

Neue Synthese für Acetylene

Von Hans Jürgen Bestmann*, Kamlesh Kumar und Wolfgang Schaper

Phosphor-Ylide **1** lassen sich mit Säurechloriden **2** unter Umylidierung acylieren. Man erhält neben den Phosphoniumsalzen **4** die Acylylide **3**^[1,2]. Die Reaktion verläuft, wie wir inzwischen fanden, mit den besten Ausbeuten, wenn man **1** aus den korrespondierenden Salzen **4** mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid^[1b] gewinnt. Die Thermo lyse von **3**^[3] führt nur dann einheitlich zu Acetylenen **7**, wenn R¹ und R² Arylgruppen sind oder R² eine Estergruppe ist^[4]. Dies gilt auch für die Umsetzung von **3** mit PCl₅ oder Vilsmeier-Reagentien und anschließende Spaltung der gebildeten β-Chlorvinyl-phosphoniumsalze mit Basen^[5]. Die im folgenden beschriebene Methodik ermöglicht es nun, die Acylyide **3** gezielt in Acetylene **7** umzuwandeln.

Setzt man die Ylide **3** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid **5** um, so entstehen die kristallinen Triflate **6**. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam in Tetrahydrofuran (THF) auf die Salze **6** bilden sich die Acetylene **7** neben Triphenylphosphan **8** und Natriumtriflat **9** (Beispiele vgl. Tabelle 1).

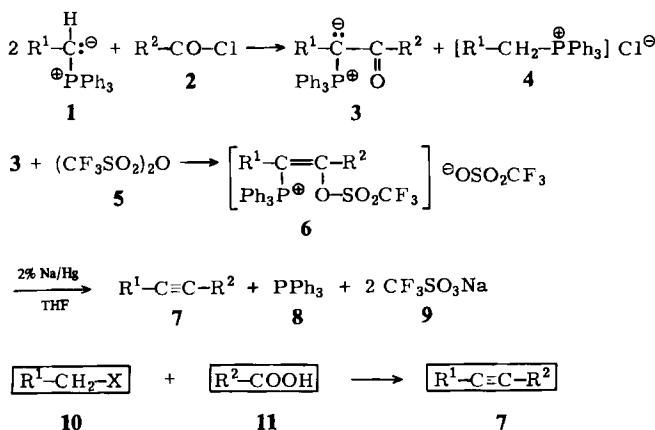


Tabelle 1. Ausbeute und Schmelz- oder Siedepunkte der Produkte **3**, **6** und **7**.

R ¹	R ²	3		6 [a]		7 [b]	
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Kp [c] [°C/Torr]
Me	Ph	84	171	90	132	80	72-77/17
nBu	nBu	75	107	81	140	45	110-115/60
nBu	nPent	83	125	93	135	47	97-102/40
nBu	nHex	76	101	87	141	52	100-105/16
nBu	Ph	94	176	83	111	79	120-125/15

[a] Zu einer Lösung von 30 mmol **3** in 75 mL Benzol tropft man bei 0-5 °C 30 mmol **5**. Nach 2 h Röhren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst und mit Ether ausgefällt. - [b] Zu 2proz. Natriumamalgam, das aus 0.81 g (35 mmol) Natrium und 36.00 g Quecksilber hergestellt und mit 5 mL THF überschichtet wurde, tropft man bei -20 °C eine Lösung von 7 mmol **6** in 35 mL THF und röhrt 17 h bei +5 °C. Nach Abtrennung des Quecksilbers wird das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand zweimal in einer Kugelrohrapparatur destilliert. [c] Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation.

Mit dieser Methode lassen sich Acetylene **7** mit defi ni erter Lage der Dreifachbindung ausgehend von Alkylhalogeniden oder Tosylaten **10** (X=Halogen, OTos) und Carbonsäuren **11** aufbauen. Triphenylphosphan **8** ge-

winnt man dabei zurück, und aus dem Natriumsalz **9** kann wieder das Anhydrid **5** erzeugt werden.

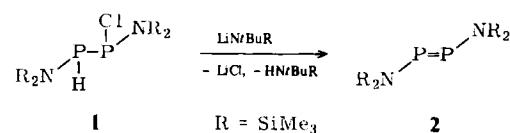
Eingegangen am 7. Oktober,
in veränderter Fassung am 16. November 1982 [Z 171]

- [1] a) H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1513; b) vgl. auch H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, W. Stransky, *ibid.* 109 (1976) 1694.
- [2] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 609, 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 583, 645.
- [3] S. T. D. Gough, S. Trippett, *J. Chem. Soc.* 1962, 2333; G. Märkl, *Chem. Ber.* 94 (1961) 3005.
- [4] H. J. Bestmann, F. Seng, T. Brosche, K. Kumar, unveröffentlicht.
- [5] G. Märkl, *Angew. Chem.* 74 (1962) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 160.

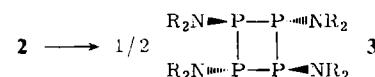
Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodiphosphen**

Von Edgar Niecke* und Reinhold Rüger

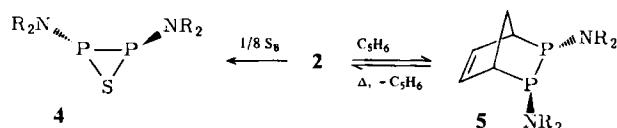
Vor kurzem wurde über die Synthese des ersten stabilen Diphosphens berichtet^[1]. Durch Base-induzierte „HCl“-Eliminierung aus dem Diphosphan **1**^[2] fanden wir Zugang zu **2**^[3a,b], einem neuen Beispiel für diese interessante Verbindungs klasse mit Phosphor-Phosphor-(p-p)π-Bindung.



Das pyrophore Diaminodiphosphen **2**^[6] ist bei Raumtemperatur eine rubinrote Flüssigkeit. Die in Lösung mehrere Tage stabile Verbindung dimerisiert ohne Solvens innerhalb weniger Stunden zum Cyclotetraphosphan **3**^[3a,b], das als kristalliner, farbloser, praktisch inerter Feststoff isoliert werden kann.



Das Synthesepotential von **2** sei durch die Reaktionen mit Schwefel oder Cyclopentadien verdeutlicht, die zu Cycloadditionsprodukten, dem Thiadiphosphiran **4**^[3a,c] bzw. dem 2,3-Diphosphanorbornen **5**, führen, wobei sich jeweils nur ein Isomer bildet. Nach den NMR-Daten^[4] liegt **5** in der *trans*-Form vor.



Während **4** zumindest bis 150 °C keine Cycloreversion erfährt, zerfällt **5** bereits oberhalb 40 °C in die Komponenten und kann somit seinerseits als lagerfähige Quelle für das Diphosphen dienen.

Zusammensetzung und Konstitution des tetrasilylierten Diaminodiphosphens **2** sowie seiner Reaktionsprodukte **3-5** sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum (2-4) und NMR-Daten^[4] gesichert. Bemerkenswert ist die extreme Tieffeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals von **2**

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

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

mit $\delta = 572$ (30proz. in CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.)^[5]. ^1H - ^{13}C { ^1H }- und ^{29}Si { ^1H }-NMR-Spektren (30proz. in CD_2Cl_2 , TMS int.) zeigen die bei freier Rotation um die P–N-Bindung zu erwartenden Signalgruppen mit Pseudotriplettstruktur: $\delta(^1\text{H}) = 0.32$ (1.2 Hz), $\delta(^{13}\text{C}) = 3.4$ (8.4 Hz), $\delta(^{29}\text{Si}) = 7.1$ (2.8 Hz).

Eingegangen am 14. Oktober,
in veränderter Fassung am 23. November 1982 [Z 175]

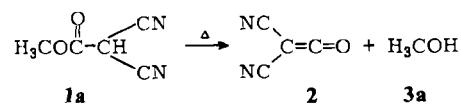
- [1] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587; B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 691; G. Bertrand, C. Couret, J. Escudé, S. Majid, J. P. Majoral, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3567.
- [2] E. Niecke, R. Rüger, *Z. Naturforsch. B* **37** (1982) 1593.
- [3] a) Die Stereochemie von **2**, **3** und **4** kann aus den NMR-Daten nicht eindeutig abgeleitet werden; Strukturuntersuchungen an ähnlichen Verbindungen lassen auch für **2**, **3** und **4** eine *trans*-Anordnung der Aminogruppen erwarten. – b) **3** konnte bereits als Zerfallsprodukt des Tetraphosphabicyclobutans, $\text{P}_4(\text{NR}_2)_2$, identifiziert werden: E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 544. – c) Über die Synthese eines Thiadiphosphirans durch Cyclo kondensation berichteten: M. Baudler, H. Suchomel, G. Fürstenberg, U. Schings, *ibid.* **93** (1981) 1087 bzw. **20** (1981) 1044.
- [4] **2**: MS (70 eV) m/z 382 (M^+ , 4%), 73 (R, 100%). **3**: Zers. 230(5) °C; m/z 764 (M^+ , 6%), 73 (R, 100%); $\delta(^{31}\text{P}) = 63.8$, $\delta(^{13}\text{C}) = 5.1$, $\delta(^{29}\text{Si}) = 9.5$. **4**: $K_p = 105\text{--}108$ °C/0.1 Torr; m/z 414 (M^+ , 9%), 73 (R, 100%); $\delta(^{31}\text{P}) = -21.9$, $\delta(^{13}\text{C}) = 4.6$ ($|J_{\text{CP}}$ + J_{CP}) = 11.6 Hz, $\delta(^{29}\text{Si}) = 9.2$ ($|J_{\text{SiP}} + J_{\text{SPi}}| = 6.5$ Hz). **5**: Zers. 40–45 °C; $\delta(^{31}\text{P}) = 57.4$, 64.2 ($J_{\text{PP}} = 330.2$ Hz), $\delta(^{13}\text{C}) = 5.7$ ($|J_{\text{CPA}} + J_{\text{CPB}}| = 13.0$ Hz), 39.2 (22.5 Hz), 47.2 (51.3 Hz), 54.3 (43.6 Hz), 128.3 (12.2 Hz), 134.8 (12.3 Hz), $\delta(^{29}\text{Si}) = 6.8$, 7.8 ($|J_{\text{SiPA}} + J_{\text{SiPB}}| = 12.2$, 12.4 Hz).
- [5] Ähnlich stark entschirmt ist der Phosphorkern mit $\delta = 561$ im Diaminodiphosphen ($\text{Me}_2\text{BuSi}_2\text{N-P=P-N(SiBuMe}_2)_2$): E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. Schoeller, unveröffentlicht. Noch stärkere Entschirrmung wurde kürzlich am Dialkyldiphosphen ($\text{Me}_2\text{Si}_3\text{C-P=P-C(SiMe}_3)_2$) gefunden: A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5820; C. Couret, J. Escudé, J. Satgé, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 4941.
- [6] **Arbeitsvorschrift:** Unter striktem Feuchtigkeitsausschluß werden 20.9 g (0.05 mol) **1** und 7.5 g (0.05 mol) $\text{LiN(BuSiMe}_3)_2$, gelöst in 150 mL Diethylether, 5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Nach Filtration von LiCl wird das Lösungsmittel sowie $\text{HN(BuSiMe}_3)_2$ abgezogen und der Rückstand durch Kurzweg-Destillation fraktioniert. Das bei 84–87 °C/0.1 Torr übergehende Diphosphen **2** wird in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen; Ausbeute 8.6 g (45%). Zurück bleibt hauptsächlich **3**, das durch Umkristallisation aus Petrolether (100–140 °C) als reiner kristalliner, gegenüber Wasser praktisch inerter Feststoff erhältlich ist.

Dicyanketen: Blitzthermolyse von Alkyldicyanacetaten**

Von James E. Gano*, Roy H. Jacobson und
Richard H. Wettsch

Da wir die spektralen Daten von Dicyanketen **2**^[2] benötigten, suchten wir eine direkte und unzweideutige Synthese für diese Verbindung^[3]. Formal kamen a) die Dehydratation von Dicyanessigsäure mit Phosphor(v)-oxid, b) die Pyrolyse von Metallenolaten der Alkyldicyanacetate und c) die Pyrolyse von Alkyldicyanacetaten in Frage^[4]; nur Weg c) erwies sich als erfolgreich.

Methyldicyanacetat **1a**^[5], das sich bei Raumtemperatur langsam gelb färbt, wurde durch Vakuumsublimation gereinigt. Zur Erzeugung von **2** wurde **1a** in einem Ofen sub-



[*] Prof. Dr. J. E. Gano, R. H. Jacobson, Dr. R. H. Wettsch
Department of Chemistry, Bowman-Oddy Laboratories
University of Toledo, Toledo, OH 43606 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Research Corporation und dem University of Toledo Faculty Research Award and Fellowship Program unterstützt. L. Cooley, J. Werstler und W. Odycke danken wir für technische Hilfe.

limiert, der direkt mit einem Massenspektrometer (≈ 9 eV) verbunden war^[6]. Bei Ofentemperaturen von 500 °C verschwand die charakteristische Massenlinie von **1a** (m/z 59, CO_2CH_3) fast vollständig, und es tauchten Massenlinien von Dicyanketen **2** (m/z 92 und 64, $(\text{NC})_2\text{C}$) und Methanol (m/z 32 und 31) auf^[3b].

Wenn die Pyrolyseprodukte von **1a** gemeinsam mit Argon direkt auf einem 12 K kalten CsI -Fenster abgeschieden wurden, ergab die IR-spektroskopische Untersuchung die Anwesenheit von **1a**, Methanol und Dicyanketen ($\nu = 2251$ w, 2246 m, 2175 vs, 1081 w und 571 m cm^{-1})^[6]. Ohne Argon zeigte der abgeschiedene dünne Film (Fig. 2) breitere IR-Banden für restliches **1a**, Methanol (1130 w, 1030 m, br. cm^{-1}) und Dicyanketen ($\nu = 2230$ w, 2175 vs, 1090 vw und 580 w cm^{-1}).

Dicyanketen ist eine äußerst reaktive Zwischenstufe. Wird der ohne Argon kondensierte Film langsam erwärmt, so beginnen bei 60 K die Dicyanketen-Absorptionen (Fig. 2) zu verschwinden, ebenso wie die Absorptionen von Methanol (vermutlich durch Sublimation), und es erscheinen neue Banden ($\nu = 2295$ s, 2090 s, 1125 m und 745 w cm^{-1})^[9]. In einem anderen Zusammenhang ergab sich, daß Dicyanketen unterhalb 100 K reagiert^[2].

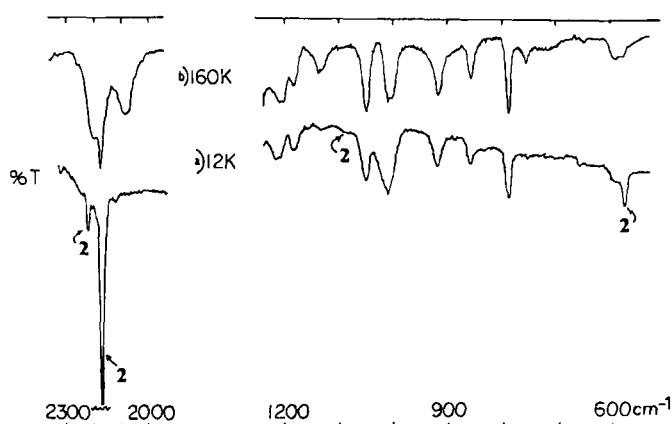


Fig. 2. IR-Spektrum (CsI) des Pyrolysegases von **1a**, das Dicyanketen **2** enthält. a) Fenstertemperatur 12 K, b) Fenstertemperatur 160 K.

Eingegangen am 26. August 1981,
in veränderter Fassung am 24. November 1982 [Z 413]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 193–197

CAS-Registry-Nummern:
1a: 2040-70-2 / **2**: 4361-47-1.

- [2] Dicyanketen scheint eine Zwischenstufe der Tieftemperaturphotolyse von 1,3-Dioxolan-2-methylendicarbonitril zu sein; J. E. Gano et al., *Nouv. J. Chim.*, im Druck.
- [3] Während unserer Untersuchungen wurde ein alternativer Weg zu Dicyanketen mitgeteilt, bei dem ein recht instabiler Vorläufer in mehreren Schritten hergestellt werden muß: a) R. Neidlein, E. Bernhard, *Angew. Chem.* **90** (1978) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 369; b) A. Hotzel, R. Neidlein, R. Schulz, A. Schweig, *ibid.* **92** (1980) 751 bzw. **19** (1980) 739; c) W. H. Gilligan, M. J. Kamlet, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1675.
- [4] a) D. C. England, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5582; b) D. F. Sullivan, R. P. Woodbury, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 2038; c) T. J. Jorwski, S. Kwiatowski, *Roczn. Chem.* **44** (1970) 691.
- [5] a) F. Arndt, H. Scholz, E. Frobel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **521** (1935) 95; b) einige neue spektrale Daten von **1a**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.72$ (1H), 3.99 (3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 157.8$ (C=O), 107.8 (CN), 55.9 (CH_3), $J_{\text{C,H}} = 150$ Hz), 29.3 (CH_2 , $J_{\text{C,H}} = 129$ Hz).
- [6] Der Ofen enthielt ein Quarzrohr (innerer Durchmesser 0.8 cm, Länge ≈ 15 cm), das zu einem Drittel mit Quarzwolle gefüllt war und direkt in die Ionisationskammer eines Massenspektrometers (Nuclide 12–90 G) mündete. Fehler bei den IR-Banden (in Argon): ± 1.5 cm^{-1} .
- [9] Das Reaktionsprodukt konnte noch nicht identifiziert werden. **2** reagiert nicht einfach mit Methanol zum Ester **1a** und bildet auch kein β -Lacton oder 1,3-Diketon durch [2+2]-Cycloaddition. Möglicherweise entsteht Tetracyanallanen.