

- [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 Lithiumethanolat 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^[1]. Aus diesem Grunde lassen sich aus Yliden **1**, die in α -Position zum Phosphor ein H-Atom enthalten, dianionische Verbindungen vom Typ **2** erzeugen^[2-5].

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**^[6]. Während das ^{31}P -NMR-Signal von **3** bei $\delta = +23.2$ (H_3PO_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 ($\delta = 2.3\text{--}5.0$)^[7]. Wir schließen daraus auf eine starke Beteiligung der Grenzstruktur **5b** an der Elektronenverteilung in **5**. Das ^{13}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^[7,8].

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

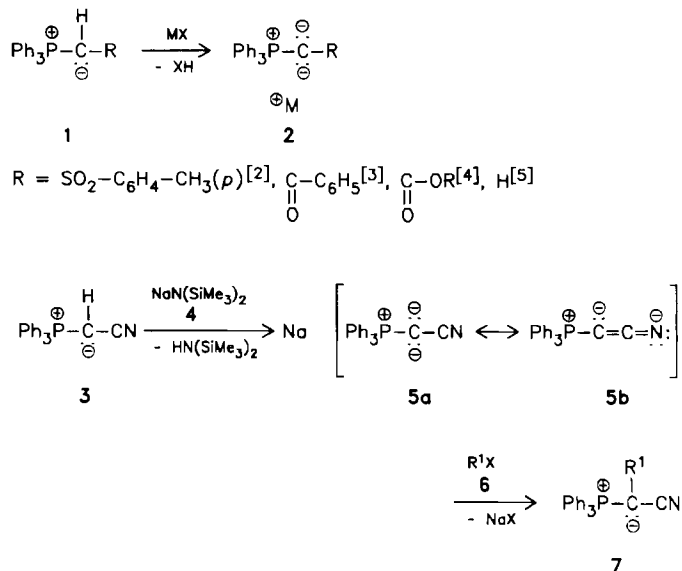
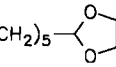
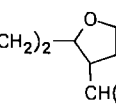


Tabelle 1. Cyanylide **7** aus **5** und Halogenverbindungen **6**.

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

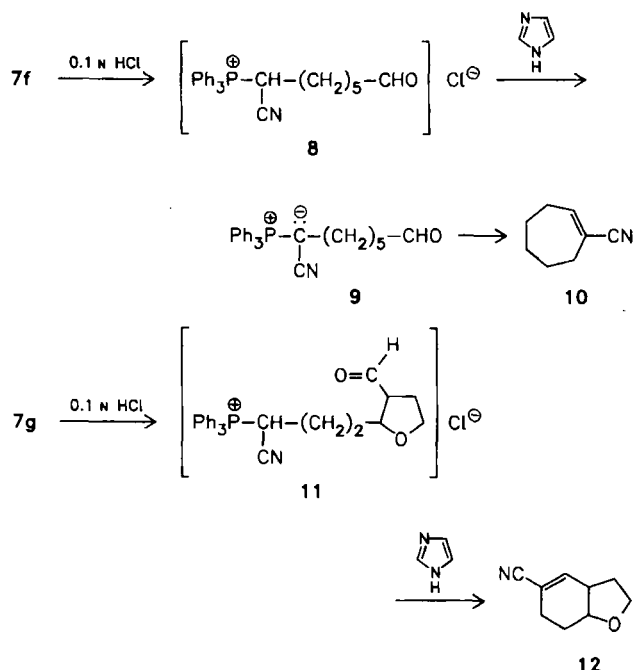
[a] Fp = 172-173°C [6]. [b] Fp = 162.5-164.5°C [10].

Die Cyanylide **7** reagieren mit Aldehyden in bekannter Weise zu α,β -ungesättigten Nitrilen^[6]. 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**^[11] über **11** in das bicyclische Nitril **12** (Ausbeute 71%, Kp = 58-59°C/0.01 Torr).

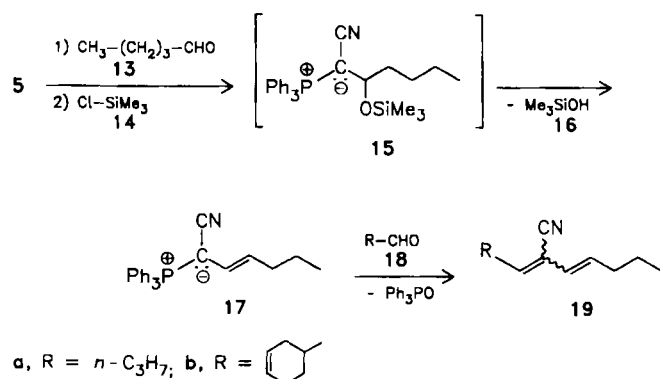
Die Umsetzung von **5** mit aliphatischen Aldehyden und anschließend mit Trimethylchlorsilan **14** eröffnet einen variationsreichen Zugang zu den für Diensynthesen mit inversem Elektronenbedarf interessanten 2-Cyan-1,3-dienen wie **19**.

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



Produkt 15, sondern das durch Abspaltung von Trimethylsilanol 16 entstehende α,β -ungesättigte Cyanylid 17 (Ausbeute 58%, Fp = 97–99°C) zu isolieren. Mit Aldehyden 18 kann 17 zu 2-Cyan-1,3-dienen 19 umgesetzt werden (19a, Ausbeute 48%, Kp = 60–64°C/0.3 Torr (Kugelrohrdestillation); 19b, Ausbeute 72%, Kp = 94°C/0.05 Torr).



Bei der Reaktion von 5 mit Carbonsäureestern 20 in Benzol fällt das Natriumalkoholat 21 aus. Nach Vertreiben des Lösungsmittels erhält man die Acylcyanylide 22. Sie lassen sich zu den Alkincarbonitrilen (Cyanacetylenen) 23 thermolysieren^[12]. Tabelle 2 zeigt nicht optimierte Ergebnisse und läßt am Beispiel c erkennen, daß man auch chirale Carbonsäureester einsetzen kann.

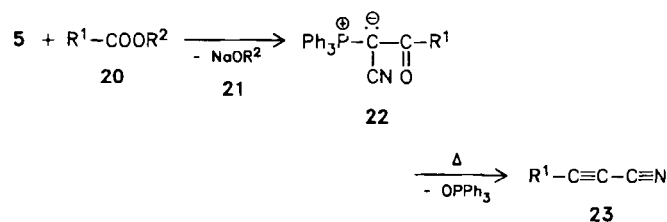
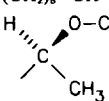


Tabelle 2. Acylcyanylide 22 aus 5 und Carbonsäureestern 20; Alkincarbonitrile 23 durch Thermolyse von 22.

R ¹	22 Ausb. [%]	Fp [°C]	23 Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
a C ₆ H ₅	78	207 [a]	84 [b]	[b, c]
b (CH ₂) ₆ -CH=CH ₂	65	95	21	76–77/0.07
c 	72	137–148 [d]	26	42–50/0.05 [e]

[a] Fp = 208°C [12]. [b] Nach [12]. [c] Fp = 38–39°C. [d] Schmelzbereich des Diastereomergemisches. [e] Badtemperatur, Kugelrohrdestillation ($[\alpha]_D^{20} = -3.1^\circ$, $c = 1.4$ (CDCl₃)); Diastereomergemisch.

Arbeitsvorschrift

A) Synthese von 7: 9.03 g (30 mmol) 3 und 5.49 g (30 mmol) 4 werden mit 150 mL wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare, orangefarbene Lösung von 5 entstanden ist (ca. 1 h). Zu dieser tropft man unter Kühlung 30 mmol 6. Nach der Zugabe rührt man 20 h bei Raumtemperatur (7f und 7g: 3 d bei 40–50°C) und saugt dann vom anorganischen Salz ab. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende, meist ölige Rückstand wird in ca. 50 mL Essigester aufgenommen. Nach Zugabe von Hexan bis zur bleibenden Trübung kristallisieren die Verbindungen 7 bei –20°C aus (vgl. Tabelle 1).

B) Synthese von 22: Zu einer nach A hergestellten Lösung von 30 mmol 5 in Benzol gibt man 30 mmol 20 und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur verfährt man weiter wie unter A (vgl. Tabelle 2).

Eingegangen am 21. Juli,
veränderte Fassung am 6. Oktober 1986 [Z 1864]

- [1] H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1331.
- [2] A. M. van Leusen, B. A. Reith, A. J. W. Iedema, J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 37.
- [3] C. Broquet, M. Simalty, *Tetrahedron Lett.* 1972, 933; C. Broquet, *Tetrahedron* 29 (1973) 3595.
- [4] H. J. Bestmann, R. Besold, D. Sandmeier, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2293; H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Angew. Chem.* 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 634; *Chem. Ber.* 113 (1980) 274.
- [5] E. J. Corey, J. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4724; vgl. jedoch B. Schaub, T. Jenny, M. Schlosser, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4097; E. J. Corey, J. Kang, K. Kyler, *ibid.* 26 (1985) 555; B. Schaub, M. Schlosser, *ibid.* 26 (1985) 1623.
- [6] H. J. Bestmann, S. Pfohl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1688.
- [7] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3369.
- [8] T. A. Albright, P. Hofmann, A. R. Rossi, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 343.
- [9] Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen und molekülspektroskopische Daten vor.
- [10] A. J. Speziale, K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2790.
- [11] Darstellung von 6g vgl. H. Frauenrath, T. Philipps, *Tetrahedron* 42 (1986) 1135. Wir danken Herrn Dr. Frauenrath für eine größere Menge von 6g.
- [12] S. T. D. Gough, S. Trippett, *J. Chem. Soc.* 1962, 2333.

Imino-, Phosphoranyliden- und Sulfuranylidenphosphane durch 1,3-Silylverschiebung**

Von Frank Zurmühlen und Manfred Regitz*

Verbindungen mit λ^3 -Phosphor der Koordinationszahl 2 wie Methylenphosphane („Phosphaalkene“) 1^[1,2], Imino-phosphane 2^[3] und Phosphanylidenphosphane („Diphos-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. F. Zurmühlen
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. – 13. Mitteilung: R. Husong, H. Heydt, M. Regitz, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 915.