

lich. Die Positionen der Wasserstoffatome an den Phosphorzentren legen, wenn auch die Verfeinerung nicht sehr weitgehend ist, pyramidale Anordnungen nahe. Bei einzähligen Amidoliganden an Magnesium sind die Stickstoffzentren trigonal koordiniert<sup>[6]</sup>.

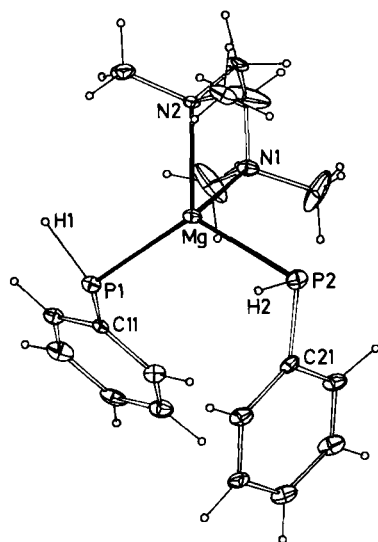
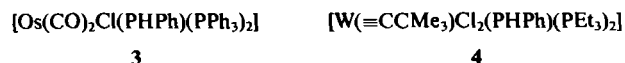
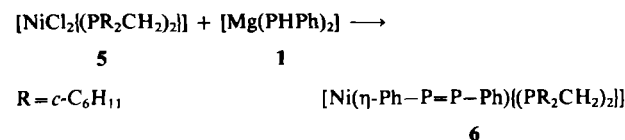


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall; thermische Ellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit. H-Atome mit willkürlichen Radien von 0.1 Å; H1 und H2 wurden durch Differenz-Fourier-Methoden lokalisiert, aber nicht verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mg-P1, Mg-P2 2.592(5), 2.587(5); Mg-N1, Mg-N2 2.306(8), 2.226(8); P1-C11 1.822(8), P2-C21 1.821(10); P1-Mg-P2 122.5(1), P1-Mg-N1, P1-Mg-N2 100.9(3), 126.0(3), P2-Mg-N1, P2-Mg-N2 100.1(3), 110.1(3), N1-Mg-N2 79.9(3), Mg-P1-C11 122.6(4), Mg-P2-C21 98.4(5).

Röntgen-Strukturanalysen von Phenylphosphidokomplexen liegen außer von **2** nur von **3**<sup>[10]</sup> und von **4**<sup>[11]</sup> vor. Daraus und aus anderen Untersuchungen<sup>[12]</sup> geht hervor, daß Eigenschaften und Reaktivität der  $\text{PHPh}^\ominus$ -Gruppe weitgehend vom Metall und von den Coliganden abhängen.



Wir versuchen derzeit, das Synthesepotential der Magnesiumphosphide auszuloten. Interessanterweise setzt sich der Nickelkomplex **5** mit **1** zum bekannten Diphosphidenkomplex **6**<sup>[13]</sup> und nicht zum erwarteten Phosphidokomplex um<sup>[14]</sup>.



Eingegangen am 28. Juli,  
veränderte Fassung am 3. November 1986 [Z 1879]

[1] W. E. Lindsell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 155; M. S. Vharasch, O. Reinmuth: *Grignard Reactions of Non-metallic Substances*, Constable, London 1954.

[2] A. Job, G. Dussolier, C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 184 (1927) 1454; Chem. Abstr. 21 (1927) 3049; F. G. Mann, I. T. Millar, J. Chem. Soc.

1952, 3039; K. Issleib, C. Rock Stuoh, I. Duchek, E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. 360 (1968) 77.

[3] K. Issleib, H. J. Deylig, Chem. Ber. 97 (1964) 946.

[4] Arbeitsvorschrift für **1** (unter Luft- und Wasserausschluß): Zu 3.03 g (27.5 mmol)  $\text{PH}_2\text{Ph}$  in 30 mL Pentan werden 88 mL (61.6 mmol) einer 0.7 M Lösung von  $n\text{BuBuMg}$  in Heptan gegeben. In exothermer Reaktion entsteht ein weißer Niederschlag. Nach der Zugabe wird noch 2 h bei 25°C gerührt. Das Produkt (6.34 g, 95% Ausbeute) wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. **1** ist pyrophor, unlöslich in Pentan, Hexan und Toluol, löslich in Donor-Solventien. IR:  $\nu(\text{P-H}) = 2280$  (w),  $\nu(\text{Mg-P}) = 510\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  (br., strukturiert).

[5] Arbeitsvorschrift für **2**: 2.03 g (8.37 mmol) **1** werden in 4 mL TMEDA gelöst. Die resultierende schwachgelbe Lösung wird 1 h bei 25°C gerührt. Das nach Abziehen des Solvens verbleibende Produkt (2.33 g, 78% Ausbeute) wird aus Toluol/Pentan umkristallisiert; weiße Kristalle,  $\text{Fp} = 115\text{--}120^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, TMS):  $\delta = 7.66\text{--}6.97$  (m, Ph), 5.05, 2.57 (d,  $J(^1\text{H}\text{--}^{31}\text{P}) = 198.6$  Hz, P-H), 1.94 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 (s,  $\text{CH}_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C, 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta(^1\text{H}\text{-entkoppelt}) = -123.64$  (s),  $\delta(^1\text{H}\text{-gekoppelt}) = -123.65$  (t),  $-123.70$  (t,  $J(^{31}\text{P}\text{--}^1\text{H}) = 198.5$  Hz). IR:  $\nu(\text{P-H}) = 2262$  (m), 2250 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

[6] J. J. Eisch, R. Sanchez, J. Organomet. Chem. 296 (1985) C27; A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, *ibid.* 293 (1985) 271; M. Henderson, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, M. F. Lappert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986, 672.

[7] R. Bunn, H. Lehmkühl, K. Mehler, A. Ruffiniska, Angew. Chem. 96 (1984) 521; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 (1984) 534.

[8] **2** ist triklin,  $P\bar{1}$  ( $C_2^1$ , Nr. 2),  $a = 11.916(6)$ ,  $b = 11.612(7)$ ,  $c = 9.080(6)$  Å,  $\alpha = 68.42(4)^\circ$ ,  $\beta = 85.11(5)^\circ$ ,  $\gamma = 62.39(4)^\circ$ ,  $V = 1030(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.16\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 384$ , monochromatische  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu_{\text{Mo}} = 2.5\text{ cm}^{-1}$ , Probengröße  $\approx 0.2$  mm (Kapillare); Syntex- $P\bar{1}$ -Diffraktometer,  $\approx 20^\circ\text{C}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , 2024 Reflexe, davon 1276 mit  $I > 2\sigma(I)$ , direkte Methoden, Vollmatrix-Verfeinerung,  $R, R' = 0.076, 0.057$  (statistisch gewichtet). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52260, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

[9] H. G. von Schnering, G. Menge, Z. Anorg. Allg. Chem. 422 (1976) 219.

[10] D. S. Bohle, T. C. Jones, C. E. T. Richard, W. R. Roper, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 865.

[11] S. M. Rocklage, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, Organometallics 1 (1982) 1332.

[12] D. S. Bohle, W. R. Roper, J. Organomet. Chem. 273 (1984) C7.

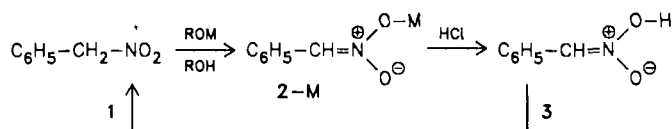
[13] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, Angew. Chem. 97 (1985) 523; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 522.

[14] Arbeitsvorschrift für **6**: 0.23 g (0.42 mmol) **5** werden mit 0.10 g (0.41 mmol) **1** in 20 mL Tetrahydrofuran bei ca. 20°C umgesetzt. Abkühlen der Mischung auf ca.  $-30^\circ\text{C}$  ergibt grüne Kristalle von **6** [13] (0.15 g, Ausbeute 53%), die mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

## Kristallstruktur von $[\alpha\text{-Nitrobenzyl}^\ominus\text{Li}^\oplus \cdot \text{Ethanol}]_n$ ; eine Lithiumnitronat-Ethanol-Wechselwirkung\*\*

Von Gerhard Klebe, Karl Heinz Böhn, Michael Marsch und Gernot Boche\*

Vor zweiundneunzig Jahren beschrieb Holleman<sup>[1a]</sup> die Umwandlung von Phenylnitromethan **1** in das Natriumsalz („Nitronat“) **2-Na**. Wenig später fanden Hantzsch et al.<sup>[1b]</sup>, daß die Protonierung von **2-Na** zu einem Isomer von **1**, der Phenylmethannitronsäure **3**, führt, die in Lösung langsam in **1** übergeht (siehe auch [1c]).



\* Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg  
Dr. G. Klebe, K. H. Böhn  
BASF AG, D-6700 Ludwigshafen

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

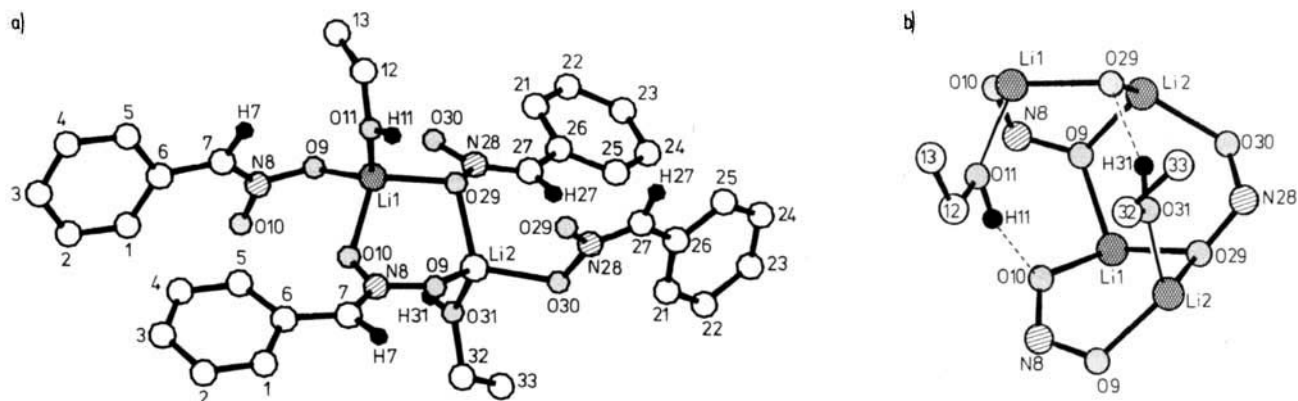


Abb. 1. a) Struktur von  $[2\text{-Li}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_n$  im Kristall. Die H-Atome an Phenylring und Ethylrest wurden weggelassen; die C-Atome sind nur mit Zahlen gekennzeichnet. Dargestellt ist ein Li-O-N-O-Li-O-Sechsring, der aus dem Verband von „anellierten“ Sechsringen „herausgelöst“ wurde. Die weiteren Ringe schließen sich über die Sauerstoffatome der  $\text{NO}_2$ -Gruppen an (vgl. Abb. 1b). Aus der Numerierung ist zu entnehmen, daß zum Aufbau des Sechsrings außer zwei Li-Atomen vier  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNO}_2$ -Einheiten notwendig sind, wobei jeweils zwei über eine Symmetrieeoperation miteinander verknüpft sind. – Raumgruppe  $Pna2_1$ , Auswahl über Intensitätsstatistik;  $a = 732.4(1)$ ,  $b = 1703.6(3)$ ,  $c = 1640.8(4)$  pm,  $Z = 8$  (2 Formeleinheiten pro asymmetrische Einheit). Datensammlung bei ca. 230 K mit monochromatisierter  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Profilanalyse. Strukturlösung mit direkten Methoden; Verfeinerung mit 1351 Reflexen mit  $F > 4\sigma(F)$  führt zu  $R = 0.054$ , Programmsystem SHELXTL [12]. Der Alkylrest des einen Ethanolmoleküls ist ungeordnet über zwei Positionen ( $\text{C}32$ ,  $\text{C}32'$ ,  $\text{C}33$ ,  $\text{C}33'$ ); es ist nur eine Anordnung abgebildet. Die Positionen der H-Atome an den Anionen und den geordneten Atomen von Ethanol wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Wichtige Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$  (gemittelte Werte oder Wertebereiche): Li-O 191.9(10)–197.9(10); C-C(Phenyl) 136.3(9)–141.5(8); C7-N8 129.3(7); N8-O9 133.2(6); N8-O10 130.1(5); O-Li-O 99.7(4)–122.3(4); C1-C6-C7 126.8(5); C6-C7-N8 126.5(5); C7-N8-O10 124.7(5). – b) Drei „anellierte“ Li-O-N-O-Li-O-Sechsringe aus der unendlichen Struktur von  $[2\text{-Li}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_n$ . Zur Vereinfachung wurden außer den C-Atomen von Ethanol alle Atome die nicht direkt an der Ringstruktur beteiligt sind, weggelassen.  $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Brücken von Ethanol zur Nitrogruppe: O11 $\cdots$ O10 272.6(10) pm; O31 $\cdots$ O29 281.6(10) pm; O-H $\cdots$ O (gemittelt)  $158^\circ$ . – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52057, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Über die Verwendung von Nitronaten in der Synthese liegt umfangreiches Material vor<sup>[2]</sup>. Nitronate interessieren auch bei Substitutionsreaktionen, die unter Elektronentransfer verlaufen<sup>[3]</sup>. Wir berichten im folgenden über die Kristallstruktur eines Lithiumnitronats, der Titelverbindung  $[2\text{-Li}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_n$  (siehe Abb. 1a)<sup>[4]</sup>.

2-Li, das aus 1 mit Lithiummethanolat in Ethanol hergestellt wird<sup>[5]</sup>, kristallisiert mit Ethanol im Molverhältnis 1:1 als polymeres Aggregat. Die Formeleinheit  $2\text{-Li}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  tritt zweimal in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle auf. Jedes Lithiumatom ist an drei Sauerstoffatome von drei Nitronat-Ionen sowie das Sauerstoffatom eines Ethanolmoleküls gebunden. Dabei entstehen Li-O-N-O-Li-O-Sechsringe, die über gemeinsame Li- und O-Atome „anelliert“ sind und eine unendliche, bandartige Struktur bilden, die zusätzlich durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Abbildung 1b zeigt einen Ausschnitt mit drei Sechsringen. Die Konformation der Sechsringe ähnelt einer Bootform. Legt man eine „beste“ Ebene durch die vier Basisatome (Li1, N8, O9, O29) dieses Bootes, so orientieren sich die Ebenen von zwei der benachbarten Phenylringe (Abb. 1a) nahezu parallel, die Ebenen der beiden anderen Phenylringe etwa senkrecht zu dieser Ebene. Im  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NO}_2)$ -Teil ist eine „beste“ Ebene durch C7, N8, O9, O10 um  $15.2^\circ$  gegen eine Ebene durch C1 bis C6 verdreht. Diese Verdrehung und die deutliche Aufweitung der Bindungswinkel C1-C6-C7, C6-C7-N8 und C7-N8-O10 über  $120^\circ$  hinaus sorgen dafür, daß die van-der-Waals-Abstoßung zwischen H1 und O10 (Abstand 236 pm) verringert wird. Ähnliche Bindungswinkel wurden in  $2\text{-Si}(t\text{Bu})\text{Me}_2$  gefunden<sup>[6]</sup>. Die C7-N8-Bindung (129 pm) ist deutlich kürzer und die N8-O9- bzw. N8-O10-Bindungen (133 bzw. 130 pm) sind deutlich länger als die entsprechenden Bindungen in ungeladenen Nitroverbindungen<sup>[7]</sup>.

Das als Lösungsmittel verwendete und bei der Umsetzung mit Lithiummethanolat als Produkt erhaltene Ethanol wird in die Kristallstruktur eingebaut<sup>[8]</sup>. Obwohl die C-Atome des einen Ethanolmoleküls ungeordnet auf zwei

Positionen angetroffen werden, heben sich in der Differenz-Fourier-Synthese zwei Maxima in der Nähe von O11 und O31 ab, die auf ein Proton am Ethanolsauerstoff schließen lassen. Zusätzlich sind diese Zentren so lokalisiert, daß sich Wasserstoffbrücken zu Sauerstoffatomen benachbarter Nitrogruppen ergeben, deren Geometrie in Einklang mit den Erfahrungswerten ist (Abb. 1b)<sup>[9]</sup>. Damit findet man im Kristall von  $2\text{-Li}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  O-H $\cdots$ O-Brücken, wie sie etwa aus Aciditätsmessungen an Nitroverbindungen für Nitronate in protischen Lösungsmitteln abgeleitet wurden<sup>[10]</sup>. So ist z. B. Nitromethan in Alkohol oder Wasser wesentlich acider ( $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}) = 10.21$ )<sup>[11]</sup> als im aprotischen Dimethylsulfoxid ( $\text{p}K_a = 17.2$ )<sup>[10]</sup>, weil in protischen Lösungsmitteln das Nitronat durch O-H $\cdots$ O-Brücken stabilisiert wird.

Wie erwähnt, wird das Nitronat 2-Na zur Nitronsäure 3 und nicht zur Nitroverbindung 1 protoniert<sup>[1b]</sup>. Man mag deshalb versucht sein, die Kristallstruktur der Titelverbindung im Sinne des Korrelationsprinzips<sup>[8,9c]</sup> als Anfangsphase dieser Reaktion aufzufassen und die Geometrie des Fragments aus Phenylmethylnitronat und Ethanol als Punkt auf dem Reaktionsweg einer solchen Protonierung zu betrachten. Es ist jedoch zu bedenken, daß Strukturkorrelationen dieser Art ihre Stärke und Zuverlässigkeit aus der statistischen Auswertung einer größeren Anzahl von Strukturen mit dem interessierenden Fragment gewinnen, so daß der Befund bei  $[2\text{-Li}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_n$  durch andere Beispiele erhärtet werden sollte.

Eingegangen am 1. August,  
ergänzte Fassung am 4. September 1986 [Z 1885]

[1] a) A. F. Holleman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 13 (1894) 403; b) A. Hantzsch, O. W. Schultze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 29 (1896) 699; c) A. T. Nielsen in H. Feuer (Hrsg.): *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Group*, Part 1, Wiley, New York 1969, S. 349.

- [2] a) D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* 33 (1979) 1; b) M. Eyer, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3601; c) M. Braun, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 33 (1985) 598.
- [3] a) N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5660, 5662; b) G. A. Russell, W. C. Danen, *ibid.* 88 (1966) 5663; c) N. Kornblum, *Angew. Chem.* 87 (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 734.
- [4] Kristallstrukturen von Nitronaten, die mehrere Acceptorsubstituenten enthalten, sind bekannt; siehe z. B. a)  $2K^+[O_2CCHNO_2]^{2-}$ , D. J. Sutor, F. J. Llewellyn, H. S. Maslen, *Acta Crystallogr.* 7 (1954) 145; b)  $NH_4^+[(K^+)(H_2NCO)_2CNO_2]^-$ , O. Simonsen, *ibid.* B37 (1981) 344; c)  $2Rb^+[(O_2N)_2C-C(NO_2)_2]^{2-}$ , B. Klewe, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1049; d)  $K^+(Rb^+, Cs^+)[(O_2N)_2CH]^-$ , N. V. Grigor'eva, N. V. Margolis, I. N. Shokhor, I. V. Tselinski, V. V. Mel'nikov, *Zh. Strukt. Khim.* 9 (1968) 475 (engl. Übersetzung); e)  $K^+(Rb^+, Cs^+)[(O_2N)_3C]^-$ , N. V. Grigor'eva, N. V. Margolis, I. N. Shokhor, V. V. Mel'nikov, I. V. Tselinski, *ibid.* 7 (1966) 272 (engl. Übersetzung).
- [5] Herstellung von  $[2-Li-C_2H_5OH]_n$ : 100 mg (0.73 mmol) **1** in 2 mL Ethanol wurden bei 20°C mit 0.87 mmol Lithiummethanolat versetzt. Die Lösung wurde nach 2 h im Vakuum auf ca. 1 mL eingengt. Nach 12 h konnten die farblosen, nadelförmigen Kristalle mit einer Spritze vom Lösungsmittel befreit werden; Ausbeute 0.11 g (78%).
- [6] E. W. Colvin, A. K. Beck, B. Bastani, D. Seebach, Y. Kai, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 697.
- [7] Beispiele: a) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan: C-N 154.7, N-O 122.1 und 122.7 pm; Y. Kai, P. Knochel, S. Kwiatkowski, J. D. Dunitz, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 137; b) 1,2-Diphenyl-3-nitrocyclopropan: C-N 151.8, N-O 121.4 und 121.7 pm; M. Marsch, W. Massa, G. Boche, unveröffentlicht.
- [8] T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1373, berichteten über die Wechselwirkung zwischen Lithiumenolaten und sekundären Aminen im Kristall (und in Lösung).
- [9] Ähnliche Abstände und Bindungswinkel wurden bei anderen O...H...O-Brücken gefunden; siehe z. B. a) I. Olovsson, P.-G. Jönsson in P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.): *The Hydrogen Bond, Vol. 2*, North Holland, Amsterdam 1976, S. 393; b) F. A. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 146; c) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *ibid.* 16 (1983) 153; d) R. Taylor, O. Kennard, *ibid.* 17 (1984) 320.
- [10] F. G. Bordwell, J. C. Branca, D. L. Hughes, W. N. Olmstead, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3305, zit. Lit.
- [11] Siehe [1c], S. 373.
- [12] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Program-Package, Universität Göttingen 1983.

## Synthese von Nitrilen über das Ylidanion von Natriumcyantriphenylphosphoranylidmethanid

Von Hans Jürgen Bestmann\* und Martin Schmidt

In Phosphoniumyliden vermag der Phosphor quasi zwei negative Ladungen zu stabilisieren<sup>[1]</sup>. Aus diesem Grunde lassen sich aus Yliden **1**, die in  $\alpha$ -Position zum Phosphor ein H-Atom enthalten, dianionische Verbindungen vom Typ **2** erzeugen<sup>[2-5]</sup>.

Es gelang uns nun, Cyanmethylentriphenylphosphoran **3** mit einer benzolischen Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid **4** zum Salz **5** mit Ylidanion zu deprotonieren.

**5** läßt sich durch Abziehen des Lösungsmittels als gelbes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver isolieren, das erstmals die spektroskopische Untersuchung einer derartigen Spezies ermöglicht. Im IR-Spektrum von **5** tritt die Nitrilbande bei  $\tilde{\nu}=2000\text{ cm}^{-1}$  auf; zum Vergleich:  $\tilde{\nu}=2130\text{ cm}^{-1}$  bei **3**<sup>[6]</sup>. Während das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **3** bei  $\delta = +23.2$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard) erscheint, findet man das Signal von **5** bei  $\delta = 2.5$ , einem Wert, der dem der *N*-substituierten Triphenylphosphoranylid-kenimine ähnlich ist ( $\delta = 2.3\text{--}5.0$ )<sup>[7]</sup>. Wir schließen daraus auf eine starke Beteiligung der Grenzstruktur **5b** an der Elektronenverteilung in **5**. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des ylidischen C-Atoms tritt bei  $\delta = +6.60$  auf;  $J_{\text{PC}} = 94.6\text{ Hz}$ . Die

Kopplungskonstante zeigt an, daß das Anion **5** einen kleineren Winkel  $\text{P-C}_\alpha\text{-C}_\beta$  aufweist als offenkettige Phosphacumulenylyde<sup>[7,8]</sup>.

**5** reagiert mit Halogenverbindungen **6** zu den Cyanmethylentriphenylphosphoranen **7**, die somit leichter und in größerer Vielfalt erhalten werden können als bisher<sup>[9]</sup>.

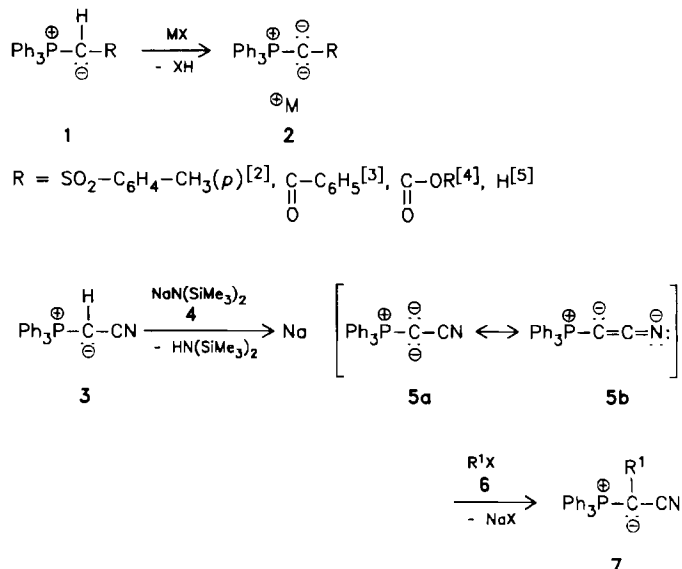
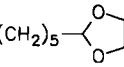
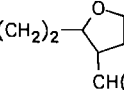


Tabelle 1. Cyanylide **7** aus **5** und Halogenverbindungen **6**.

	X	R <sup>1</sup>	Ausb. [%]	7 Fp [°C]
a	Cl	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	124
b	Br	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	72	101-102
c	I	CH <sub>3</sub>	93	171-172 [a]
d	I	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78	71-72
e	Cl	CH <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	73	125-127
f	Br		88 (roh)	ölig
g	Cl		51	103-105
h	Cl	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	86	142-144
i	Br	Br	85	164 [b]

[a] Fp = 172-173°C [6]. [b] Fp = 162.5-164.5°C [10].

Die Cyanylide **7** reagieren mit Aldehyden in bekannter Weise zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen<sup>[6]</sup>. Präparativ von besonderem Interesse erscheint uns die folgende Aufbaumöglichkeit cyclischer Verbindungen dieser Art. Behandelt man **7f** mit 0.1 N HCl, so werden die Acetalgruppen abgespalten. Man erhält das Phosphoniumchlorid **8**. Tropft man dessen Dichlormethanolösung in eine ebensolche von Imidazol (Siedehitze), so bildet sich primär das Ylid **9**, das durch intramolekulare Wittig-Reaktion in das Cycloheptencarbonitril **10** übergeht (Ausbeute 52%, Kp = 95°C/15 Torr). Das Synthesepotential dieser Reaktionsfolge zeigt die analoge Überführung von **7g**<sup>[11]</sup> über **11** in das bicyclische Nitril **12** (Ausbeute 71%, Kp = 58-59°C/0.01 Torr).

Die Umsetzung von **5** mit aliphatischen Aldehyden und anschließend mit Trimethylchlorsilan **14** eröffnet einen variationsreichen Zugang zu den für Diensynthesen mit inversem Elektronenbedarf interessanten 2-Cyan-1,3-dienen wie **19**.

Läßt man **5** mit Valeraldehyd **13** und anschließend mit Trimethylchlorsilan **14** reagieren, so ist nicht das erwartete

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. M. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen