

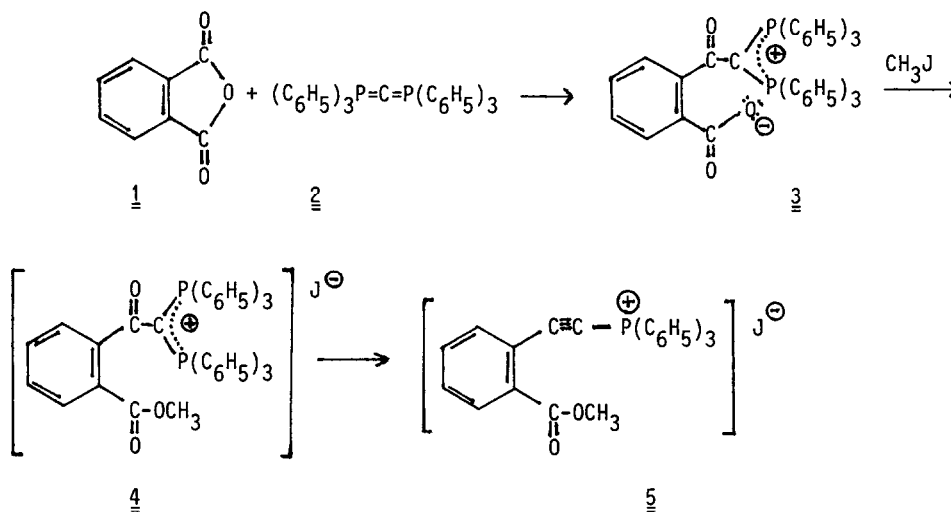
OBER DIE REAKTION VON HEXAPHENYL-CARBODIPHOSPHORAN MIT CYCLISCHEN AROMATISCHEN CARBON-  
 SAUREANHYDRIDEN

H.J. Bestmann \* und W. Kloeters

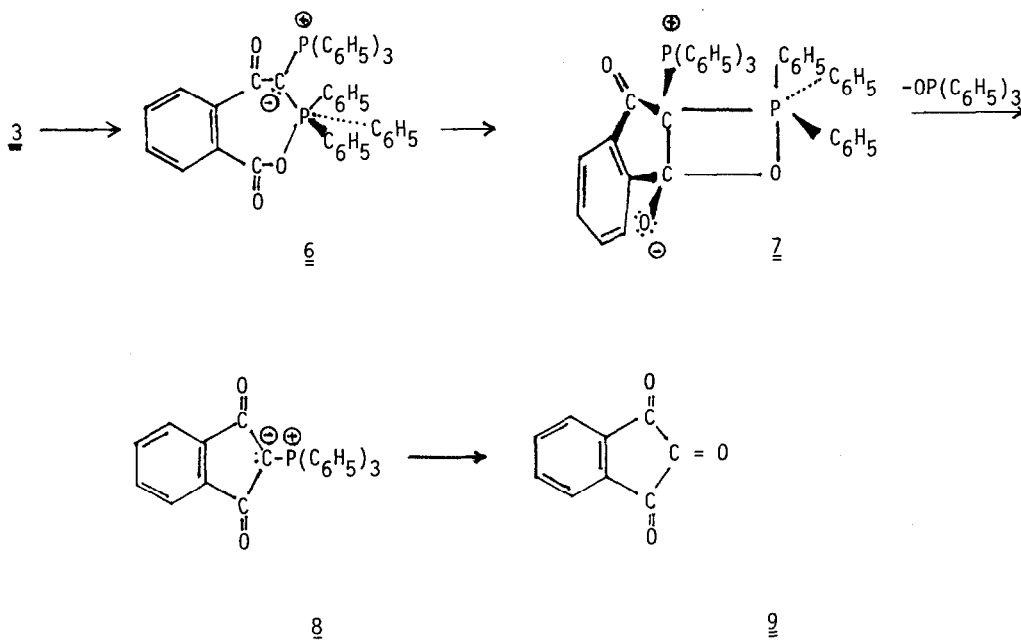
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

D 8520 Erlangen, Henkestr. 42

Läßt man Phthalsäureanhydrid (1) und Hexaphenylcarbodiphosphoran (2) in Benzol bei Raumtemperatur reagieren, so fällt das Betain 3 aus. Ausbeute 84%. Schmp. 95-105° (unter Zersetzung).  $^{31}\text{P-NMR}^1$ :  $\delta = 16.51$  ppm (q, AB-System,  $J_{pp} = 48.8$  Hz). Die Umsetzung von 3 mit Methyljodid liefert das (o-Methoxycarbonylphenyl)-ethinyl-triphenylphosphonium-jodid (5). Primär dürfte hierbei die Verbindung 4 entstehen, die unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid in 5 übergeht<sup>2</sup>). Ausbeute 60%. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 168°. IR: 2175 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (CO).  $^{31}\text{P-NMR}^1$ :  $\delta = -6.56$  ppm.



In siedendem Toluol verliert das Betain 3 Triphenylphosphinoxid. Man erhält das cyclische Diaclylid 8<sup>3</sup>) (Schmp. 243°.  $^{31}\text{P-NMR}^1$ :  $\delta = -10.19$  ppm). Wir nehmen an, daß sich beim Übergang von 3 in 8 zunächst die Verbindung 6 bildet, die in 7 übergeht. 7 spaltet dann in einem Ligandenumordnungsprozeß<sup>4</sup>) Triphenylphosphinoxid unter Bildung von 8 ab. Die Ozonolyse<sup>5</sup>) des Ylids 8 in Methylenechlorid liefert in 80%iger Ausbeute Ninhydrin (9). Diese Spaltung gelingt auch mit anderen Oxydationsmitteln, z.B. mit  $\text{SeO}_2$ /Trifluoressigsäure<sup>6</sup>) oder  $\text{CrO}_3$ /Eisessig.



Die Reaktionsfolge  $\underline{1} \rightarrow \underline{2} \rightarrow \underline{3}$  stellt den Austausch des anhydridischen Sauerstoffatoms in  $\underline{1}$  durch die Ylidfunktion  $\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{P}}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  dar. Sie gelingt auch mit anderen aromatischen Carbonsäureanhydriden. Aus *o*-Phenyl-phthalsäureanhydrid erhält man ein cyclisches Diacylid vom Schmp. 206° ( $^{31}\text{P-NMR}^1$ ):  $\delta = -10.46$  ppm); Pyromellithsäureanhydrid liefert mit  $\underline{2}$  ein cyclisches Bisylid vom Schmp. 340° ( $^{31}\text{P-NMR}^1$ ):  $\delta = -9.87$  ppm), 9.10-Phenanthrendicarbonsäureanhydrid ein Phosphoran vom Schmp. 281° ( $^{31}\text{P-NMR}^1$ ):  $\delta = -9.38$  ppm) und 1.8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid ein solches vom Schmp. 195° ( $^{31}\text{P-NMR}^1$ ):  $\delta = -9.88$  ppm).

#### Literatur:

- 1) In  $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz Puls-Fourier-Transform,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externer Standard.
- 2) H.J. Bestmann und W. Kloeters, *Angew. Chem.* **89**, 55 (1977), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 45 (1977).
- 3) Die Verbindung ist identisch mit dem von A. Mustafa, M.M. Sidky, S.M.A.D. Zayed und M.R. Mahran, *Liebigs Ann. Chem.* **712**, 116 (1968), beschriebenen Produkt. Die von G. Märkl, *Angew. Chem.* **74**, 217 (1962), angeführte Substanz mit der Konstitutionsformel  $\underline{2}$  hat vermutlich eine andere Struktur.
- 4) Vergl. dazu H.J. Bestmann, K. Roth und R.W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **77**, 915 (1977), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 877 (1977).
- 5) F. Ramirez, R.B. Mitra und N.B. Desai, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5763 (1960).
- 6) H.J. Bestmann und H.G. Guttenberger, unveröffentlicht.

(Received in Germany 3 May 1978; received in UK for publication 6 July 1978)