

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<sup>[7]</sup>.

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**↔**2**, X=S).

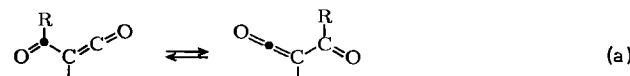
Eingegangen am 13. Juni 1984 [Z 882]

- [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** ( $F_p = 183\text{--}184^\circ\text{C}$ ) 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;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.20$  (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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 183.4$  (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  $^1J$ - und  $^3J$ -Werte zugeordnet).
- [6] Die Befunde der massenspektrometrischen Untersuchung (Stoßaktivierung) von **13** und **14** sowie Phenyl(phenylethynyl)keton 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

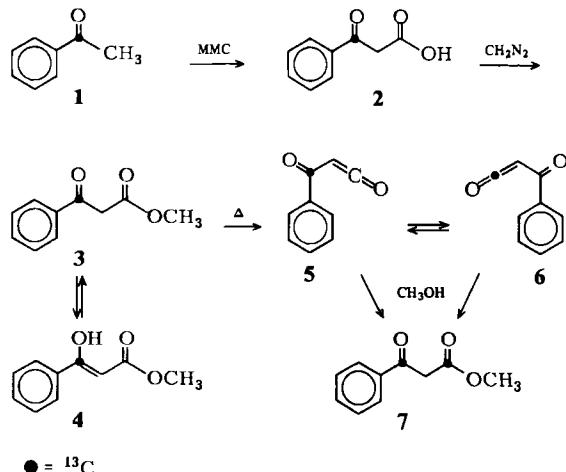
In der vorstehenden Zuschrift<sup>[1]</sup> berichteten wir über Experimente, denen zufolge in Acylketenen ein eine 1,3-Verschiebung einer Phenylgruppe postuliert wurde [Gl. (a), R=Ph].



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

Aus [Carbonyl- $^{13}\text{C}$ ]Acetophenon **1**<sup>[3]</sup> (90 Atom-%  $^{13}\text{C}$ ) synthetisierten wir durch Umsetzung mit Methoxy(methoxycarbonyloxy)magnesium (MMC)<sup>[4]</sup> (Dimethylformamid,  $115^\circ\text{C}$ , 1 h) [ $3\text{-}^{13}\text{C}$ ]Benzoylessigsäure **2** (52% Ausbeute), die mit Diazomethan zu **3** (90%) verestert wurde (Diethylether,  $0^\circ\text{C}$ ). Der  $\beta$ -Ketoester **3** liegt in Lösung als Gemisch von Keto- und Enolform **3** bzw. **4** vor ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ ). Folgende Befunde beweisen den spezifischen und vollständigen (90 Atom-%) Einbau von  $^{13}\text{C}$  in Position C-3 von **3**: Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beträgt die  $^2J_{\text{H-C}}$ -Kopplung der H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe ( $\delta = 4.0$ ) 6.2 Hz; ein zwischen den beiden Signalen des Dubletts liegender Peak, der von der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von unmarkiertem Material herrührt, er-

bringt ca. 10% der Gesamt- $\text{CH}_2$ -Signalfläche. In gleicher Weise ist das Signal des Vinyl-H-Atoms in **4** ( $\delta = 5.66$ ) zu einem Dublett aufgespalten ( $^2J_{\text{H-C}} = 3.7$  Hz). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal des C-Atoms der markierten CO-Gruppe bei  $\delta = 192.2$ , das der  $\text{CH}_2$ -Gruppe bei  $\delta = 45.5$  ( $J_{\text{H-C-C}} = 40.5$  Hz). Das Enol-C-Atom in **4** ergibt ein Signal bei  $\delta = 171.5$ . Das IR-Spektrum von unmarkiertem **3** zeigt zwei Carbonylbanden bei  $1685$  (C=O) und  $1740 \text{ cm}^{-1}$  (COOCH<sub>3</sub>); im  $^{13}\text{C}$ -markierten **3** ist die erste Bande nach  $1650 \text{ cm}^{-1}$  verschoben, die zweite ist unverändert<sup>[5]</sup>.



Unmarkiertes Benzoylketen **5** ließ sich durch Pyrolyse von unmarkiertem **3** (5 cm Quarzrohr,  $700^\circ\text{C}$ ,  $10^{-4}$  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  $2133 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die beim Erwärmen der Probe auf  $185 \text{ K}$  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  $2080 \text{ cm}^{-1}$ ; demnach enthält die Ketencarbonylgruppe ungefähr 50% der  $^{13}\text{C}$ -Markierung<sup>[6]</sup>. 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-( $1650$ ,  $1685$ ,  $1710$ ,  $1740 \text{ cm}^{-1}$ ) und an *vier* Signalen im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu erkennen ist; im letztgenannten röhren *zwei* Signale von der Keto- und *zwei* von der Enolform von **7** her<sup>[7]</sup>.

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

Zwar sind suprafaciale 1,3-Verschiebungen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch „verboden“<sup>[8]</sup>, 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.

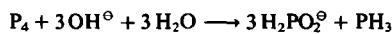
[1] C. Wentrup, H.-W. Winter, G. Gross, K.-P. Netsch, G. Kollenz, W. Ott, A. G. Biedermann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 10.

- [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  $^{13}\text{C}$ -markierte Keto-CO-Gruppe im IR-Spektrum bei  $1649\text{ cm}^{-1}$  absorbieren.  
[6] Nach dem Hookeschen Gesetz sollte die  $^{13}\text{C}$ -markierte Keten-CO-Gruppe im IR-Spektrum bei  $2085\text{ cm}^{-1}$  absorbieren.  
[7] Ketoform von 7:  $\delta = 192.2$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), 167.8 ( $\text{COOCH}_3$ ); Enolform von 7:  $\delta = 171.5$  ( $\text{C}-\text{OH}$ ), 173.5 ( $\text{COOCH}_3$ ).  
[8] R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim / Academic Press, New York 1970.

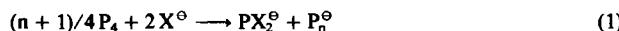
### $\text{P}_4$ -Abbau mit und ohne Disproportionierung\*\*

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

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



nucleophil abgebaut und disproportioniert dabei formal zu den  $\text{P}_4$ -Fragmenten  $3\text{P}^\ominus$  und  $\text{P}^{3\ominus}$ , die durch Anlagerung von  $\text{OH}^\ominus$  bzw.  $\text{H}^\ominus$  allerdings stark modifiziert sind. Wir haben zum  $\text{P}_4$ -Abbau anstelle des Hydroxid-Ions weiche Anionbasen  $\text{X}^\ominus$  verwendet und erhielten nun Produkte, in denen die Fragmente besser erkennbar bleiben. Das 4-Valenzelektronen-Teilchen  $\text{P}^\ominus$  wird durch die Addition zweier Liganden  $\text{X}^\ominus$  zum Anion  $\text{PX}_2^\ominus$  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)].



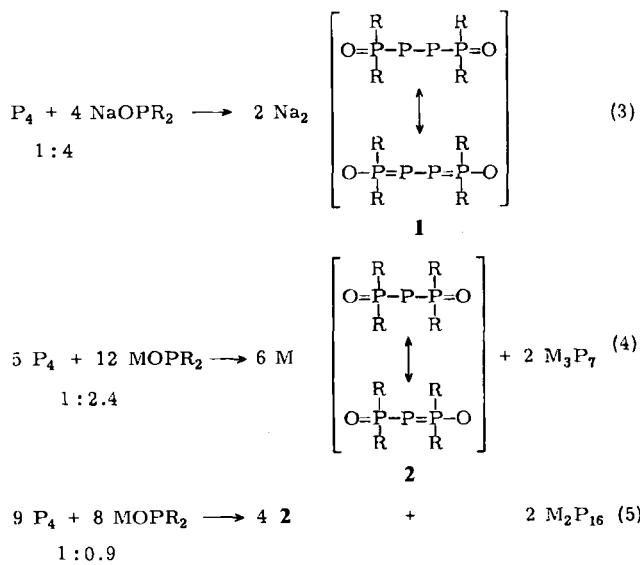
Für  $\text{X}=\text{CN}$  kann man auf diesem Weg Salze des schon früher durch Reduktion von  $\text{P}(\text{CN})_3$  erhaltenen Dicyanophosphid-Ions<sup>[1]</sup> präparativ herstellen<sup>[2]</sup>. Analog reagieren auch Lithium-triphenylstannid, Alkalimetallalkyl- und -arylphosphide<sup>[3]</sup>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

In günstigen Fällen lässt sich  $\text{P}_4$  auch ohne Disproportionierung abbauen [Gl. (2)]. Die Base  $\text{X}^\ominus$  bewirkt dabei einen Zerfall von  $\text{P}_4$  in zwei  $\text{P}_2$ -Hälften. Deren 10-Valenzelektronen-System (das sich anders als bei  $\text{N}_2$  nicht ausreichend  $\pi$ -stabilisieren kann) wird dabei durch zwei  $\text{X}^\ominus$  um vier Elektronen ergänzt.



Mit  $\text{NaX}$  = Natrium-diethyl- und -diphenylphosphinit wurden beide Reaktionsarten verifiziert. Entscheidend ist das Molverhältnis von  $\text{P}_4$  zu  $\text{X}^\ominus$ . Beträgt das Molverhältnis 1:4, so entsteht in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtem-

peratur momentan und vollständig das Salz 1 [Gl. (3) $\cong$ (2),  $\text{X}=\text{PR}_2\text{O}$ ]. Ein Baseüberschuss bleibt unumgesetzt. Wird der Baseanteil verringert, so daß nicht mehr für jede  $\text{P}_2$ -Einheit zwei Phosphinit-Liganden zur Verfügung stehen, dann disproportioniert ein Teil des Phosphors zu 2a und  $\text{Na}_3\text{P}_7$  [Gl. (4) $\cong$ (1),  $\text{X}=\text{PR}_2\text{O}$ ,  $\text{n}=7/3$ ]. Beim Molverhältnis 1:2.4 findet nur Disproportionierung statt. Wird noch weniger Base zugesetzt, so entstehen [z. B. nach Gl. (5) $\cong$ (1),  $\text{n}=8$ ] als Reduktionsprodukt phosphorreicher 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  $\text{Li}_3\text{P}_7$ . Letzteres kann (ebenso wie  $\text{Na}_3\text{P}_7$ ) durch Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit denen von authentischem Material<sup>[3b]</sup> belegt werden<sup>[5]</sup>. Wird das Molverhältnis  $\text{P}_4$ :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  $\text{Li}_2\text{P}_{16}$ <sup>[3c]</sup> ergibt. Bei noch geringerem Lithiumphosphinit-Anteil bleibt ein Teil des weißen Phosphors unumgesetzt.

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

[a] Bei tieferen Temperaturen erkennt man je zwei isomere Anionen in 1 mit nahezu gleichen  $^{31}\text{P}$ -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 Schnerring, 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.