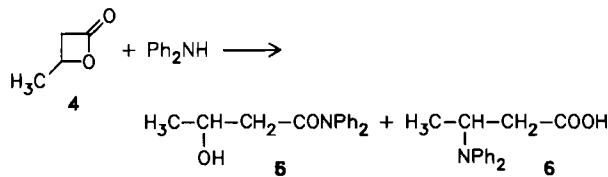


**Tabelle 1.** Aminolyse nicht aktivierter Ester **1** mit primären und sekundären Aminen **2** zu Säureamiden **3** bei 8 kbar [7] [a].

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	T [°C] [b]	Ausb. [%] [c]	Fp [°C]
H(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Me [d]	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	35	100	Öl	
		—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	35	100	Öl	
PhCH <sub>2</sub>	Me	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	35	100	Öl	
		—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	35	100	Öl	
		Et	Et	45	67	Öl
Ph	Et [e]	PhCH <sub>2</sub>	H	35	100	118-119
		—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	RT	100	Öl	
		—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	35	81	Öl	
PhCH(OH)	Me	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	35	96	94-95	
		—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	35	100	77	
		PhCH <sub>2</sub>	H	35	90	99-100
c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Me [e]	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	45	89	67-68	
		—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	45	98	Öl	
NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Me	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	35	100	Öl	
		—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	35	100	Öl	

[a] Reaktionsbedingungen nicht optimiert. [b] Temperaturen:  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $45 \pm 2^\circ\text{C}$ , Raumtemperatur. [c] Ausbeuten an reinen isolierten Amiden 3; alle Amide ergaben korrekte CHN-Analysen und IR- sowie  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. [d] mit Octylamin statt Pyrrolidin und ohne Druckanwendung ist Erhitzen auf  $230^\circ\text{C}$  erforderlich [6]. [e] Reagiert nicht unter Gaschromatographie-Bedingungen bei  $190^\circ\text{C}$  [5].

Unter welchen milden Bedingungen die Reaktion verläuft, sei am Beispiel der Umsetzung von  $\beta$ -Butyrolacton **4** mit dem außerordentlich reaktionsträgen Diphenylamin<sup>[8]</sup> bei 45°C demonstriert. Man erhält in 28% Ausbeute das gewünschte Amid **5** neben 35% 3-(*N,N*-Diphenylamino)buttersäure **6**. Unter konventionellen Bedingungen bei 180–190°C – ohne Druckanwendung – entstanden nur 0.8% der Säure **6**.



Wegen der niedrigen Temperaturen und der breiten Anwendbarkeit scheint die hier vorgestellte Methode sogar den Umsetzungen mit Alkylaluminiumamiden überlegen zu sein<sup>[9]</sup>. Während diese Reagentien häufig mit wertvollen funktionellen Gruppen wie der Cyangruppe reagieren<sup>[10]</sup>, ist dies bei unserer Methode nicht der Fall. Die starke Beschleunigung der Aminolyse von Estern durch Druckanwendung legt nahe, daß die Bildung eines tetraedrischen Zwitterions geschwindigkeitsbestimmend ist<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 11. Februar 1986 [Z 1666]

- | R <sup>1</sup> —CO <sub>2</sub> R <sup>2</sup> + HNR <sup>3</sup> R <sup>4</sup> → R <sup>1</sup> —CONR <sup>3</sup> R <sup>4</sup> | 1              | 2                                  | 3                                  |               |                  |            |
|---|----------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------|------------------|------------|
| Tabelle 1. Aminolyse nicht aktivierter Ester 1 mit primären und sekundären Aminen 2 zu Säureamiden 3 bei 8 kbar [7] [a].            |                |                                    |                                    |               |                  |            |
| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                     | R <sup>4</sup>                     | T<br>[°C] [b] | Ausb.<br>[%] [c] | Fp<br>[°C] |
| H(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>   | Me [d]         | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | 35                                 | 100           | Öl               |            |
|   |                |                                    | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — | 100           | Öl               |            |
|   |                | Me                                 | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | 100           | Öl               |            |
|   |                |                                    | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — | 100           | Öl               |            |
| PhCH <sub>2</sub>   | Et [e]         | Et                                 | 45                                 | 67            | Öl               |            |
|   |                |                                    | PhCH <sub>2</sub> H                | 35            | 100              | 118–119    |
|   |                | PhCH <sub>2</sub>                  | RT                                 | 100           | Öl               |            |
|   |                |                                    | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — | 81            | Öl               |            |
| Ph  | Me [e]         | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | RT                                 | 100           | Öl               |            |
|   |                |                                    | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — | 96            | 94–95            |            |
|   |                | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | 35                                 | 100           | 77               |            |
|   |                |                                    | PhCH <sub>2</sub> H                | 90            | 99–100           |            |
| c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>  | Me [e]         | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | 45                                 | 89            | 67–68            |            |
|   |                |                                    | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — | 98            | Öl               |            |
|   |                | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | 35                                 | 100           | Öl               |            |
|   |                |                                    | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — | 100           | Öl               |            |
| NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   | Me             | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> — | 35                                 | 100           | Öl               |            |
|   |                | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> — | 35                                 | 100           | Öl               |            |

[a] Reaktionsbedingungen nicht optimiert. [b] Temperaturen: 35±2°C, 45±2°C, Raumtemperatur. [c] Ausbeuten an reinen isolierten Amiden 3; alle

## Ein stabiles 1,2,4-Thiadiphosphol („2,4-Diphosphathiophen“)\*\*

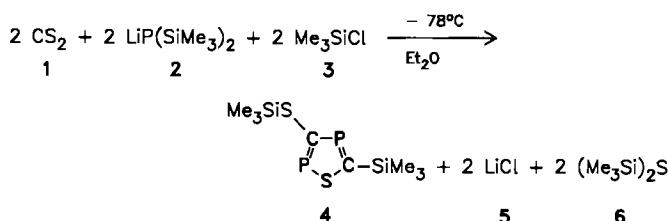
Von *Rolf Appel\** und *Rainer Moers*

### *Frau Professor Marianne Baudler*

Professor Marianne Baer  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Untersuchungen der letzten Jahre haben eine zum Teil verblüffende Verwandtschaft der PC- mit der CC-Doppelbindung aufgezeigt<sup>[1]</sup>. Diese Verwandtschaft dokumentiert sich im Reaktionsverhalten der Phosphaalkene und Alkene ebenso wie in der Synthese von Phosphabenzol<sup>[2]</sup>, Phosphaazulen<sup>[3]</sup> und mehreren heteroatomhaltigen Phospholen. Unter diesen war neben Aza-, Oxaza- und Thiaazaphospholen<sup>[4]</sup> bisher nur ein wenig charakterisiertes Thiadiphosphol als reaktives Zwischenprodukt beschrieben worden<sup>[5]</sup>.

Uns ist es jetzt gelungen, durch Umsetzung von Schwerfekohlenstoff **1** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid **2** und Chlortrimethylsilan **3** das stabile Thiadiphosphol-De-  
rivat **4** mit konjugierter  $P=C-P=C$ -Sequenz zu gewin-  
nen.



5-Trimethylsilyl-3-trimethylsilylthio-1,2,4-thiadiphosphol 4 ist eine im Hochvakuum destillierbare gelbe Flüssigkeit ( $K_p = 75-78^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr), deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung gesi-

- [\*] Prof. Dr. R. Appel, R. Moors  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1  
[\*\*] Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 50. Mitteilung. - 49. Mitteilung: R. Appel, F. Knoch, C. Porz, *Chem. Ber.*, im Druck.

chert ist. Die Konstitution ergibt sich aus der Analyse der spektroskopischen Daten.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt im charakteristischen PC-Doppelbindungsbereich ein AB-System bei  $\delta = 309.8$  und  $304.3$  mit einer PP-Kopplungskonstante von  $59.1$  Hz. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Ring-C-Atome als Doppeldoublets in dem für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome typischen Bereich bei  $\delta = 194.84$  ( $^{1}\text{J}_{\text{CP}} = 82.4$  Hz,  $^{2}\text{J}_{\text{CP}} = 1.0$  Hz) und  $189.96$  ( $^{1}\text{J}_{\text{CP}} = 88.5$  Hz,  $^{1}\text{J}_{\text{CP}} = 87.5$  Hz). Das Signal bei  $\delta = 1.54$  (d,  $^{3}\text{J}_{\text{CP}} = 5.3$  Hz) ist den Trimethylsilyl-Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Die Kohlenstoffatome der Trimethylsilylthiogruppe erscheinen aufgrund annähernd gleicher Kopplungskonstanten mit den chemisch unterschiedlichen Phosphoratomen als Pseudotriplett bei  $\delta = 0.66$  mit einer Kopplungskonstante  $^{4}\text{J}_{\text{CP}} = 1.4$  Hz.

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum findet man bei  $\delta = 18.32$  ein Doppeldoublett mit zwei kleinen Si-P-Kopplungskonstanten von  $5.8$  und  $3.0$  Hz. Dieses Signal kann aufgrund des charakteristischen Verschiebungswertes dem Trimethylsilylthio-Siliciumatom zugeordnet werden. Das Siliciumatom der kohlenstoffgebundenen Trimethylsilylgruppe erscheint als Doppeldoublett bei  $\delta = -2.03$  ( $^{2}\text{J}_{\text{SiP}} = 25.8$  Hz,  $^{3}\text{J}_{\text{SiP}} = 3.2$  Hz).

### Arbeitsvorschrift

Die Arbeiten wurden unter Inertgas mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Lösung von  $2.5$  mL (41 mmol)  $\text{CS}_2$  in  $80$  mL Diethylether tropft man langsam  $12$  g (37 mmol) in  $80$  mL Diethylether gelöstes **2** · **2** Tetrahydrofuran. Nach  $15$  min Röhren fügt man der dunkelroten Lösung  $5.2$  mL (41 mmol) **3** hinzu und läßt auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in  $50$  mL Pentan auf und filtriert unter mehrmaligem Waschen von  $\text{LiCl}$  ab. Nach Entfernen des Pentans im Vakuum wird das rohe **4** im Quecksilberdiffusionspumpenvakuum destilliert; Ausbeute  $2.5$  g (45% bezogen auf **2**); MS (70 eV,  $90^\circ\text{C}$  (Auswahl)):  $m/z$   $296$  ( $M^\bullet$ , 47.7%),  $281$  ( $M^\bullet - \text{CH}_3$ , 15.2%),  $233$  ( $M^\bullet - \text{PS}$ , 6.0%),  $73$  ( $\text{CH}_3\text{Si}$ , 100.0%).

Der Thioether **6** wurde in der Kühlzelle aufgefangen, destilliert ( $K_p = 65^\circ\text{C}$  /  $15$  Torr) und durch Vergleich mit authentischem Material  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert.

Eingegangen am 13. Februar 1986 [Z 1668]

- [1] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.
- [2] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3293.
- [3] G. Märkl, E. Seidl, *Angew. Chem.* **95** (1983) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 57; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 75; G. Märkl, E. Seidl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 879.
- [4] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **33** (1985) 743 (Übersicht über Azaphosphole), zit. Lit.
- [5] Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2465.

### Umsetzung von Phosphoniumyliden mit Alkyldichlorboranen\*\*

Von Hans Jürgen Bestmann\* und Thomas Arenz

Wir berichteten kürzlich über die Reaktion zwischen Phosphoniumyliden **1**,  $\text{R}^2 = \text{H}$ , und Dialkylchlorboranen, die unter Umylidierung zu borsubstituierten Yliden und

Phosphoniumsalzen wie **6** führt<sup>[1]</sup>.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen zeigen, daß dabei wahrscheinlich **3**,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $^{\circ}\text{BCl}_2\text{R}^3$  statt  $^{\circ}\text{BCl}_2\text{R}^3$ , als Zwischenstufe austritt. Sie zerfällt oberhalb  $0^\circ\text{C}$  in die Ausgangsverbindungen und ist nicht isolierbar<sup>[2]</sup>.

Wir haben nun Phosphoniumylide **1** mit Alkyldichlorboranen **2** umgesetzt. **1** und **2** reagieren im Molverhältnis 1:1 bei  $-78^\circ\text{C}$  in Ether glatt zu den Alkyltriphenylphosphonio-alkyldichlorboraten **3** (Beispiele vgl. Tabelle 1). Diese sind im Gegensatz zu den chlorärmeren Analoga<sup>[1,2]</sup> bei Raumtemperatur stabil und unter Schutzgas isolierbar.

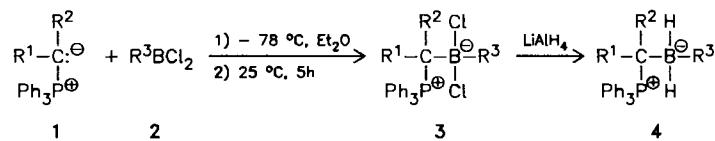


Tabelle 1. Beispiele für Alkyltriphenylphosphonio-alkyldichlorborate **3** und -alkylborate **4**.

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Ausb. [a]	NMR ( $\delta$ )	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Fp [ $^\circ\text{C}$ ] [d]
			[%]	$^{31}\text{P}$ [b]	$^{11}\text{B}$ [c]	
<b>3a</b>	H	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	78	+ 26.5 + 5.7	144-146
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	86	+ 33.6 + 10.1	170 (Zers.)
<b>3c</b>	CH <sub>3</sub>	H	Theanyl	71	+ 35.7 + 10.1	75 (Zers.)
<b>3d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	77	+ 40.8 + 1.4	130
<b>3e</b>	H	H	Theanyl	76	+ 27.9 - 8.4	[e]
<b>4a</b>	H	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	73	+ 31.5 - 19.8	2230 120
<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	75	+ 43.1 - 15.0	2220 105-110

[a] c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> = Cyclohexyl, Theanyl = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H. [b] In CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard. [c] In CDCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub> als externer Standard. [d] Unter N<sub>2</sub> im zugeschmolzenen Röhrchen. [e] Enthält noch Verunreinigungen.

Die at-onium-Komplexe<sup>[3]</sup> sind kristalline Verbindungen, die teilweise scharf, teilweise unter Zersetzung schmelzen. Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR- sowie Massenspektren entsprechen den Erwartungen. Mit LiAlH<sub>4</sub> in geringem Überschluß<sup>[4]</sup> werden die Verbindungen **3** zu den Monoalkylboran-Alkylidendiphenylphosphoran-Addukten **4**<sup>[5]</sup> reduziert (Beispiele vgl. Tabelle 1).

Wir setzten nun die Addukte **3**,  $\text{R}^2 = \text{H}$ , die aus **1**,  $\text{R}^2 = \text{H}$  und **2** entstehen, mit einem Äquivalent **1\***,  $\text{R}^2 = \text{H}$ , um (**1** und **1\*** enthalten die Substituenten  $\text{R}^1$  bzw.  $\text{R}^4$ ;  $\text{R}^1 \neq \text{R}^4$ ). Dabei trat Umylidierung zu **5** und **6** ein. Es gelang nicht, mit Basen aus **5**,  $\text{R}^1 = \text{H}$ , HCl zu eliminieren, um so zu Yliden mit P=C=B-Teilstruktur (vgl. <sup>[6]</sup>) zu gelangen. **5** wird mit **1\*** als Base (Molverhältnis 1:2) erneut umyliert, und zwar zu **7** und **6**. Die auf diesem Weg **5** gewonnenen borhaltigen Bisylide **7**,  $\text{R}^1 \neq \text{R}^4$ , dürften interessante Komplexliganden sein. Setzt man **1**,  $\text{R}^2 = \text{H}$ , mit **2** um (Molverhältnis 4:1), gelangt man auf Weg **B** direkt zu **7**,  $\text{R}^1 = \text{R}^4$ , und **2** **6** (Beispiele vgl. Tabelle 2). Die Verbindungen **7** sind sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR- sowie die Massenspektren und die C,H-Analysen stimmen mit den Erwartungen<sup>[1]</sup> überein. Die Zwischenstufe **5** ist bei Umsetzungen von **1**,  $\text{R}^1 \neq \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ , mit Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran **2**,  $\text{R}^3 = \text{TMP}$ , im Molverhältnis 2:1 isolierbar (vgl. Tabelle 2). **5**,  $\text{R}^3 = \text{TMP}$ , ist empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Eine Umylidierung mit weiterem **1** zu **7** wird in diesem Fall nicht beobachtet.

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. T. Arenz

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.