

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 Acylylide 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 Natriumm amalgam in Tetrahydrofuran (THF) auf die Salze 6 bilden sich die Acetylene 7 neben Triphenylphosphoran 8 und Natriumtriflat 9 (Beispiele vgl. Tabelle 1).

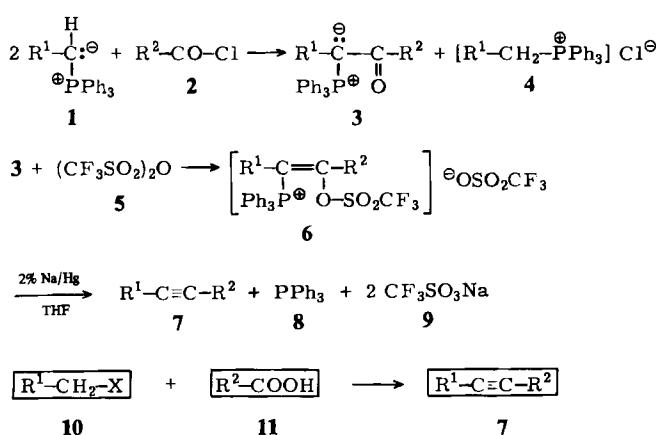


Tabelle 1. Ausbeute und Schmelz- oder Siedepunkte der Produkte 3, 6 und 7.

R ¹	R ²	3		6 [a]		7 [b]	
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Kp [°C/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 Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 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 einer Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand zweimal in einer Kugelrohrapparatur destilliert. [c] Badtemperatur bei der Kugelrohrdestillation.

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

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

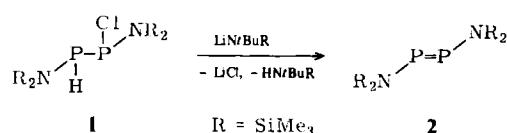
Eingegangen am 7. Oktober,
in veränderter Fassung am 16. November 1982 [Z. 171]

- [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.

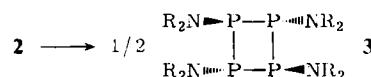
Tetrakis(trimethylsilyl)diaminodiphosphene**

Von *Edgar Niecke** und *Reinhold Rüger*

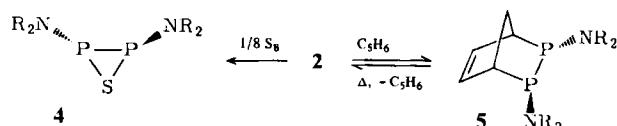
Vor kurzem wurde über die Synthese des ersten stabilen Diphosphens berichtet^[1]. Durch Base-induzierte „HCl“-Eliminierung aus dem Diphosphan **1**^[2] fanden wir Zugang zu **2**^[3a, b], einem neuen Beispiel für diese interessante Verbindungsklasse mit Phosphor-Phosphor-(p-p)π-Bindung.



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 Cyclotetraphosphoran $3^{[3a,b]}$, 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.