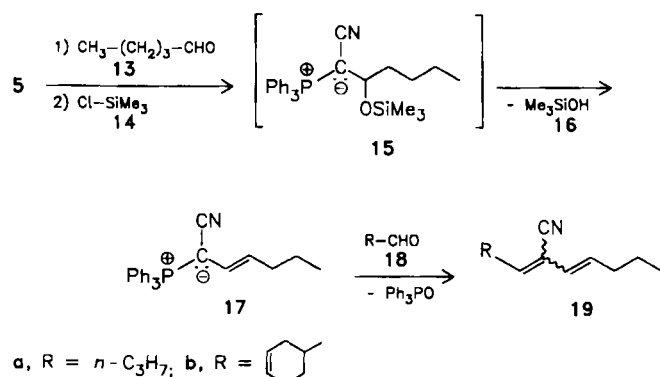


Produkt 15, sondern das durch Abspaltung von Trimethylsilanol 16 entstehende α,β -ungesättigte Cyanylid 17 (Ausbeute 58%, Fp = 97–99°C) zu isolieren. Mit Aldehyden 18 kann 17 zu 2-Cyan-1,3-dienen 19 umgesetzt werden (19a, Ausbeute 48%, Kp = 60–64°C/0.3 Torr (Kugelrohrdestillation); 19b, Ausbeute 72%,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

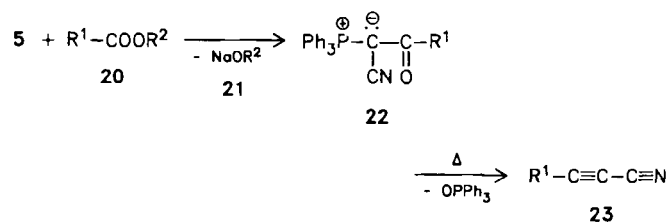
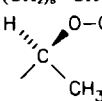


Tabelle 2. Acylcyanylide 22 aus 5 und Carbonsäureestern 20; Alkincarbonitrile 23 durch Thermolyse von 22.

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**

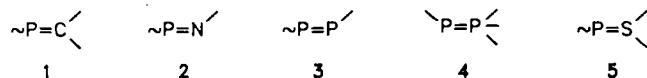
Von Frank Zurmühlen und Manfred Regitz*

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.

phene“^{3[4]} spielen eine wesentliche Rolle in der Entwicklung der aktuellen Phosphorchemie. Wir beschreiben jetzt den Aufbau niederkoordinierter Phosphorverbindungen vom Typ 2, 4 und 5 aus silylierten Phosphiden und Säurechloriden, wobei die P/X-Doppelbindung durch 1,3-Silylverschiebung eingeführt wird^[5].



Iminophosphane 2 sind bekannt^[3] (allerdings ohne das =NOR-Strukturinkrement), Phosphoranylidendiphosphane 4 sind weitgehend^[6], Sulfuranylidendiphosphane 5 sind bisher völlig unbekannt.

Die Reaktion von Nitrosylchlorid 7a mit dem Lithiumphosphid 6a^[7] in Pentan bei -50°C liefert nach destillativer Aufarbeitung (200°C, Kugelrohr) das thermisch extrem stabile Iminophosphan 9a; die denkbare Dimerisierung findet aus sterischen Gründen nicht statt. Entsprechende Umsetzungen von Phosphinsäurechloriden 7b, c mit 6b^[8] bzw. von Sulfinsäurechloriden 7d, e mit 6b^[8] und 6c^[9] liefern die Phosphoranylidend- bzw. Sulfuranylidendiphosphane 9b, c bzw. 9d-g^[10]. Bis auf das ölige 9d sind alle Verbindungen kristallin und hydrolyseempfindlich; 9b, c sind zudem thermolabil. Die Silylverschiebung 8→9 ist offenbar so schnell, daß sich 8 ³¹P-NMR-spektroskopisch nicht auffinden läßt.

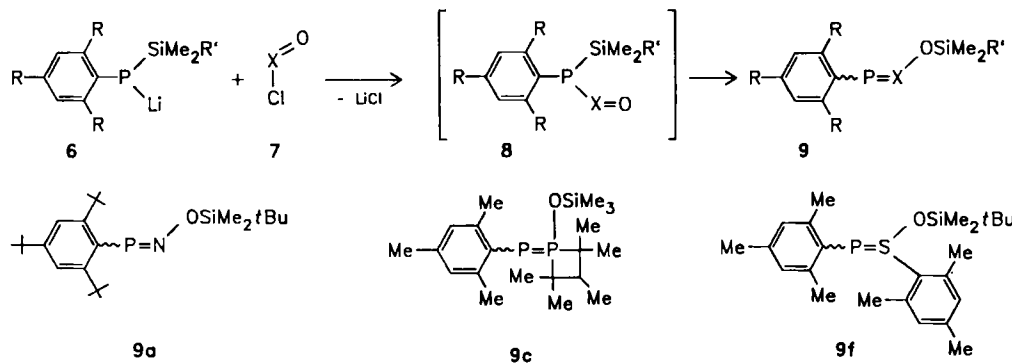


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, Isomerenverhältnisse und NMR-Daten der Phosphane 9a-g. THF=Tetrahydrofuran.

Edukte	Pro- dukt	R aus 6	R' aus 7	X aus 7	Reaktions- bedingungen [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]	E:Z	³¹ P-NMR [b]	¹ H-NMR [c] Si-Me	¹ H-NMR [c] Si-tBu
6a, 7a	9a	tBu	tBu	N	Pentan, -50°C	58	76	—	315 (—)	0.11	0.79
6b, 7b	9b	Me	Me	P(tBu) ₂	Ether/THF, 1:1	38	44 [d]	—	96, -213 [e]	0.29	—
6b, 7c	9c	Me	Me	[f]	Ether/THF, 1:1	25	39 [d]	—	78, -209 [e]	0.31	—
6c, 7d	9d	Me	tBu	S-1-Adamantyl	Pentan	61	Öl	22:78	121, 118	0.27/0.09	1.07/0.84
6b, 7d	9e	Me	Me	S-1-Adamantyl	Pentan	54	42	40:60	121, 115	0.38/0.27	—
6c, 7e	9f	Me	tBu	S-Mesityl	Pentan	68	88	12:88	145, 140	0.20/-0.08	1.04/0.89
6b, 7e	9g	Me	Me	S-Mesityl	Pentan	48	57	51:49	139 (0.8), 139 (0.2)	0.35/0.29	—

[a] Bei 20°C, wenn nichts anderes angegeben. [b] C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ (extern). [c] CDCl₃, TMS (intern). [d] Zersetzung. [e] Reihenfolge λ², λ³-Phosphor. [f] Siehe Formel.

Für die Konstitution der zweifach koordinierten Phosphane sprechen korrekte Elementaranalysen sowie vor allem die ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten, die Isomere des Typs 8 von vornherein ausschließen; auch fehlt allen Verbindungen die für 8 erwartete Aufspaltung der Silylmethylsignale durch den Phosphor.

Die stark tieffeldverschobene ³¹P-Resonanz von 9a (Tabelle 1) ist typisch für Iminophosphane^[11]. Bei 9b, c tritt der λ³-Phosphor bei bemerkenswert hohem Feld in Resonanz (Tabelle 1), was den Ylidcharakter dieser Verbindun-

gen belegt. Die Kopplungskonstante ¹J_{P,P} beträgt 429 bzw. 433 Hz^[12]. Für 9d-g wurden jeweils zwei Phosphorresonanzen unterschiedlicher Intensität, aber vergleichbar großer chemischer Verschiebung gefunden (Tabelle 1), die man E/Z-Isomeren zuschreiben muß. Die gleiche Isomerenverteilung läßt sich auch ¹H-NMR-spektroskopisch (Silylmethylsignale) ermitteln^[13]. Die Lage der ³¹P-Resonanzen harmonisiert gut mit der von Methylenphosphanen ähnlichen Substituentenmusters^[11].

Arbeitsvorschrift

9f: Zur Lösung von 5.8 g (21.8 mmol) Phosphan 6c (H statt Li)^[9] in 20 mL Diethylether tropft man bei 20°C 15.0 mL 1.45 M Methyllithium-Lösung in Ether und dampft zur Trockne ein. Nach Aufnehmen in 50 mL Pentan tropft man die Suspension zur Lösung von 4.4 g (21.8 mmol) 7e in 50 mL Pentan, zentrifugiert nach 12 h Lithiumchlorid ab, dampft ein und destilliert den Rückstand bei 160–170°C (Ofentemperatur)/10⁻³ Torr im Kugelrohr. Ausbeute 5.8 g (68%) farbloses Öl, das bei -76°C aus Pentan kristallisiert. Fp=88°C.

Eingegangen am 5. August,
veränderte Fassung am 10. September 1986 [Z 1891]

- [1] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [2] Übersicht: B. Weber, M. Regitz in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. E1*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 28 ff.
- [3] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395; siehe auch [2], S. 56 ff.
- [4] M. Yoshifuji, N. Inamoto, K. Ito, S. Nagase, *Chem. Lett.* 1985, 437; A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.

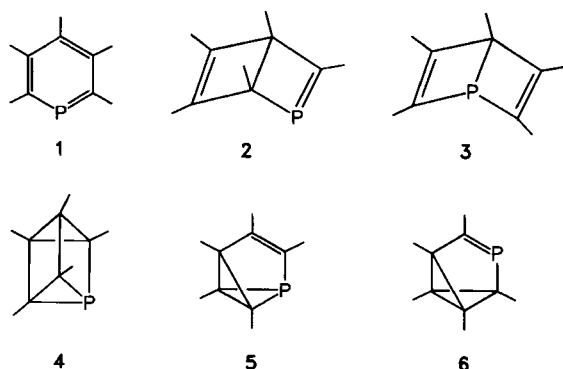
- [5] Entsprechende Reaktion zur Synthese von C-Siloxophosphaalkenen siehe G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 66.
- [6] Trimethylphosphoranylidend-trifluormethylphosphan: A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2388; A. B. Burg, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 1575; (Triethyl- und Tributylphosphoranylidend)diethoxyphosphorylphosphan: D. Weber, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 103; Triphospheniumsalze vergleichbarer Struktur siehe A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 253.
- [7] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* 1983, 1653.
- [8] G. Becker, W. Uhl, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 479 (1981) 41.

- [9] Umsetzung analog **6b** [8].
 [10] Thioxophosphane R–P=S sind kurzlebig und lassen sich nur durch Abfangreaktionen nachweisen: R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* 25 (1985) 201.
 [11] Trimethylsilylimino[bis(trimethylsilyl)amino]phosphan: $\delta = 326$; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123; Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193.
 [12] Zum Vergleich (Triethylphosphoranyliden)diethoxyphosphorylphosphan: $\delta = 44$ bzw. -218 , $^1J_{P,P} = 444$ Hz [6].
 [13] Die versuchsweise E/Z-Zuordnung beruht auf Beobachtungen an den beiden geometrischen Isomeren eines Methylene phosphans (**9**, X = CPh, R = R' = *t*Bu), bei dem sowohl die Silylsubstituenten ($^1\text{H-NMR}$) als auch der Phosphor des E-Isomers bei jeweils tieferem Feld absorbieren.

Isomerisierungsreaktionen im System Dewar-Phosphinin/Phosphaprisman/Phosphabenzvalen/Phosphinin**

Von Karsten Blatter, Wolfgang Rösch, Uwe-Josef Vogelbacher, Jürgen Fink und Manfred Regitz*

Von den klassischen Valenzisomeren der Phosphinine **1** waren bisher nur 2-Dewar-Phosphinine **2** beschrieben worden^[1]. Von diesen ausgehend berichten wir über die Synthese von 1-Dewar-Phosphininen **3**, Phosphaprismanen **4** und Phosphabenzvalenen mit $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor **5**. Deren Isomere **6** mit zweifach koordiniertem Phosphor bleiben nach wie vor unbekannt.

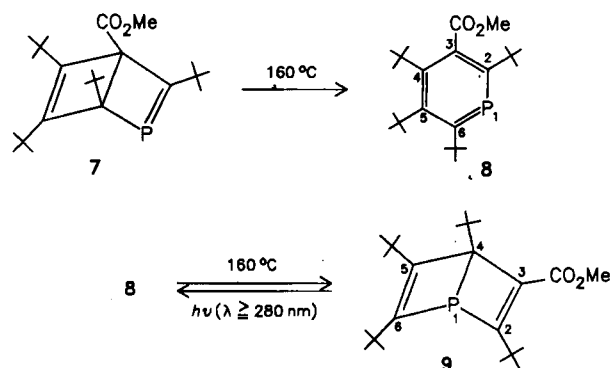


Erhitzt man das 2-Dewar-Phosphinin **7** vier Tage ohne Solvens auf 160°C , so erhält man nach Kugelrohrdestillation des Rohproduktes ($165^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) sowie anschließender Chromatographie^[2] das 1-Dewar-Phosphinin **9** (Fp = 39°C ; farblose Kristalle; Ausb. 44%). Die Änderung der Koordination des Phosphors bei der Isomerisierung $7 \rightarrow 9$ ist mit einer kräftigen Hochfeldverschiebung der ^{31}P -Resonanz (Tabelle 1) verbunden. Darüber hinaus zeigt der Bicyclus **9** im Gegensatz zu **7** nunmehr vier olefinische Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1).

Es liegt auf der Hand, das Phosphinin **8** als Zwischenstufe der Dewar-Phosphinin/Dewar-Phosphinin-Umlagerung $7 \rightarrow 9$ ^[3] zu postulieren. Zumindest läßt sich zeigen, daß photochemisch ($\lambda \geq 280$ nm, CDCl_3) aus **9** erhaltenes Phosphinin **8** (Herstellung aus **13** und Struktur siehe unten) unter authentischen, thermischen Bedingungen rückisomerisiert.

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. K. Blatter, Dipl.-Chem. W. Rösch, Dipl.-Chem. U.-J. Vogelbacher, Dr. J. Fink
 Fachbereich Chemie der Universität
 Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 15. Mitteilung: M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U.-J. Vogelbacher, O. Wegner, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.



Bestrahlt man den Bicyclus **7** 4 h bei -40°C ^[4], so entsteht in einer vergleichsweise schnellen, intramolekularen [2+2]-Cycloaddition als Hauptprodukt das Phosphaprisman **10** (Fp = 71°C ; farblose Kristalle; Ausb. 40%); daneben bilden sich das Phosphinin **8** und das Phosphabenzvalen **14** (jeweils 10%). Die NMR-Daten von **10** lassen keine Zweifel an der Struktur des Tetracyclus (Tabelle 1): Der Bereich olefinischer Kohlenstoffatome ist signalfrei, die Phosphor-Resonanz weist die erwartete diamagnetische Verschiebung ($\delta = -130.2$) relativ zu **7** ($\delta = 314.8$) auf.

Daß die beiden Isomere **8** und **14** photochemische Folgeprodukte des primär bei der Bestrahlung von **7** gebildeten Phosphaprismans **10** sind, zeigt das Produktbild der unter gleichen Bedingungen vorgenommenen „Langzeitphotolyse“ (13 h^[4]) von **7**: Nach chromatographischer Produkttrennung erhält man nur noch **8** (Fp = 71°C ; gelbe Kristalle) und **14** (Fp = 76°C ; farblose Kristalle; Verhältnis $\approx 1:1$). Verfolgt man diese Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch, so sieht man, daß in der bei -40°C gehaltenen Photolyselösung nur **14** ($\delta = -83.3$) und offenbar ein weiteres Phosphabenzvalen **13** ($\delta = -89.8$) enthalten sind, aber nicht **8**. Bei der Aufarbeitung (20°C) wandelt sich das Isomer **13** thermisch in das Phosphinin **8** um. Endgültige Klarheit verschafft die Bestrahlung von **8** bei -40°C ^[4], die ausschließlich **13** liefert (^{31}P -NMR); beim Auftauen bildet sich das Heteroaren **8** zurück.

Die Bildung der Phosphabenzvalene **13** und **14** aus **10** läßt sich so erklären, daß entweder dessen Bindungen C-

