

## Eine Methode zur Überführung von Acylalkylidetriphenylphosphoranen in Thioacylalkylidetriphenylphosphorane

Hans Jürgen Bestmann \*, Andreas Pohlschmidt, Kamlesh Kumar

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

**Summary:** Starting from acylalkylidetriphenylphosphoranes 1 the corresponding thioacylalkylidetriphenylphosphoranes 4 have been synthesized via the triflates 3 and converted into the salts 8. Some spectroscopic data of the new compounds are discussed.

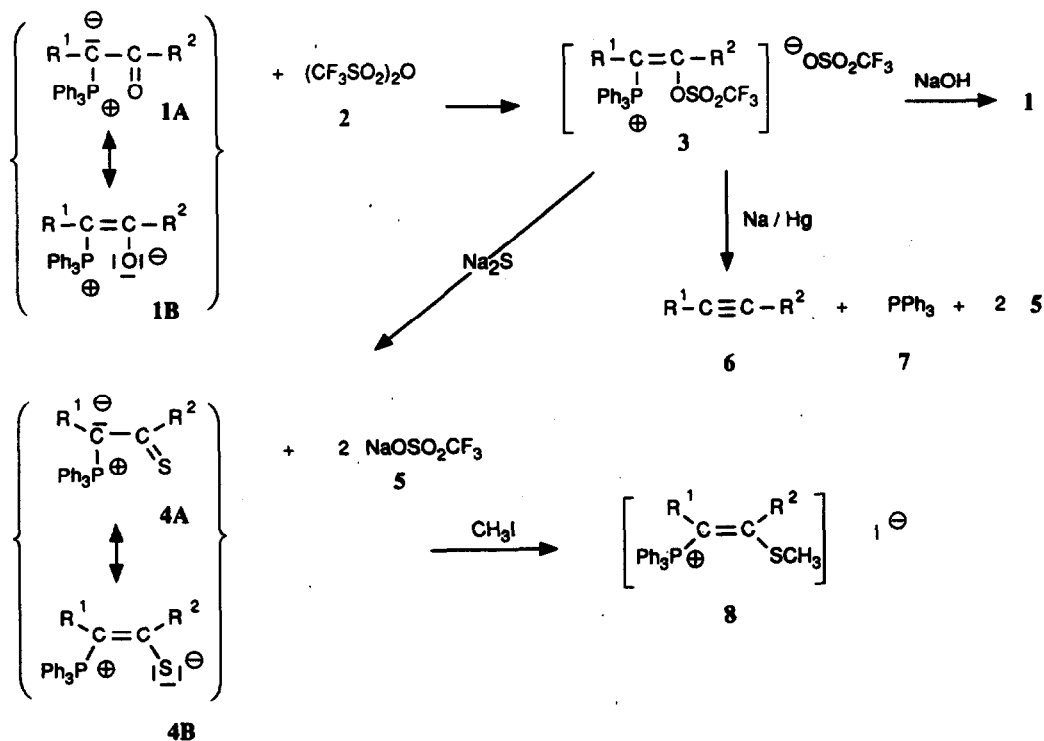
Setzt man die auf verschiedene Weise darstellbaren Acylylide 1<sup>[1]</sup> mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 2 um, so resultieren die Triflate 3, die beim Behandeln mit Natriumamalgam in Acetylene 6, Triphenylphosphan 7 und Natriumtriflat 5 übergehen<sup>[2]</sup>.

Beim Behandeln von 3 mit NaOH, bilden sich die Acylphosphorane 1 zurück. Dieser Befund regte dazu an, 3 mit Na<sub>2</sub>S umzusetzen. Man erhält tatsächlich durch nukleophile Substitution, deren Mechanismus wir nicht genau studiert haben, in großer Variationsbreite die Thioacylylide 4, von denen wir einige Vertreter schon früher auf anderem Wege dargestellt und auf ihre Reaktionsfähigkeiten untersucht haben<sup>[3]</sup>. Vergleicht man die in Tabelle 1 aufgeführten spektralen Daten der Verbindungen 1 und 4, so wird folgendes augenfällig: Ist R=t-Butyl, so wird im IR-Spektrum von 1 die CO-Bande nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Dies steht in Übereinstimmung mit unseren früheren Befunden<sup>[4]</sup>. Wir nehmen an, daß der beobachtete Effekt auf elektronischen Wirkungen beruht.

Parallel hierzu geht bei den Verbindungen 1c, 1e und 1h (R<sup>2</sup>=C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) eine deutliche Verschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzsignals nach kleineren δ-Werten. Für die Thioacylylide 4 ist das <sup>31</sup>P-NMR-Signal, wie schon früher beobachtet<sup>[3]</sup>, gegenüber 1 stark nach tieferen Feld verschoben, wobei dieser Effekt wiederum für R<sup>2</sup>=t-Butyl besonders stark ausgeprägt ist (negative δ-Werte). Wir führen die Verschiebung des <sup>31</sup>P-Signals von

4 gegenüber von 1 auf eine verstärkte Wechselwirkung des Schwefels mit dem Phosphor in der stark begünstigten mesomeren Form 4B zurück<sup>[3]</sup>. Der Effekt der sperrigen C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe dürfte sterischer Natur sein; wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in 1 und 4 sich auseinanderdrücken führt dies zwangsläufig zu einer Annäherung von Schwefel und Phosphor in 4B und dadurch zu einer erhöhten Wechselwirkung. Ähnliches gilt für Sauerstoff und Phosphor in 1<sup>[5]</sup>, was die Analogie der <sup>31</sup>P-Verschiebungen bei den Verbindungen 1c, 1e, 1h und 4c, 4e, 4h erklären würde.

Bei den Verbindungen 4c, 4e, 4f macht sich der Einfluß der t-Butylgruppe auch auf das <sup>13</sup>C-Signal der CS-Gruppierung bemerkbar, das zu tieferen Feld verschoben wird. Parallel damit geht eine Erniedrigung der PC-Kopplung einher.



Die Thioacylylide 4 reagieren sehr glatt mit Methyljodid zu den Phosphoniumsalzen 8, wobei die NMR-Untersuchungen zeigen, daß nur ein geometrisches Isomer entsteht. Auf Grund unserer früheren Untersuchungen an Dithioverbindungen (4:  $R^2=SR^3$ ) nehmen wir an, daß es sich um die Z-Verbindungen handelt<sup>[6]</sup>.

Tabelle 1: Spektrale Daten der Acylylide 1 und der Thioacylylide 4

|   | R <sup>1</sup>                                  | R <sup>2</sup>                                  | IR<br>$\nu_{CO}$<br>( $cm^{-1}$ ) | <sup>31</sup> P<br>$\delta$ | <sup>13</sup> C<br>$\delta_{CO}$ | <sup>31</sup> P<br>$\delta$ | <sup>13</sup> C<br>$\delta_{CS}$ | J <sub>PCS</sub><br>(Hz) |
|---|---|---|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| a | H   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 1520                              | +17.2                       | 184.6                            | +7.1                        | 197.7                            | 4.6                      |
| b | H   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 1530                              | +14.6                       | 193.8                            | +6.4                        |                                  |                          |
| c | CH <sub>3</sub>                                 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 1468                              | +11.7                       | 194.4                            | -12.3                       | 200.7                            | 7.6                      |
| d | CH <sub>3</sub>                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 1500                              | +17.7                       |                                  | +5.3                        | 191.5                            | 10.7                     |
| e | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 1468                              | +9.0                        | 193.2                            | -13.9                       | 200.3                            | 7.6                      |
| f | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | CH <sub>3</sub>                                 | 1500                              | +15.1                       | 188                              | +6.7                        | 193.3                            | 9.1                      |
| g | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 1520                              | +14.7                       | 190.9                            | +4.7                        | 198.9                            | 9.2                      |
| h | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 1490                              | +12.0                       | 193.6                            | -7.9                        | 204.0                            | 7.6                      |

Die Tabelle 2 gibt Ausbeuten und Schmelzpunkte für die Verbindungen 1, 3, 4 und 8 an.

Tabelle 2: Ausbeuten und Schmelzpunkte von Acylyliden 1 (dargestellt nach Lit. [1a]), Triflaten 3, Thioacylyliden 4 und Phosphoniumsalzen 8

|   | R <sup>1</sup>                                  | R <sup>2</sup>                                  | <u>1</u>  |             | <u>3</u>  |             | <u>4</u>  |             | <u>8</u>  |             |
|---|---|---|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
|   |   |   | Ausb. (%) | Schmp. (°C) | Ausb. (%) | Schmp. (°C) | Ausb. (%) | Schmp. (°C) | Ausb. (%) | Schmp. (°C) |
| a | H   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 86        | 181-183     | 68        | öl          | 70        | 170-173     | 99        | 195-197     |
| b | H   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 82        | 87-88       | 90        | öl          | 82        | 71          | 97        | 144-146     |
| c | CH <sub>3</sub>                                 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 75        | 146-147     | 70        | 99-101      | 82        | 182-185     | 95        | 198-201     |
| d | CH <sub>3</sub>                                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | 82        | 168-169     | 84        | 130-132     | 68        | 181-183     | 98        | 220-224     |
| e | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 79        | 161-162     | 89        | 126-129     | 85        | 130-133     | 98        | 184-188     |
| f | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | CH <sub>3</sub>                                 | 83        | 166-168     | 73        | 180-182     | 84        | 203-205     | 98        | 250-252     |
| g | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> | 84        | 135-137     | 92        | 163-164     | 91        | 176-178     | 98        | 189-192     |
| h | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                   | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                | 41        | 181-183     | 69        | 188-190     | 73        | 181-184     | 99        | 227-230     |

## Literatur:

- [1] a) H.J. Bestmann, B. Arnason, Chem. Ber. **1962**, 95, 1513.  
 b) H.J. Bestmann, Angew. Chem. **1965**, 77, 605, 651; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1965**, 4, 513, 645. c) H.J. Bestmann, G. Schade, G. Schmid, Th. Moenius, Chem. Ber. **1985**, 118, 2635.  
 d) H.J. Bestmann, R. Schobert, M. Schmidt, Synthesis **1988**, 49.
- [2] H.J. Bestmann, K. Kumar, W. Schaper, Angew. Chem. **1983**, 95, 154; Angew. Chem. Int. Ed. **1983**, 22, 167.
- [3] H.J. Bestmann, W. Schaper, Tetrahedron Lett. **1979**, 243.
- [4] H.J. Bestmann, A. Bomhard, R. Dostalek, R. Pichl, R. Riemer, R. Zimmermann, Synthesis **1992**, im Druck.
- [5] Zur Frage der Struktur und Mesomerie von 1 vgl. H.J. Zeliger, J.P. Snyder, H.J. Bestmann, Tetrahedron Lett. **1969**, 2199; ibid. **1970**, 3313; J.P. Snyder, H.J. Bestmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 3317.
- [6] H.J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, K. Roth, Chem. Ber. **1979**, 112, 28.