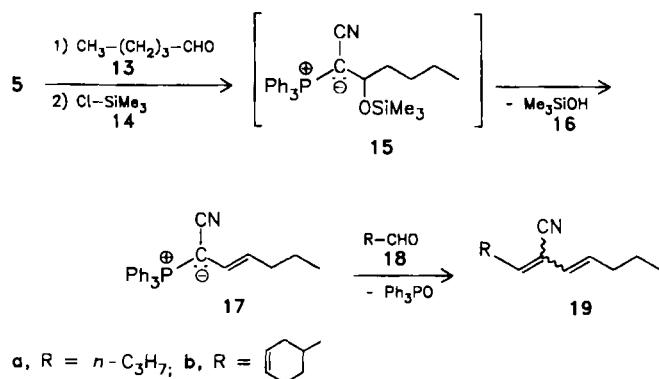


Produkt **15**, sondern das durch Abspaltung von Trimethylsilanol **16** entstehende α,β -ungesättigte Cyanylid **17** (Ausbeute 58%, $F_p = 97\text{--}99^\circ\text{C}$) zu isolieren. Mit Aldehyden **18** kann **17** zu 2-Cyan-1,3-dienen **19** umgesetzt werden (**19a**, Ausbeute 48%, $K_p = 60\text{--}64^\circ\text{C}/0.3 \text{ Torr}$ (Kugelrohrdestillation); **19b**, Ausbeute 72%, $K_p = 94^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$).



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

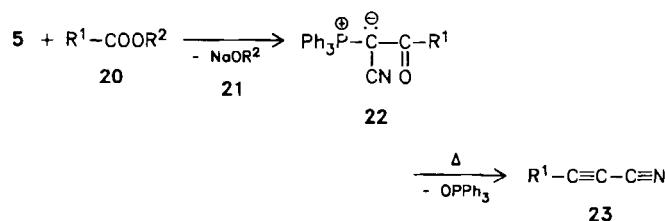


Tabelle 2. Acylcyanide **22** aus **5** und Carbonsäureestern **20**; Alkincarbonitrile **23** durch Thermolyse von **22**.

R ¹	22		23	
	Ausb. [%]	F_p [°C]	Ausb. [%]	K_p [°C/Torr]
a C_6H_5	78	207 [a]	84 [b]	[b, c]
b $(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}_2$	65	95	21	76–77/0.07
c $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	72	137–148 [d]	26	42–50/0.05 [e]

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

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 röhrt 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 kristallisiert 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 erwärmt 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. Simaly, *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.* **B35** (1980) 343.
- [9] Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen und molekülspektroskopische Daten vor.
- [10] A. J. Spezzle, K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2790.
- [11] Darstellung von **6g** vgl. H. Frauenrath, T. Philipp, *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**

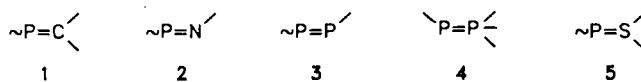
Von Frank Zurmühlen und Manfred Regitz*

Verbindungen mit λ^3 -Phosphor der Koordinationszahl 2 wie Methylenphosphane („Phosphaalkene“) **1**^[1,2], Iminophosphane **2**^[3] und Phosphoranylidenphosphane („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.* **B41** (1986) 915.

phene“) **3**^[4] spielen eine wesentliche Rolle in der Entwicklung der aktuellen Phosphorchemie. Wir beschreiben jetzt den Aufbau niederkordinierter 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), Phosphoranylidene phosphane **4** sind weitgehend^[6], Sulfuranylidene phosphane **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 Phosphoranylidene- bzw. Sulfuranylidene phosphane **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.

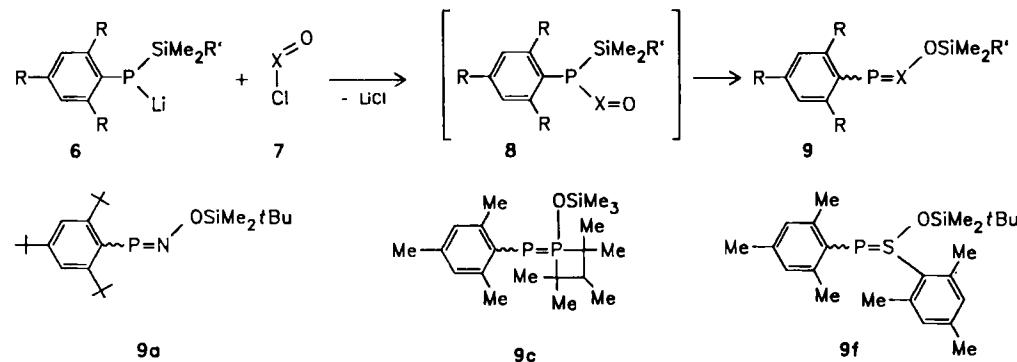


Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, Isomerenverhältnisse und NMR-Daten der Phosphane **9a**-**g**. THF = Tetrahydrofuran.

Edukte	Pro- dukt	R aus 6	R' aus 6	X aus 7	Reak- tions- bedingungen [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]	E : Z	³¹ P-NMR [b]	¹ H-NMR [c]	
									Si-Me	Si-tBu	
6a , 7a	9a	tBu	tBu	N	Pantan, -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	Pantan	61	Öl	22 : 78	121, 118	0.27/0.09	1.07/0.84
6b , 7d	9e	Me	Me	S-1-Adamantyl	Pantan	54	42	40 : 60	121, 115	0.38/0.27	—
6c , 7e	9f	Me	tBu	S-Mesityl	Pantan	68	88	12 : 88	145, 140	0.20/-0.08	1.04/0.89
6b , 7e	9g	Me	Me	S-Mesityl	Pantan	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 λ³,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 Silyl-Methylsignale 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 harmoniert gut mit der von Methylenphosphanan ähnlichen Substituentenmusters^[11].

Arbeitsvorschrift

9f: Zu 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 Methylolithium-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 (Ostentemperatur)/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. 36 ff.

[4] M. Yoshifuji, N. Inamoto, K. Ito, S. Nagase, *Chem. Lett.* 1985, 437; A. H. Cowley, *Polyhedron* 3 (1984) 389.

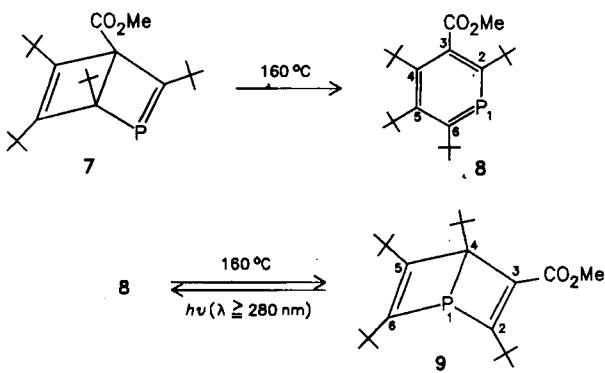
[5] Entsprechende Reaktion zur Synthese von C-Siloxaphosphaalkenen siehe G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 66.

[6] Trimethylphosphoranylidene-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 Tributylphosphoranylidene)diethoxyphosphorylphosphan: D. Weber, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 424 (1976) 103; Triphosphoniumsalze 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.

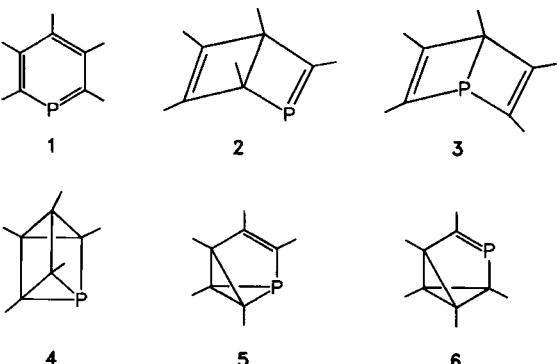
- [9] Umsetzung analog **6b** [8].
 [10] Thioxophosphane $R-P=S$ sind kurzlebig und lassen sich nur durch Abfangreaktionen nachweisen: R. Hussong, H. Heydt, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur* 25 (1985) 201.
 [11] Trimethylsilylimino[bis(trimethylsilyl)amino]phosphoran: $\delta = 326$; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123; Übersicht: E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193.
 [12] Zum Vergleich (Triethylphosphoranylidene)diethoxyphosphorylphosphoran: $\delta = 44$ bzw. -218 , $J_{P,P} = 444$ Hz [6].
 [13] Die versuchsweise *E/Z*-Zuordnung beruht auf Beobachtungen an den beiden geometrischen Isomeren eines Methylenphosphans (**9**, $X = CPh$, $R = R' = tBu$), bei dem sowohl die Silylsubstituenten (1H -NMR) als auch der Phosphor des *E*-Isomers bei jeweils tieferem Feld absorbieren.



Isomerisierungsreaktionen im System Dewar-Phosphinin/Phosphaprismen/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**, Phosphaprismen **4** und Phosphabenzvalenen mit $\lambda^3\sigma^3$ -Phosphor **5**. Deren Isomere **6** mit zweifach koordiniertem Phosphor bleiben nach wie vor unbekannt.



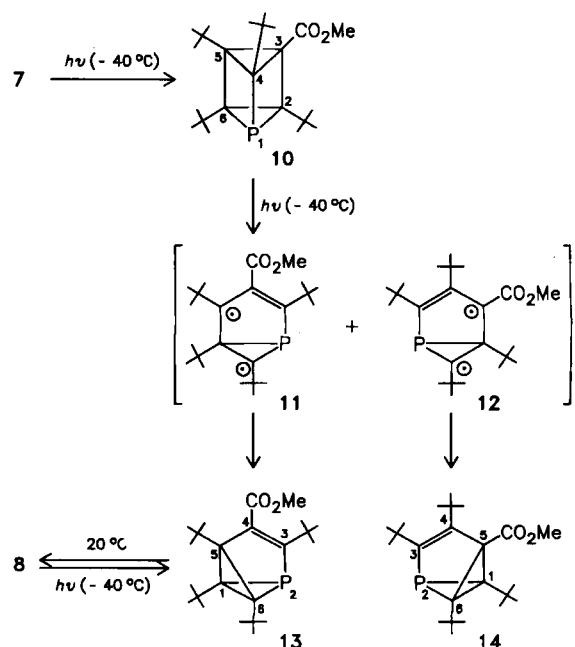
Erhitzt man das 2-Dewar-Phosphinin **7** vier Tage ohne Solvens auf 160°C, so erhält man nach Kugelrohrdestillation des Rohproduktes (165°C/10⁻³ Torr) sowie anschließender Chromatographie^[2] das 1-Dewar-Phosphinin **9** (Fp = 39°C; farblose Kristalle; Ausb. 44%). Die Änderung der Koordination des Phosphors bei der Isomerisierung **7** → **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** → **9**^[3] zu postulieren. Zumindest lässt sich zeigen, daß photochemisch ($\lambda \geq 280$ nm, CDCl₃) aus **9** erhaltenes Phosphinin **8** (Herstellung aus **13** und Struktur siehe unten) unter authentischen, thermischen Bedingungen rückisomerisiert.

Bestraht man den Bicyclus **7** 4 h bei -40°C ^[4], so entsteht in einer vergleichsweise schnellen, intramolekularen [2+2]-Cycloaddition als Hauptprodukt das Phosphaprismen **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-



[*] 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. Hermeshof, H. Heydt, U.-J. Vogelbacher, O. Wegner, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.