

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.

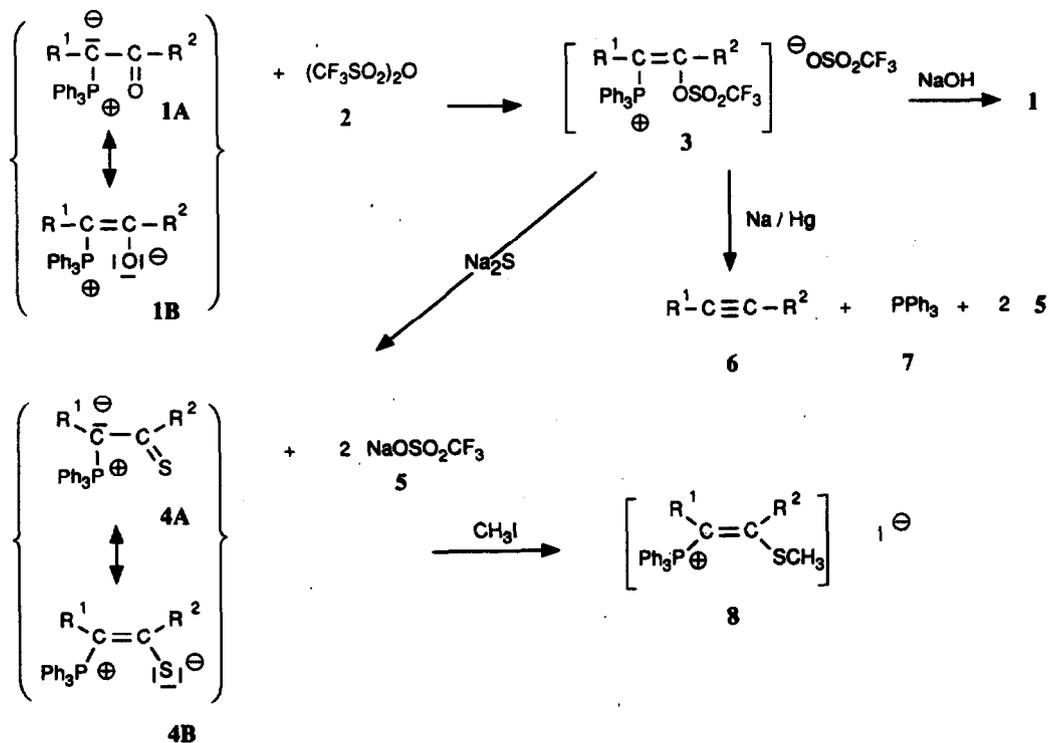
Setzt man die auf verschiedene Weise darstellbaren Acylylide 1^[1] mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 2 um, so resultieren die Triflate 3, die beim Behandeln mit Natriumamalgam in Acetylene 6, Triphenylphosphan 7 und Natriumtriflat 5 übergehen^[2].

Beim Behandeln von 3 mit NaOH, bilden sich die Acylphosphorane 1 zurück. Dieser Befund regte dazu an, 3 mit Na₂S 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^[3]. 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^[4]. Wir nehmen an, daß der beobachtete Effekt auf elektronischen Wirkungen beruht.

Parallel hierzu geht bei den Verbindungen 1c, 1e und 1h (R²=C(CH₃)₃) eine deutliche Verschiebung des ³¹P-NMR-Resonanzsignals nach kleineren δ-Werten. Für die Thioacylylide 4 ist das ³¹P-NMR-Signal, wie schon früher beobachtet^[3], gegenüber 1 stark nach tieferen Feld verschoben, wobei dieser Effekt wiederum für R²=t-Butyl besonders stark ausgeprägt ist (negative δ-Werte). Wir führen die Verschiebung des ³¹P-Signals von

4 gegenüber von 1 auf eine verstärkte Wechselwirkung des Schwefels mit dem Phosphor in der stark begünstigten mesomeren Form 4B zurück^[3]. Der Effekt der sperrigen C(CH₃)₃-Gruppe dürfte sterischer Natur sein; wenn R¹ und R² 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^[5], was die Analogie der ³¹P-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 ¹³C-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 Methyliodid 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^[6].

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

	R ¹	R ²	IR ν_{CO} (cm^{-1})	³¹ P δ	¹³ C δ_{CO}	³¹ P δ	¹³ C δ_{CS}	J _{PCS} (Hz)
a	H	C ₆ H ₅	1520	+17.2	184.6	+7.1	197.7	4.6
b	H	(CH ₂) ₅ CH ₃	1530	+14.6	193.8	+6.4		
c	CH ₃	C(CH ₃) ₃	1468	+11.7	194.4	-12.3	200.7	7.6
d	CH ₃	C ₆ H ₅	1500	+17.7		+5.3	191.5	10.7
e	(CH ₂) ₅ CH ₃	C(CH ₃) ₃	1468	+9.0	193.2	-13.9	200.3	7.6
f	C ₆ H ₅	CH ₃	1500	+15.1	188	+6.7	193.3	9.1
g	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₅ CH ₃	1520	+14.7	190.9	+4.7	198.9	9.2
h	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	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 ¹	R ²	<u>1</u>		<u>3</u>		<u>4</u>		<u>8</u>	
			Ausb. (%)	Schmp. (°C)						
a	H	C ₆ H ₅	86	181-183	68	öl	70	170-173	99	195-197
b	H	(CH ₂) ₅ CH ₃	82	87-88	90	öl	82	71	97	144-146
c	CH ₃	C(CH ₃) ₃	75	146-147	70	99-101	82	182-185	95	198-201
d	CH ₃	C ₆ H ₅	82	168-169	84	130-132	68	181-183	98	220-224
e	(CH ₂) ₅ CH ₃	C(CH ₃) ₃	79	161-162	89	126-129	85	130-133	98	184-188
f	C ₆ H ₅	CH ₃	83	166-168	73	180-182	84	203-205	98	250-252
g	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₅ CH ₃	84	135-137	92	163-164	91	176-178	98	189-192
h	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	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.