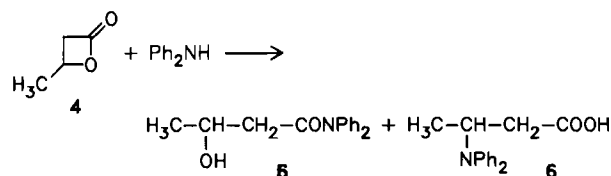


Tabelle 1. Aminolyse nicht aktivierter Ester **1** mit primären und sekundären Aminen **2** zu Säureamiden **3** bei 8 kbar [7] [a].

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	T [°C] [b]	Ausb. [%] [c]	Fp [°C]	
H(CH ₂) _n CH=CH(CH ₂) ₇	Me [d]	—(CH ₂) ₄ —	35	100	Öl		
		—(CH ₂) ₅ —	35	100	Öl		
PhCH ₂	Me	—(CH ₂) ₄ —	35	100	Öl		
		—(CH ₂) ₅ —	35	100	Öl		
		Et	Et	45	67	Öl	
		PhCH ₂	H	35	100	118–119	
Ph	Et [e]	—(CH ₂) ₄ —	RT	100	Öl		
		—(CH ₂) ₅ —	35	81	Öl		
PhCH(OH)	Me	—(CH ₂) ₄ —	35	96	94–95		
		—(CH ₂) ₅ —	35	100	77		
		PhCH ₂	H	35	90	99–100	
c-C ₆ H ₁₁	Me [e]	—(CH ₂) ₄ —	45	89	67–68		
		—(CH ₂) ₅ —	45	98	Öl		
NCCH ₂ CH ₂	Me	—(CH ₂) ₄ —	35	100	Öl		
		—(CH ₂) ₅ —	35	100	Öl		

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

Unter welchen milden Bedingungen die Reaktion verläuft, sei am Beispiel der Umsetzung von β-Butyrolacton **4** mit dem außerordentlich reaktionsträgen Diphenylamin^[8] 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^[9]. Während diese Reagentien häufig mit wertvollen funktionellen Gruppen wie der Cyangruppe reagieren^[10], 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^[11].

Eingegangen am 11. Februar 1986 [Z 1666]

- [1] Übersicht: A. L. J. Beckwith in J. Zabicky (Hrsg.): *The Chemistry of Amides*, Interscience, New York 1970, S. 96.
 [2] Starke Alkalimetall-Katalysatoren: a) NaOCH₃: R. J. De Feo, P. D. Strickler, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2915; E. L. Allred, M. D. Hurwitz, *ibid.* **30** (1965) 2376; b) NaNH₂ oder KNH₂: E. S. Stern, *Chem. Ind. (London)* 1956, 277; C. F. Huebner, R. Lucas, H. B. MacPhillamy, H. A. Troxell, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 469; c) nBuLi: K. W. Young, J. G. Cannon, J. G. Rose, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1791; d) NaH: B. Singh, *Tetrahedron Lett.* 1971, 321; e) LiAlH₄: J. Petit, R. Poisson, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **247** (1958) 1628; D. A. Evans, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1573; e) RMgX: H. L. Bassett, C. R. Thomas, *J. Chem. Soc. (London)* 1954, 1188.
 [3] Schwächere Katalysatoren: a) 2-Pyridon: T. Openshaw, N. Whittaker, *J.*

Chem. Soc. (London) C1969, 89; b) BBr₃: H. Yazawa, K. Tanaka, K. Kariyone, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3995.

- [4] Metallamid-Reagentien: a) R₃SnMe₂: T. A. George, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. (London)* A1969, 992; G. Chandra, T. A. George, M. F. Lappert, *ibid.* C1969, 2565; b) Me₂AlNR¹R²: A. Basha, M. Lipton, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4171.
 [5] Ungewöhnlich leichte Aminolyse von β-Ketoestern: M. Labelle, D. Gravel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 105.
 [6] E. T. Roe, J. T. Scanlan, D. Swern, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2215; R. Crossley, A. C. W. Curran, D. G. Hill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 977.
 [7] *Arbeitsvorschrift*: Eine Mischung aus 5 mmol Ester **1** und 10 mmol Amin **2** wird mit Acetonitril verdünnt, in eine Teflonampulle gefüllt und **3** d bei 8 kbar umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und desamins **2** wird der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und mit verdünnter Salzsäure extrahiert (bei wasserlöslichen Amiden **3** mit (NH₄)₂SO₄ gesättigt). Bei nicht quantitativen Umsetzungen wird **3** durch Blitzz chromatographie abgetrennt. – Übersicht über organische Synthesen unter hohem Druck mit Beschreibung der hier verwendeten Apparatur: K. Matsumoto, A. Sera, T. Uchida, *Synthesis* 1985, 1; K. Matsumoto, A. Sera, *ibid.* 1985, 999.
 [8] Y. Iwakura, K. Nagakubo, J. Aoki, A. Yamada, *Nippon Kagaku Zasshi* **75** (1954) 315; *Chem. Abstr.* **51** (1957) 11246b.
 [9] M. F. Lipton, A. Basha, S. M. Weinreb, *Org. Synth.* **59** (1980) 49.
 [10] H. Hoberg, J. B. Mur, *J. Organomet. Chem.* **17** (1969) P30; T. Hirabayashi, K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *ibid.* **21** (1970) 273.
 [11] Neue mechanistische Untersuchung zur Aminolyse von Estern: I. M. Kovach, M. Belz, M. Larson, S. Rousy, R. L. Schowen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7360.

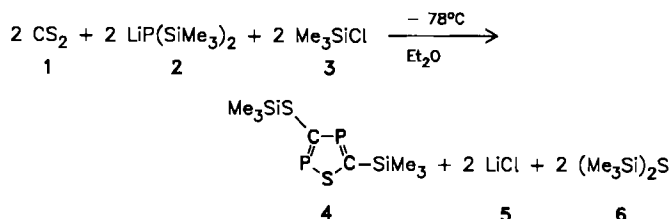
Ein stabiles 1,2,4-Thiadiphosphol („2,4-Diphosphathiophen“)**

Von Rolf Appel* und Rainer Moors

Frau Professor Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Uns ist es jetzt gelungen, durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff **1** mit Lithiumbis(trimethylsilyl)phosphid **2** und Chlortrimethylsilan **3** das stabile Thiadiphosphol-Derivat **4** mit konjugierter P=C–P=C-Sequenz zu gewinnen.



5-Trimethylsilyl-3-trimethylsilylthio-1,2,4-thiadiphosphol **4** ist eine im Hochvakuum destillierbare gelbe Flüssigkeit (K_p=75–78°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

** Niederkordinierte 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}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}C -NMR-Spektrum erscheinen die Ring-C-Atome als Doppeldubletts in dem für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome typischen Bereich bei $\delta=194.84$ ($^1J_{\text{CP}}=82.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}}=1.0$ Hz) und 189.96 ($^1J_{\text{CP}}=88.5$ Hz, $^2J_{\text{CP}}=87.5$ Hz). Das Signal bei $\delta=1.54$ (d, $^3J_{\text{CP}}=5.3$ 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 $^4J_{\text{CP}}=1.4$ Hz.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet man bei $\delta=18.32$ ein Doppeldublett 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 Doppeldublett bei $\delta=-2.03$ ($^2J_{\text{SiP}}=25.8$ Hz, $^3J_{\text{SiP}}=3.2$ Hz).

Arbeitsvorschrift

Die Arbeiten wurden unter Inertgas mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Lösung von 2.5 mL (41 mmol) CS_2 in 80 mL Diethylether tropft man langsam 12 g (37 mmol) in 80 mL Diethylether gelöstes 2·2-Tetrahydrofuran. Nach 15 min Rühren 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 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°C (Auswahl)): m/z 296 (M^+ , 47.7%), 281 ($M^+ - \text{CH}_3$, 15.2%), 233 ($M^+ - \text{PS}$, 6.0%), 73 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, 100.0%).

Der Thioether **6** wurde in der Kühlfalle aufgefangen, destilliert ($K_p=65^\circ\text{C}/15$ Torr) und durch Vergleich mit authentischem Material ^1H -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^[1]. ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, daß dabei wahrscheinlich **3**, $\text{R}^2=\text{H}$, $^{\ominus}\text{BCl}_2\text{R}^3$, als Zwischenstufe auftritt. Sie zerfällt oberhalb 0°C in die Ausgangsverbindungen und ist nicht isolierbar^[2].

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

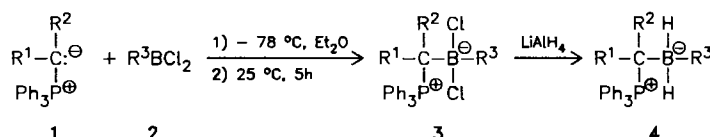


Tabelle 1. Beispiele für Alkyltriphenylphosphonio-alkyldichlorborate **3** und -alkylborate **4**.

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

[a] *c*-C₆H₁₁=Cyclohexyl, Thexyl=–(CH₂)₅–C–C(CH₃)₂H. [b] In CDCl₃, H₃PO₄ als externer Standard. [c] In CDCl₃, BF₃·OEt₂ als externer Standard. [d] Unter N₂ im zugeschmolzenen Röhrchen. [e] Enthält noch Verunreinigungen.

Die at-onium-Komplexe^[3] sind kristalline Verbindungen, die teilweise scharf, teilweise unter Zersetzung schmelzen. Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie Massenspektren entsprechen den Erwartungen. Mit LiAlH₄ in geringem Überschuß^[4] werden die Verbindungen **3** zu den Monoalkylboran-Alkylidentriphenylphosphoran-Addukten **4**^[5] 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 R¹ bzw. R⁴; R¹ ≠ R⁴). Dabei trat Umylidierung zu **5** und **6** ein. Es gelang nicht, mit Basen aus **5**, R¹=H, HCl zu eliminieren, um so zu Yliden mit P=C=B-Teilstruktur (vgl. [6]) zu gelangen. **5** wird mit **1*** als Base (Molverhältnis $1:2$) erneut umyliidiert, und zwar zu **7** und **6**. Die auf diesem Weg **A** gewonnenen borhaltigen Bisylide **7**, R¹ ≠ R⁴, 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**, R¹=R⁴, und **2** **6** (Beispiele vgl. Tabelle 2). Die Verbindungen **7** sind sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie die Massenspektren und die C,H-Analysen stimmen mit den Erwartungen^[1] überein. Die Zwischenstufe **5** ist bei Umsetzungen von **1**, R¹ ≠ H, $\text{R}^2=\text{H}$, mit Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran **2**, R³=TMP, im Molverhältnis $2:1$ isolierbar (vgl. Tabelle 2). **5**, R³=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.