

Kumulierte Ylide, IX¹⁾

Eine neue Synthesemöglichkeit für *N*-substituierte (Triphenylphosphoranylidene)ketenimine und das (Triphenylphosphoranylidene)thioketen²⁾

Hans Jürgen Bestmann* und Günter Schmid

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

Eingegangen am 14. März 1980

Cumulated Ylides, IX¹⁾

New Synthesis of *N*-substituted (Triphenylphosphoranylidene)ketenimines and (Triphenylphosphoranylidene)thioketene²⁾

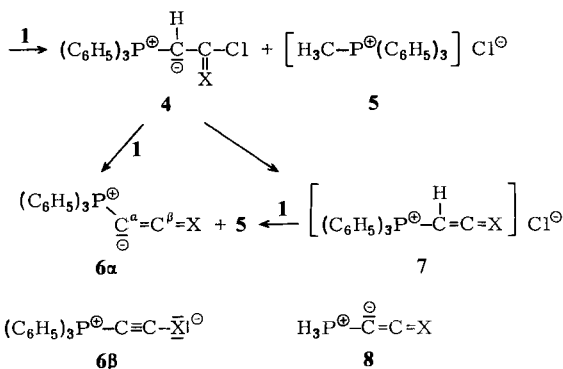
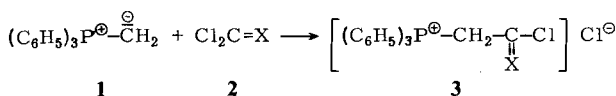
Methylenetriphenylphosphorane (**1**) and isocyanidedichlorides resp. thiophosgene react in the molar ratio 3:1 to give *N*-substituted (triphenylphosphoranylidene)ketenimines **6A** resp. (triphenylphosphoranylidene)thioketene **6B** and methyltriphenylphosphonium chloride. The P–C_α-coupling constants in the ¹³C-NMR-spectra of **6** are in agreement with theoretical calculations.

N-substituierte (Triphenylphosphoranylidene)ketenimine **6A** und (Triphenylphosphoranylidene)thioketen **6B** wurden erstmals von *Matthews* und *Birum*^{3, 4)}, ausgehend von Hexaphenylcarbodiphosphoran und Isocyaniden bzw. Schwefelkohlenstoff, durch anschließende Thermolyse der Additionsprodukte erhalten. Über einen besonders leichten Zugang zu **6B** und **6C** berichteten wir kürzlich⁵⁾.

In der Umsetzung von Isocyaniddichloriden **2A** bzw. Thiophosgen **2B** mit 3 Mol Methyltriphenylphosphoran (**1**) fanden wir eine sehr einfache, ergiebige Synthese für die Verbindungen **6A** und **6B**.

Wir diskutieren folgenden Reaktionsablauf: Aus **1** und **2** bildet sich durch nucleophile Substitution zunächst das Phosphoniumsalz **3**, das mit einem zweiten Mol **1** unter Umylidierung zum Methyltriphenylphosphoniumchlorid **5** und dem Ylid **4** reagiert. Ein zweites Mol **1** eliminiert aus **4** HCl unter Bildung eines zweiten Mols **5** und **6**. **4** kann grundsätzlich auch in **7** übergehen, das dann mit **1** zu **5** und **6** reagiert. Wir haben jedoch bisher kein Anzeichen für das intermediäre Auftreten von **7**, von dem wir wissen, daß es mit **6** leicht eine [2+2]-Cycloaddition eingeht^{4, 6)}. Für die Gesamtreaktion ergibt sich folgende Umsetzung: $3\mathbf{1} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{6} + 2\mathbf{5}$. Das Phosphoniumsalz **5** fällt aus apolaren Lösungsmitteln aus, während das Phosphacumulenyld **6** in Lösung bleibt. (Schmp. u. Ausbeuten s. Tab. 1).

Im IR-Spektrum von **6** erscheint eine Kumulenbande bei 1980–2110 cm⁻¹. Bei **6B** beobachtet man zusätzlich eine Absorption bei 1950 cm⁻¹. In den ³¹P-NMR-Spektren tritt ein Signal zwischen $\delta = +2$ und $+6$ ppm (H₃PO₄ als äußerer Standard) auf. Im ¹H-NMR-Spektrum des *N*-Methyl(triphenylphosphoranylidene)ketenimins **6Ae** wird das Signal der Methylgruppe durch long range-Kopplung mit dem Phosphor zum Dublett aufgespalten (⁵J_{PH} = 6.8 Hz).



A: X = N-C₆H₅; B: X = S; C: X = O

Tab. 1. Phosphacumulenylyde (C₆H₅)₃P=C=C=X (**6**) aus Methyltriphenylphosphoran (**1**) und Isocyaniddichlorid (**2A**) und Thiophosgen (**2B**)

| Nr. | X | Ausb. (%) | Schmp. (°C) | IR ^{a)} (cm ⁻¹) | ³¹ P-NMR ^{b)} (ppm) |
|------------|--------------------------------------------------------|-----------|-----------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| 6Aa | N-C ₆ H ₅ | 85 | 151–152 ^{c)} | 2000 | +2.30 |
| 6Ab | N-C ₆ H ₄ -Cl-(4) | 75 | 183 | 1995 | +3.12 |
| 6Ac | N-C ₆ H ₃ Cl ₂ -(2,4) | 73 | 161 | 1990 | +3.45 |
| 6Ad | N-C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4) | 69 | 89–91 | 2000 | +2.71 |
| 6Ae | N-CH ₃ | 70 | 157–158 | 1980 | +6.18 |
| 6Af | N-c-C ₆ H ₁₁ | 68 | 137–139 | 1985 | +5.83 |
| 6B | S | 60 | 223–226 ^{d)} | 2110 1950 | -8.02 |

a) KBr. – b) In [D₅]Pyridin, H₃PO₄ als äußerer Standard. – c) Nach dem Schmelzen tritt wieder Kristallisation ein. Erneuter Schmp. 200°C. – d) Schmp. Lit.⁷⁾ 224–226°C.

Die Phosphacumulenylyde **6** sind nicht linear. Sie lassen sich durch die Strukturformeln **6α** und **6β** beschreiben, die sich in ihrer Geometrie und Elektronenverteilung unterscheiden. Die in Tab. 2 aufgeführten Daten der Röntgenstrukturanalyse⁸⁾ von **6A–C** zeigen, daß mit zunehmendem Elektronenacceptorcharakter von X und seiner abnehmenden Tendenz Doppelbindungen einzugehen, die Grenzform **6β** stärker beteiligt ist. Der P–C_α–C_β-Winkel in **6** nimmt in der Reihenfolge X = N-C₆H₅ (**6A**), X = O (**6C**), X = S (**6B**) zu, während gleichzeitig der C_α–C_β-Abstand abnimmt. Nach theoretischen Berechnungen⁹⁾ sollte die P–C_α-Kopplung in der ¹³C-Kernresonanz mit steigender Linearität von **6** zunehmen. Die Tab. 2 (Spalte 4) zeigt, daß dies der Fall ist. Ein Vergleich der Spalten 5 und 6 der Tab. 2 läßt weiterhin erkennen, daß die chemische Verschiebung der C_α-Atome mit ab initio-Berechnungen (St O3G) der C_α-Ladungen der Modellmoleküle **8** (X = NH, O, S) unter Zugrundelegung der in Spalte 2 aufgeführten experimentellen P–C_α–C_β-Winkel¹⁰⁾ korreliert.

Das N-Phenyl(triphenylphosphoranyliden)ketenimin **6Aa** schmilzt bei 151–152°C, wird bei weiterer Temperatursteigerung wieder kristallin und zeigt darauf einen erneuten Schmelzpunkt

bei 200°C. Über die in der ersten Schmelze eintretende Dimerisierung und Umlagerung werden wir gesondert berichten.

Tab. 2. Winkel P-C_α-C_β, Bindungslängen C_α-C_β und P-C_α-Kopplungskonstante, chemische Verschiebung δ von C_α von **6** sowie berechnete C_α-Ladung q von **8**

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| X in 6 | Winkel P-C _α -C _β | Abstand C _α -C _β (Å) | J _{PC} ^{a)} (Hz) | δC _α ^{a)} (ppm) | q C _α (ber.) ¹⁰⁾ von 8 (X = NH, O, S) (e) |
| N-C ₆ H ₅ | 134.0° | 1.248 | 147.3 | +27.90 | -0.498 |
| O | 145.5° | 1.210 | 187.7 | -10.47 | -0.530 |
| S | 168.0° | 1.204 | 216.6 | +36.31 | -0.460 |

a) In [D₅]Pyridin, Tetramethylsilan als interner Standard.

Wir danken Herrn Dr. P. Hofmann für Diskussionen und die Mitteilung unveröffentlichter Daten, der Bayer AG für die Überlassung von Isocyaniddichloriden und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Hoechst AG für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer C60H, Fa. Jeol, [D₅]Pyridin als Lösungsmittel, TMS als innerer Standard. - ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren: Spektrometer JNM-PS-100 Fa. Jeol.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Phosphacumulenylyde 6: Zur salzfreien Lösung von 12.4 g (45 mmol) Methyltriphenylphosphoran (**1**) in 100 ml Benzol/THF (1:1) tropft man unter Stickstoffschutz und Eiskühlung eine Lösung von 15 mmol eines Isocyaniddichlorids **2A** oder Thiophosgen (**2B**) in 50 ml Benzol. Man läßt noch etwa 1 h rühren und filtriert das ausgefallene Phosphoniumsalz **5** unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Ethylacetat oder Ethylacetat/Benzol bzw. Ethylacetat/Ether umkristallisiert. Ausbeuten, IR- und ³¹P-NMR-Daten s. Tab. 1.

N-Phenyl(triphenylphosphoranylyden)ethenimin (6Aa): Aus Phenylisocyaniddichlorid. Gelbe Kristalle aus Ethylacetat. ¹³C-NMR ([D₅]Pyridin): δ = +24.9 (d, J_{P-C} = 147.3 Hz, C_α), +150.3 (d, J_{P-C} = 26.7 Hz, C_β).

C₂₆H₂₀NP (377.4) Ber. C 82.74 H 5.34 N 3.71 Gef. C 82.52 H 5.34 N 3.54

N-(4-Chlorphenyl)(triphenylphosphoranylyden)ethenimin (6Ab): Aus 4-Chlorphenylisocyaniddichlorid. Hellgelbe Kristalle aus Benzol/Ethylacetat (1:1).

C₂₆H₁₉ClNP (411.9) Ber. C 75.82 H 4.65 N 3.40 Gef. C 75.69 H 4.61 N 3.32

N-(2,4-Dichlorphenyl)(triphenylphosphoranylyden)ethenimin (6Ac): Aus 2,4-Dichlorphenylisocyaniddichlorid. Gelbe Kristalle aus Benzol/Ethylacetat (1:1).

C₂₆H₁₈Cl₂NP (446.3) Ber. C 69.97 H 4.07 N 3.14 Gef. C 69.83 H 4.02 N 3.22

N-p-Tolyl(triphenylphosphoranylyden)ethenimin (6Ad): Aus p-Tolylisocyaniddichlorid. Orangefarbene Kristalle aus Ethylacetat/Ether (1:2). ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): τ = 1.65-3.38 (m, aromatische H), 7.84 (s, CH₃).

C₂₇H₂₂NP (391.4) Ber. C 82.86 H 5.67 N 3.58 Gef. C 82.69 H 5.58 N 3.44

N-Methyl(triphenylphosphoranyliden)ethenimin (**6Ae**): Aus Methylisocyaniddichlorid. Bläßgelbe Kristalle aus Ethylacetat/Ether (1:4). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]\text{Pyridin}$): $\tau = 1.65 - 3.15$ (m, aromatische H), 6.80 (d, $^5J_{\text{P-H}} = 6.80$, CH_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{NP}$ (315.4) Ber. C 79.55 H 5.75 N 4.44 Gef. C 79.41 H 5.65 N 4.41

N-Cyclohexyl(triphenylphosphoranyliden)ethenimin (**6Af**): Aus Cyclohexylisocyaniddichlorid. Hellgelbe Kristalle aus Ethylacetat.

$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{NP}$ (383.5) Ber. C 81.44 H 6.83 N 3.65 Gef. C 81.21 H 6.76 N 3.49

(Triphenylphosphoranyliden)ethenthion (**6B**): Aus Thiophosgen. Das Produkt stimmt mit authentischem Material^{5, 7)} überein. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = +36.3$ (d, $J_{\text{P-C}} = 216.7$ Hz, C_α), $+152.4$ (d, $J_{\text{P-C}} = 41.2$ Hz, C_β).

Literatur

- 1) VIII. Mittel.: H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, J. Chem. Res. **1979**, 3670.
- 2) Vorl. Mittel. H. J. Bestmann und G. Schmid, Angew. Chem. **86**, 274 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 273 (1974).
- 3) 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 und D. Sandmeier, Chem. Ber. **113**, 274 (1980).
- 6) H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier und L. Kisielowski, Angew. Chem. **89**, 275 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 268 (1977).
- 7) C. N. Matthews und G. H. Birum, Tetrahedron Lett. **1966**, 5707.
- 8) H. Burzlaff, E. Wilhelm und H. J. Bestmann, Chem. Ber. **110**, 3168 (1977), für **6A**; J. J. Daly, J. Chem. Soc. A **1967**, 1913, für **6B**; J. J. Daly und P. Wheatley, ebenda **1966**, 1703, für **6C**.
- 9) T. A. Albright, P. Hofmann und A. R. Rossi, Z. Naturforsch., im Druck.
- 10) P. Hofmann, Privatmitteilung.