

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON [BIS(ALKYLTHIO)VINYLIDEN] TRIPHENYLPHOSPHORANEN

Hans Jürgen Bestmann* und Kurt Roth

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

Summary:

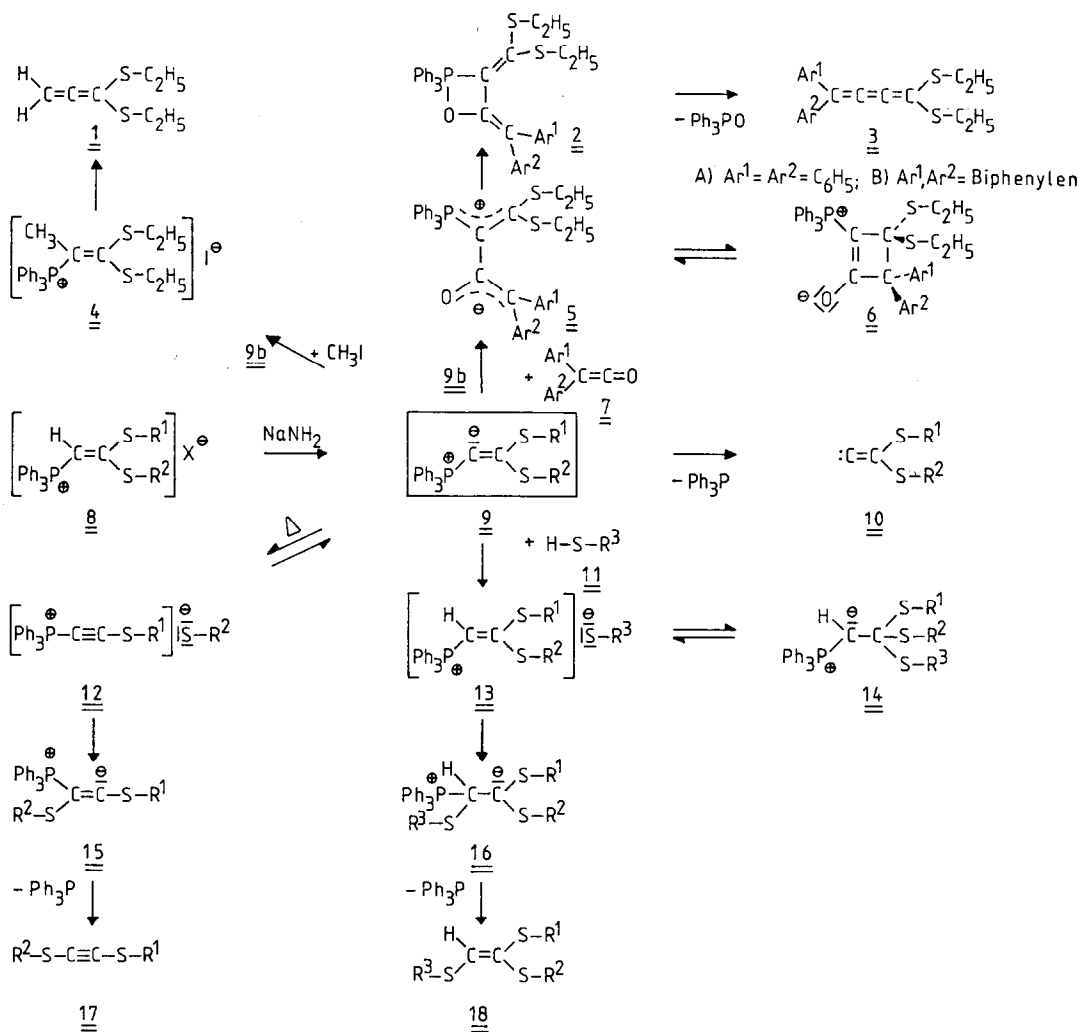
Starting from [bis(alkylthio) vinylidene] triphenylphosphoranes 9 1.1-bis(alkylthio) allenes 1, 1.1-bis(alkylthio)butatrienes 3, bis(alkylthio)acetylenes 17 and tris(alkylthio)ethylenes 18 are available.

Die aus Methyltriphenylphosphoran mit Schwefelkohlenstoff und anschließender Umsetzung mit Alkylhalogeniden leicht zugänglichen [2.2-Bis(alkylthio)vinyl] triphenylphosphoniumsalze 8¹⁾ lassen sich mit einem Äquivalent Natriumamid (ein Überschuß ist streng zu vermeiden) in flüssigem Ammoniak in die korrespondierenden [Bis(alkylthio)vinyliden] triphenylphosphorane 9 überführen (vergl. Tab.).

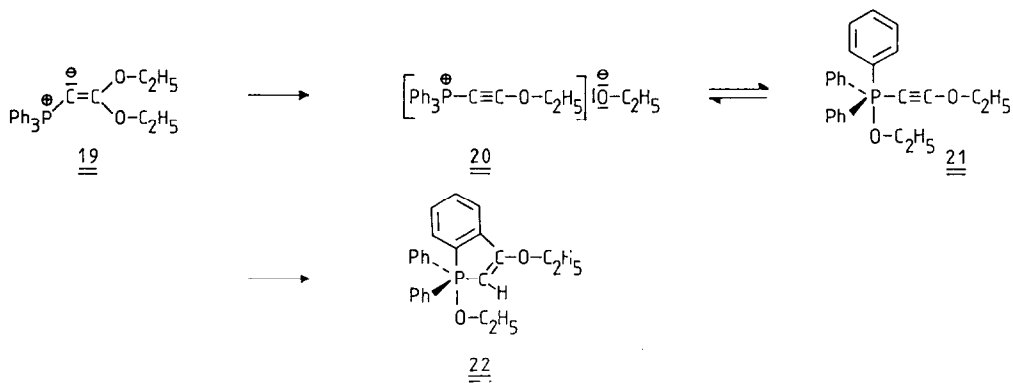
Bei der Umsetzung der Phosphaallylide²⁾ 9 mit Alkylhalogeniden findet eine Alkylierung des ylidischen C-Atoms zu Phosphoniumsalzen statt. So entsteht aus 9b und Methyljodid das Salz 4 (Ausb. 51%, Schmp. 193°C, Zers.). Seine Reaktion mit Natrium-bis-trimethylsilylamid oder Natriumamid verläuft unter Hofmann-Abbau und Bildung des 1.1-Bis(ethylthio)allens (1), das als Mercaptal des Vinylidenketens aufgefaßt werden kann (Ausb. 77%, Sdp. 0.02 = 35-40°C, IR: 1930 cm⁻¹, Allen)³⁾.

Setzt man 9b mit Ketenen 7 um, so entstehen primär nicht charakterisierbare Additionsprodukte der vermutlichen Betainstruktur 5. Erwärmt man 5A (Ar¹ = Ar² = C₆H₅) in siedendem Chloroform, so findet eine 1.4-Cyclisierung unter Knüpfung einer C-C-Bindung zum Cyclobutanderivat 6A statt (Ausb. 34%, Schmp. 143°C, Zers., ³¹P-NMR: δ = +0.66)³⁾⁴⁾. Erwärmt man 6A auf den Zersetzungspunkt, so wird 5A zurückgebildet. Es folgt nunmehr eine 1.4-Cyclisierung unter Ausbildung einer P-O-Bindung. Das intermediär gebildete Oxaphosphetan 2A zerfällt dann in Triphenylphosphanoxid und 1.1-Bis(ethylthio)-3.3-diphenyl-butatrien (3A) (Ausb. 40%, Schmp. 41°C, IR: 2025 cm⁻¹, Kumulen). Aus 9b und Biphenylenketen (7B) bildet sich zunächst wiederum ein Additionsprodukt 5B, das beim Erwärmen in siedendem Chloroform direkt in das Oxaphosphetan 2B übergeht, welches sofort in Triphenylphosphanoxid und das Butatrien 3B aufspaltet (Ausb. 34%, Schmp. 117°C, IR: 2025 cm⁻¹, Kumulen).³⁾

(Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (19) wandelt sich beim Erhitzen in 22 um⁵⁾. Wir nehmen an, daß dabei zunächst das Acetylen-phosphonium-alkoholat 20 entsteht, das durch nucleophilen Angriff des Alkoholat-anions am Phosphoratom mit der fünfbindigen Phosphorverbindung 21 im



a) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; b) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$; c) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$; d) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = n\text{-C}_4\text{H}_9$; e) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$.



Gleichgewicht steht. 21 lagert sich in 22 um. Beim Erhitzen der entsprechenden Bis(alkylthio)phosphaallenylide 9 entstehen im Gegensatz zu 19 die Bis(alkylthio)acetylene 17 und Triphenylphosphan (vergl. Tab.).

Tabelle: [Bis(alkylthio)vinyliden] triphenylphosphorane 9 und Bis(alkylthio)acetylene 17 durch Thermolyse von 9

<u>8</u>	R^1	R^2	Ausb. an <u>9</u> ^{a)} (%)	Schmp. von <u>9</u> (°C) (Zers.)	31_{pC}	Ausb. an <u>17</u> ^{a)} (%)	Schmp. von <u>17</u> ^{d)} (°C/Torr)
a	CH ₃	CH ₃	65	55-60	-4.94	29	70-75/14 ^{e)}
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	71	63-67	-5.09	53	87-92/14 ^{f)}
c	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	49	68-72	-4.96	54	130-133/15 ^{g)}
d	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	- ^{b)}	-	-	54	152-155/15
e	CH ₃	C ₂ H ₅	49	55-60	-4.94 -5.05	57	Gemisch

a) Ausb. an isolierten Produkten, nicht optimiert; b) die Verbindung konnte nicht kristallin erhalten werden; c) in [D₆] Benzol/Benzol, H₃PO₄ als externer Standard; d) Kugelrohrdestillation, Badtemperatur; e) Lit.¹²⁾ Sdp.₁₀ : 72°C ; f) Lit.⁹⁾ Sdp.₉ : 88°C; g) Lit.¹³⁾ Sdp.₂₀ : 134-142°C.

Auch hier nehmen wir als einleitenden Schritt die Bildung eines Acetylen-phosphoniumthioalkoholats 12 an. Der nucleophile Angriff des Thiolat-anions an das Phosphoniumkation erfolgt jedoch am α -C-Atom des Acetylenliganden, da dessen Alkylthiogruppe im Unterschied zur Ethoxygruppe in 20 eine negative Ladung am β -C-Atom unter Bildung eines Betains 15 intermediär stabilisieren kann⁶⁾. Aus 15 entsteht dann unter Eliminierung von Triphenylphosphan 17. Prinzipiell wäre auch eine Spaltung von 9 in das Vinylcarben 10 denkbar⁷⁾, das sich dann in 17 umlagert⁸⁾. Für die Existenz eines Gleichgewichts $9 \rightleftharpoons 12$ spricht die Tatsache, daß beim Erwärmen von 9e ($R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$) neben 17e auch 17a ($R^1 = R^2 = CH_3$) und 17b ($R^1 = R^2 = C_2H_5$) entstehen. In Übereinstimmung mit diesem Befund erhält man das gleiche Gemisch der Verbindungen 17, wenn man äquivalente Mengen von 9a und 9b erhitzt. Als Nebenprodukte der Thermolyse der Phosphaallenylide 9 treten wenige Prozent der Olefine 18 auf⁹⁾.

Setzt man 9b mit Ethylmercaptan (11) ($R^3 = C_2H_5$) um, so isoliert man neben Triphenylphosphan das Tris(ethylthio)ethylen (18) ($R^1 = R^2 = R^3 = C_2H_5$) (Ausb. 50%, Sdp._{0,2} = 96°C, Lit.⁹⁾ Sdp._{0,1} = 80-82°C). Wir postulieren, daß sich aus 9 und 11 das Triphenyl-vinylphosphonium-mercaptid 13 bildet. Das Phosphoniumkation wird dann wieder vom Mercaptid-anion in α -Stellung zum P-Atom unter Entstehung eines Betains 16 mit intermediär stabilisierter Ladung an C- β angegriffen. Es erfolgt die Eliminierung von Triphenylphosphan zu 18¹⁰⁾. Daß 13 in einer Gleichgewichtsreaktion durch Angriff des Anions auf die β -Stellung zum P-Atom auch in das nicht abfangbare Ylid 14 mit Thioorthoesterstruktur¹¹⁾ übergehen kann, zeigt die Tatsache, daß bei der Umsetzung von 9b mit Butylmercaptan (11) ($R^3 = n-C_4H_9$)

alle acht möglichen Verbindungen 18, die durch Permutation der Gruppen SC_2H_5 und SC_4H_9 denkbar sind, gebildet werden. Sie wurden durch gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Analyse nachgewiesen.

Literatur

- 1) H.J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung und K. Roth, Chem. Ber. 112,28 (1979).
- 2) H.J. Bestmann, Angew. Chem. 89,361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16,349 (1977).
- 3) Für alle angegebenen neuen Verbindungen liegen neben Elementaranalysen die Struktur bestätigende molekülspektroskopische Befunde vor.
- 4) In $CDCl_3$, H_3PO_4 als externer Standard.
- 5) H.J. Bestmann, K. Roth und R.W. Saalfrank, Angew. Chem. 89,915 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16,877 (1977).
- 6) Vergleiche dazu die Unterschiede in den Reaktionen von Acetylenethern und Acetylen-thioethern mit Nucleophilen: L. Brandsma, H.J.T. Bos und J.F. Arens in "Chemistry of Acetylenes" (H.G.Viehe), Kap.11, S. 788,Marcel Dekker, New York 1969.
- 7) G. Wittig und W. Böll, Chem. Ber. 95,2526 (1962).
- 8) H.G. Viehe und S.Y. Delavarenne, ibid. 103, 1216 (1970).
- 9) J.R. Nooi und J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80,244 (1961).
- 10) Vergleiche dazu auch ähnliche Reaktionen des [Bis(trifluormethyl)-vinyliden] triphenylphosphorans bei G.H. Birum und C.N. Matthews, J. Org. Chem. 32,3554 (1967).
- 11) Das entsprechende Ylid mit Orthoesterstruktur konnte von uns aus 19 durch Reaktion mit Ethanol dargestellt und charakterisiert werden:
H.J. Bestmann und K. Roth, in Vorbereitung.
- 12) a) L. Brandsma, "Preparative Acetylenic Chemistry", S. 92f., Elsevier, Amsterdam-London-New York(1971).
b) V. Jäger in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/2a, S. 614, Thieme, Stuttgart(1977).
- 13) W.E. Truce, M.G. Rossmann, F.M. Perry, R.M. Burnett und D.J. Abraham, Tetrahedron 21, 2899 (1965).

(Received in Germany 4 February 1981)