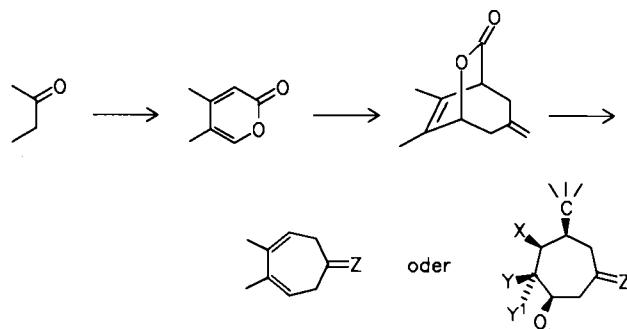


Schema 1. Vorgeschlagene Reaktionswege zur Erklärung der bei den Umsetzungen gemäß Gleichung (a) erhaltenen Produkte 4–13.

Das von seinem normalen Reaktionsverhalten als Äquivalent eines elektronenreichen Dienes abweichende Verhalten des aus **2** und **3** gebildeten Trimethylenmethan-PdL₂-Komplexes **14** bei den Cycloadditionen mit Pyronen lässt uns einen zweistufigen Prozeß vermuten^[11] (Schema 1).

Das Nucleophil **14** greift im allgemeinen bevorzugt die 6-Position des Pyrons unter Bildung des thermodynamisch stabilsten Dienolats an (Reaktionsweg a). Dienolate dieses Typs reagieren vorzugsweise in α -Position, so daß das Siebenringprodukt entsteht (Reaktionsweg a₁). Führt man dagegen eine stark anionenstabilisierende Gruppe in 5-Position ein ($R = CO_2CH_3$), so erhöht sich der anionische Charakter dieses Kohlenstoffatoms, und Reaktionsweg a₂, der zum Fünfringprodukt führt, tritt in Konkurrenz zu Reaktionsweg a₁. Ist R' ein stark elektronenziehender Substituent, so scheinen Ladungseffekte den Angriff von **14** zu steuern, so daß Reaktionsweg b bevorzugt wird, der ausschließlich zu [2+3]-Cycloaddukten führen kann.

Diese [4+3]-Cycloaddition sollte eine präparativ sehr brauchbare und allgemein anwendbare Methode zum Aufbau von siebengliedrigen Ringen sein (Schema 2)^[12, 13]. Die



Schema 2. Siebengliedrige Ringe aus Ketonen über Pyrone und mögliche Funktionalisierungen.

endocyclische Doppelbindung in Verbindungen vom Typ **5** bietet sich zur diastereoselektiven Funktionalisierung an (z.B. durch *cis*-Hydroxylierung), und die Lactonbrücke entspricht einer *cis*-1,4-Substitution des siebengliedrigen Rings mit Sauerstoff und Kohlenstoff. Auch die Abspaltung von CO₂ zu Cycloheptadienen ist möglich.

Der einfache Zugang zu Pyronen ausgehend von Ketonen^[14] ist ein weiterer Vorteil dieser Methode zum stereoselektiven Aufbau von siebengliedrigen Ringen.

Eingegangen am 18. Oktober 1988 [Z 3014]

[11] Siehe beispielsweise a) N. P. Shushерина, *Russ. Chem. Rev.* **43** (1974) 851; b) H. Behringer, P. Heckmaier, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2835; c) E. J. Corey, D. S. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2303; d) D. Boger, M. D. Mullican, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4033, 4045; e) G. H. Posner, W. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1786; f) G. H. Posner, D. G.

Wettlaufer, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 667; *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7373; g) M. E. Jung, L. J. Street, Y. Usui, *ibid.* **108** (1986) 6810; h) M. E. Jung, J. A. Hagenah, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1889; i) M. E. Jung, Y. Usui, C. T. Vu, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5977.

- [2] Siehe beispielsweise T. Imagawa, N. Sueda, M. Kawanisi, *Tetrahedron* **30** (1974) 2227; T. Imagawa, T. Nakagawa, M. Kawanisi, K. Sisido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1506; Y. Nakahara, T. Tatsuno, *Chem. Pharm. Bull.* **28** (1980) 1981; G. A. Kraus, K. Frazier, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4820; G. A. Kraus, B. Roth, *ibid.* **45** (1980) 4825; J. D. White, T. Matsui, J. A. Thomas, *ibid.* **46** (1981) 3376; T. Matsui, T. Inoue, M. Nakayama, J. D. White, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 647; B. A. Brown, E. W. Colvin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1514; M. Nakayama, J. Kurokawa, T. Matsui, J. D. White, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 3051; T. Matsui, S. Kitajima, M. Nakayama, *ibid.* **61** (1988) 316.
- [3] Siehe auch J. Staunton, *Compr. Org. Chem.* **1979**, 629; J. Fried in R. C. Elderfield (Hrsg.): *Heterocyclic Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York 1950, Kapitel 7; L. F. Cavalieri, *Chem. Rev.* **41** (1947) 525.
- [4] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1.
- [5] B. M. Trost, P. R. Seoane, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 615.
- [6] B. M. Trost, T. N. Nanninga, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1293; B. M. Trost, P. Renaud, *ibid.* **104** (1982) 6668.
- [7] Die Verbindungen wurden durch ihre spektroskopischen Daten und hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert (siehe Tabelle 1).
- [8] Neuere Übersichten: K. Buzogany, V. Cucu, *Farmacia (Bucharest)* **31** (1983) 129; L. F. Tietze, *Angew. Chem.* **95** (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 828; D. Sainty, F. Bailleul, P. Delaveau, H. Jacquemin, *J. Nat. Prod.* **44** (1981) 576; L. J. El-Naggar, J. L. Beal, *ibid.* **43** (1980) 649.
- [9] Vgl. R. K. Dieter, J. R. Fishbaugh, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3823; *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2031.
- [10] Es wurde käufliches 4-Methoxy-6-methyl-2-pyron eingesetzt.
- [11] Vgl. B. M. Trost, M. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3687.
- [12] Vgl. B. M. Trost, D. T. MacPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3483.
- [13] Eine neue Cycloadditionsmethode zur Darstellung siebengliedriger Ringe aus Cyclopropenonketalen und Pyronen findet sich in [1d] und bei D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6695, 6713. Für andere Cycloadditionsmethoden siehe R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 61; H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 29; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 1; *ibid.* **85** (1973) 877 bzw. **12** (1973) 819.
- [14] Die 2-Pyronen wurden durch klassische Synthese der β -Ethoxy- α , β -enoine, Addition des Lithiumsalzes von Ethylacetat und anschließende Cyclisierung mit 1-2-proz. Schwefelsäure in Essigsäure hergestellt. Für neuere synthetische Arbeiten siehe [9] und H. Stetter, H. J. Kogelnik, *Synthesis* **1986**, 140.

Synthese, Struktur und Reaktivität von Diphosphenen mit *cis*-Konfiguration

Von Edgar Niecke*, Berthold Kramer und Martin Nieger

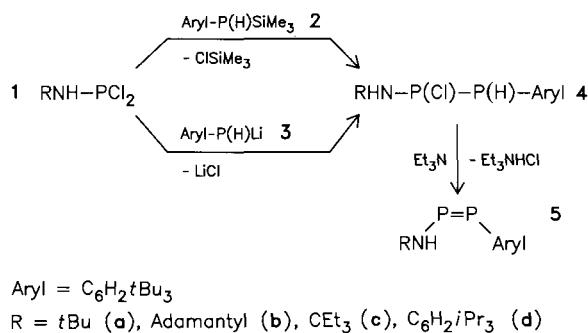
Im Gegensatz zum Diazensystem (E=N), bei dem je nach Substituenten sowohl die *trans*- **I** als auch die *cis*-Form **II** thermodynamisch begünstigt sein kann^[11], waren stabile^[12] *cis*-konfigurierte Diphosphene **II** (E = P) bisher

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. B. Kramer, M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

nicht bekannt^[3]. Wir berichten nun über die Synthese der ersten stabilen *cis*-Diphosphene.



Wie verschiedentlich gezeigt werden konnte, sind durch β -Eliminierung von Halogenwasserstoff aus geeigneten substituierten Vorstufen Diphosphene zugänglich^[4]. Dieses Syntheseprinzip wendeten wir nun auf die Dichlorphosphane **1** mit sekundären Aminsubstituenten an: Reaktion von **1a**^[5] und **1b-d** mit dem Silylphosphan **2**^[6] oder dem Phosphid **3** zu den Diphosphanen **4** sowie anschließende baseinduzierte Chlorwasserstoffeliminierung aus **4** führte zu den *cis*-Diphosphenen **5**.



Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen **5a-d** sowie der Vorstufen **1b-d** sind durch Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren sowie im Falle von **5a,b** durch Röntgenstrukturanalysen gesichert. Die Zwischenstufen **4a-d** wurden anhand der ^{31}P -NMR-Daten charakterisiert.

Verglichen mit den ^{31}P -NMR-Signalen der bislang bekannten 1-Aminodiphosphene mit *trans*-Konfiguration, $\text{R}'\text{R}''\text{N-P=P-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$ ^[7], sind die von **5a-d** signifikant hochfeldverschoben ($\Delta\delta = 100-200$ ppm). Den eindeutigen Beweis für die *cis*-Konfiguration lieferten die Röntgenstrukturanalysen von **5a** und **5b** (Abb. 1)^[8]. Die Moleküle,

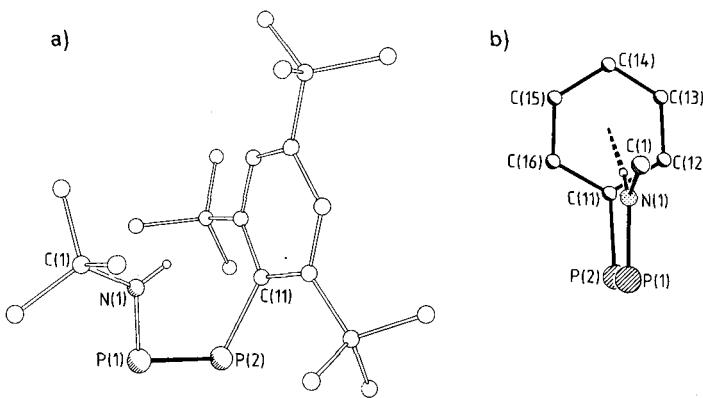


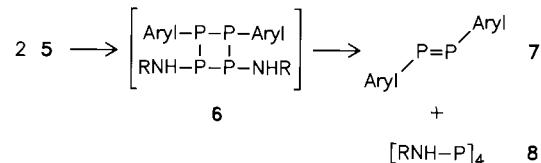
Abb. 1. a) Struktur von **5a** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] (für **5b** in Klammern): P(1)-N(1) 164.5(4) [165.2(5)], P(1)-P(2) 203.8(2) [204.4(2)], P(2)-C(11) 186.2(4) [185.5(5)]; N(1)-P(1)-P(2) 109.9(2) [109.2(2)], P(1)-P(2)-C(11) 102.0(2) [102.2(1)], C(1)-N(1)-P(1) 129.5(3) [127.8(3)]; Torsionswinkel N(1)-P(1)-P(2)-C(11) 0.6(2) [0.5(2)] $^\circ$. b) Ansicht des Grundgerüsts entlang der PP-Achse.

deren Grundgerüste (ohne Me-Gruppen) annähernd C_s -Symmetrie aufweisen, sind bezüglich der PP-Bindung *cis*-konfiguriert, und die vier Atome P(1), P(2), N(1) und C(11)

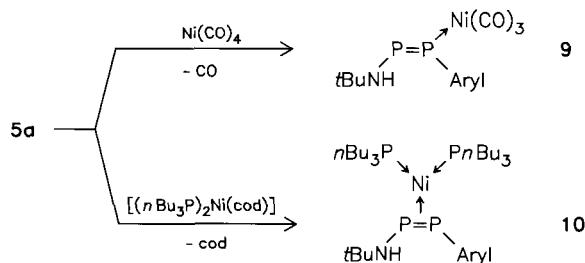
liegen in einer Ebene (Torsionswinkel N(1)-P(1)-P(2)-C(11) 0.6(2) $^\circ$ für **5a**, 0.5(2) $^\circ$ für **5b**).

Die coplanare Anordnung des Aminsubstituenten ermöglicht eine $p-\pi$ -Wechselwirkung mit dem PP-Doppelbindungssystem, die Ursache für die relativ kurzen PN-Abstände (164.5(4) bzw. 165.2(5) pm)^[9] sein könnte, und erklärt die großen Winkel an P(1) (109.9(2) bzw. 109.2(2) $^\circ$). Im Gegensatz zur Aminogruppe ist der Arylsubstituent aus der Ebene des π -Systems herausgedreht (Winkel zwischen den Normalen der PPN-Ebene und der Arenebene 90 $^\circ$). Die Bindungslängen P(2)-C(11) (186.2(4) bzw. 185.5(5) pm), die Winkel an P(2) (102.0(2) bzw. 102.2(1) $^\circ$) und die PP-Bindungslängen (203.8(2) bzw. 204.4(2) pm) liegen in dem für Diphosphene erwarteten Bereich^[3]. Bemerkenswert ist hingegen der Abstand des Aminprotons vom Zentrum des Arylsubstituenten (Abb. 1b), der mit 264 (**5a**) bzw. 270 pm (**5b**) eine schwache attraktive Wechselwirkung zwischen dem Proton und dem π -Bindungssystem des Arens nahelegt^[10]. Inwieweit die Stabilisierung der *cis*-gegenüber der *trans*-Form in **5** auf einen derartigen Kontakt zurückzuführen ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die in kristalliner Form unter Inertgas praktisch unbegrenzt haltbaren Diphosphene **5a-d** zersetzen sich in Lösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage – bei Erwärmung auf 60°C innerhalb weniger Stunden – unter Bildung des *trans*-Diphosphens^[2b] **7** sowie des Cyclotetraphosphans **8**, die als Produkte der Cycloreversion des primär gebildeten Kopf-Kopf-Cyclodimers **6** anzusehen sind.



Analog zu den *trans*-Diphosphenen reagieren auch die *cis*-Diphosphene mit Übergangsmetallverbindungen unter η^1 - oder η^2 -Koordination: Dies konnte durch die Umsetzungen von **5a** mit Nickelverbindungen zu **9** und **10** gezeigt werden.



Experimentelles

1b-d: 50 mmol Adamantyl-NH₂, Et₃CNH₂ bzw. C₆H₂iPr₃NH₂, gelöst in 20 mL Ether, werden bei 0°C tropfenweise mit 39 mL 15proz. nBuLi-Lösung in Hexan (10% Überschuß) versetzt und 1 h bei 25°C nachgerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung bei -60°C zu drei Moläquivalenten PCl₃ (14 mL), gelöst in 40 mL Ether, getropft. Die Reaktionslösung läßt man unter Rühren auf 25°C erwärmen und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbleibende Rückstand wird in Pentan aufgenommen, der LiCl-Niederschlag abgetrennt und das Produkt durch Destillation oder Kristallisation gereinigt. **1b**: 9.4 g (74%), Fp = 25–27°C; **1c**: 9.7 g (61%), K_{p,0.25}T_{orr} = 56–57°C; **1d**: 11.9 g (74%), Fp = 48–50°C. – MS: m/z 253 (**1b**⁰, 12%; 216 (**1c**⁰, 7%); 320 (**1d**⁰, 14%). – ^{31}P -NMR (CDCl₃): δ (**1b**) = 165.8; δ (**1c**) = 156.6; δ (**1d**) = 155.8.

5a,b: Eine Lösung von 10 mmol **2** in 30 mL n-Hexan wird bei 0°C mit 20 mmol **1a** [**5**] bzw. **1b**, gelöst in 20 mL n-Hexan, versetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren auf 25°C gebracht und anschließend 2 h nachgerührt. Die

auf diese Weise gebildeten, als Diastereomerenpaare vorliegenden Diphosphane **4a,b** (^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{4a}) = -60$ (-49) ($J(\text{P},\text{H}) = 174$ (213) Hz), 133 (122) ($J(\text{P},\text{P}) = 173$ (263) Hz); $\delta(\text{4b}) = -59$ (-49) ($J(\text{P},\text{H}) = 170$ (212) Hz), 133 (121) ($J(\text{P},\text{P}) = 170$ (260) Hz) werden mit der äquimolaren Menge Et_3N versetzt. Der entstehende Hydrochloridniederschlag wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und der verbleibende Rückstand durch Kristallisation bei -80°C gereinigt. **5a**: 3.04 g (40%), $\text{Fp} = 117$ – 123°C ; **5b**: 2.7 g (29%), $\text{Fp} = 187$ – 192°C . – MS: m/z 379 (**5a**⁰, 30%); 457 (**5b**⁰, 1%). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{5a}) = 377$, 214 ($J(\text{P},\text{P}) = 526$, $J(\text{P},\text{H}) = 12$ Hz); $\delta(\text{5b}) = 375$, 213 ($J(\text{P},\text{P}) = 524.5$, $J(\text{P},\text{H}) = 12.7$ Hz).

5c,d: Eine Lösung von 10 mmol **1c** bzw. **1d** in 30 mL Ether wird bei -50°C tropfenweise mit einer äquimolaren Menge **3** in 20 mL Ether versetzt. Man lässt unter Rühren auf 25°C erwärmen, zieht das Lösungsmittel weitgehend ab und nimmt den verbleibenden Rückstand mit 50 mL Hexan auf. Nach dem Abtrennen des Niederschlags (LiCl) werden die gebildeten Diphosphane **4c,d** (Diastereomerengemische; ^{31}P -NMR: $\delta(\text{4c}) = -62.3$ (-51.2) ($J(\text{P},\text{H}) = 178$ (212.5) Hz), 136 (121.3) ($J(\text{P},\text{P}) = 175$ (267) Hz); $\delta(\text{4d}) = -62.8$ (-49.4) ($J(\text{P},\text{H}) = 180$ (214) Hz), 142.1 (119.6) ($J(\text{P},\text{P}) = 179$ (270) Hz)) analog wie für **4a,b** beschrieben zu den Diphosphenen **5c,d** umgesetzt. **5c**: 0.85 g (20%), $\text{Fp} = 134$ – 137°C ; **5d**: 1.85 g (35%), $\text{Fp} = 112$ – 115°C . – MS: m/z 421 (**5c**⁰, 23%); 525 (**5d**⁰, 6%). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta(\text{5c}) = 379.0$, 212.3 ($J(\text{P},\text{P}) = 527.2$, $J(\text{P},\text{H}) = 13.1$ Hz); $\delta(\text{5d}) = 379.7$, 209.3 ($J(\text{P},\text{P}) = 523$, $J(\text{P},\text{H}) = 13.6$ Hz).

9: Eine Lösung von 5 mmol **5a** in 50 mL Toluol wird unter Kühlung mit der äquimolaren Menge $\text{Ni}(\text{CO})_4$ versetzt. Hierbei verfärbt sich die Lösung unter heftiger Gasentwicklung von hellgelb nach rotbraun. Man lässt auf 25°C erwärmen und engt die Lösung auf ein Viertel ihres Volumens ein. Zugabe von 20 mL Ether und Abkühlung auf -30°C führt zum Ausfallen der analysenreinen Komplexverbindung **9**. 2.12 g (80%), $\text{Fp} = 112$ – 115°C (Zers.). – MS: m/z 520 (M^0 , 5%). – IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2085$, 2040, 2012 cm^{-1} . – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 164$, 341 ($J(\text{P},\text{P}) = 561$ Hz).

10: Eine Lösung von 5 mmol **5a** in 30 mL Toluol/Hexan (1/1) wird bei 35°C mit der äquimolaren Menge $[(n\text{Bu}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{cod})]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) und 200 mg $n\text{Bu}_3\text{P}$, gelöst in 7 mL Toluol, versetzt, wobei sich die Lösung nach Kirschrot verfärbt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung auf -80°C gebracht; **10** fällt als tiefroter Feststoff aus. In Lösung zersetzt sich **10** bei 25°C innerhalb weniger Stunden. – ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 203 K, $\text{ArylP}^{\text{A}}\text{P}^{\text{K}}\text{NHMe}_3 \cdot \text{Ni}(n\text{Bu}_3\text{P})^{\text{M}}n\text{Bu}_3\text{P}^{\text{X}}$): $\delta(\text{A}) = -55.1$, $\delta(\text{K}) = 85.2$, $\delta(\text{M}) = -3.9$, $\delta(\text{X}) = 4.6$; $^1\text{J}(\text{A},\text{K}) = 427$, $J(\text{A},\text{M}) = 10$, $J(\text{A},\text{X}) = 47.5$, $J(\text{K},\text{M}) = 30.5$, $J(\text{K},\text{X}) = 30.5$, $J(\text{M},\text{X}) = 3.2$ Hz.

Eingegangen am 9. September 1988 [Z 2962]

- [1] S. Patai: *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxygroups*, Wiley, New York 1975.
- [2] a) A.-M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Palillous, M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 875; b) in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen stabile *cis*-Diphosphene wurden allerdings bereits hergestellt: M. Yoshifuji, T. Hashida, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Horiuchi, T. Higuchi, K. Ito, S. Nagase, *Angew. Chem.* 97 (1985) 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 211.
- [3] Übersicht: A. H. Cowley, N. C. Norman, *Polyhedron* 3 (1984) 389.
- [4] E. Niecke, R. Rüger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 155; P. Jutz, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *ibid.* 98 (1986) 894 bzw. 25 (1986) 919.
- [5] O. J. Scherer, P. Klusmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 752.
- [6] W. Paulen, *Dissertation*, Universität Bonn 1984.
- [7] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 447.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **5a** ($\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{NP}_2$) [von **5b** ($\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{NP}_2$)]: $M_r = 379.5$ [457.6]; gelbe Kristalle, $(0.3 \times 0.3 \times 0.4$ [0.15 \times 0.35 \times 0.45] mm^3); Raumgruppe P_{21}/c [$Pbca$], $a = 10.441(7)$ [16.917(8)], $b = 11.094(6)$ [17.026(7)], $c = 21.165(7)$ [19.010(7)] \AA , $\beta = 90.52(4)$ [90°], $V = 2.451$ [5.475] nm^3 , $Z = 4$ [8], $\rho_{\text{ber}} = 1.03$ [1.11] g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.18$ [0.17] mm^{-1} ; 4315 [4831] symmetrieeunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 2293 [2567] mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (258 [284] Parameter) verwendet; P-, N- und C-Atome anisotrop (ungeordnete Methyl-C-Atome der *para-tert*-Butylgruppe von **5a** isotrop), H-Atome (durch Differenzelektronendichtheitbestimmung lokalisiert) mit einem „riding“-Modell verfeinert, Amin-H-Atom frei verfeinert; $R = 0.076$ [0.076] ($R_w = 0.074$ [0.072], $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-53329 (**5a**) und CSD-53407 (**5b**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] In Diaminodiphosphenen mit einer orthogonalen Anordnung des Aminliganden zum zentralen π -System ist die P-N-Bindung 177 pm lang: E. Niecke, R. Rüger, M. Lysek, S. Pohl, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 95 (1983) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 486.
- [10] Vgl. hierzu B. V. Cheney, M. W. Schulz, J. Cheney, W. G. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4195, zit. Lit.

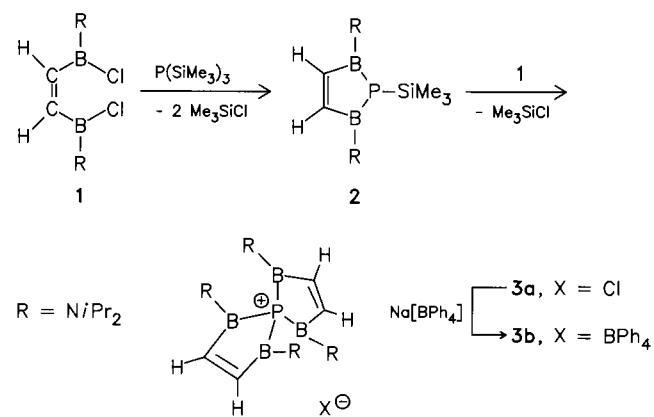
Ein Tetraborylphosphonium-Ion mit spiroheterocyclischem Aufbau**

Von Matthias Drieß, Pascal Frankhauser, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bor-Phosphor-Verbindungen mit organischen Substituenten sind weit weniger untersucht als die entsprechenden Bor-Stickstoff-Verbindungen^[1]. In Phosphinoboranen ($\text{R}_2\text{P}-\text{BR}_2$), $n = 1$ – 4 ^[2], liegen σ^3 - oder σ^4 -koordinierte Bor- und Phosphoratome vor; in Phosphonioboranen $\text{R}_3\text{P}-\text{BR}_3$ („Phosphanboranen“) haben B- und P-Atome die Koordinationszahl 4. Für BP-Verbindungen mit λ^5 -Phosphor- und λ^3, σ^3 -Boratomen, zu denen auch *P*-Borylphosphorane $\text{R}_2\text{B}-\text{PR}_4$ und *P*-Borylphosphonium-Ionen [$\text{R}_2\text{B}-\text{PR}_3$]⁰ gehören, gibt es unseres Wissens bisher kein Beispiel.

Wir berichten hier über die Tetraborylphosphonium-Verbindungen **3a,b** als erste Verbindungen mit λ^5, σ^4 -Phosphor- und λ^3, σ^3 -Boratomen. Der spirocyclische Aufbau des Phosphonium-Ions mit tetraedrischer Koordination am Phosphoratom ist durch das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse von **3b** gesichert.



Die Verbindung **3a** wurde erstmals in 17% Ausbeute als farbloser Feststoff bei der Synthese des $\text{C}_2\text{B}_2\text{P}$ -Derivats **2** aus dem Diborylethen **1** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ erhalten^[3]. Setzt man **1** und $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ im Molverhältnis 2:1 bei 140°C um, so steigt die Ausbeute an **3a** auf 64%. Für die kinetische Stabilisierung des Spirokations von **3** sind die voluminösen NiPr_2 -Gruppen an den Boratomen essentiell; andere Derivate von **3**, z. B. mit $\text{R} = \text{NMe}_2$, NEt_2 , wurden nicht erhalten.

3a ist in CH_2Cl_2 und CHCl_3 gut löslich, in Toluol und THF dagegen nicht. Der ionische Aufbau von **3a** lässt sich nach Ersatz von Cl^0 durch das nicht koordinierende $[\text{BPh}_4]^-$ -Ion (\rightarrow **3b**) durch Vergleich der ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen belegen: **3a** und **3b** haben fast identische δ -Werte (-190.5 bzw. -187.3).

Die für Phosphoniumsalze ungewöhnliche Hochfeldlage der ^{31}P -NMR-Signale von **3** erklärt sich aus dem σ -elektropositiven Charakter der Boratome gegenüber Phosphor, für den es schon lange andere Hinweise gibt^[4]. Der elektropositive Charakter der Boratome in **3** ist mit dem von H-Atomen als Substituenten vergleichbar [$\text{MePH}_2^0\text{Cl}^0$: $\delta(\text{P}) = -156$ ^[5]]; das Phosphoratom in Tetraorganophos-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. M. Drieß, Dipl.-Chem. P. Frankhauser, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.