2$: 61484-29-5 / (2a): 60798-30-3 /
(3): 61484-30-8 / (5): 61484-31-9 / (6): 61505-87-1 / (7b): 61484-32-0 /
Methylenbis(diphenylphosphoran): 2071-20-7 / ^{13}C : 14762-74-4 /
 ^{31}P : 7723-14-0.

- [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. Wöhler, *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. Wöhler, H. Voltmann, *Chem. Ber.* 109, 58 (1976).

Umsetzung cyclischer Imide von Monothiodicarbonsäuren mit Phosphor-Ylidien: Eine neue Methode zur Synthese von ω -Alkylen-lactamen^{**}

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

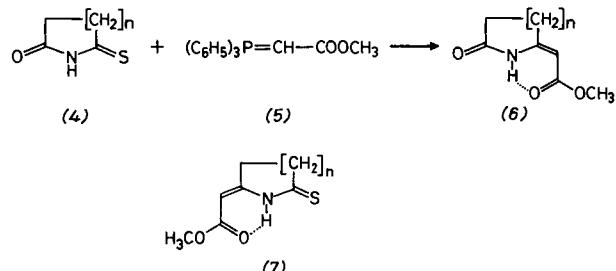
Bei Versuchen zur Synthese von Gallenfarbstoffen fanden wir, daß das substituierte Monothiosuccinimid (1) in siedendem Toluol mit dem Phosphoran (2) unter Bildung des 5-Alkylen-2-pyrrolidinons (3) glatt (79 % Ausbeute) und regioselektiv reagierte^[1].



[*] 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 Alkylen-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 Alkylen-thiolactame (7)^[2] mit Ausbeuten zwischen 4 und 14 % isoliert werden, wobei die Reaktion mit Monothioglutarimid weniger regioselektiv verläuft als mit den fünf- und siebengliedrigen Homologen.

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

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

n	Edukt (4)	Produkt (6) [a]			
		Fp [°C]	Ausb. [b] [%]	Ausb. [c] [%]	$\tilde{\nu}_{N-H}$ [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 Xylo nach 4 h. [d] 6.0, 3.0, 1.2 und $0.6 \cdot 10^{-2}$ M in CCl_4 . [e] Lit. [5]: 112–114°C. [f] Lit. [5]: 118–119°C.

Darstellung der Monothioimide (4):

Zur Lösung von 0.04 mol des cyclischen Dicarbonsäureimids^[6] in 40 ml Ethanol gibt man Silbercarbonat (aus 10 g $AgNO_3$ und 4 g wasserfreiem Na_2CO_3) und erhitzt unter Rückfluß bis zum Aufhören der CO_2 -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 Al_2S_3 getrocknet) in die Lösung ein, dampft das Lösungsmittel ab und reinigt das so erhältliche Monothioimid durch Chromatographie an Kieselgel mit CH_2Cl_2 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.