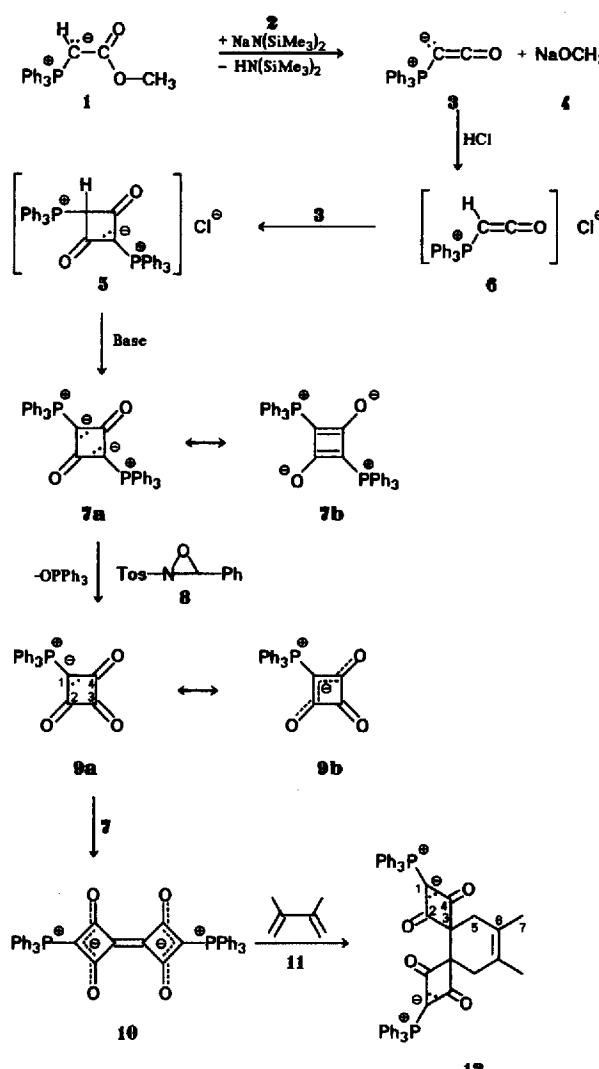


# Strukturen und Reaktionen der Oxidationsprodukte des dimeren Ketenyliden(triphenyl)phosphorans \*\*

Von Hans Jürgen Bestmann\*, Thomas G. Fürst  
und Annette Schier

Das leicht aus Methoxycarbonyl(triphenyl)phosphoran **1** und Natrium(bistrimethylsilyl)amid **2** darstellbare<sup>[1]</sup> Ketenyliden(triphenyl)phosphoran **3** ist eine monomere kristalline Verbindung, deren Struktur schon lange bekannt ist<sup>[2]</sup>. Behandelt man **3** mit HCl, so bildet sich primär das Ketenylphosphoniumsalz **6**, das sofort mit einem noch nicht umgesetzten Molekül **3** eine Cycloaddition zum Salz **5** eingeht. Bei



dessen Behandlung mit Base entsteht **7**, das Dimere von **3**<sup>[3]</sup>, das sich durch die mesomeren Grenzstrukturen **7a** ↔ **7b** beschreiben läßt, wobei **7b** ein push-pull-substituiertes Cyclobutadien ist.

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. T. G. Fürst  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85 68 64

Dr. A. Schier  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

[\*\*] Wir danken Herrn J. Riede für die Messung der kristallographischen Datensätze.

Oxidiert man **7**, erhält man das Trion **9** (Tabelle 1)<sup>[3, 4]</sup>. Als besonders geeignetes Oxidationsmittel hat sich in jüngerer Zeit das *N*-*p*-Tolylsulfonyl(phenyl)oxaziridin **8**<sup>[5]</sup> erwiesen. Fügt man zu einer Suspension von einem Äquivalent **7**

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische und physikalische Daten von **9**, **10** und **12**.

<b>9:</b> gelbe Kristalle; Schmp. 273–275 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1770, 1755, 1650, 1630 cm <sup>-1</sup> ; <sup>13</sup> C-NMR (100.4 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 26 °C): $\delta$ = 214.61 (d, <sup>3</sup> J(C,P) = 56.4 Hz; C3), 194.62 (d, <sup>2</sup> J(C,P) = 12.2 Hz; C2 u. C4), 141.85 (d, <sup>1</sup> J(C,P) = 83.9 Hz; C1); <sup>31</sup> P-NMR (161.7 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ext.): $\delta$ = +8.34.
<b>10:</b> Leicht gelbliche Kristalle, die nicht scharf schmelzen, sondern zwischen 300 und 360 °C verkohlen; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1650, 1640 cm <sup>-1</sup> ; <sup>31</sup> P-NMR (161.7 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ext.): $\delta$ = +1.20.
<b>12:</b> Farblose Kristalle; Schmp. 288 °C (Zers.); <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): $\delta$ = 2.61 (s, CH <sub>2</sub> ), 1.64 (s, CH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (100.4 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C): $\delta$ = 193.17 (d, <sup>2</sup> J(C,P) = 3.0 Hz; C2 und C4), 123.04 (s; C6), 76.32 (s; C3), 73.24 (d, <sup>1</sup> J(C,P) = 39.7 Hz; C1), 18.70 (s; C7); <sup>31</sup> P-NMR (40.48 MHz, CDCl <sub>3</sub> , 25 °C, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ext.): $\delta$ = -5.02.

in Ether eine Lösung von zwei Äquivalenten **8**, so erhält man das Cyclobutantrion **9** in 75 % Ausbeute. Eine Röntgenstrukturanalyse von **9** ist die erste eines neutralen Cyclobutantrions (Abb. 1)<sup>[6, 7]</sup>.

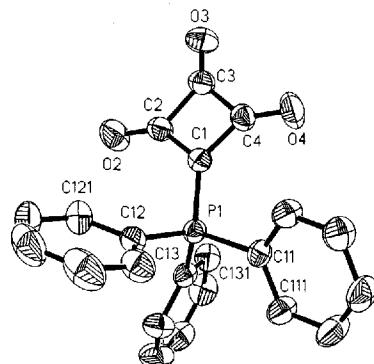


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: C1-C2 143.7(3), C2-C3 152.5(3), C3-C4 153.8(3), C4-C1 145.1(3), C1-P1 175.3(2), C2-O2 121.6(3), C3-O3 119.4(2), C4-O4 120.6(3); C2-C1-P1 129.0(1), C4-C1-P1 136.2(1), C4-C1-C2 94.6(1), C3-C2-C1 89.4(1), O2-C2-C1 137.9(2), O2-C2-C3 132.7(2), C4-C3-C2 87.7(1), O3-C3-C2 134.8(2), O3-C3-C4 137.4(2), C3-C4-C1 88.3(1), O4-C4-C1 138.3(2), O4-C4-C3 133.4(2).

Alle C-Atome des Vierringes liegen in einer Ebene. In dem verzerrten Viereck sind die Bindungen zwischen zwei Carbonylgruppen mit C2-C3 = 152.5(3) pm und C3-C4 = 153.8(3) pm am längsten, während C1-C2 und C1-C4 mit 143.7(3) pm und 145.1(3) pm erheblich kürzer sind. Der Abstand C3-O3 ist mit 119.4(2) pm kürzer als C4-O4 (120.6(3) pm) und C2-O2 (121.6(3) pm). Diese Daten sprechen für eine starke Beteiligung der Grenzstruktur **9b**.

Der Innenwinkel an C1, welches das Phosphoratom trägt, ist mit 94.6(1)° am größten, während die drei anderen kleiner als 90° sind. Die Diederwinkel (P1-C1-C2-O2: 2.67°, P1-C1-C4-O4: 2.74°, O2-C2-C3-O3: 1.14° und O3-C3-C4-O4: 0.84°) zeigen an, daß die vier Substituenten am Vierring trotz des sp<sup>2</sup>-Charakters der Ringatome aus der Ringebene herausgeknickt sind und zwar so, daß sie alle auf einer Seite in Z-Stellung zueinander stehen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint das Signal von C3 mit  $\delta$  = 214.61 erwartungsgemäß bei tieferem Feld als die Signale der der Ylidfunktion benachbarten CO-Gruppen ( $\delta$  = 194.62). Erstaunlich ist die Lage des C1-Signals

( $\delta = 141.85$ ) bei wesentlich tieferem Feld als alle anderen ylidischen C-Atome von ringförmigen Acylylidien wie z.B. **12** (vgl. auch analoge Verbindungen in der folgenden Zeitschrift). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal erscheint bei  $\delta = +8.34$ . Dieser Wert liegt erheblich tiefer als in anderen Acylylidien mit Vierringstruktur (vgl. **10** und **12** sowie Lit.<sup>[8, 9]</sup>).

Die mittlere CO-Gruppe von **9** ist sehr reaktiv<sup>[4]</sup>. Wir haben deshalb **7** mit nur einem Äquivalent **8** oxidiert. Dabei reagiert das gebildete **9** mit noch nicht oxidiertem **7** zu **10** (Ausbeute 95–98 %, Tabelle 1)<sup>[10]</sup>. Folgerichtig erhält man **10** auch durch Umsetzung von **9** mit **7**. **10** ist ein doppeltes cyclisches Bis(acyl)ylid, das man von Ethylenetetracarbonäure ableiten kann. Es läßt sich durch mehrere mesomere Grenzformeln beschreiben.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse von **10** (Abb. 2)<sup>[11]</sup> liegen die C-Atome der beiden über ein Inversionszentrum miteinander in Beziehung stehenden Vierringe in einer Ebene. Die beiden Vierringebenen sind jedoch um 3.2 pm paral-

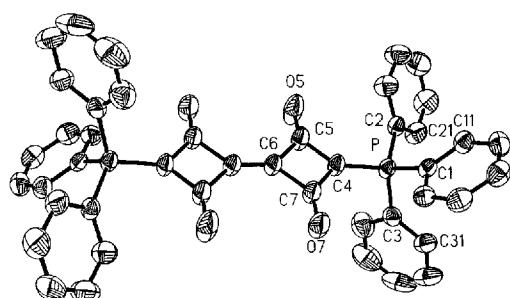


Abb. 2. Molekülstruktur von **10** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [ $^\circ$ ]: C4-C5 144.6(2), C4-C7 145.4(2), C5-C6 151.0(2), C6-C7 151.3(2), C6-C6a 132.8(3), C7-O7 121.6(2), C5-O5 120.9(2), C4-P 173.9(2); P-C4-C5 135.5(1), P-C4-C7 132.4(1), C5-C4-C7 91.9(1), C4-C5-C6 90.7(1), C4-C5-O5 136.4(2), C6-C5-O5 132.9(2), C5-C6-C7 87.1(1), C4-C7-C6 90.3(1), C4-C7-O7 136.0(2), C6-C7-O7 133.8(2).

zel zueinander verschoben. Die C-Atome C6 und C6a liegen 132.8(3) pm auseinander (normale Doppelbindungslänge)<sup>[12]</sup>. Die C-C-Abstände und Innenwinkel im Vierring sind mit denen von **9** vergleichbar. Die Abstände der P-substituierten C-Atome zu den O-substituierten Nachbaratomen sind fast gleich lang, was eine vollständige Delokalisierung des ylidischen Elektronenpaars anzeigt. Die Bindungen C5-C6 und C7-C6 sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang. Wiederum sind alle Substituenten an beiden Vierringen Z-ständig zur Ringebene abgeknickt (Diederwinkel: P-C4-C7-O7 4.8°, P-C4-C5-O5 4.4°, O5-C5-C6-C6a 1.3°, O7-C7-C6-C6a 2.0°).

**10** läßt sich als Dienophil in Diels-Alder-Reaktionen einsetzen. Mit 2,3-Dimethylbutadien **11** entsteht z.B. durch 24 h Erhitzen in Nitrobenzol in 58 % Ausbeute die doppelt spirocyclische Verbindung **12** (Tabelle 1) mit zwei benachbarten Cyclobutandionringen mit Bis(acyl)ylid-Charakter. Mit dem Studium der Photochemie und des komplexbildenden Verhaltens der Cyclobutandione und -trione sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 30. Juni 1993 [Z 6179]

- [1] H. J. Bestmann, D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 274–277.
- [2] J. J. Daly, P. Weathley, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1703.
- [3] H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 275–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 268.
- [4] A. H. Schmidt, A. Aimenc, M. Hoch, *Synthesis* **1984**, 436.
- [5] F. A. Davis, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 360–363.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **9**:  $C_{22}H_{15}O_3P$ ,  $M_r = 358.37$ ; Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm); Graphit-Monochromator;  $T = 22^\circ\text{C}$ ; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen

ermittelt: monokline Zelle,  $a = 1281.5(1)$ ,  $b = 1067.6(1)$ ,  $c = 1298.3(1)$  pm,  $\beta = 92.24(1)^\circ$ ,  $V = 1774.9 \times 10^6$  pm $^3$ . Raumgruppe  $P2_1/n$  [Nr. 14],  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.341$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 744$  e,  $\mu(\text{Mo}_K) = 1.67$  cm $^{-1}$ ,  $\theta$ - $\theta$ -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums:  $-16 \leq h \leq 16$ ,  $0 \leq k \leq 13$ ,  $0 \leq l \leq 16$ ; von 3510 unabhängigen Reflexen wurden 2963 als beobachtet eingestuft [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXTL-PLUS); alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert:  $R(R_w) = 0.0357$  (0.0357, mit  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ); 295 Parameter; maximale Restelektronendichten:  $+0.29/-0.29 \times 10^6$  e pm $^{-3}$ . Siehe auch [11b].

- [7] Über Röntgenstrukturanalysen geladener Quadratsäurederivate vgl. G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1227–1260.
- [8] H. J. Bestmann, B. Siegel, G. Schmid, *Chem. Lett.* **1986**, *9*, 1529–1530.
- [9] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3842.
- [10] Vgl. dazu auch die Oxidation von Yliden mit Sauerstoff: H. J. Bestmann, O. Kratzer, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1899–1908.
- [11] a) Kristallstrukturanalyse von **10**:  $C_{44}H_{30}O_8P_2$ ,  $M_r = 684.67$ ; Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer; Mo $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm); Graphit-Monochromator;  $T = 22^\circ\text{C}$ ; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: trikline Zelle,  $a = 928.1(1)$ ,  $b = 931.3(1)$ ,  $c = 995.5(1)$  pm,  $\alpha = 81.62(1)$ ,  $\beta = 86.93(1)$ ,  $\gamma = 88.03(1)^\circ$ ,  $V = 849.73 \times 10^6$  pm $^3$ , Raumgruppe  $P(-)$  [Nr. 2],  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.338$  g cm $^{-3}$ ,  $F(000) = 356$  e,  $\mu(\text{Mo}_K) = 1.67$  cm $^{-1}$ ,  $\theta$ - $\theta$ -Scanmodus, gemessener Bereich des reziproken Raums:  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 11$ ; von 2977 unabhängigen Reflexen wurden 2608 als beobachtet eingestuft [ $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ ]; Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76); alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; die Positionen aller H-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert:  $R(R_w) = 0.0356$  (0.0341, mit  $w = 1.766/\sigma^2(F_o)$ ); 286 Parameter; maximale Restelektronendichten:  $+0.25/-0.27 \times 10^6$  e pm $^{-3}$ . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.

## Trimeres Ketenyliden(triphenyl)phosphoran, ein Hybrid zwischen Aren und Ylid \*\*

Von Hans Jürgen Bestmann\*, Thomas G. Fürst und Annette Schier

Die Beschäftigung mit dem Dimer von Ketenyliden(triphenyl)phosphoran **1**<sup>[1, 2]</sup> führt zu der Frage, ob es möglich ist, auch ein cyclisches Trimer **6** herzustellen. Diese Verbindung wäre deshalb interessant, weil sie entweder ein Trisylid, **6a**, ein Cyclohexatrien mit alternierenden Doppelbindungen, **6b**, oder ein push-pull-Aren, **6c**, sein könnte. Oder sind alle drei Formen mesomere Grenzstrukturen von **6**?

Wir gelangten auf folgendem Wege zu **6**: Das aus **1** und HCl **2** darstellbare Salz **3**<sup>[1]</sup> wurde mit **1** (achtfacher Überschuß) 16 h in Dichlormethan unter Rückfluß umgesetzt. Man erhält in 30 % Ausbeute schwach gelbe Kristalle des gewünschten Trimers von **1**. Wir nehmen an, daß **1** mit **3** primär zu **4** reagiert, das durch 1,6-Cyclisierung in **5** über-

\* Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. T. G. Fürst  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/856864

Dr. A. Schier  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching

\*\* Wir danken Herrn J. Riede für die Messung der kristallographischen Datensätze.