

Chem. Ber. 114, 2261 – 2271 (1981)

Offenkettige und cyclische Bis-phosphorane aus α,ω -Dinitrilen, Diisobutylaluminiumhydrid und Methylenetriphenylphosphoran

Borislav Bogdanović*, Albert Hullen*), Stanimir Konstantinović**),
Božena Krawiecka***) und Richard Mynott

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim (Ruhr)

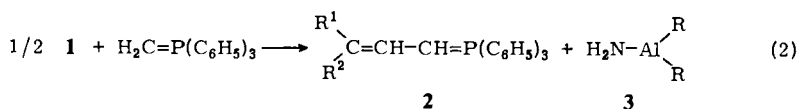
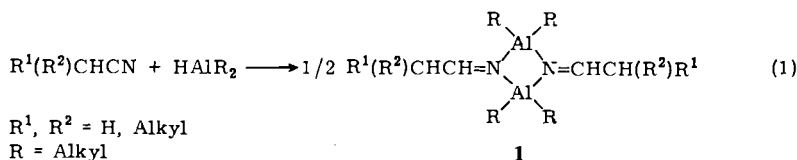
Eingegangen am 13. November 1980

Die Reaktion von Subero-, Azelao- bzw. Sebaconitril (**4**, $n = 6, 7$ bzw. **8**) mit Diisobutylaluminiumhydrid (zu **5**) und anschließend mit Methylenetriphenylphosphoran führt zu den offenkettigen Bis-phosphoranen **8a–c**, die durch die Wittig-Reaktion charakterisiert wurden. Im Falle des Adiponitrils führt die gleiche Reaktionsfolge zu einem cyclischen Bis-phosphoran **9a**. Aus **8a** und Adipoaldehyd wurde der bisher unbekannte Kohlenwasserstoff 1,3,9,11-Cyclohexadecatetraen (**12**) synthetisiert.

Open-chain and Cyclic Bis-phosphoranes from α,ω -Dinitriles, Diisobutylaluminium Hydride, and Methylenetriphenylphosphorane

The reaction of subero-, azelao-, and sebaconitrile (**4**, $n = 6, 7$ and **8**) with diisobutylaluminium hydride (to give **5**) and subsequently with methylenetriphenylphosphorane leads to the open-chain bis-phosphoranes **8a–c**, which have been characterized by the Wittig reaction. The same reaction sequence applied to adiponitrile produces the cyclic bis-phosphorane **9a**. The previously unknown hydrocarbon 1,3,9,11-cyclohexadecatetraene (**12**) has been prepared from **8a** and adipaldehyde.

1972 berichteten wir¹⁾ über die Reaktion von aus Nitrilen und Dialkylaluminiumhydriden zugänglichen Dialkylaluminiumalkyldenamidinen (**1**)²⁾ mit Methylenetriphenylphosphoran zu Allylidetriphenylphosphoranen (**2**) und Dialkylaluminiumamiden (**3**).



*) Jetzt Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

**) Jetzt Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Kragujevac (Jugoslawien).

***) Jetzt Zentrum für molekulare und makromolekulare Studien der polnischen Akademie der Wissenschaften, Lodz (Polen).

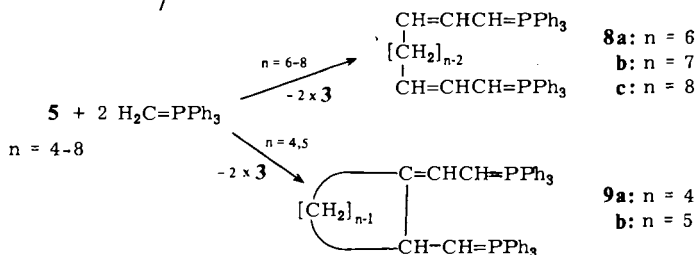
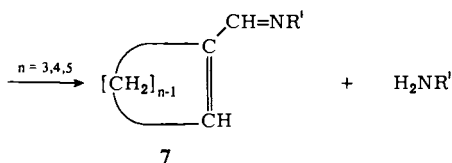
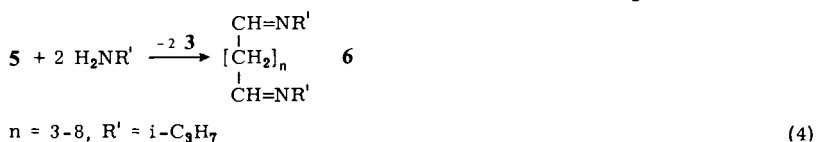
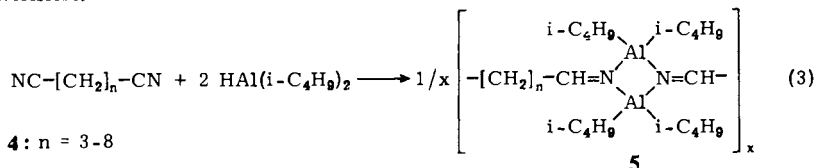
Die Reaktionsfolge Gl. (1) und (2) ermöglicht eine allgemeine Synthese von Allylidentriphenylphosphoranen aus Nitrilen, Dialkylaluminiumhydrid und Methylentriphenylphosphoran und eröffnet in Kombination mit der Wittig-Reaktion einen Zugang zu konjugierten Dienen.

Bei den Untersuchungen über den stereochemischen Ablauf der Reaktion Gl. (2) wurde gefunden, daß ausgehend von 1 mit $R^1 = n\text{-Alkyl}$, $R^2 = H$ überwiegend *Z*-Allylidenphosphorane gebildet werden, daß aber mit zunehmender Verzweigung der Gruppe R^1 in 1 der *E*-Anteil in 2 ansteigt³⁾. Die beiden stereoisomeren (3-Methyl-2-pentenyliden)triphenylphosphorane (2, $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = CH_3$) fallen bei der Darstellung nach Gl. (2) mit einem *Z/E*-Verhältnis von 30:70 an⁴⁾.

Im folgenden berichten wir über entsprechende Umsetzungen mit α,ω -Dinitrilen $NC-[CH_2]_n-CN$ (4).

Darstellung der α,ω -Bis(diisobutylaluminioimino)alkane 5 und Überführung in offenkettige und cyclische Bis-phosphore 8, 9

Bei der Reaktion von Diisobutylaluminiumhydrid mit α,ω -Alkandinitrilen (4) im Molverhältnis 2:1 in Pentan bei 10–15 °C entstehen viskose bis gallertartige Lösungen der polymeren α,ω -Bis(diisobutylaluminioimino)alkane 5. Diese wurden durch Hydrolyse zu den entsprechenden α,ω -Dialdehyden sowie durch Reaktion mit Isopropylamin⁵⁾ zu bifunktionellen Schiffschen Basen 6 bzw. deren Cyclisierungsprodukten 7⁶⁾ charakterisiert.



Bringt man die viskosen bzw. gallertartigen Pentan-Lösungen von **5** mit etherischen Suspensionen von Methyltriphenylphosphoran zur Reaktion, so entstehen bei 20 °C innerhalb einiger Stunden die tiefroten Lösungen der bifunktionellen Phosphorane. Dabei liefern die Verbindungen **5** mit $n = 6, 7$ und 8 die offenkettigen Bis-phosphorane **8a–c**, diejenigen mit $n = 4$ und 5 die cyclischen Bis-phosphorane **9a** und **b**. Bei **5** mit $n = 3$ ließ sich die Bildung eines Bis-phosphorans nicht nachweisen.

Die Bis-phosphorane **8a, c** und **9a** ließen sich in kristallisierter analysenreiner Form gewinnen. Die Ausbeuten betragen 75–80% im Falle der offenkettigen Bis-phosphorane bzw. 60–65% im Falle des cyclischen Bis-phosphorans **9a**. Die Bis-phosphorane **8b** und **9b** wurden in Lösung durch die Wittig-Reaktion charakterisiert.

Charakterisierung und Reaktionen der offenkettigen Bis-phosphorane **8a–c**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8a** (Tab. 1) stimmt mit denen der monofunktionellen Allylidetriphenylphosphorane³⁾ weitgehend überein und zeigt, daß die Verbindung überwiegend in der *Z*-Form vorliegt. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) weist zwei Signale mit einem Verhältnis der Integrale von 70:30 auf, von denen, entsprechend dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das größere ($\delta = 11.8$) dem Phosphoratom der *Z*- und das kleinere ($\delta = 8.8$) dem der *E*-Allylidenphosphoran-Gruppe zugeordnet wird.

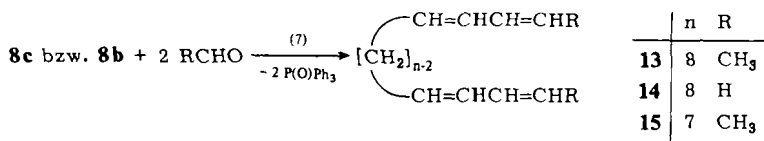
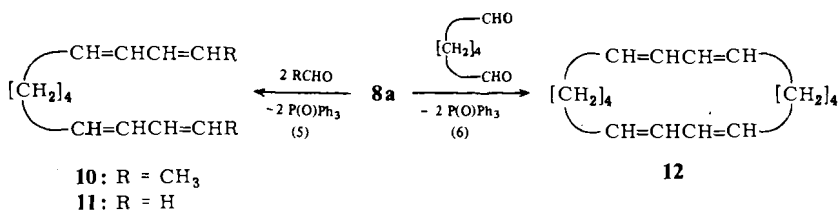
Tab. 1. ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten des Bis-ylens **8a**

Proton	τ	Kopplungskonstante (Hz)		
<i>Z</i>	1	7.16	$^2J_{\text{PH}^1} = 20$ $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 12.5$	
	2	3.73	$^3J_{\text{PH}^2} = 12$ $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 10$	
	3	5.04	$^4J_{\text{PH}^3} = 3$	
<i>E</i>	1	7.36	$^2J_{\text{PH}^1} = 20$ $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 11$	
	2	3.64	$^3J_{\text{PH}^2} = 11$ $^3J_{\text{H}^2\text{H}^3} = 16$	
	3	4.74	$^4J_{\text{PH}^3} = 0$	
$\delta_{\text{P}} (\pm 0.5 \text{ ppm}^*)$				
<i>Z</i>	11.8			
<i>E</i>	8.8			

*) Das Verhältnis der Integrale ^{31}P (*Z*): ^{31}P (*E*) beträgt 70:30; Lösungsmittel Benzol; bezogen auf ext. H_3PO_4 ; positiv zu niedrigerem Feld.

Das Bis-phosphoran **8a** lieferte bei der Wittig-Reaktion mit Acet- bzw. Formaldehyd 2,4,10,12-Tetradecatetraen (**10**) (82%) bzw. 1,3,9,11-Dodecatetraen (**11**) (38%), die durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Hydrierung zu den entsprechenden *n*-Alkanen identifiziert wurden.

Wie insbesondere von *Bestmann*⁷⁾ und *Vollhardt*⁸⁾ untersucht wurde, eignen sich die bifunktionellen Phosphorane für die Synthese von cyclischen und makrocyclischen Verbindungen. Ausgehend von **8a** und Adipoaldehyd und unter Anwendung des Verdünnungsprinzips⁹⁾ ließ sich das bisher unbekannte 1,3,9,11-Cyclohexadecatetraen (**12**) in einer Ausbeute von 69% synthetisieren. Die Hydrierung von **12** lieferte Cyclohexadecan.

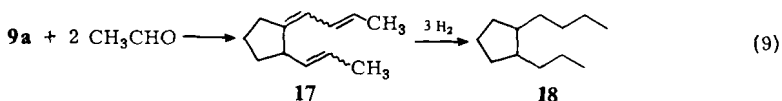
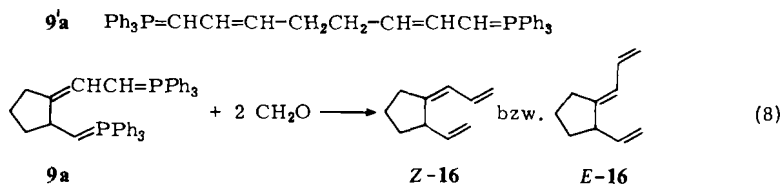


Die Wittig-Reaktion des Bis-phosphorans **8c** mit Acet- bzw. Formaldehyd lieferte 2,4,12,14-Hexadecatetraen (**13**) (68%) bzw. 1,3,11,13-Tetradecatetraen (**14**) (36%). Analog wurde aus **8b** und Acetaldehyd 2,4,11,13-Pentadecatetraen (**15**) (23%) erhalten. Die Verbindungen **13** – **15** wurden durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie durch Hydrierung zu den entsprechenden *n*-Alkanen identifiziert.

Konstitutionsermittlung und Reaktionen der cyclischen Bis-phosphorane **9a** und **b**

Die Konstitution des Bis-phosphorans **9a** geht aus seinem ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum sowie aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum seines Reaktionsprodukts mit Formaldehyd hervor. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) schließt die offenkettige Struktur **9'a** aus und zeigt in Übereinstimmung mit der cyclischen Struktur **9a** Signale, die für γ,γ -disubstituierte Allyliden- ($\tau = 7.64$ und 3.61) bzw. Alkylidientriphenylphosphorane ($\tau = 9.34$) charakteristisch sind. Das Signal bei $\tau = 6.90$ läßt sich dem tertiären Proton des Fünfringes (H^4) zuordnen. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **9a** enthält zwei Signale mit dem Verhältnis der Integrale von 1 : 1. Ihre Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den δ -Werten bekannter Phosphorane.

Das ^{13}C - sowie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des aus **9a** und Formaldehyd erhaltenen Olefins **16** (Tab. 2) stehen in voller Übereinstimmung mit der angegebenen Struktur.



Für die zehn Kohlenstoffatome von **16** findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum zehn Signale, von denen sich sechs im olefinischen und vier im aliphatischen Bereich befinden (Zuordnung in Tab. 2). Das ^{13}C - bzw. das ^1H -NMR-Spektrum geben keinerlei Hinweise dafür, daß das Olefin **16** als *Z/E*-Stereoisomerengemisch vorliegt. Da geeignete ^{13}C -NMR-Vergleichsdaten bisher fehlen, läßt sich nicht mit Sicherheit aussagen, ob der Verbindung die *Z*- oder die *E*-Konfiguration zukommt, jedoch deuten die Lagen der Signale von C^5 und C^8 auf das *E*-Isomere hin.

Bei der Wittig-Reaktion von **9a** mit Acetaldehyd wurde 1-(2-Butenyliden)-2-(1-propenyl)cyclopentan (**17**) (Stereoisomerengemisch) in einer Ausbeute von 57% erhalten; die Hydrierung von **17** lieferte 1-Butyl-2-propylcyclopentan (**18**) (2 Stereoisomere). Für den Einsatz von **9a** als Ausgangsprodukt für die Synthese von 1,2-disubstituierten Cyclopentanderivaten vom Typ der Prostansäure ist es allerdings notwendig, die beiden verschiedenen Ylid-Gruppen in **9a** selektiv mit zwei verschiedenen Aldehydkomponenten zur Reaktion zu bringen. Durch Umsetzung von **9a** nacheinander mit zwei verschiedenen Aldehyden konnte dieses Ziel jedoch nicht erreicht werden.

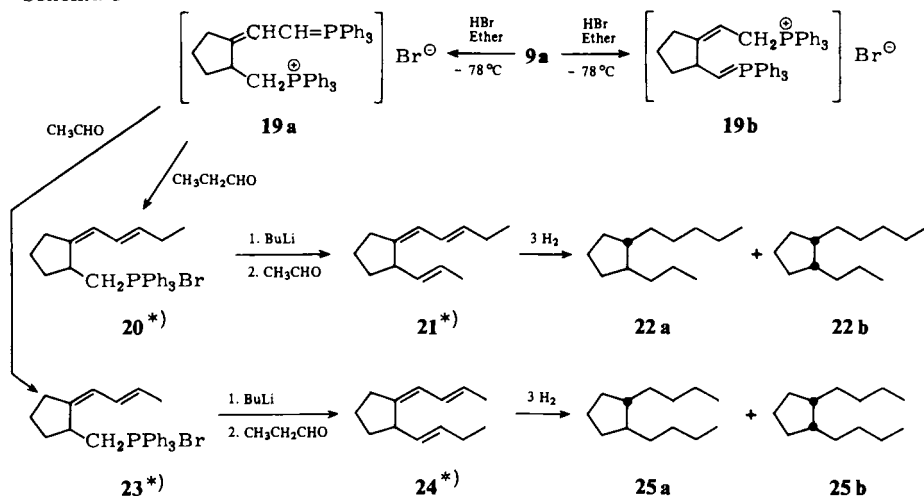
Tab. 2. ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von Olefin **16** und cyclischem Bis-phosphoran **9a**

9a	^1H -NMR: $\tau = 7.64$ (H^1), 3.61 (H^2), 7.41, 7.99, 8.24 und 8.57 (H^3), 6.90 (H^4), 9.34 (H^5); $^3J_{\text{H}^1\text{H}^2} = 12.5$, $^2J_{\text{P}^1\text{H}^1} = 21$, $^2J_{\text{P}^2\text{H}^5} = 20$, $^3J_{\text{P}^1\text{H}^2}$ ca. 12, $^3J_{\text{H}^4, \text{H}^5} = 10$ Hz ^{31}P -NMR (bezogen auf ext. H_3PO_4 , positiv zu niedrigerem Feld): $\delta \pm 5$ ppm = 8.3 (P^1), 10.8 (P^2)
E-16	^1H -NMR: $\tau = 5.05$ (H^1), 3.66 (H^2), 4.33 (H^3), 7.66 (H^5), 8.26 und 8.53 (H^6, H^7), 7.06 (H^8), 4.55 (H^9), 5.50 (H^{10}) ^{13}C -NMR ^a) (bezogen auf TMS, positiv zu niedrigerem Feld): $\delta = 117.3$ (C^1), 137.4 (C^2), 125.7 (C^3), 151.2 (C^4), 30.1 (C^5), 25.3 (C^6), 34.7 (C^7), 51.4 (C^8), 143.7 (C^9), 116.8 (C^{10})

^a) Die Zuordnung der olefinischen Signale wurde getroffen durch Schätzung der Signallagen nach *Dorman et al.*¹⁰) und im aliphatischen Bereich durch Schätzung der Effekte der Substituenten in einem Cyclopentanring. Die Zuordnung von C^1 und C^{10} kann auch umgekehrt sein.

Auf einem Umwege ist es dennoch möglich, selektive Wittig-Reaktionen mit den beiden Ylid-Gruppen von **9a** durchzuführen. Bei der Reaktion von **9a** mit Bromwasserstoff im Molverhältnis 1:1 in Ether bei -78°C wird nur eine der beiden Ylid-Gruppen protoniert (Schema 1). Im ^{31}P -NMR-Spektrum des resultierenden Ylid-Phosphoniumsalzes treten zwei Signale auf, von denen das eine im Bereich der Ylid-Phosphorsignale ($\delta = 10.3$) und das andere im Bereich der Phosphoniumsalzsignale ($\delta = 22.3$) liegt. Da es aufgrund dieser Daten nicht möglich war, zwischen den beiden Formeln **19a** und **19b** zu entscheiden, wurde anhand der Reaktionsprodukte der Wittig-Reaktion die Zuordnung zugunsten von **19a** getroffen. Die Bildung von **19a** aus **9a** und HBr steht in Über-

Schema 1

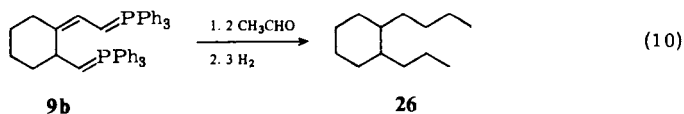


*) Mehrere mögliche Stereoisomere.

einstimmung mit der im Vergleich zu Allylidenphosphoranen höheren Reaktivität von Alkylidenphosphoranen¹¹⁾.

Das durch Reaktion von **19a** mit Propionaldehyd erhaltene Phosphoniumsalz **20** ließ sich mit Butyllithium erneut in ein Phosphor-Ylid überführen, dessen Olefinierung mit Acetaldehyd 1-(2-Pentenyliden)-2-(1-propenyl)cyclopentan (**21**) lieferte. Dessen Hydrierung gab ein Gemisch der Cycloparaffine, das nach der GC-MS-Kopplungsanalyse zu 78.8% aus 1-Pentyl-2-propylcyclopentanen (**22a** und **b**) und zu 12.7% aus **18** bestand. Bei der umgekehrten Reihenfolge der Zugabe der Aldehyde (Reaktionsfolge **19a** → **23** → **24**) erhielt man nach der Hydrierung ein Cycloparaffingemisch, das zu 74.3% aus 1,2-Dibutylcyclopentanen (**25a** und **b**) und zu 9.4% aus C₁₄-Kohlenwasserstoffen (1-Butyl-2-pentylcyclopentane?) bestand.

Das in Lösung erhaltene Bis-phosphoran **9b** wurde lediglich anhand seiner Reaktionsprodukte mit Acetaldehyd charakterisiert. Das dabei in einer Gesamtausbeute von 18% erhaltene Olefingemisch lieferte bei der Hydrierung einen gesättigten, monocyclischen Kohlenwasserstoff C₁₃H₂₆ (zwei Stereoisomere), dessen Massenspektrum [intensive Bruchstücke *m/e* = 139 (M⁺ - C₃H₇) und 125 (M⁺ - C₄H₉)] mit der Konstitution 1-Butyl-2-propylcyclohexan (**26**) vereinbar war. Aufgrund dieses Ergebnisses und in Anlehnung an die Konstitution von **9a** wird für **9b** die angegebene Formel angenommen.



Die Ursache für die überraschende Cyclisierung im Zuge der Reaktion von **5**, *n* = 4 und 5, mit Methyltriphenylphosphoran bleibt vorerst noch ungeklärt. Es wäre in die-

sem Zusammenhang von Interesse zu untersuchen, ob sich das bei dieser Reaktion zunächst erwartete und bisher unbekannte, offenkettige Bis-phosphoran **9'a** auf einem anderen Wege, d. h. aus dem entsprechenden Bis-phosphoniumsalz, darstellen läßt, oder ob hierbei auch die beobachtete Cyclisierung eintritt.

Den Herren Dr. D. Henneberg, Dr. G. Schomburg und Dr. K. Seevogel sowie ihren Mitarbeitern danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR- und Massen-Spektren und der Gaschromatogramme. Frau B. Hauschild danken wir für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian HA-100 (^1H), Varian XL-100-15 ($^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) und ein im Institut entwickeltes Pulsspektrometer ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, bei 14.1 kG). – Elementaranalysen: Fa. Dornis und Kolbe. – Die katalytischen Hydrierungen wurden in Eisessig mit PtO_2 als Katalysator durchgeführt.

Ausgangsverbindungen: Käufliche Nitrile wurden über P_2O_5 getrocknet und anschließend unter Argon destilliert. Methyltriphenylphosphoran wurde durch die Umsetzung von Methyltriphenylphosphoniumbromid mit Natriumamid in siedendem Tetrahydrofuran oder Benzol¹²⁾ salzfrei dargestellt und aus Ether umkristallisiert. Paraformaldehyd wurde mehrere Stunden im Hochvak. getrocknet. Adipoaldehyd wurde durch Hydrolyse von **5** ($n = 4$) nach Lit.²⁾ dargestellt und durch Destillation i. Vak. gereinigt.

Sämtliche Versuche mit aluminium- bzw. phosphororganischen Verbindungen wurden unter Argon durchgeführt.

α, ω -Bis(diisobutylaluminioimino)alkane (5): Zu 28.4 g (0.20 mol) Diisobutylaluminiumhydrid in 400 ml Pentan werden bei 10–15 °C unter Rühren in 1 h 0.10 mol des jeweiligen α, ω -Alkandinitrils getropft. Während der nächsten 2 h läßt man unter Rühren die Temp. des Reaktionsgemisches auf 20 °C ansteigen. Man erhält die Verbindungen **5**, $n = 3–8$, in Form viskoser bzw. gallertartiger Pentanlösungen, deren Viskosität mit steigender C-Zahl abnimmt. Da die Viskosität dieser Lösungen mit der Zeit zunimmt, was die weiteren Umsetzungen erschwert, wurden die Reaktionen nach Möglichkeit mit frischen Lösungen durchgeführt. In den IR-Spektren von **5** (als 5–10proz. Pentanlösungen) treten charakteristische Banden bei 1665 (C=N), 1355–1395 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 660–690 (Al–C) und 445–450 cm^{-1} auf.

Hydrolyse von 5 zu α, ω -Dialdehyden und ihre Identifizierung als Bis-nitrophenylhydrazone: Teile der Pentanlösungen von **5** wurden bei 0 °C unter Rühren in 2 N H_2SO_4 (im Überschuß) getropft und die Gemische anschließend mit gesättigten 4-Nitro- bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösungen in 2 N HCl (im Überschuß) versetzt. Nach 12 h Rühren wurden die ausgefallenen Bis-nitrophenylhydrazone abfiltriert, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert: Pentandial-bis(4-nitrophenylhydrazon) mit Schmp. 158–160 °C (Lit.¹³⁾ 160–161 °C); Hexandial-bis(2,4-dinitrophenylhydrazon) mit Schmp. 222–225 °C (Lit.¹⁴⁾ 227 °C); Heptandial-bis(2,4-dinitrophenylhydrazon) mit Schmp. 169–173 °C; Octandial-bis(2,4-dinitrophenylhydrazon) mit Schmp. 190–195 °C; Decandial-bis(2,4-dinitrophenylhydrazon) mit Schmp. 139–144 °C (Lit.¹⁴⁾ 147–148 °C).

Reaktion von 5 mit Isopropylamin zu 6 bzw. 7: In die Lösung von 0.10 mol **5** in Pentan werden bei –20 °C in 30 min unter Rühren 0.8–1.0 mol Isopropylamin getropft. Man läßt die Temp. innerhalb von 2 h auf 20 °C ansteigen. Nach 12 h wird nach A oder B aufgearbeitet. Variante A: Überschüssiges Isopropylamin und Pentan werden bei 12 Torr abgedampft. Bei der Destillation des Rückstandes im Hochvak. besteht die Fraktion bis 70 °C überwiegend aus **6** neben wenig **3**,

während die Fraktion 70–90 °C **3** enthält. Die Fraktion bis 70 °C wird durch Schütteln mit 40proz. Kalilauge von **3** befreit, mit festem KOH getrocknet und erneut destilliert. Variante B: Das Reaktionsgemisch wird direkt mit 40proz. Kalilauge zersetzt, die organische Phase über festem KOH getrocknet und anschließend fraktioniert destilliert.

N,N'-Diisopropyl-1,6-hexandiimin (**6**, n = 4): Die Aufarbeitung nach A liefert 13.0 g **6** (im Gemisch mit **7**) und 25.8 g **3**. Im GC zeigte die niedrigsiedende Fraktion zwei Hauptpeaks zu 47.8 und 42.9%. – IR (Film): 1665 (C=N), 1360, 1380 cm⁻¹ (CH(CH₃)₂). – MS (70 eV): *m/e* = 196 [M⁺], 181 [M⁺ – CH₃], 153 [M⁺ – C₃H₇], 137 [M⁺ (**7**)], 122 [M⁺ (**7**) – CH₃], 94 [M⁺ (**7**) – C₃H₇].

N,N'-Diisopropyl-1,7-heptandiimin (**6**, n = 5): Die Aufarbeitung nach B liefert 12.6 g **6** (im Gemisch mit **7**). – IR (Film): 1660 (C=N), 1625 (C=C), 1360, 1375 cm⁻¹ (CH(CH₃)₂). – 60-MHz-¹H-NMR (unverd.): τ = 2.49 (m; N=CH), 6.79 (m; N–CH), 8.05, 8.49 (m; CH₂), 8.92 (d; CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 210 [M⁺], 195 [M⁺ – CH₃], 181 [M⁺ – C₂H₅], 167 [M⁺ – C₃H₇], 151 [M⁺ (**7**)], 136 [M⁺ (**7**) – CH₃], 108 [M⁺ (**7**) – C₃H₇].

N,N'-Diisopropyl-1,8-octandiimin (**6**, n = 6): Die Aufarbeitung nach A lieferte 14.0 g **6** (86.5proz. nach GC) und 28.2 g **3**. – IR (Film): 1660 (C=N), 1360, 1380 cm⁻¹ (CH(CH₃)₂). – 60-MHz-¹H-NMR (unverd.): τ = 2.38 (t; N=CH), 6.79 (m; N–CH), 7.86, 8.64 (m; CH₂), 8.94 (d; CH₃).

N,N'-Diisopropyl-1,9-nonandiimin (**6**, n = 7): Nach Aufarbeitung B Ausb. 16.5 g (86.7proz. nach GC). – IR (Film): 1660 (C=N), 1360, 1375 cm⁻¹ (CH(CH₃)₂). – 60-MHz-¹H-NMR (unverd.): τ = 2.38 (t; N=CH), 6.79 (m; N–CH), 7.86, 8.66 (m; CH₂), 8.93 (d; CH₃).

N,N'-Diisopropyl-1,10-decandiimin (**6**, n = 8): Aufarbeitung B, Ausb. 15.6 g (79.6proz. nach GC). – IR (Film): 1665 (C=N), 1360, 1380 cm⁻¹ (CH(CH₃)₂). – 60-MHz-¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.44 (t; N=CH), 6.64 (m; N–CH), 7.82, 8.67 (m; CH₂), 8.94 (d; CH₃).

Darstellung und Reaktionen der offenkettigen Bis-phosphorane

2,8-Decadien-1,10-diylidenbis(triphenylphosphoran) (**8a**): Zur Lösung von 0.10 mol **5**, n = 6, in 400 ml Pentan wurden 55.2 g (0.20 mol) Methylentriphenylphosphoran, in 100 ml Ether suspendiert, gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h gerührt und anschließend das ausgefallene rote, kristallisierte **8a** abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. ca. 50 g. Für die Elementaranalyse wurde die Verbindung aus Ether umkristallisiert. – ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren s. Tab. 1.

C₄₆H₄₄P₂ (658.8) Ber. C 83.86 H 6.73 P 9.40 Gef. C 83.69 H 6.93 P 9.37

2,4,10,12-Tetradecatetraen (**10**): In die Suspension von 3.33 g (5.05 mmol) **8a** in 30 ml Ether wurden bei 5–10 °C unter Rühren tropfenweise 0.78 g (17.7 mmol) Acetaldehyd gegeben. Die Entfärbung der Lösung trat bereits nach wenigen min ein. Das ausgeschiedene Triphenylphosphanoxid wurde abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde bei Normaldruck bis auf wenige ml eingengt, mit 50 ml Pentan versetzt und das ausfallende Triphenylphosphanoxid erneut abfiltriert. Nach Abdestillieren des Pentans bei Normaldruck wurde weiter im Hochvak. destilliert. Dabei erhielt man 0.79 g (82%) eines Stereoisomergemisches von **10**. GC: 8 Peaks zu 9.8, 7.3, 9.6, 27.3, 4.6, 11.8, 11.7 und 16.6%. – IR (Film): 1665, 1600 (C=C), 980 (*trans*-CH=CH), 700 cm⁻¹ (*cis*-CH=CH). – 60-MHz-¹H-NMR (unverd.): τ = 3.64, 4.08, (t; =CHCH=), 4.7–5.0 (m; –CH=), 7.85 (m; CH₂C=), 8.33 (d; CH₃), 8.62 (m; CH₂). – Bei der katalytischen Hydrierung nahmen 0.1774 g **10** 92.0 ml H₂/20 °C auf (ber. 89.3 ml). Die hydrierte Verbindung wurde gaschromatographisch und massenspektroskopisch als n-Tetradecan identifiziert.

1,3,9,11-Dodecatetraen (11): In die Suspension von 28.0 g (42.5 mmol) **8a** in 100 ml Benzol gab man bei 0 °C unter Rühren 4.8 g (160 mmol) Paraformaldehyd. Da die Entfärbung nur langsam eintrat, wurde 16 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung wie vorstehend Ausb. 2.60 g (38%). Im Gaschromatogramm zeigte **11** einen Peak zu 98.5%. – IR (Film): 1650, 1600 (C=C), 950, 960 (*trans*-CH=CH), 650 (*cis*-CH=CH). – 100-MHz-¹H-NMR (unverd.): τ = 3.49 (m; 2,11-H), 4.12 (m; 3,10-H), 4.70 (m; 4,9-H), 4.94 (d; 1,12-H *cis* zu 2,11-H), 5.05 (d; 1,12-H *trans* zu 2,11-H), 7.92 (m; 5,8-H), 8.64 (m; 6,7-H).

1,3,9,11-Cyclohexadecatetraen (12): Zu 100 ml Ether ließ man aus zwei Tropftrichtern unter kräftigem Rühren bei 20 °C in 8 h die Lösungen von 3.97 g (6.0 mmol) **8a** in einem Gemisch von 300 ml Ether und 100 ml Benzol und 0.71 g (6.22 mmol) Adipoaldehyd in 400 ml Ether mit gleicher Geschwindigkeit tropfen. Der dabei ausgefallene Niederschlag (Triphenylphosphanoxid und Polymer) wurde abfiltriert. Die Lösungsmittel wurden zuerst bei Normaldruck und gegen Ende bei 12 Torr abgedampft. Die Destillation des Rückstandes im Hochvak. (Badtemp. bis 160 °C) lieferte 0.89 g **12** (69%) als farblose Flüssigkeit. Im Gaschromatogramm von **12** traten 5 Peaks zu 5.2, 5.8, 37.2, 31.7 und 19% auf. Bei einer GC-MS-Kopplungsanalyse zeigten alle Peaks das Molekül-Ion bei *m/e* = 216. Bei der katalytischen Hydrierung nahmen 0.1363 g **12** 57.8 ml H₂/20 °C auf (ber. 60.6 ml). Die hydrierte Verbindung (Schmp. 54–56 °C nach Kristallisation aus Ether; Lit.¹⁵ 57 °C) wurde gaschromatographisch und massenspektroskopisch als Cyclohexadecan identifiziert.

2,9-Undecadien-1,11-diylidenbis(triphenylphosphoran) (8b): In die Suspension von 27.6 g (0.10 mol) Methyltriphenylphosphoran in 100 ml Ether tropfte man innerhalb von 1 h eine Lösung von **5**, *n* = 7, das durch Umsetzung von 0.050 mol Azelaonitril und 0.10 mol Diisobutylaluminiumhydrid in 200 ml Pentan dargestellt wurde. Dabei lösten sich die Kristalle des Phosphorans auf und die Lösung färbte sich tiefrot. Vor der Umsetzung mit Acetaldehyd (s. unten) blieb die Lösung 12 h bei 20 °C stehen.

2,4,11,13-Pentadecatetraen (15): Eine Hälfte der oben beschriebenen Lösung von **8b** wurde bei 0 °C mit 4.4 g (0.10 mol) Acetaldehyd versetzt, anschließend ließ man 24 h bei 20 °C stehen. Die aluminiumorganische Komponente wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser und anschließend 100 ml 2 N H₂SO₄ bei 0 °C zersetzt, die organische Phase nacheinander mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumhydrogensulfid-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei 12 Torr abgedampft und der Rückstand zweimal mit 50 ml Pentan extrahiert. Nach Abdampfen des Pentans und Destillation des Rückstandes im Hochvak. erhielt man 1.20 g **15** (23%). Im Gaschromatogramm von **15** traten im Bereich der C₁₅-Kohlenwasserstoffe 8 Peaks zu 3.5, 5.4, 6.5, 15.1, 5.5, 13.5, 12.1 und 11.1% auf. – IR (Film): 1650, 1600 (C=C), 980, 945 (*trans*-CH=CH), 700 cm⁻¹ (*cis*-CH=CH). – Die katalytische Hydrierung von **15** lieferte *n*-Pentadecan, das gaschromatographisch bzw. massenspektroskopisch identifiziert wurde.

2,10-Dodecadien-1,12-diylidenbis(triphenylphosphoran) (8c): Analog zur Darstellung von **8b** ließ man zur Suspension von 27.6 g (0.10 mol) Methyltriphenylphosphoran in 100 ml Ether innerhalb von 1 h eine Lösung von **5**, *n* = 8, dargestellt aus 0.050 mol Sebaconitril und 0.10 mol Diisobutylaluminiumhydrid in 200 ml Pentan, tropfen. Das Reaktionsgemisch wurde 48 h gerührt, wobei sich das anfangs ausgeschiedene tiefrote Öl zu einem Niederschlag umwandelte. Dieser wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Ausb. ca. 30 g. Für die Elementaranalyse wurde aus Ether umkristallisiert.

C₄₈H₄₈P₂ (686.8) Ber. C 83.94 H 7.04 P 9.02 Gef. C 84.00 H 7.20 P 9.80

2,4,12,14-Hexadecatetraen (13): Analog zur Darstellung von **10** erhielt man durch Umsetzung von 14.6 g (21 mmol) **8c** mit 4.4 g (100 mmol) Acetaldehyd in 100 ml Benzol und nach anschließender Aufarbeitung und Destillation 3.1 g **13** (68%). Im Gaschromatogramm zeigte das Stereois-

merengemisch 6 Peaks zu 12.3, 7.9, 36.7, 1.6, 12.5 und 26.1%. – IR (Film): 1650, 1600 (C=C), 980, 945 (*trans*-CH=CH), 700 cm^{-1} (*cis*-CH=CH). – 100-MHz- ^1H -NMR (unverd.): $\tau = 3.82$, 4.16 (m; =CHCH=), 4.62 (m; –CH=), 7.91 (m; $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 8.24, 8.30 (m; CH_3), 8.66 (m; CH_2). – Bei der katalytischen Hydrierung von 0.2611 g **13** wurden 111 ml $\text{H}_2/20^\circ\text{C}$ aufgenommen (ber. 115 ml). Das Hydrierungsprodukt wurde gaschromatographisch und massenspektroskopisch als n-Hexadecan identifiziert.

1,3,11,13-Tetradecatetraen (14): Analog zur Darstellung von **11** erhielt man aus 16.2 g (23.6 mmol) **8c** und 3.0 g (100 mmol) Paraformaldehyd in 200 ml Ether und nach anschließender Aufarbeitung bzw. Destillation 1.60 g (36%) **14**. Im Gaschromatogramm zeigte **14** einen Peak zu 96.3%. – IR (Film): 1640, 1600, 1590 (C=C), 995, 958, 950, 900, 720, 650 cm^{-1} . – 60-MHz- ^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 3.55$ (m; 2,13-H), 4.07 (m; 3,12-H), 4.92 (m; 1,14-H *cis* zu 2,13-H), 4.97 (m; 1,14-H *trans* zu 2,13-H), 7.84 (m; 5,10-H), 8.66 (m; 6,9-H). – Bei der katalytischen Hydrierung von **14** erhielt man n-Tetradecan, das massenspektroskopisch und gaschromatographisch identifiziert wurde.

Darstellung und Reaktionen der cyclischen Bis-phosphorane

1-[2-(Triphenylphosphoranylidene)ethyliden]-2-[(triphenylphosphoranylidene)methyl]cyclopentan (9a): Zur Lösung von **5**, $n = 4$, dargestellt aus 56.8 g (0.40 mol) Diisobutylaluminiumhydrid und 21.6 g (0.20 mol) Adiponitril in 700 ml Pentan, wurde bei 20°C unter Rühren in 20 min portionsweise eine Suspension von 110.5 g (0.40 mol) Methyltriphenylphosphoran in 400 ml Ether gegeben, wobei sich das Gemisch tiefrot färbte. Nach 2 bis 6-tägigem Rühren geht das anfangs ausgeschiedene tiefrote Öl in einen tiefroten kristallisierten Niederschlag über. Die Kristalle werden abgesaugt, zweimal mit je 20 ml Ether gewaschen und i. Vak. (0.2 Torr) getrocknet. Ausb. 60–65%. Für die Elementaranalyse wurde die Verbindung aus Toluol/Ether umkristallisiert. – ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren s. Tab. 2.

$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{P}_2$ (630.8) Ber. C 83.79 H 6.39 P 9.82 Gef. C 83.70 H 6.41 P 9.78

1-Allyliden-2-vinylcyclopentan (16): Analog zur Darstellung von **11** erhielt man durch Umsetzung von 5.71 g (9.0 mmol) **9a** mit 1.08 g (36 mmol) Paraformaldehyd in 50 ml Ether und anschließende Aufarbeitung und Destillation 0.79 g **16** (65%) in einer Reinheit von 98.6% (nach GC-Analyse). – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren s. Tab. 2.

1-(2-Butenyliden)-2-(1-propenyl)cyclopentan (17): Die Umsetzung von 16.16 g (25.6 mmol) **9a** mit 4.40 g (0.10 mol) Acetaldehyd in 100 ml Ether und anschließende Aufarbeitung und Destillation, wie bei der Darstellung von **10** beschrieben, lieferte 2.40 g **17** (57%). – IR (Film): 1650, 1610 (C=C), 965 (*trans*-CH=CH), 720 (*cis*-CH=CH). – 60-MHz- ^1H -NMR (unverd.): $\tau = 4.04$ (m; 1,2-H But.), 4.7 (m; 3-H But. u. 1,2-H Prop.), 6.72 (m; 2-H), 7.63 (m; 5-H), 8.32 (3,4-H u. CH_3). – Bei der katalytischen Hydrierung von 0.1912 g **17** wurden 90.2 ml $\text{H}_2/20^\circ\text{C}$ aufgenommen (ber. 83.5 ml). – MS (70 eV) von 1-Butyl-2-propylcyclopentan (**18**): $m/e = 168$ [M^+], 140 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$], 139 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 125 [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 111 [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 57.

Triphenyl[2-[2-(triphenylphosphoranylidene)ethyliden]cyclopentylmethyl]phosphoniumbromid (19a): Zu einer Suspension von 19.30 g (30.6 mmol) **9a** in 100 ml Ether ließ man bei -78°C unter Rühren innerhalb von 5 h eine Lösung von 23.2 mmol HBr in 0.5 l Ether tropfen, wobei ein oranger Niederschlag ausfiel, der bei Raumtemp. abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 16.50 g **19a** (100%), das im ^{31}P -NMR-Spektrum (DMSO) zwei Signale im Verhältnis 1:1 bei 10.3 und 22.3 ppm aufwies.

1-(2-Pentenyliden)-2-(1-propenyl)cyclopentan (21) bzw. 1-Pentyl-2-propylcyclopentan (22): 3.51 g **19a** und 2.80 g (48.0 mmol) Propionaldehyd in 100 ml Ether wurden bis zur Entfärbung (24 h) unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag (**20**) wurde abfiltriert und mehrmals mit Ether

gewaschen. Die Suspension von **20** in 100 ml Ether wurde mit 3.7 ml 1.5 N Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Zu der nunmehr tiefroten Ylid-Lösung gab man bei 0 °C unter Rühren 0.31 g (7.0 mmol) Acetaldehyd, wobei sofort Entfärbung eintrat. Die Aufarbeitung und Destillation, wie bei der Darstellung von **10** beschrieben, lieferte 0.60 g eines Olefingemisches, das nach GC-Analyse zu insgesamt 68.4% aus **21** und zu 18.2% aus C₁₂-Kohlenwasserstoffen bestand. Bei der Hydrierung von 0.1853 g dieses Olefingemisches wurden 75.7 ml H₂/20 °C aufgenommen; das Hydrierungsprodukt (0.12 g) bestand nach der GC-MS-Kopplungsanalyse zu 34.5 und 44.3% aus **22a** und **b** (*m/e* (70 eV) = 182 [M⁺], 139 [M⁺ - C₃H₇], 111 [M⁺ - C₃H₁₁]) sowie zu 5.3 und 7.4% aus **18**.

1-(1-Butenyl)-2-(2-butenylen) cyclopentan (24) bzw. *1,2-Dibutylcyclopentan (25)*: Versuchsdurchführung wie oben beschrieben. 4.48 g **19a** und 4.68 g (0.11 mol) Acetaldehyd in 100 ml Ether wurden 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Das dabei gewonnene Phosphoniumsalz **23** in 100 ml Ether wurde durch Zugabe von 4.5 ml einer 1.5 N Butyllithium-Lösung in Hexan in das Ylid übergeführt und die Lösung anschließend mit 1.61 g (27.7 mmol) Propionaldehyd versetzt. Die übliche Aufarbeitung und Destillation lieferte 0.52 g eines Olefingemisches, das zu insgesamt 74.3% aus **24** (2 Isomere im GC) und zu 9.6% aus C₁₄-Kohlenwasserstoffen (2 Isomere im GC) bestand. Bei der Hydrierung von 0.1550 g dieses Olefingemisches wurden 57.7 ml H₂/20 °C aufgenommen; das Hydrierungsprodukt (0.11 g) bestand nach der GC-MS-Kopplungsanalyse zu 35.0 und 39.3% aus **25a** und **b** (*m/e* (70 eV) = 182 [M⁺], 125 [M⁺ - C₄H₉]) und zu 4.5 bzw. 4.9% aus C₁₄-Kohlenwasserstoffen (Molmasse 196, 1-Butyl-2-pentylcyclopentane?).

1-[2-(Triphenylphosphoranylen)ethyliden]-2-[(triphenylphosphoranylen)methyl]cyclohexan (9b): Zur Suspension von 27.6 g (0.10 mol) Methyltriphenylphosphoran in 100 ml Ether ließ man innerhalb von 1 h und unter Rühren eine Lösung von **5**, n = 5, dargestellt aus 0.050 mol Pimelinnitril und 0.10 mol Diisobutylaluminiumhydrid in 200 ml Pentan, tropfen. Die tiefrote Lösung blieb 12 h stehen.

1-Butyl-2-propylcyclohexan (26): Eine Hälfte der oben beschriebenen Lösung von **9b** wurde bei 0 °C mit 4.4 g (0.10 mol) Acetaldehyd versetzt. Man ließ 24 h stehen und arbeitete anschließend wie bei der Darstellung von **15** beschrieben auf. Die Destillation im Hochvak. lieferte 0.80 g (18%) eines Olefingemisches, das im Gaschromatogramm 3 Peaks im Bereich der C₁₃-Kohlenwasserstoffe zeigte. – IR (Film): 1650, 1610 (C=C), 960 (*trans*-CH=CH), 710 cm⁻¹ (*cis*-CH=CH). – Bei der katalytischen Hydrierung nahmen 0.154 g des Olefingemisches 60.5 ml H₂/20 °C auf. – MS (70 eV) von **26**: *m/e* = 182 [M⁺], 139 [M⁺ - C₃H₇], 125 [M⁺ - C₄H₉], 57.

- 1) B. Bogdanović und S. Konstantinović, *Synthesis* **1972**, 481.
- 2) L. I. Zakharkin und I. M. Khorlina, *Proc. Acad. Sci. USSR* **116**, 422 (1957); engl. 879.
- 3) B. Bogdanović und J. B. Koster, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 692.
- 4) R. Bausch, B. Bogdanović, H. Dreeskamp und J. B. Koster, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1625.
- 5) B. Bogdanović und S. Konstantinović, *Liebigs Ann. Chem.* **738**, 202 (1970).
- 6) J.-C. Gautier, S. Risse und J. Wiemann, *Ann. Chim. (Paris)* **1970**, 435.
- 7) H. J. Bestmann und R. Zimmermann, *Chem.-Ztg.* **96**, 649 (1972).
- 8) K. P. C. Vollhardt, *Synthesis* **1975**, 765.
- 9) K. Ziegler in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, B. 4/2, S. 729, Thieme, Stuttgart.
- 10) D. E. Dorman, M. Jautelat und J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **36**, 2757 (1971).
- 11) M. Schlosser in *Methodicum Chemicum* **7**, 529 (1976).
- 12) *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* (Erf. G. Wittig und H. Pommer), D. B. P. 1003730 (7. März 1957) [*C. A.* **53**, 16063 (1959)].
- 13) L. Schöpf und G. Lehmann, *Liebigs Ann. Chem.* **518**, 26 (1935).
- 14) F. Weygand et al., *Angew. Chem.* **65**, 525 (1953).
- 15) L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser und H. A. Boekenoogen, *Helv. Chim. Acta* **13**, 1152 (1930).

[371/80]