

wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Ethers destilliert (geringfügige Zers.); Ausbeute 0.11 g (72%) (*R*)-(–)- $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylserinmethylester,  $K_p = 100$ – $110^\circ\text{C}/0.1$  Torr, Enantiomerenreinheit 71% (bestimmt mit  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ), entsprechend einer asymmetrischen Induktion bei (4b) von ca. 80%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.26$  und  $1.40$  (s,  $\text{CH}_3$ , 9H),  $1.49$  (s,  $\text{NH}_2$ , 2H),  $3.75$  (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H);  $8.3$  (br., OH);  $[\alpha]_D^{20} = -64.1^\circ$  ( $c = 1.1$  in Ethanol).

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 403]

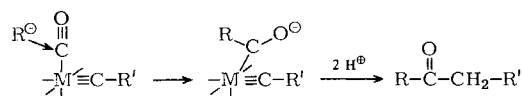
- [1] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, Angew. Chem. 91, 922 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 863 (1979).
- [2] Solche Vorzugskonformationen („folded conformations“) sind bei benzylsubstituierten Heterocyclen mehrfach nachgewiesen worden; vgl. A. K. Bose, M. S. Manhas, R. V. Tavares, J. M. van der Veen, H. Fujiwara, Heterocycles 7, 1227 (1977).
- [3] N. Takamura, S. Terashima, K. Achiwa, S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 15, 1776 (1967).
- [4] Das in [1] beschriebene (1) ist 93–95% optisch rein. – Triethyloxonium-tetrafluoroborat reagiert mit *cyclo*-(L-Ala-L-Ala) rascher als Trimethyloxonium-tetrafluoroborat. Die asymmetrischen Induktionen sind beim Ethyllactim-ether – OEt statt OMe in (1) – ebenso hoch wie bei (1), doch sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weniger übersichtlich.
- [5] Vgl. U. Groth, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1979.
- [6] Vgl. H. Kehne, Dissertation, Universität Göttingen 1980.
- [7] Nach [1] synthetisiert;  $K_p = 75^\circ\text{C}/8$ – $10$  Torr,  $[\alpha]_D^{20} = +82.6^\circ$  ( $c = 1.0$ , Ethanol) [4].

## Doppeladdition eines Nucleophils an Carbin- und Carbonyl-C-Atom: *S*-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)-thioacetat aus *trans*-Bromotetracarboxyl-(phenylcarbin)chrom und Thiophenolat<sup>[1]</sup>

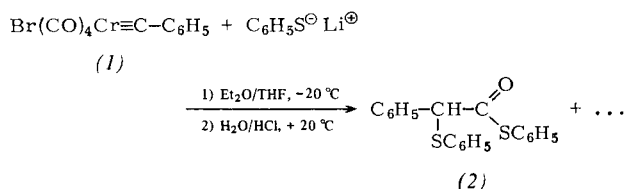
Von Ernst Otto Fischer und Werner Röll<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Neutrale *trans*-Halogenotetracarboxyl-Carbin-Komplexe reagieren mit Nucleophilen wie  $\text{I}^-$ <sup>[2]</sup>, Li-Cyclopentadienid<sup>[3]</sup> oder Carbonylmetall-Ionen<sup>[4]</sup> unter Substitution des Halogenoliganden. Anionen wie  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{OH}^-$  und  $\text{OR}^-$  hingegen greifen am positiv polarisierten C-Atom eines Carbonylliganden an<sup>[5]</sup>; der nächste Reaktionsschritt dürfte eine Übertragung des so entstehenden „Acylatrestes“ auf das Carbin-kohlenstoffatom sein, gefolgt von der reduktiven Abspaltung des gesamten organischen Liganden bei der Protonierung mit Säure:

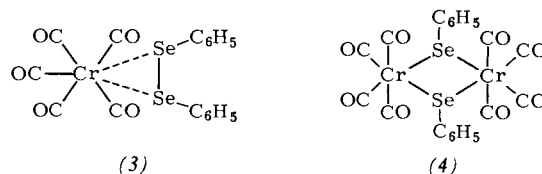


Wir erhielten nun überraschend bei der Reaktion von *trans*-Bromotetracarboxyl(phenylcarbin)chrom (1) mit Li-Thiophenolat und nachfolgender Protonierung mit Salzsäure das bisher unbekannte *S*-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)thioacetat (2):



Dieses Ergebnis ist durch doppelten Angriff der Thiophenolat-Ionen an einem Carbonyl- und am Carbin-kohlenstoff-

atom zu erklären und steht im Gegensatz zur Reaktion von (1) mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\ominus$ , die den erwarteten Phenylessigsäure-phenylester in schlechter Ausbeute liefert. Die analoge Umsetzung mit Selenophenolat führt nicht zu einem entsprechenden Selenoester, sondern unter anderem zu (Diphenyldiselenid)pentacarboxylchrom (3) und Di- $\mu$ -phenylseleno-bis(tetracarboxylchrom) (4).



Das IR-Spektrum (KBr) von (2) zeigt die starke  $\nu_{\text{CO}}$ -Bande des Thioesters bei  $1690$  ( $\text{vs}$ )  $\text{cm}^{-1}$  und typische Phenylabsorptionen ( $980$  s,  $750$  vs,  $725$  s,  $690$  s  $\text{cm}^{-1}$ ). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) findet man ein Multiplett bei  $\delta = 7.2$  für die drei Phenylgruppen sowie ein Singulett bei  $\delta = 5.0$  für das Methinproton. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) treten neben den Multipletts der Ringkohlenstoffatome im Bereich  $\delta = 128.38$  bis  $134.62$  die zwei Singuletts des  $\alpha$ -C-Atoms ( $\delta = 63.88$ ) und der CO-Gruppe ( $\delta = 195.32$ ) auf.

### Arbeitsvorschrift

Zu  $1.1$  g ( $10$  mmol) Thiophenol in  $25$  ml Tetrahydrofuran gibt man  $10$  mmol Methyllithium und tropft die entstehende Thiophenolat-Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Rühren zu  $3.3$  g ( $10$  mmol) (1) in  $150$  ml Ether. Nach  $2$  h wird das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}$  abgezogen und der braune Rückstand in  $100$  ml Ether mit  $25$  ml  $4\text{N}$  HCl während  $15$  min gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung entsäuert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rohprodukts an Silicagel mit Ether/Pentan ( $1:10$ ) und zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan ergibt (2) in analysenreinen, farblosen Nadeln,  $\text{Fp} = 70^\circ\text{C}$ . Ausbeute  $18\%$ .

Eingegangen am 17. Dezember 1979 [Z 405]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, 57. Mitteilung. – 56. Mitteilung: O. Orama, U. Schubert, F. R. Kreißl, E. O. Fischer, Z. Naturforsch. B 35, 82 (1980).
- [2] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, P. Braunstein, Chem. Ber. 110, 3139 (1977).
- [3] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. 112, C27 (1976).
- [4] E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank, F. R. Kreißl, Angew. Chem. 88, 163 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 157 (1976).
- [5] E. O. Fischer, T. L. Lindner, Z. Naturforsch. B 32, 713 (1977).

## Lithium-[bis(trimethylsilyl)methylen]diphenylphosphoranid, ein Baustein für die Synthese von Bis(methylenphosphoranen)<sup>[1]</sup>

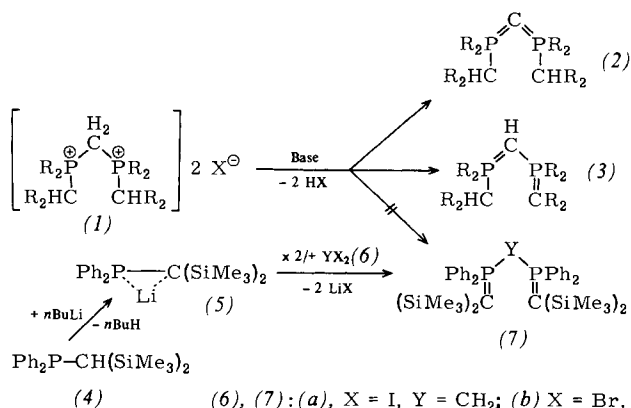
Von Rolf Appel und Gerhard Haubrich<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Frühere Versuche hatten gezeigt, daß Deprotonierungen von methylenverbrückten Bisphosphoniumsalzen (1) stets am zentralen C-Atom stattfinden. Dabei werden entweder Carbodiphosphorane (2) oder Doppel-Ylide (3) mit konju-

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. Röll  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. G. Haubrich  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1



giertem P-C-Bindungssystem erhalten<sup>[2]</sup>. Die Bildung isomerer Bis(methylenphosphorane) vom Typ (7) mit zwei endständigen Ylid-Funktionen, die als potentielle Chelatbildner interessieren, wurde bisher nicht beobachtet<sup>[2]</sup>.

Wir fanden jetzt, daß das aus [Bis(trimethylsilyl)methyldiphenylphosphan (4) und *n*-Butyllithium erhältliche Salz (5), die Titelverbindung, die Synthese der neuartigen Doppel-Ylide (7a-c) ermöglicht. Die glatte Umsetzung von (5) mit Diiodmethan (6a), 1,2-Dibromethan (6b) sowie Dichlor(phenyl)phosphan (6c) läßt darauf schließen, daß die ursprünglich am  $\alpha$ -C-Atom deprotonierte Spezies mit den difunktionellen Halogenverbindungen ambivalent als „Li-Phosphoranid“ reagiert.

Nur die Reaktion mit Diiodmethan ergibt (7a); Dichlormethan wird von (5) dehydrochloriert, während mit Dibrommethan neben (4) drei weitere, noch nicht identifizierte Produkte entstehen.

Außer durch Elementaranalyse und charakteristisches Fragmentierungsmuster im Massenspektrum<sup>[3]</sup> wird die Konstitution der Doppel-Ylide vor allem durch die Lage – und für (7c) zusätzlich durch das Kopplungsmuster – des Methylenphosphoran-Signals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gesichert. Die chemische Nichtäquivalenz der *exo*- und *endo*-Silylgruppen in (7a) und das  $^1\text{H}$ -NMR-Triplett für die Methylenbrücke schließen eine Prototropie zur Carbodiphosphoran-Struktur aus. Die überraschende Stabilität gegen 1,3-Protonenverschiebung von der Methylenbrücke zu den Ylid-Zentren führen wir auf den Einfluß der Silylsubstitution zurück.

#### NMR-spektroskopische Daten der Bis(methylenphosphorane) [4]

(7a):  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 18.7$  (s);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.05$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.31 (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.20 (t,  $^2J(\text{PCH}) = 12.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.45 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 3.0$  (d,  $^3J(\text{PCSiC}) = 1.4$  Hz, SiC), 7.1 (pseudo-t,  $^3J(\text{PCSiC}) + ^3J(\text{PCPCSiC}) = 3.6$  Hz, SiC), 13.8 (t,  $J(\text{PC}) = 53.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 128.6 (d,  $^3J(\text{PC-3}) = 23.8$  Hz, C-3), 131.6 (s, C-4), 133.8 (pseudo-dd,  $^2J(\text{PC-2}) + ^4J(\text{PCPC-2}) = 10.2$  Hz, C-2), 139.8 (pseudo-dd,  $J(\text{PC-1}) + ^3J(\text{PCPC-1}) = 87.4$  Hz, C-1).

(7b):  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 16.1$  (s);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.22$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 2.80 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7.35 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 6.5$  (s, SiC), 27.5 (pseudo-t,  $J(\text{PC}) + ^2J(\text{PCC}) = 50.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 128.6 (pseudo-t,  $^3J(\text{PC-3}) + ^4J(\text{PCCPC-3}) = 10.4$  Hz, C-3), 131.1 (s, C-4), 132.5 (pseudo-t,  $^2J(\text{PC-2}) + ^5J(\text{PCCPC-2}) = 11.2$  Hz, C-2), 136.4 (dd,  $J(\text{PC-1}) = 39.5$  Hz,  $^4J(\text{PCCPC-1}) = 1.2$  Hz, C-1).

(7c):  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 35.2$  ( $\text{Ph}_2\text{P}$ ), 8.1 ( $\text{PhP}$ ,  $\text{A}_2\text{B}$ -System mit  $J(\text{AB}) = 441.2$  Hz);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.20$  (s,  $\text{SiCH}_3$ ), 7.25 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 5.9$  (d,  $^3J(\text{PCSiC}) = 1.1$  Hz, SiC), der komplexe Aromatenbereich konnte nicht zugeordnet werden.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 13.8 g (40 mmol) (4)<sup>[5]</sup> in 80 ml Ethylenglycoldimethylether gibt man unter Magnetührung rasch 125 ml (200

mmol) einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Nach Abkühlung wird die Suspension unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, der gelbe Niederschlag in 200 ml *n*-Hexan aufgenommen und innerhalb 2 h eine Lösung von 20 mmol (6) in 100 ml Benzol zugetropft. Nach ca. 12 h wird das entstandene Lithiumhalogenid abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und (7) aus *n*-Hexan umkristallisiert. – (7a): gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 76^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 46%. (7b): anthrazitfarbene Kristalle,  $\text{Fp} = 113^\circ\text{C}$ , Ausb. 61%. (7c): mennigefarbene Kristalle,  $\text{Fp} = 123\text{--}125^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 56%.

Eingegangen am 21. Dezember 1979 [Z 406]

- [1] 21. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 20. Mitteilung: R. Appel, U. Baumeister, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [2] H. Schmidbaur, A. Wohleben-Hammer, Chem. Ber. 112, 510 (1979) und frühere Mitteilungen der Reihe „Doppel-Ylide“.
- [3]  $[\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Ionen hoher relativer Intensität.
- [4] Die  $^1\text{H}$ - (Bruker WH 90, 90.0 MHz, TMS int.),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (Varian CFT 20, 30.2 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.) wurden an konzentrierten  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen gemessen.
- [5] R. Appel, J. Peters, unveröffentlicht.

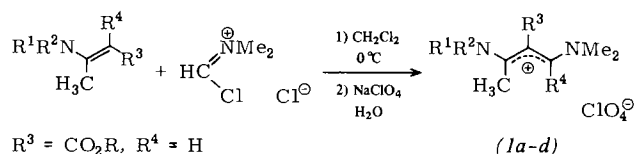
### 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene aus 1-Methylvinamidiniumsalzen<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Vinamidiniumsalze [vinylloge Amidiniumsalze, siehe (1)] vermögen als ambifunktionelle Systeme mit Basen und Nucleophilen zu reagieren<sup>[1,2]</sup>. Am Beispiel von 2-Ethoxy-1,1-dimethoxy-4-(dimethylamino)-1,3-butadien und 1,1-Dimethoxy-2,4-bis(dimethylamino)-1,3-butadien haben wir gezeigt, daß „elektronenreiche“ Butadiene durch Deprotonierung der entsprechenden 1-(Dimethoxymethyl)allyliumsalze mit Natriumhydrid herstellbar sind<sup>[2]</sup>. Unabhängig von uns haben Oppolzer et al.<sup>[3]</sup> sowie Ghose et al.<sup>[4]</sup> gefunden, daß aus 1-Amino-3-methylallyliumsalzen 1-Aminobutadiene gewonnen werden können. Als Zwischenprodukte sind 1-(Dialkylamino)butadien-Derivate auch bei Polysubstitutionen von Olefinen und Ketonen mit Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid<sup>[5]</sup> sowie bei Thio-Claisen-Umlagerungen<sup>[6]</sup> formuliert worden.

Da nur wenige 1-Alkylvinamidiniumsalze wie (1e, f) (Tabelle 1)<sup>[7,8]</sup> beschrieben sind, haben wir zunächst einige weitere (1a-d) aus  $\beta$ -Aminocrotonsäureestern und Dimethylformamidchlorid hergestellt (Tabelle 1).



Durch Einwirkung von Natriumhydrid auf (1) (Tetrahydrofuran, Raumtemperatur) werden die 1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene (2) erzeugt. Ihre Isolierung gelang bis jetzt nicht; sie werden zweckmäßigerweise in Lösung weiterverarbeitet. Kühlt man nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung auf  $-60$  bis  $-70^\circ\text{C}$  ab und fügt dann ein Äquivalent Acetylendicarbonsäureester zu, so erhält man die Phthalsäureester (3) (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. U. Heinemann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.