

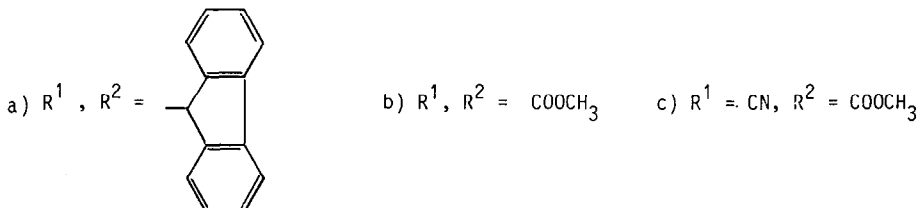
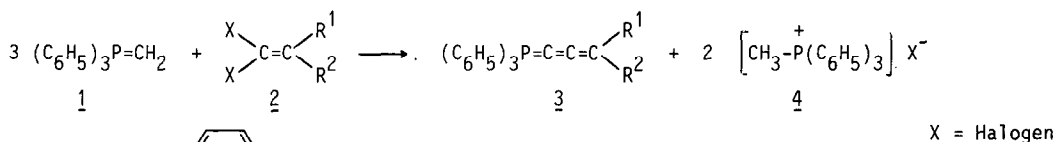
SYNTHESE VON KUMULIERTEN PHOSPHORYLIDEN UND BUTATRIENEN

H.J. Bestmann* und G. Schmid

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, D-852 Erlangen, Henkestr.42

(Received in Germany 2 September 1975; received in UK for publication 25 September 1975)

Wir berichteten kürzlich über die Bildung von Iminoketenyliden- und Thioketenyliden-triphenylphosphoranen aus 3 Mol Methylentriphenyl-phosphoran (1) und 1 Mol Isocyaniddichlorid bzw. Thiophosgen ¹). Dieses Syntheseprinzip läßt sich, wie wir jetzt fanden, auf eine allgemeine Basis stellen, die es gestattet, auch nicht-heterokumulierte Ylide (3) darzustellen.

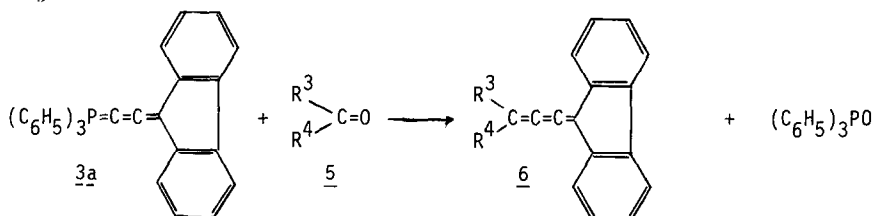


Bei der Reaktion von 1 mit geminalen Dihalogenolefinen 2 im Molverhältnis 3:1 entstehen neben 2 Mol Triphenyl-methylphosphoniumhalogenid 4 die kumulierten Triphenylphosphorane 3, die in kristalliner Form gewonnen werden können.

3a: (X in 2 = Br): Rotgoldene Blättchen vom Schmp. 188°C. (Ausbeute 80%). IR (KBr): 1960 cm^{-1} (C=C=C). ³¹P-NMR: $\delta = -1.61 \text{ ppm}^2$) - 3b: (X in 2 = Cl): Ockerfarbene Kristalle vom Schmp. 205°C (Zers.). (Ausbeute 19%). IR (KBr): 2100 (C=C=C); 1690 cm^{-1} (breit CO). ¹H-NMR³): $\tau = 2.0 - 3.0$ (m, 23 aromatische H), 6.33 (s, 6H, OCH₃) ³¹P-NMR²): $\delta = -2.19 \text{ ppm}$. - 3c: (X in 2 = Cl): Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 220°C. (Ausbeute 51%). IR (KBr): 2200 (CN), 2060 (C=C=C), 1666 cm^{-1} (CO). ¹H-NMR³): $\tau = 1.9 - 3.0$ (m, 15 aromatische H), 6.26 (s, 3H, CH₃); ³¹P-NMR²): $\delta = 2.59 \text{ ppm}$.

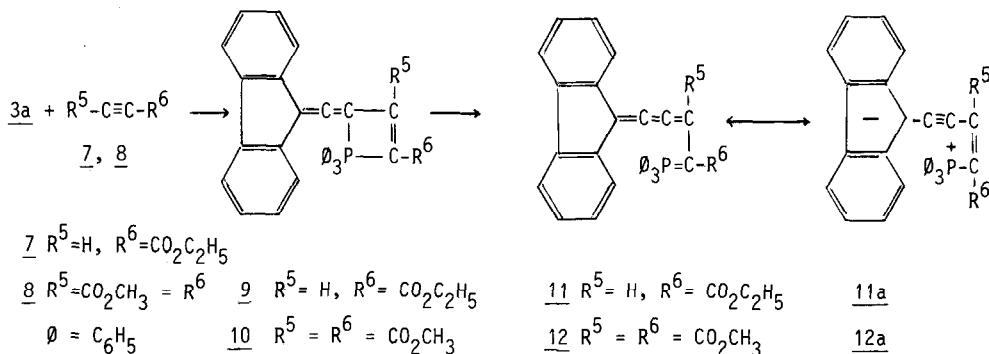
Wir haben 3a auf zwei verschiedenen Wegen in Butatriene überführt:

1) Durch Wittigreaktion:



Aus 3a und Fluorenon (5, R^3 , R^4 = Diphenylen) bildet sich das bekannte 1.4-Bis-diphenylen-butatrien (6, R^2 , R^4 = Diphenylen) vom Schmp. 323°C. (Ausbeute 71%), dessen IR-Spektrum mit dem l.c.⁴⁾ beschriebenen übereinstimmt. Die Reaktion von 3a mit p-Nitrobenzaldehyd (5, R^3 = H, R^4 = p-NO₂-C₆H₄) liefert das 1-Diphenylen-4-(p-nitro)-phenyl-butatrien (6, R^3 = H, R^4 = p-NO₂-C₆H₄) in Form roter Blättchen, die ab 288°C (ohne scharfen Schmp.) erweichen. (Ausbeute 68%). IR (KBr): 2100 cm⁻¹ (C=C=C, sehr schwach); MS, m/e = 323 (M⁺).

2) Durch Umsetzung mit Propiolsäure-äthylester 7 bzw. Acetylen-dicarbon säuremethyl ester 8 :



Bei der Reaktion von 3a mit 7 bzw. 8 bilden sich zunächst, wie wir annehmen, die 1- λ^5 -Phosphacyclobutene 9 bzw. 10⁵⁾, die durch Valenzisomerisierung in die Butatriene 11 bzw. 12 übergehen, deren tiefe Farbe wir der Mesomeriefähigkeit 11 \leftrightarrow 11a bzw. 12 \leftrightarrow 12a zuschreiben.

11: Purpurfarbene Kristalle mit Goldglanz vom Schmp. 215°C. (Ausbeute 55%). IR(KBr): 2100 (C=C=C), 1615 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR³⁾: τ = 1.33 - 2.93 (m, 23 aromatische H), 3.23 (d, 1H, J_{PH} = 16 Hz, = CH), 5.93 (q, 2H, J = 6 Hz, CH₂), 9.20 (t, 3H J = 6 Hz, CH₃). ³¹P-NMR²⁾: δ = -22.27 ppm. - 12: Schwarzviolette Kristalle vom Schmp. 195°C. (Ausbeute 76%). IR (KBr) 2100 (C=C=C) 1710, 1635 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR³⁾: τ = 1.6 - 3.1 (m, 23 aromatische H), 6.27 (s, 3H, CH₃), 6.52 (s, 3H CH₃). ³¹P-NMR²⁾: δ = 18,78 ppm.

Für alle angeführten Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen vor.

Literatur:

- 1) H.J. Bestmann und G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Ed. 13, 273 (1974)
- 2) Puls-Fourier-Transform-Spektren aufgenommen mit PFT 100 der Fa. Jeol Tokyo. d₅-Pyridin als Lösungsmittel, H₃PO₄ als äußerer Standard.
- 3) Aufgenommen in d₅-Pyridin mit C 60 H der Fa. Jeol, Tokyo. TMS als innerer Standard.
- 4) R. Kuhn und A. Platzler, Chem. Ber. 73, 1410 (1940)
- 5) H.J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier, Angew. Chem. 87, 34 (1975); H.J. Bestmann und O. Rothe Angew. Chem. 76 569 (1964), Angew. Chem. internat. Ed. 3. 512 (1964).