

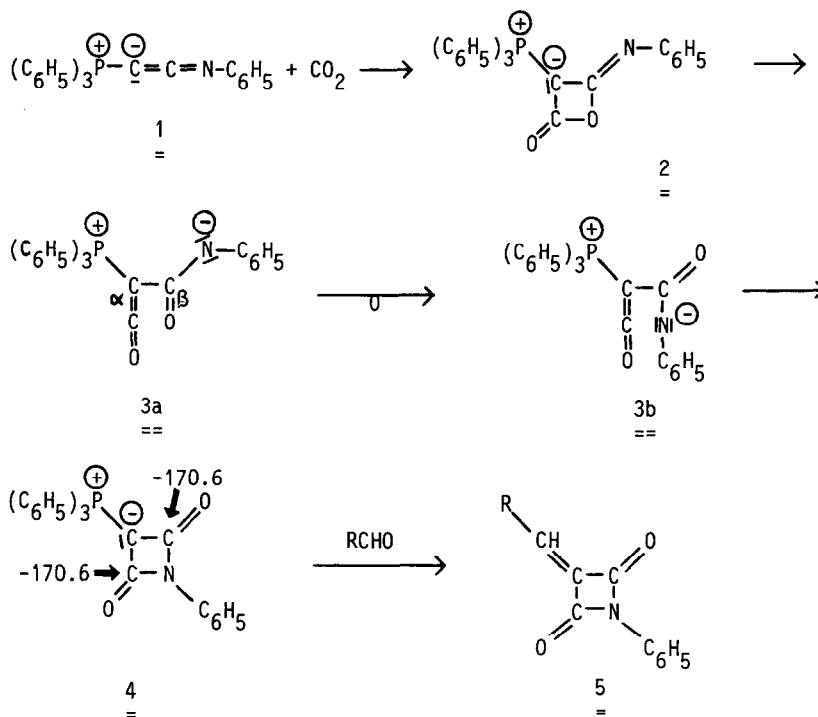
Ober die Umsetzung von N-Phenyliminoketenyliden-triphenylphosphoran mit Kohlendioxid, Kohlenoxisulfid und Schwefelkohlenstoff

H.J. Bestmann und G. Schmid

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

received in Germany: 4 April 1977; received in U.K. for publication 12 July 1977)

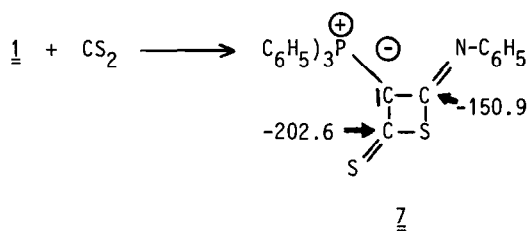
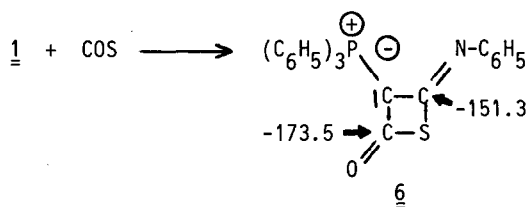
N-Phenyl-iminoketenyliden-triphenylphosphoran 1 ¹⁾ setzt sich mit Kohlendioxid zum N-Phenyl-malonimido-yliden-triphenylphosphoran 4 um (Ausb. 90%), Schmp. 117° (unter Zersetzung), dessen Struktur sich insbesondere aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ergibt, das für die C-Atome der beiden CO-Gruppen nur ein Dublett bei -170.6 ppm ²⁾ ($J_{P-C}=9.92$ Hz) zeigt.



Wir nehmen an, daß 1 und Kohlendioxid zunächst das Cycloadditionsprodukt 2 bilden, das durch electrocyclische Ringöffnung in 3a übergeht. Nach einer Rotation um die C_α-C_β Achse zur Konformation 3b erfolgt dann ein electrocyclischer Ringschluß über den Stickstoff zu 4.

Die Wittig-Reaktion des Phosphorans 4 mit Aldehyden liefert die Aryliden- bzw. Alkylidenmalonimide 5 ($R=p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$; Ausb. 67%; Schmp. 207°).

1 reagiert mit Kohlenoxisulfid unter Cycloaddition an der C=S-Bindung zum Ylid 6 (Ausb. 78%, Schmp. 149-151° unter Zersetzung). $^{13}\text{C-NMR}$ ²⁾: $\delta = -173.5$ ppm (d, $J_{\text{P-C}} = 6,86$ Hz, C=O), $\delta = -151.3$ ppm (d, $J_{\text{P-C}} = 8.21$ Hz, C=N).



Aus 1 und Schwefelkohlenstoff erhält man analog das Ylid des bisher unbekanntes 2-N-Phenyl-iminothietan-thions-4 7: Ausb. 75%, Schmp. 157° unter Zersetzung. $^{13}\text{C-NMR}$ ²⁾: $\delta = -202.6$ ppm (d, $J_{\text{P-C}} = 7.63$ Hz, C=S), $\delta = -150.9$ ppm (d, $J_{\text{P-C}} = 9.91$ Hz, C=N). Für alle neuen Verbindungen liegen richtige Elementaranalysen und weitere, der Struktur entsprechende molekülspektroskopische Daten vor.

Literatur:

- 1) Über eine einfache Methode zur Darstellung von 1 vergl. H.J. Bestmann und G. Schmid, *Angew. Chem.* **86**, 274 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 273 (1974).
- 2) Gemessen in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard.