

Kumulierte Ylide, VI¹⁾

Eine neue Synthese des (Triphenylphosphoranyliden)ketens, seines Thioanalogen und stabiler Propadienylidetriphenylphosphorane²⁾

Hans Jürgen Bestmann* und Dieter Sandmeier

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 9. April 1979

Die Einwirkung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**2**) auf (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**1a**) bzw. sein Dithioanalogen **1b** führt unter β -Eliminierung zu (Triphenylphosphoranyliden)keten (**3a**) bzw. -thioketen (**3b**). Die analoge Reaktion von **2** mit den (α -Ethoxyallyliden)triphenylphosphoranen **8** liefert die stabilen Propadienylidetriphenylphosphorane **9**.

Cumulated Ylides, VI¹⁾

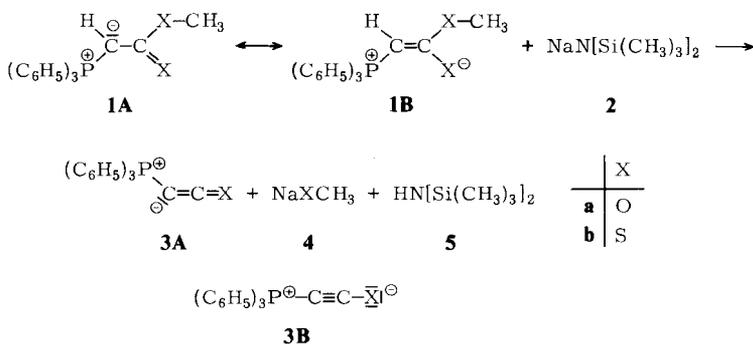
A New Synthesis of (Triphenylphosphoranylidene)ketene, its Thio Analogue, and Stable Propadienylidetriphenylphosphoranes²⁾

Reaction of sodium bis(trimethylsilyl)amide (**2**) with (methoxycarbonylmethylene)triphenylphosphorane (**1a**) or its dithio analogue **1b** leads to β -elimination and formation of (triphenylphosphoranylidene)ketene (**3a**) and -thioketene (**3b**), respectively. The analogous reaction of **2** with the (α -ethoxyallylidene)triphenylphosphoranes **8** gives rise to the formation of the stable propadienylidetriphenylphosphoranes **9**.

A. Heterophosphacumulen-Ylide

(Triphenylphosphoranyliden)keten (**3a**) und -thioketen (**3b**) lassen sich ausgehend von Hexaphenylcarbodiphosphoran mit CO₂ bzw. CS₂ nach anschließender Thermolyse der Additionsprodukte darstellen^{3,4)}. Wir fanden einen wesentlich einfacheren und ergiebigeren Weg zu diesen äußerst reaktionsfähigen Verbindungen⁴⁾.

(Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**1a**) läßt sich durch die Mesomerie **1aA** \rightleftharpoons **1aB** beschreiben, wobei durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden konnte, daß neben der *E*-Form **1aB** auch das *Z*-Isomere vorliegt⁵⁾. Das Thioanalogue ist weitgehendst durch die Form **1bB** zu beschreiben⁶⁾. Der Vinylphosphonium-Betaincharakter in **1B** ließ erwarten, daß das zum Phosphor α -ständige H-Atom acid ist und bei Wahl geeigneter Basen und Lösungsmittel eine β -Eliminierung unter Austritt von Methanol bzw. Methanthiol bewirkt werden kann. Unsere diesbezüglichen Untersuchungen ergaben, daß sich für diese Reaktion das von uns zur Darstellung von Yliden aus deren korrespondierenden Phosphoniumsalzen herangezogene⁷⁾ Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**2**)⁸⁾ in unpolaren Lösungsmitteln besonders gut eignet.

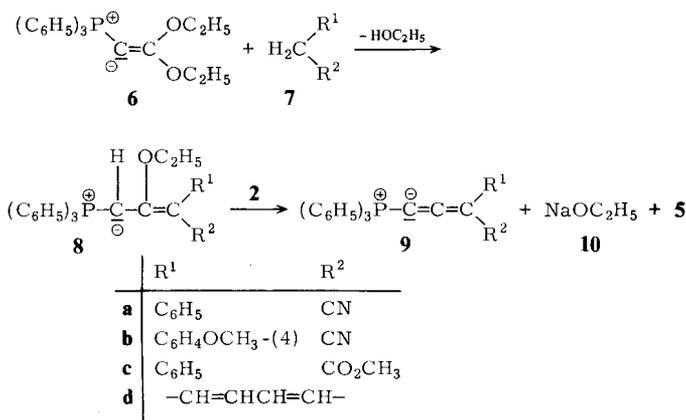


Läßt man die Verbindungen **1** und **2** in Benzol bei 60–65°C reagieren, so fällt Natrium-methylat (**4a**) bzw. Natriummethanthiolat (**4b**) aus. Nach deren Abtrennung lassen sich die Phosphacumulen-Ylide **3** in 75–80proz. Ausbeute kristallin gewinnen. Der Mechanismus der Eliminierungsreaktion wird näher untersucht⁹⁾. Eine Anlagerung des bei der Reaktion gebildeten Hexamethyldisilazans (**5**) an **3** wurde nicht beobachtet.

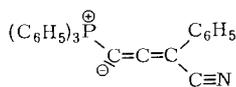
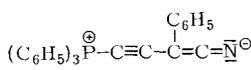
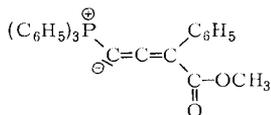
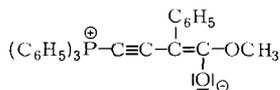
B. Stabile Propadienylditriphenylphosphorane

Aus (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**6**) und CH-aciden Verbindungen **7** entstehen durch Michael-Addition und anschließende Ethanolabspaltung Phosphorane vom Typ **8**^{10, 11)}.

Wir fanden, daß bei der Reaktion von **8** mit **2** ebenfalls eine β -Eliminierung ausgelöst wird. Man erhält die nicht heterosubstituierten Phosphacumulen-Ylide **9**, in denen R¹ und R² Elektronenakzeptorcharakter haben.



Phosphacumulen-Ylide **3** sind nicht linear gebaut. Sie lassen sich durch die Hauptgrenzstrukturen **3A** und **3B** beschreiben, die sich in ihrer Geometrie und Elektronenverteilung unterscheiden⁴⁾. Auch die Phosphacumulen-Ylide **9** sind sicherlich nicht linear und lassen sich durch zwei Hauptgrenzstrukturen beschreiben, z. B. **9aA** und **9aB** oder **9cA** und **9cB**.

**9aA****9aB****9cA****9cB**

Für die Beteiligung von **9B** spricht die CN-Absorption im IR-Spektrum für **9a** bei 2180 und für **9b** bei 2170 cm^{-1} ¹²⁾, während auf **9cB** die CO-Bande bei 1635 cm^{-1} hinweist ¹³⁾.

In der Tabelle sind die durch β -Eliminierung aus **1** und **8** dargestellten Phosphacumulen-Ylide **3** und **9** zusammengefaßt.

Tabelle: Phosphacumulen-Ylide **3** und **9** aus Phosphoranen **1** bzw. **8** und **2**

Nr.	X in 3	R ¹ in 9	R ²	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR ^{a)} (cm^{-1})	³¹ P-NMR (ppm) ^{b)}
3a	O			80	171 – 172 ^{c)}	2080 (C=C=O)	– 5.37
3b	S			76	224 – 226 ^{d)}	2110 (C=C=S) 1950	+ 8.11
9a		C ₆ H ₅	CN	65	145 – 146	2180 (CN) 1975 (C=C=C)	– 1.94
9b		C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)	CN	47	128 – 130	2170 (CN) 1960 (C=C=C)	– 1.86
9c		C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	59	120 – 122	1985 (C=C=C) 1635 (C=O)	– 1.49
9d		–CH=CHCH=CH–		51	163 – 165	2130 (C=C=C)	– 0.24

a) KBr. – b) **3a, b** in CDCl₃, **9a–d** in C₆D₆, H₃PO₄ als äußerer Standard. – c) Schmp. Lit. ¹⁴⁾ 172 – 173,5°C. – d) Schmp. Lit. ¹⁴⁾ 224 – 226°C.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer C 60 H, Fa. Jeol, CDCl₃ als Lösungsmittel, TMS als innerer Standard. – ³¹P-NMR-Spektren: Spektrometer JNM-PS-100, Fa. Jeol. – IR-Spektren: Accu-Lab A1 bzw. A3, Fa. Beckman. – Massenspektren: CH4B, Fa. Varian.

3-Ethoxy-2-phenyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-2-butensäure-methylester (8c): Zu einer benzolischen Lösung von 20 mmol (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**6**) gibt man unter Schutzgas 3,0 g (20 mmol) Phenylethylsäure-methylester, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach 5–6 h wird das Benzol abgezogen und der Rückstand mit absol. Ether versetzt. Beim Anreiben fallen gelbe Kristalle aus, die aus Benzol umkristallisiert werden. Ausb. 5,8 g (56%), Schmp. 173 – 175°C. – IR (KBr): 1695 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.20–3.00 (m, aromat. H), 4.87 (d, J_{PH} = 26 Hz, P=CH), 6.48 (s, OCH₃), 7.30 (q, J = 7 Hz, CH₂), 9.85 (t, J = 7 Hz, CH₃). – ³¹P-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ ext. Standard): –13.4 ppm. – MS: m/e = 480 (M).

C₃₁H₂₆O₃P (480,6) Ber. C 77,47 H 6,09 Gef. C 77,62 H 6,18

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphacumulen-Ylide **3** und **9**: Alle Operationen werden unter Stickstoffschutz und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Man erwärmt eine Lösung des Phosphorans **1**¹⁵⁾ bzw. **8**¹⁵⁾ und der Base **2** im Molverhältnis 1:1.1 in absol. Benzol 6–7 h auf 60–65°C, saugt sodann das ausgefallene Natriumalkoholat bzw. -thioalkoholat ab, wäscht den Filtrückstand mit heißem Benzol, dampft das Filtrat i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand um. Schmelzpunkte, Ausbeuten, IR- und ³¹P-NMR-Daten vgl. Tabelle.

(Triphenylphosphoranyliden)ethenon (**3a**): Farblose Nadeln aus Toluol.

(Triphenylphosphoranyliden)ethenthion (**3b**): Karamelfarbene Blättchen aus Benzol.

2-Phenyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-2,3-butadiennitril (**9a**): Ockerfarbene Kristalle aus Benzol/Ether.

C₂₈H₂₀NP (401.5) Ber. C 83.76 H 5.03 N 3.45 Gef. C 83.68 H 5.09 N 3.40

2-(4-Methoxyphenyl)-4-(triphenylphosphoranyliden)-2,3-butadiennitril (**9b**): Dunkelrote Kristalle aus Benzol/Ether. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.2 (s, OCH₃).

C₂₉H₂₂NOP (431.5) Ber. C 80.72 H 5.51 N 3.25 Gef. C 81.01 H 5.53 N 3.20

2-Phenyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-2,3-butadiensäure-methylester (**9c**): Orangefarbene Kristalle aus Benzol. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.95 (s, OCH₃).

C₂₅H₂₃O₂P (433.5) Ber. C 80.16 H 5.35 Gef. C 79.93 H 5.29

[2-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)ethenyliden]triphenylphosphoran (**9d**): Olivgrüne Kristalle aus Methylenchlorid/Ether. – MS: m/e = 350 (M⁺).

C₂₅H₁₉P (350.4) Ber. C 85.69 H 5.84 Gef. C 85.53 H 5.82

Literatur

- ¹⁾ V. Mittel.: H. Burzlaff, E. Wilhelm und H. J. Bestmann, Chem. Ber. **110**, 3168 (1977).
- ²⁾ Teilweise vorläufige Mitteilung: H. J. Bestmann und D. Sandmeier, Angew. Chem. **87**, 630 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 634 (1975).
- ³⁾ Zusammenfassung: C. N. Matthews und G. Birum, Acc. Chem. Res. **2**, 373 (1969).
- ⁴⁾ Zusammenfassung: H. J. Bestmann, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 349 (1977).
- ⁵⁾ H. J. Bestmann, G. Joachim, E. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi und H. Weitkamp, Tetrahedron Lett. **1966**, 3355; H. I. Zeliger, J. P. Snyder und H. J. Bestmann, ebenda **1969**, 2199.
- ⁶⁾ H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung und K. Roth, Chem. Ber. **112**, 28 (1979).
- ⁷⁾ H. J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. **109**, 1694 (1976).
- ⁸⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).
- ⁹⁾ Hierüber sowie über die Umsetzung von **1** mit Lithiumorganyle (H. J. Bestmann, R. Besold und D. Sandmeier, Tetrahedron Lett. **1975**, 2293) werden wir gesondert berichten.
- ¹⁰⁾ H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Chem. Ber. **109**, 403 (1976).
- ¹¹⁾ H. J. Bestmann, M. Ettliger und R. W. Saalfrank, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 276.
- ¹²⁾ Vgl. die ähnlichen Verschiebungen der CN-Bande in α-Cyanyliden, H. J. Bestmann und S. Pfohl, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1688.
- ¹³⁾ Vgl. die CO-Bande in (Alkoxy-carbonylmethylen)triphenylphosphoranen, H. J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. **674**, 11 (1964).
- ¹⁴⁾ C. N. Matthews und G. H. Birum, Tetrahedron Lett. **1966**, 5707.
- ¹⁵⁾ Zur Darstellung von **1b** vgl. Lit.⁶⁾, von **8a**, **b**, **d** Lit.¹¹⁾.