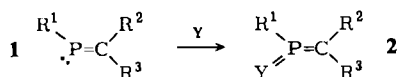


Dioxide C-aminosubstituierter Phosphaalkene und Phosphaallyl-Kationen**

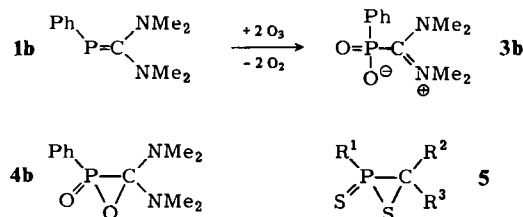
Von Alfred Schmidpeter*, Karl-Heinz Zirzow,
Angela Willhalm, Joan M. Holmes, Roberta O. Day und
Robert R. Holmes

*Frau Professor Marianne Baudler
zum 65. Geburtstag gewidmet*

Phosphaalkene **1** reagieren als Nucleophile und werden von Chalkogenen in die P^V-Verbindungen **2** (Y = O, S, Se) übergeführt^[1]. So entsteht aus **1a** (R¹ = C₆H₂/Bu₃, R² = Ph, R³ = SiMe₃) mit Ozon bei -78°C ein stabiles Methylenoxophosphoran **2a** (Y = O)^[2]; überschüssiges Ozon führt zu Folgereaktionen^[2], wahrscheinlich unter Spaltung der PC-Bindung^[3].

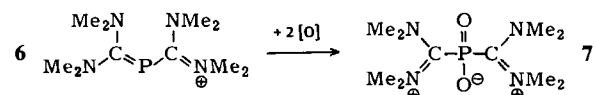


Wir fanden nun, daß das elektronenreiche Phosphaalken **1b**^[4] bei Umsetzung mit Ozon bei Raumtemperatur glatt und selektiv zwei Äquivalente Sauerstoff aufnimmt, wobei direkt **3b** entsteht; **2b** (Y=O) wird nicht als Zwischenstufe beobachtet; denn mit weniger Ozon bleibt ein Teil von **1b** unverändert, und mehr Ozon führt nicht zu Folgereaktionen.



Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_3CN) von **3b**^[5] ist die für **1b** beobachtete Tieffeldverschiebung des $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atoms ($\delta = 200$, $J_{\text{PC}} = 67 \text{ Hz}$ ^[4]) im wesentlichen erhalten geblieben ($\delta = 180$, $J_{\text{PC}} = 91 \text{ Hz}$). Dies spricht gegen das Vorliegen des Epoxids **4b** (Oxaphosphiranoxid) und für das zwitterionische Amidiniophosphinat **3b**^[6]. Die **4b** entsprechenden Thiaphosphiransulfide **5** ließen sich aus Methylenthiooxophosphoranen **2** ($\text{Y}=\text{S}$) durch (reversible) Aufnahme von Schwefel synthetisieren^[1]. **3b** ist auch aus Phenylphosphonigsäuredimethylester und Tetramethylharnstoff-dichlorid zugänglich^[7].

Auch das Tetrakis(dimethylamino)-2-phosphaallyl-Kation **6**^[8] wird von Ozon, aber auch von Wasserstoffperoxid oder Dimethylsulfoxid (DMSO) glatt in das farblose Di-



[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. K.-H. Zirzow,
Dipl.-Chem. A. Willhalm
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. R. R. Holmes, Prof. Dr. R. O. Day, J. M. Holmes
Department of Chemistry
University of Massachusetts
Amherst, MA 01003 (USA)

[[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (A. S.), sowie von der National Science Foundation und den National Institutes of Health (R. R. H.) gefördert.

oxid 7 übergeführt^[9]. Selbst das Perchlorat-Gegenion bewirkt diese Oxidation bereits unter milden Bedingungen: Aus einer Lösung von gelbem 6 · ClO₄ in Aceton oder Acetonitril kristallisiert nach dem Erwärmen auf 60°C farbloses 7 · ClO₄ aus.

Die Röntgen-Strukturanalyse des Perchlorats von 7 (Abb. 1)^[10] bestätigt die Bis(amidinio)phosphinat-Struktur

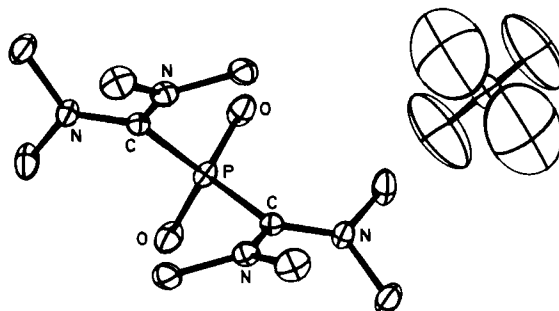


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von 7-ClO₄ im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (gegebenenfalls Mittelwerte): PO 147.8(3), PC 188.7(4), CN 133.5(3), OPO 122.5(3), OPC 102.5(3), CPC 103.8(3), PCN 119.6(3), NCN 120.6(4) [11].

des Kations (C_2 -Symmetrie). Gegenüber dem Phosphaalyl-Kation $6^{[8]}$ ist der CPC-Winkel unverändert, die PC-Bindungen sind von 179.6(4) auf 188.7(4) pm verlängert und liegen damit an der oberen Grenze der bekannten PC-Einfachbindungs-längen. Zwischen der PO_2^{\ominus} - und den CN_2^{\oplus} -Gruppen bestehen keine Kontakte; das Amidinio-C-Atom ist planar koordiniert. In **6**, das ein konjugiertes Allylsystem hat, bewirkt die Raumerfüllung der beiden einander zugewandten Me_2N -Gruppen, daß die „inneren“ PCN-Winkel erheblich größer sind als die „äußeren“^[8]. In **7** ist diese Konjugation nicht mehr vorhanden, so daß die beiden Amidiniogruppen nicht coplanar sein müssen; die beiden PCN-Winkel einer Gruppe unterscheiden sich dementsprechend in **7** nicht.

Eingegangen am 6. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 24. Januar 1986 [Z 1571]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1b: 80592-10-5 / **3b:** 34959-67-6 / **6·Cl[⊖]:** 86196-96-5 / **6·ClO₄[⊖]:** 86196-98-7 / **7·Cl[⊖]:** 101542-94-3 / **7·ClO₄[⊖]:** 101542-96-5.

- [1] T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 351, zit. Lit.; M. Cairra, R. H. Neilson, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson, Z.-M. Xie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 698.
- [2] R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 157.
- [3] T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4026.
- [4] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. I. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 1925; *J. Gen. Chem. USSR* 52 (1982) 1707. Für das ^{13}C -NMR-Signal (C_6H_6) des Amidinio-C-Atoms ist dort angegeben: $\delta = 203.4$, $J_{\text{PC}} = 44.4$ Hz. Das Phosphaalken **1b** wurde auf anderem Wege aus LiPhPSnPh_3 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CCl}_2$ dargestellt: A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, unveröffentlicht.
- [5] *Arbeitsvorschrift: 3b*: In eine Lösung von 1 mmol gelbem **1b** in 2 mL Acetonitril wird bei Raumtemperatur 5 bis 6 s ein O_2/O_2 -Strom eingeleitet und der Fortschritt der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Eindampfen erhält man **3b** aus Ether in farblosen, bei Feuchtigkeitszutritt zerfließenden Plättchen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 8$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 180$ (d, $J_{\text{PC}} = 91$ Hz, Amidinio-C), 141 (d, $J_{\text{PC}} = 140$ Hz, Phenyl-*ipso*-C), 45 (d, $J_{\text{PC}} = 1.5$ Hz, CH_3).
- [6] Dieser Befund ist zu vergleichen mit der leichten Ringöffnung von (angenommenen) Amino-epoxiden; siehe beispielsweise V. Nuti, M. F. Sattone, *Tetrahedron* 26 (1970) 3875.
- [7] G. H. Birum, J. D. Wilson, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2730.

- [8] A. Schmidpeter, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 96 (1984) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 903; R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *ibid.* 97 (1985) 775 bzw. 24 (1985) 764.
- [9] *Arbeitsvorschrift*: 7 · Cl: Eine gelbe Lösung von 0.80 g (3 mmol) 6 · Cl in 20 mL Ethanol wird nach Zugabe von 0.60 mL 30proz. wäßrigem Wasserstoffperoxid (6 mmol) heiß und entfärbt sich innerhalb 10 min; dabei fällt farbloses kristallines 7 · Cl aus. Ausbeute: 0.83 g (93%), Fp = 194–196°C (Zers.). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = -3$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O , CD_3CN): $\delta = 170$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 139$ Hz, Amidinio-C), 45 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, CH_3); ^1H -NMR (D_2O): $\delta = 3.30$ (CH_3).
- [10] Farblose Kristalle aus Aceton, Fp = 224–226°C (Zers.). Monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.419(2)$, $b = 6.958(2)$, $c = 11.959(2)$ Å, $\beta = 105.24(2)^\circ$, $Z = 2$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator) für $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 1179 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma$; $R = 0.064$, $R_w = 0.094$. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51800, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] Die Struktur der PO_2 -Gruppe entspricht der im Bis(tetramethylamidi-*no*)diphosphonat: F. Sanz, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 2267.

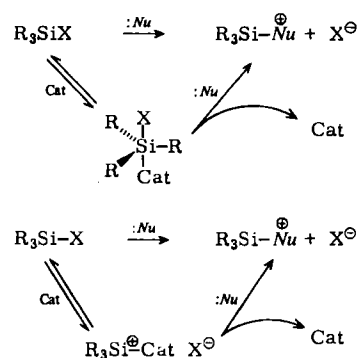
Reaktivität von anionischen, fünffach koordinierten Si-Komplexen gegenüber Nucleophilen

Von Alain Boudin, Geneviève Cerveau, Claude Chuit, Robert J. P. Corriu* und Catherine Reye

Die Reaktivität von anionischen, fünffach koordinierten Siliciumkomplexen gegenüber Nucleophilen interessiert aus zwei Gründen: 1. Hypervalente anionische Siliciumverbindungen sind seit langem bekannt^[1], und ihre Strukturen wurden untersucht^[2]; Reaktivitätsstudien wurden aber nur vereinzelt und hauptsächlich an sechsfach koordinierten Spezies durchgeführt^[1a,3]. 2. Fünffach koordinierte Siliciumkomplexe sind interessante Objekte für mechanistische Studien. Die nucleophile Substitution an R_3SiX -Verbindungen kann durch Nucleophile, die besonders gut an Silicium koordinieren, aktiviert werden (F^- , Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) oder RCO_2^-)^[4]. Diese Nucleophile tauchen im Endprodukt nicht auf. Die Aktivierung siliciumorganischer Verbindungen mit F^- ist für die organische Synthese von großem Nutzen. Bindungen wie $\text{Si-H}^{[5a]}$, $\text{Si-O}^{[5a,b]}$, $\text{Si-N}^{[5c]}$ und $\text{Si-C}^{[5d]}$ können mit F^- aktiviert werden, und selbst $\text{P-O}^{[6a]}$ und P-X -Bindungen^[6b] wurden für einige neue Synthesemethoden zugänglich.

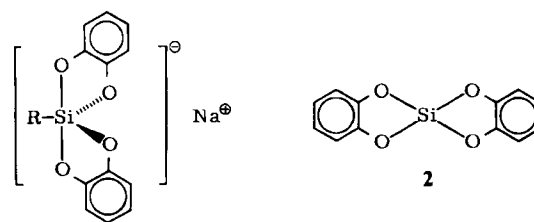
Wir haben einen Mechanismus für die Aktivierung von Si-X -Bindungen durch Nucleophile vorgeschlagen^[4a], bei dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Angriff des Nucleophils Nu auf ein fünffach koordiniertes Siliciumzentrum ist. Dieses wird vorher über eine reversible Koordination des aktivierenden Nucleophils (Cat) gebildet (Schema 1 oben). Dieser Mechanismus wurde jedoch zumindest für die Aktivierung von Si-Cl - und Si-Br -Bindungen^[7] in Zweifel gezogen. Das Siliciumzentrum des fünffach koordinierten Addukts ist sterisch stärker beansprucht und weniger elektrophil und folglich einem nucleophilen Angriff weniger zugänglich als eine vierfach koordinierte Spezies. Es wurde deshalb ein alternativer Mechanismus („doppelter Austausch“) vorgeschlagen^[8] (Schema 1 unten).

Wir untersuchten nun die Reaktion der Komplexanionen **1** mit Nucleophilen (Hydriden, $\text{R}'\text{MgX}$ und $\text{R}'\text{Li}$,



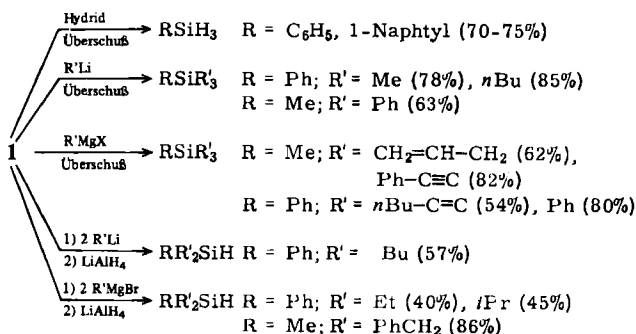
Schema 1. Cat = F^- , RCO_2^- , HMPA, Dimethylsulfoxid (DMSO).

siehe Schema 2). Von **1** sind stabile Ammonium- und Natriumsalze bekannt^[9].



1, R = Me, Ph, 1-Naphtyl

Hydride wie LiAlH_4 , $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ oder $\text{Et}_3\text{Al}/\text{NaH}$ reagieren mit **1** zu den Silanen RSiH_3 . Grignard-Reagentien und Organolithium-Verbindungen reagieren selektiver; in Abhängigkeit vom Verhältnis Reagens ($\text{R}'\text{MgX}$ oder $\text{R}'\text{Li}$): **1** werden zwei Produkttypen gebildet: Beim Verhältnis 2:1 entstehen nach anschließender Reduktion mit LiAlH_4 vor allem Silane des Typs $\text{RR}'_2\text{SiH}$; ist der Überschuß an $\text{R}'\text{MgX}$ oder $\text{R}'\text{Li}$ noch größer, so werden die vierfach substituierten Silane RSiR'_3 gebildet. $\text{RR}'_2\text{SiH}_2$, Silane, bei denen nur eine Si-C -Bindung neu geknüpft wurde, werden unabhängig von den experimentellen Bedingungen höchstens in 10% Ausbeute erhalten. Folglich sollte die Erstsabstitution der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion sein.



Schema 2. Hydrid = LiAlH_4 , $i\text{Bu}_2\text{AlH}$, $\text{Et}_3\text{Al}/\text{NaH}$.

Wir haben darüber hinaus die Reaktivität von **1** mit der der früher untersuchten Verbindung **2**^[10] verglichen. **1** (R = Ph) reagiert bei Raumtemperatur innerhalb von 3 h

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, A. Boudin, Dr. G. Cerveau, Dr. C. Chuit, Dr. C. Reye
Institut de Chimie Fine, Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Unité Associée C.N.R.S. U.A. 1097
Place Eugène Bataillon, F-34060 Montpellier Cédex (Frankreich)