

wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Ethers destilliert (geringfügige Zers.); Ausbeute 0.11 g (72%) (*R*-(-)- α,β,β -Trimethylserinmethylester, $K_p=100-110\text{ }^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Enantiomerenreinheit 71% (bestimmt mit Eu(hfc)₃), entsprechend einer asymmetrischen Induktion bei (*4b*) von ca. 80%. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta=1.26$ und 1.40 (s, CH₃, 9 H), 1.49 (s, NH₂, 2 H), 3.75 (s, OCH₃, 3 H); 8.3 (br., OH); $[\alpha]_D^{20}=-64.1^\circ$ ($c=1.1$ in Ethanol).

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 403]

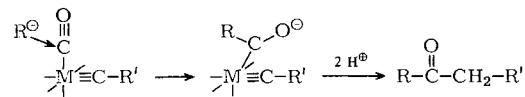
- [1] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, Angew. Chem. 91, 922 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 863 (1979).
- [2] Solche Vorzugskonformationen („folded conformations“) sind bei benzyl-substituierten Heterocyclen mehrfach nachgewiesen worden; vgl. A. K. Bose, M. S. Manhas, R. V. Tavares, J. M. van der Veen, H. Fujiwara, Heterocycles 7, 1227 (1977).
- [3] N. Takamure, 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 Ethyllactimether – OEt statt OMe in (*1*) – ebenso hoch wie bei (*1*), doch sind die ¹H-NMR-Spektren weniger übersichtlich.
- [5] Vgl. U. Groth, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1979.
- [6] Vgl. H. Kehne, Dissertation, Universität Göttingen 1980.
- [7] Nach [1] synthetisiert; $K_p=75\text{ }^\circ\text{C}/8-10$ 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*-Bromotetracarbonyl-(phenylcarbin)chrom und Thiophenolat^[1]

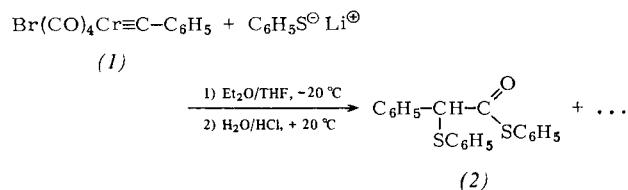
Von Ernst Otto Fischer und Werner Röll^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Neutrale *trans*-Halogenotetracarbonyl-Carbinkomplexe reagieren mit Nucleophilen wie I[⊖]^[2], Li-Cyclopentadienid^[3] oder Carbonylmetallat-Ionen^[4] unter Substitution des Halogenliganden. Anionen wie C₆H₅[⊖], OH[⊖] und OR[⊖] hingegen greifen am positiv polarisierten C-Atom eines Carbonylliganden an^[5]; 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:

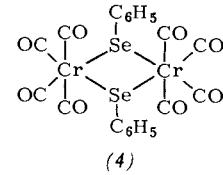
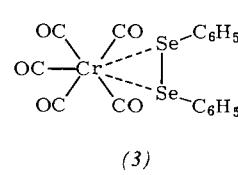


Wir erhielten nun überraschend bei der Reaktion von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (*1*) mit Li-Thiophenolat und nachfolgender Protonierung mit Salzsäure das bisher unbekannte *S*-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)-thioacetat (*2*):



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

atom zu erklären und steht im Gegensatz zur Reaktion von (*1*) mit C₆H₅O[⊖], die den erwarteten Phenylsigsäure-phenylester in schlechter Ausbeute liefert. Die analoge Umsetzung mit Selenophenolat führt nicht zu einem entsprechenden Selenoester, sondern unter anderem zu (Diphenyldiselenid)pentacarbonylchrom (*3*) und Di- μ -phenylseleno-bis(tetracarbonylchrom) (*4*).



Das IR-Spektrum (KBr) von (*2*) zeigt die starke νCO-Bande des Thioesters bei 1690 (vs) cm⁻¹ und typische Phenylabsorptionen (980 s, 750 vs, 725 s, 690 s cm⁻¹). Im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) findet man ein Multiplett bei $\delta=7.2$ für die drei Phenylgruppen sowie ein Singulett bei $\delta=5.0$ für das Methinproton. Im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) treten neben den Multipletts der Ringkohlenstoffatome im Bereich $\delta=128.38$ bis 134.62 die zwei Singulette des α -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 Methylolithium und tropft die entstehende Thiophenolat-Lösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren zu 3.3 g (10 mmol) (*1*) in 150 ml Ether. Nach 2 h wird das Lösungsmittel bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ abgezogen und der braune Rückstand in 100 ml Ether mit 25 ml 4 N HCl während 15 min gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt, mit NaHCO₃-Lösung entsäuert, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rohprodukts an Silicagel mit Ether/Pentan (1:10) und zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan ergibt (*2*) in analysenreinen, farblosen Nadeln, $F_p=70\text{ }^\circ\text{C}$. 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, C 27 (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).

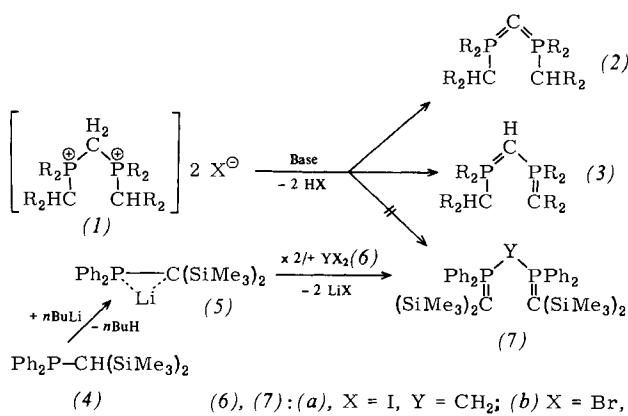
Lithium-[bis(trimethylsilyl)methylen]diphenylphosphoranid, ein Baustein für die Synthese von Bis(methylenphosphoranen)^[1]

Von Rolf Appel und Gerhard Haubrich^[*]

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 Carbobisphosphorane (*2*) oder Doppel-Ylide (*3*) mit konju-

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. G. Haubrich
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching



(4), (6), (7): (a), X = I, Y = CH₂; (b) X = Br, Y = (CH₂)₂; (c) X = Cl, Y = PPh

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

Wir fanden jetzt, daß das aus [Bis(trimethylsilyl)methyl]diphenylphosphan (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 α -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^[3] wird die Konstitution der Doppel-Ylide vor allem durch die Lage – und für (7c) zusätzlich durch das Kopplungsmuster – des Methylenphosphoran-Signals im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum gesichert. Die chemische Nichtäquivalenz der *exo*- und *endo*-Silylgruppen in (7a) und das ¹H-NMR-Triplett für die Methylenbrücke schließen eine Prototropie zur Carbodi-phosphoran-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): ³¹P{¹H}-NMR: δ = 18.7 (s); ¹H-NMR: δ = 0.05 (s, SiCH₃), 0.31 (s, SiCH₃), 1.20 (t, ²J(PCH) = 12.0 Hz, CH₂), 7.45 (m, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 3.0 (d, ³J(PCSiC) = 1.4 Hz, SiC), 7.1 (pseudo-t, ³J(PCSiC) + ³J(PCPCSiC) = 3.6 Hz, SiC), 13.8 (t, J(PC) = 53.6 Hz, CH₂), 128.6 (d, ³J(PC-3) = 23.8 Hz, C-3), 131.6 (s, C-4), 133.8 (pseudo-dd, ²J(PC-2) + ⁴J(PCPC-2) = 10.2 Hz, C-2), 139.8 (pseudo-d, J(PC-1) + ³J(PCPC-1) = 87.4 Hz, C-1).

(7b): ³¹P{¹H}-NMR: δ = 16.1 (s); ¹H-NMR: δ = 0.22 (s, SiCH₃), 2.80 (m, CH₂), 7.35 (m, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 6.5 (s, SiC), 27.5 (pseudo-t, J(PC) + ²J(PCC) = 50.6 Hz, CH₂), 128.6 (pseudo-t, ³J(PC-3) + ³J(PCCPC-3) = 10.4 Hz, C-3), 131.1 (s, C-4), 132.5 (pseudo-t, ²J(PC-2) + ³J(PCCPC-2) = 11.2 Hz, C-2), 136.4 (dd, J(PC-1) = 39.5 Hz, ⁴J(PCCPC-1) = 1.2 Hz, C-1).

(7c): ³¹P{¹H}-NMR: δ = 35.2 (Ph₂P), 8.1 (PhP, A₂B-System mit J(AB) = 441.2 Hz); ¹H-NMR: δ = 0.20 (s, SiCH₃), 7.25 (m, C₆H₅); ¹³C{¹H}-NMR: δ = 5.9 (d, ³J(PCSiC) = 1.1 Hz, SiC), der komplexe Aromatenbereich konnte nicht zugeordnet werden.

Arbeitsvorschrift

Zu 13.8 g (40 mmol) (4)^[5] in 80 ml Ethylenglycoldimethyl-ether gibt man unter Magnetrührung 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, Fp = 76 °C (Zers.), Ausb. 46%. (7b): anthrazitfarbene Kristalle, Fp = 113 °C, Ausb. 61%. (7c): mennigefarbene Kristalle, Fp = 123–125 °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. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. 112, 510 (1979) und frühere Mitteilungen der Reihe „Doppel-Ylide“.
- [3] $[M^+ - Ph_2PC(SiMe_3)_2]^+$ -Ionen hoher relativer Intensität.
- [4] Die ¹H- (Bruker WH 90, 90.0 MHz, TMS int.), ³¹P{¹H}- (Varian CFT 20, 30.2 MHz, H₃PO₄ ext.) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.) wurden an konzentrierten C₆D₆-Lösungen gemessen.
- [5] R. Appel, J. Peters, unveröffentlicht.

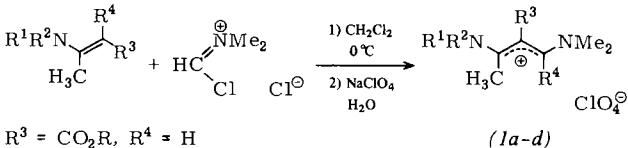
1,3-Bis(dialkylamino)-1,3-butadiene aus 1-Methyl-vinamidiniumsalzen^[**]

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann^[†]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Vinamidiniumsalze [vinylige Amidiniumsalze, siehe (1)] vermögen als ambifunktionelle Systeme mit Basen und Nucleophilen zu reagieren^[1,2]. 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)allylumsalze mit Natriumhydrid herstellbar sind^[2]. Unabhängig von uns haben Oppolzer et al.^[3] sowie Ghosez et al.^[4] gefunden, daß aus 1-Amino-3-methylallylumsalzen 1-Aminobutadiene gewonnen werden können. Als Zwischenprodukte sind 1-(Dimethylamino)butadien-Derivate auch bei Polysubstitutionen von Olefinen und Ketonen mit Dimethylformamid/Phosphoroxidchlorid^[5] sowie bei Thio-Claisen-Umlagerungen^[6] formuliert worden.

Da nur wenige 1-Alkylinamidiniumsalze wie (1e, f) (Tabelle 1)^[7,8] beschrieben sind, haben wir zunächst einige weitere (1a-d) aus β -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 zweckmäßigerverweise in Lösung weiterverarbeitet. Kühlst man nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung auf –60 bis –70 °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.