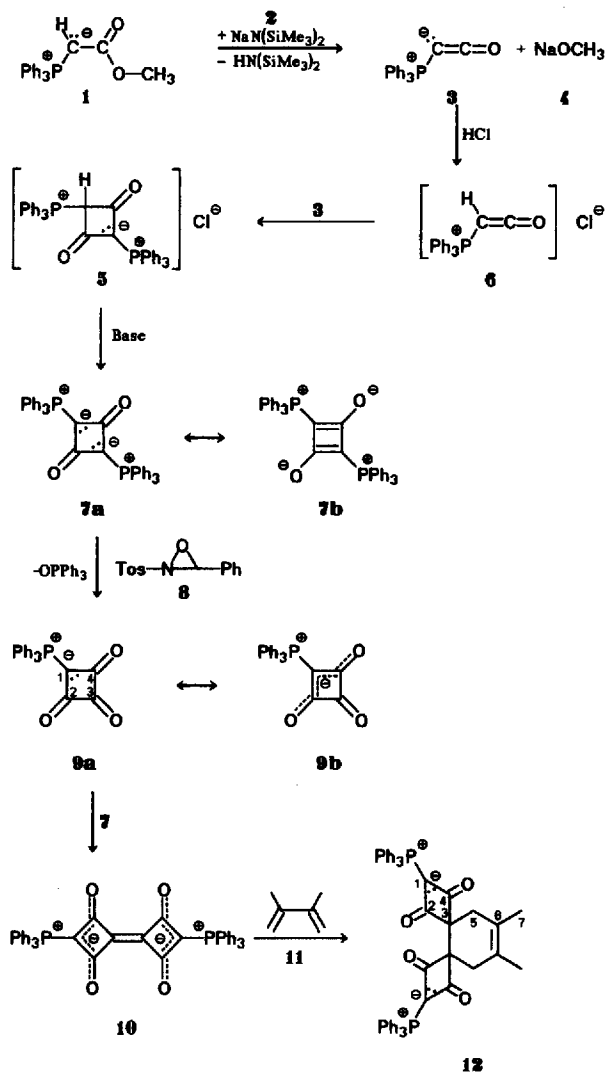


Strukturen und Reaktionen der Oxidationsprodukte des dimeren Ketenyliden(triphenyl)phosphorans**

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

Das leicht aus Methoxycarbonyl(triphenyl)phosphoran **1** und Natrium(bis(trimethylsilyl)amid **2** darstellbare^[1] Ketenyliden(triphenyl)phosphoran **3** ist eine monomere kristalline Verbindung, deren Struktur schon lange bekannt ist^[2]. 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**^[3], 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. + 9131/856864

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.

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

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

9 : gelbe Kristalle; Schmp. 273–275 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1770, 1755, 1650, 1630 cm ⁻¹ ; ¹³ C-NMR (100.4 MHz, CDCl ₃ , 26 °C): δ = 214.61 (d, ³ J(C,P) = 56.4 Hz; C3), 194.62 (d, ² J(C,P) = 12.2 Hz; C2 u. C4), 141.85 (d, ¹ J(C,P) = 83.9 Hz; C1); ³¹ P-NMR (161.7 MHz, CDCl ₃ , 25 °C, H ₃ PO ₄ ext.): δ = +8.34.
10 : Leicht gelbliche Kristalle, die nicht scharf schmelzen, sondern zwischen 300 und 360 °C verkohlen; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1650, 1640 cm ⁻¹ ; ³¹ P-NMR (161.7 MHz, CDCl ₃ , 25 °C, H ₃ PO ₄ ext.): δ = +1.20.
12 : Farblose Kristalle; Schmp. 288 °C (Zers.); ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 2.61 (s; CH ₂), 1.64 (s; CH ₃); ¹³ C-NMR (100.4 MHz, CDCl ₃ , 25 °C): δ = 193.17 (d, ² J(C,P) = 3.0 Hz; C2 und C4), 123.04 (s; C6), 76.32 (s; C3), 73.24 (d, ¹ J(C,P) = 39.7 Hz; C1), 18.70 (s; C7); ³¹ P-NMR (40.48 MHz, CDCl ₃ , 25 °C, H ₃ PO ₄ ext.): δ = -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)^[6,7].

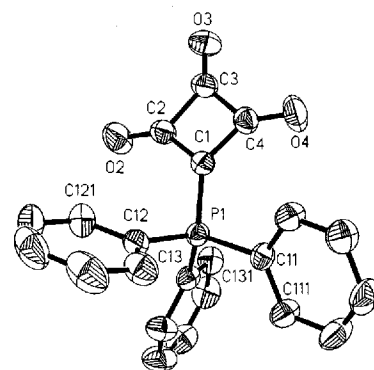


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: C1-C2 143.7(3), C2-C3 152.5(3), C3-C4 153.8(3), C4-C1 145.1(3), C1-P1 175.3(2), C2-O2 121.6(3), C3-O3 119.4(2), C4-O4 120.6(3); C2-C1-P1 129.0(1), C4-C1-P1 136.2(1), C4-C1-C2 94.6(1), C3-C2-C1 89.4(1), 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 sp²-Charakters der Ringatome aus der Ringebene herausgeknickt sind und zwar so, daß sie alle auf einer Seite in Z-Stellung zueinander stehen.

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

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

Die mittlere CO-Gruppe von **9** ist sehr reaktiv^[4]. 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)^[10]. Folgerichtig erhält man **10** auch durch Umsetzung von **9** mit **7**. **10** ist ein doppeltes cyclisches Bis(acyl)ylid, das man von Ethylentetracarbonsäure ableiten kann. Es läßt sich durch mehrere mesomere Grenzformeln beschreiben.

Nach einer Röntgenstrukturanalyse von **10** (Abb. 2)^[11] 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-

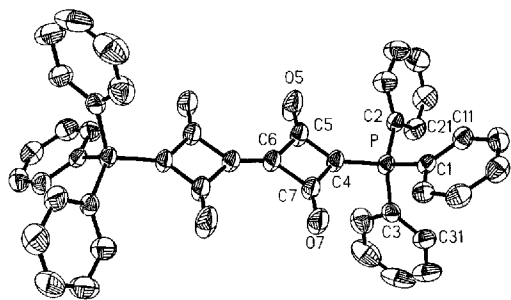


Abb. 2. Molekülstruktur von **10** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]: C4–C5 144.6(2), C4–C7 145.4(2), C5–C6 151.0(2), C6–C7 151.3(2), C6–C6a 132.8(3), C7–O7 121.6(2), C5–O5 120.9(2), C4–P 173.9(2); P–C4–C5 135.5(1), P–C4–C7 132.4(1), C5–C4–C7 91.9(1), C4–C5–C6 90.7(1), 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).

lel zueinander verschoben. Die C-Atome C6 und C6a liegen 132.8(3) pm auseinander (normale Doppelbindungslänge)^[12]. 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 Elektronenpaares 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 abgelenkt (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]

ermittelt: monokline Zelle, $a = 1281.5(1)$, $b = 1067.6(1)$, $c = 1298.3(1)$ pm, $\beta = 92.24(1)^\circ$, $V = 1774.9 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/n$ [Nr. 14], $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.341$ g cm⁻³, $F(000) = 744$ e, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.67$ cm⁻¹, θ - θ -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 Fehlerquadratsummen 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**: $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2$, $M_r = 684.67$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 22^\circ\text{C}$; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen ermittelt: triklinische Zelle, $a = 928.1(1)$, $b = 931.3(1)$, $c = 995.5(1)$ pm, $\alpha = 81.62(1)$, $\beta = 86.93(1)$, $\gamma = 88.03(1)^\circ$, $V = 849.73 \times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P(-1)$ [Nr. 2], $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.338$ g cm⁻³, $F(000) = 356$ e, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.67$ cm⁻¹, θ - 2θ -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**^[1,2] 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**^[1] 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-

[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. Kisiowski, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 275–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 268.

[4] A. H. Schmidt, A. Aimene, M. Hoch, *Synthesis* **1984**, 436.

[5] F. A. Davis, B. Chen, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 360–363.

[6] Kristallstrukturanalyse von **9**: $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$, $M_r = 358.37$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm); Graphit-Monochromator; $T = 22^\circ\text{C}$; die Gitterkonstanten wurden mit 25 Reflexen

[*] 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.