

Gasphase reversibel in das Keten **15** umwandelt, und daß die Ketene **15a** und **15b** schnell ineinander übergehen (1,3-Verschiebung einer Phenylgruppe). Ein Beweis für diesen neuartigen Reaktionstyp liegt vor^[7].

Zusammenfassend: Das Diacylketen **4** scheint nicht zu einem Oxeton (**2**, X=O) zu cyclisieren, sondern es dimerisiert. Das Acyl(thioacyl)keten **10** ist im Gegenteil thermodynamisch instabiler als das Thieton **11**, zu dem es leicht cyclisiert; in der Gasphase existiert ein Gleichgewicht (**1** \rightleftharpoons **2**, X=S).

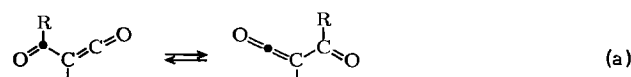
Eingegangen am 13. Juni 1984 [Z 882]

- [1] C. Wentrup, G. Gross, *Angew. Chem.* 95 (1983) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 543.
 [2] E. Ziegler, G. Kollenz, H. Igel, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1769.
 [3] **6** (Fp=183–184°C) kristallisiert aus Toluol (3 Monate); Raumgruppe: Pccn. Kristallographische Daten werden zusammen mit Dr. W. Massa, Marburg, in einer vollständigen Veröffentlichung publiziert.
 [4] W. Stadlbauer, T. Kappe, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 739.
 [5] **11**: *m/z* 266; ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, –40°C): δ =8.20 (d, *J*=7.9 Hz, 2H; 7-H und 11-H), 7.85 (d, *J*=8.2 Hz, 2H; 13-H und 17-H), 7.2–7.8 (m, 6H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz, –40°C): δ =183.4 (C-4), 182.3 (C-5), 166.4 (C-2), 136.8 (C-6), 136.4 (C-15), 133.5 (C-9), 133.4 (C-13, C-17), 129.7 (C-12), 129.3 (C-8, C-10), 128.9 (C-7, C-11), 128.3 (C-14, C-16), 125.0 (C-3) (zur Numerierung siehe Formel **11**. Die Signale wurden anhand der ¹*J*- und ³*J*-Werte zugeordnet).
 [6] Die Befunde der massenspektrometrischen Untersuchung (Stoßaktivierung) von **13** und **14** sowie Phenyl(phenylethynyl)keten und OCS werden später zusammen mit Prof. A. Maquestiau und Dr. R. Flammang, Universität Mons, Belgien, mitgeteilt.
 [7] C. Wentrup, K.-P. Netsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.

Die Ketoketen-Ketoketen-Umlagerung**

Von Curt Wentrup* und Klaus-Peter Netsch

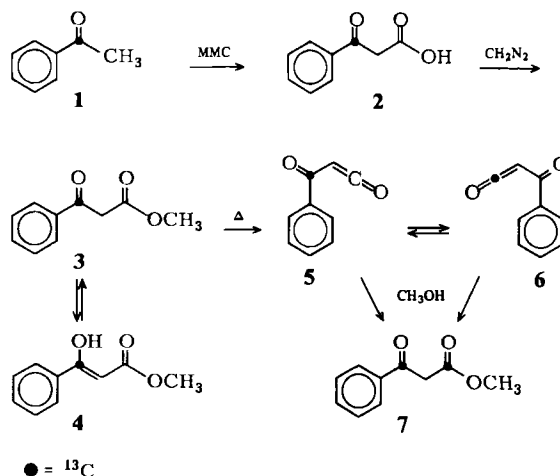
In der vorstehenden Zuschrift^[1] berichteten wir über Experimente, denen zufolge in Acylketenen ein eine 1,3-Verschiebung einer Phenylgruppe postuliert wurde [Gl. (a), R=Ph].



Ketene sind in zahlreichen Reaktionen wichtige Zwischenstufen, und viele Markierungsexperimente sind in Zusammenhang mit der Wolff-Umlagerung^[2] durchgeführt worden. Um zu prüfen, ob die Ketoketen-Ketoketen-Umlagerung [Gl. (a)] real und allgemein ist, haben wir ¹³C-markiertes Benzoylketen untersucht.

Aus [Carbonyl-¹³C]Acetophenon **1**^[3] (90 Atom-% ¹³C) synthetisierten wir durch Umsetzung mit Methoxy(methoxycarbonyloxy)magnesium (MMC)^[4] (Dimethylformamid, 115°C, 1 h) [3-¹³C]Benzoylessigsäure **2** (52% Ausbeute), die mit Diazomethan zu **3** (90%) verestert wurde (Diethylether, 0°C). Der β -Ketoester **3** liegt in Lösung als Gemisch von Keto- und Enolform **3** bzw. **4** vor (¹H-, ¹³C-NMR). Folgende Befunde beweisen den spezifischen und vollständigen (90 Atom-%) Einbau von ¹³C in Position C-3 von **3**: Im ¹H-NMR-Spektrum beträgt die ²*J*_{C-H}-Kopplung der H-Atome der CH₂-Gruppe (δ =4.0) 6.2 Hz; ein zwischen den beiden Signalen des Dubletts liegender Peak, der von der CH₂-Gruppe von unmarkiertem Material herrührt, er-

bringt ca. 10% der Gesamt-CH₂-Signalfäche. In gleicher Weise ist das Signal des Vinyl-H-Atoms in **4** (δ =5.66) zu einem Dublett aufgespalten (²*J*_{C-H}=3.7 Hz). Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheint das Signal des C-Atoms der markierten CO-Gruppe bei δ =192.2, das der CH₂-Gruppe bei δ =45.5 (*J*_{C-¹³C}=40.5 Hz). Das Enol-C-Atom in **4** ergibt ein Signal bei δ =171.5. Das IR-Spektrum von unmarkiertem **3** zeigt zwei Carbonylbanden bei 1685 (C=O) und 1740 cm⁻¹ (COOCH₃); im ¹³C-markierten **3** ist die erste Bande nach 1650 cm⁻¹ verschoben, die zweite ist unverändert^[5].



Unmarkiertes Benzoylketen **5** ließ sich durch Pyrolyse von unmarkiertem **3** (5 cm Quarzrohr, 700°C, 10⁻⁴ Torr) erzeugen. Das Pyrolysat konnte auf einer KBr-Platte bei 82 K eingefroren und IR-spektroskopisch untersucht werden; das Keten gibt sich durch eine scharfe Bande bei 2133 cm⁻¹ zu erkennen, die beim Erwärmen der Probe auf 185 K verschwindet, da bei dieser Temperatur das Coprodukt Methanol mit dem Keten wieder zum Edukt reagiert, was durch Isolierung bestätigt wurde.

Bei Pyrolyse von markiertem **3** zeigt das Pyrolysat im IR-Spektrum zwei Ketenbanden (Intensitätsverhältnis ca. 55:45) bei 2133 und 2080 cm⁻¹; demnach enthält die Ketencarbonylgruppe ungefähr 50% der ¹³C-Markierung^[6]. Bei Erwärmen des Pyrolysats in Gegenwart von Methanol bildet sich der Ester **7**, in dem beide Carbonylgruppen markiert sind, wie z. B. an vier Carbonylbanden im IR- (1650, 1685, 1710, 1740 cm⁻¹) und an vier Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum zu erkennen ist; im letztgenannten rühren zwei Signale von der Keto- und zwei von der Enolform von **7** her^[7].

Unsere Befunde sprechen eindeutig für die thermische 1,3-Verschiebung der Phenylgruppe in einem Ketoketen (**5** \rightleftharpoons **6**). Die Umlagerung erfordert eine beträchtliche Aktivierungsenergie, wie die Pyrolyse von **3** bei verschiedenen Temperaturen ergab. Bei 400°C/10⁻⁴ Torr tritt noch kein ¹³C-Scrambling auf, das Keten **5** ist das einzige Produkt. Bei 550°C hat etwa 50% Umlagerung stattgefunden (Verhältnis der IR-Banden bei 2133 und 2080 cm⁻¹ ca. 2:1).

Zwar sind suprafaciale 1,3-Verschiebungen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch „verboten“^[8], doch sind sie in Ketenen wegen des Vorhandenseins orthogonaler p-Orbitale möglich. Es bleibt zu klären, welchen Einfluß die wandernde Gruppe R auf die Umlagerung [Gl. (a)] hat.

Eingegangen am 13. Juni 1984 [Z 883]

[*] Prof. Dr. C. Wentrup, K.-P. Netsch
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg

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

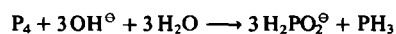
[1] C. Wentrup, H.-W. Winter, G. Gross, K.-P. Netsch, G. Kollenz, W. Ott, A. G. Biedermann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 10.

- [2] Übersicht: H. Meier, K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* 87 (1975) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 32.
 [3] J. Cason, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 2078; K. Dimroth, A. Berndt, R. Volland, *Chem. Ber.* 99 (1966) 3040.
 [4] G. Hesse in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VI/1d, Thieme, Stuttgart 1978, S. 76.
 [5] Nach dem Hookeschen Gesetz sollte die ^{13}C -markierte Keto-CO-Gruppe im IR-Spektrum bei 1649 cm^{-1} absorbieren.
 [6] Nach dem Hookeschen Gesetz sollte die ^{13}C -markierte Keten-CO-Gruppe im IR-Spektrum bei 2085 cm^{-1} absorbieren.
 [7] Ketoform von 7: $\delta = 192.2$ (C=O), 167.8 (COOCH₃); Enolform von 7: $\delta = 171.5$ (C-OH), 173.5 (COOCH₃).
 [8] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim / Academic Press, New York 1970.

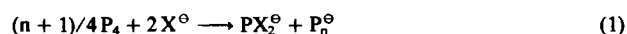
P₄-Abbau mit und ohne Disproportionierung**

Von Alfred Schmidpeter*, Günther Burget,
 Hans Georg von Schnering und Dieter Weber

Weißer Phosphor wird von wäßrigen Alkalimetallhydroxid-Lösungen z. B. nach folgender Gleichung



nucleophil abgebaut und disproportioniert dabei formal zu den P₄-Fragmenten 3P^\ominus und $\text{P}^{3\ominus}$, die durch Anlagerung von OH^\ominus bzw. H^\ominus allerdings stark modifiziert sind. Wir haben zum P₄-Abbau anstelle des Hydroxid-Ions weiche Anionbasen X^\ominus verwendet und erhielten nun Produkte, in denen die Fragmente besser erkennbar bleiben. Das 4-Valenzelektronen-Teilchen P^\ominus wird durch die Addition zweier Liganden X^\ominus zum Anion PX_2^\ominus mit Oktett-Konfiguration am P stabilisiert, und die Ladung von $\text{P}^{3\ominus}$ verteilt sich auf mehr oder weniger viele Phosphoratome unter Bildung eines Polyphosphids [Gl. (1)].

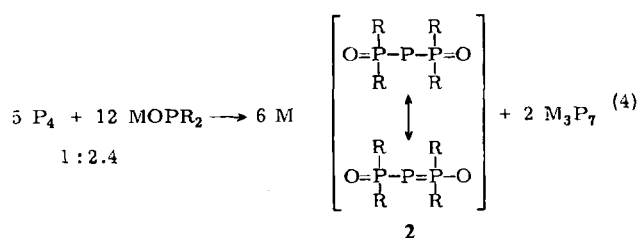
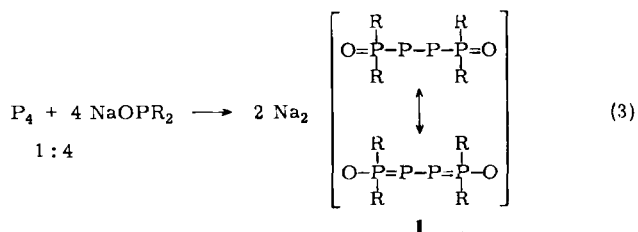


Für $\text{X}=\text{CN}$ kann man auf diesem Weg Salze des schon früher durch Reduktion von $\text{P}(\text{CN})_3$ erhaltenen Dicyanphosphid-Ions^[1] präparativ herstellen^[2]. Analog reagieren auch Lithium-triphenylstannid, Alkalimetallalkyl- und -arylphosphide^[3] sowie -phosphite, -phosphonite und -phosphinite^[4].

In günstigen Fällen läßt sich P₄ auch ohne Disproportionierung abbauen [Gl. (2)]. Die Base X^\ominus bewirkt dabei einen Zerfall von P₄ in zwei P₂-Hälften. Deren 10-Valenzelektronen-System (das sich anders als bei N₂ nicht ausreichend π -stabilisieren kann) wird dabei durch zwei X^\ominus um vier Elektronen ergänzt.



Mit $\text{NaX} = \text{Natrium-diethyl- und -diphenylphosphinit}$ wurden beide Reaktionsarten verifiziert. Entscheidend ist das Molverhältnis von P₄ zu X^\ominus . Beträgt das Molverhältnis 1:4, so entsteht in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur momentan und vollständig das Salz 1 [Gl. (3) \rightleftharpoons (2), $\text{X}=\text{PR}_2\text{O}$]. Ein Baseüberschuß bleibt unumgesetzt. Wird der Baseanteil verringert, so daß nicht mehr für jede P₂-Einheit zwei Phosphinit-Liganden zur Verfügung stehen, dann disproportioniert ein Teil des Phosphors zu 2a und Na₃P₇ [Gl. (4) \rightleftharpoons (1), $\text{X}=\text{PR}_2\text{O}$, $n=7/3$]. Beim Molverhältnis 1:2.4 findet nur Disproportionierung statt. Wird noch weniger Base zugesetzt, so entstehen [z. B. nach Gl. (5) \rightleftharpoons (1), $n=8$] als Reduktionsprodukt phosphorreichere Natriumpolyphosphide, die schließlich ausfallen.



a, M = Na; b, M = Li; R = Et, Ph

1a und 2a unterscheiden sich stark in ihrer Hydrolyseempfindlichkeit: Während 1a von Wasser momentan zerstört wird, bleibt 2a tagelang bestehen.

Lithium- statt Natriumphosphinite reagieren auch bei größerem Überschuß nur im Molverhältnis 1:2.4 nach Gl. (4) unter Disproportionierung zu 2b und Li₃P₇. Letzteres kann (ebenso wie Na₃P₇) durch Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren mit denen von authentischem Material^[3b] belegt werden^[5]. Wird das Molverhältnis P₄:Base bis auf 1:0.9 erniedrigt, so entsteht außer 2b ein unlösliches Polyphosphid, für das sich aus der Stöchiometrie von Gl. (5) die Zusammensetzung Li₂P₁₆^[3c] ergibt. Bei noch geringerem Lithiumphosphinit-Anteil bleibt ein Teil des weißen Phosphors unumgesetzt.

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen 1 und 2 in THF bei Raumtemperatur [a].

	$\text{M}_2[\text{O}-\text{P}_2-\text{P}_1-\text{P}_3-\text{P}_4-\text{O}]$ 1		$\text{M}[\text{O}-\text{P}_2-\text{P}_1-\text{P}_3-\text{O}]$ 2				
	M	R	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(\text{P}_2-\text{P}_1)$	$^1J(\text{P}_1-\text{P}_3)$	$^2J(\text{P}_2-\text{P}_3)$
			P2	P1	[Hz]	[Hz]	[Hz]
1	Na	Et	82.2	-204.5	537.8	275.8	-4.3
	Na	Ph	69.4	-183.1	573.5	268.1	-3.4
2a	Na	Et	77.3	-154.3	395.0		
	Na	Ph	55.6	-116.4	397.7		
2b	Li	Et	79.1	-166.0	402.0		
	Li	Ph	58.8	-127.9	402.5		

[a] Bei tieferen Temperaturen erkennt man je zwei isomere Anionen in 1 mit nahezu gleichen ^{31}P -NMR-Daten.

[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Burget
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. D. Weber
 Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
 Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

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