

Cyanidabbau von $(\text{PhP})_5$: Bildung, Struktur und Reaktionen des Phenyl-cyanphosphid-Ions¹⁾

Alfred Schmidpeter^{*a}, Karl-Heinz Zirzow^a, Günther Burget^a,
Gottfried Huttner^b und Ibrahim Jibril^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2, und

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz^b,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 20. Juli 1983

Phenyl-cyanphosphid PhPCN^- entsteht bei den Reaktionen von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit Phenyllithium und von $\text{PhP}(\text{CN})_2$ mit CN^- , sowie präparativ verwertbar durch nucleophilen Abbau von $(\text{PhP})_5$ mit Ammonium- oder Phosphoniumcyaniden. Mit Schwefel kann es weiter zu Phenyl-cyandithiophosphinat **4**, durch Alkylieren zu Alkyl(phenyl)-cyanphosphanen **6** und durch deren Hydrolyse zu Alkyl(phenyl)phosphanoxiden **7** umgesetzt werden. – Die röntgenographisch bestimmte Struktur von $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{PhPCN}$ (**3c**) zeigt ein fast planares Anion mit einem CPC-Winkel von 102° . Der lange PC- und kurze CN-Abstand der PCN-Gruppe läßt PhPCN^- als „Cyanidkomplex des Phenylphosphinidens“ erscheinen.

Degradation of $(\text{PhP})_5$ by Cyanide:

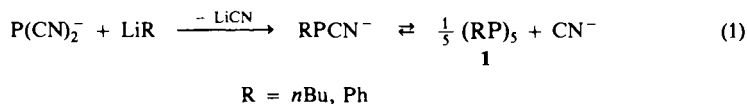
Formation, Structure, and Reactions of the Phenyl Cyanophosphide Ion¹⁾

Phenyl cyanophosphide PhPCN^- is formed in the reactions of $\text{P}(\text{CN})_2^-$ with phenyllithium and of $\text{PhP}(\text{CN})_2$ with CN^- , and it may best be prepared by nucleophilic degradation of $(\text{PhP})_5$ with ammonium or phosphonium cyanides. With sulfur it yields phenyl cyanodithiophosphinates **4**, by alkylation alkyl(phenyl)cyanophosphanes **6** and by hydrolysis of the latter alkyl(phenyl)phosphine oxides **7**. – The molecular structure of $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]\text{PhPCN}$ (**3c**) as determined by X-ray analysis shows an almost planar anion with a 102° CPC angle. A long PC and short CN bond in the PCN group make PhPCN^- appear as "cyanide complex of phenylphosphinidene".

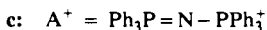
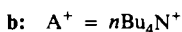
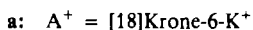
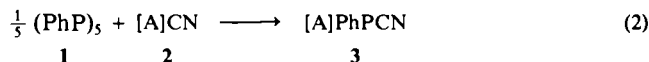
$(\text{RP})_n\text{RPCN}^-$ -Gleichgewichte; drei Darstellungswege für PhPCN^-

Im Vergleich etwa zum Diphenylphosphid Ph_2P^- ist im Dicyanphosphid $\text{P}(\text{CN})_2^-$ die anionische Ladung weitgehend vom Phosphor auf die Substituenten übergegangen und die Basizität damit erheblich erniedrigt²⁾. Der Phosphor in $\text{P}(\text{CN})_2^-$ reagiert dennoch leicht mit Elektrophilen und – wie sich jetzt zeigt – andererseits auch mit Nucleophilen³⁾. So entsteht bei der Umsetzung von [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid mit Phenyllithium nach (1), $\text{R} = \text{Ph}$, das $\text{Ph}_2\text{P}^-/\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Zwischenglied Phenyl-cyanphosphid. Dieses spaltet zum Teil Cyanid ab und setzt sich mit Pentaphenylcyclopentaphosphan ins Gleichgewicht. In entsprechender Weise führt die 1:1-Umsetzung mit *n*-Bu-

tyllithium nach (1), $R = n\text{Bu}$, offenbar zum *n*-Butyl-cyanphosphan, das aber sofort und so weitgehend zerfällt, daß es als solches nicht beobachtet wird. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt mit δ (THF) = 12.6, daß daraus in glatter Reaktion das Penta-*n*-butyl-cyclopentaphosphan⁴⁾ entsteht.



Da beim Phenyl-cyanphosphid der Zerfall nur zu einem ausgewogenen Gleichgewicht führt, sollte sich umgekehrt das Pentaphenylcyclopentaphosphan **1** durch Cyanid abbauen lassen. Tatsächlich stellt sich bei dessen Reaktion mit [18]Krone-6-Kaliumcyanid (**2a**) das besagte Gleichgewicht wieder ein und durch Reaktion mit quartären Ammonium- und Phosphoniumcyaniden **2b, c** lassen sich daraus nach (2) die entsprechenden Phenyl-cyanphosphide **3b, c** auch präparativ gewinnen. Wir nehmen an, daß diese Reaktion (ähnlich wie der S_8 -Abbau⁵⁾) durch eine nucleophile Ringöffnung eingeleitet wird und über einen stufenweisen Kettenabbau verläuft. Die dabei zu erwartenden Zwischenstufen reagieren offenbar (wieder wie beim S_8 -Abbau) schneller weiter als sie gebildet werden. Jedenfalls lassen sie sich spektroskopisch nicht nachweisen. Laufende Untersuchungen zeigen, daß $(\text{PhP})_5$ auch von bestimmten anderen anionischen Nucleophilen in gleicher Weise abgebaut wird.



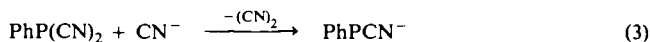
Während mit $\text{X} = \text{Halogen}$ die Anionen PhPX^- (wie sie bei der PhPX_2 -Reduktion sicher durchlaufen werden) instabil sind und unter Abspaltung von X^- zerfallen und Cyclophosphane liefern, läßt sich also das Anion mit $\text{X} = \text{CN}$ im umgekehrten Sinne darstellen. Gleiches gilt, wenn S anstelle von PhP steht: Thiohypohalogenit-Ionen SX^- sind unbeständig und zerfallen in Schwefel und Halogenid, das Thiocyanat-Ion SCN^- wird aber umgekehrt aus Schwefel und Cyanid dargestellt.

Die chemische ^{31}P -Verschiebung des nach (1) oder (2) gebildeten PhPCN^- liegt mit $\delta = -109$ erwartungsgemäß und sogar ziemlich genau in der Mitte⁶⁾ zwischen der von Ph_2P^- (0 bis -24)⁸⁾ und $\text{P}(\text{CN})_2^-$ (-193)²⁾.

Sie ändert sich weder mit dem Gegenion A^+ ($[18]\text{Krone-6-K}^+$, $n\text{Bu}_4\text{N}^+$, $\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3^+$) noch mit dem Lösungsmittel (THF, Dioxan) signifikant. Gleiches gilt für die übrigen NMR-Daten (Tab. 1). In den ^{13}C -Verschiebungen und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen schließt sich PhPCN^- den entsprechenden ungemischt substituierten Phosphiden $\text{P}(\text{CN})_2^-$, $\delta^{13}\text{C}$ (J_{PC})⁹⁾ = 132.8 (104.9 Hz) und Ph_2P^- , $\delta^{13}\text{C}$ (J_{PC})¹⁰⁾ = 158.3 (52.2 Hz) C-*i*, 129.9 (17.7 Hz) C-*o*, 127.6 (5.0 Hz) C-*m*, 118.8 C-*p*, eng an. Der in der Verschiebung von C-*p*

zum Ausdruck kommende Effekt des Phosphidphosphors entspricht etwa dem einer Aminogruppe¹¹).

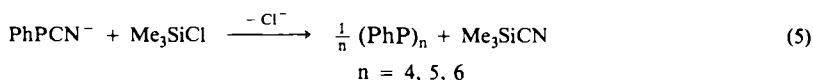
Nun wurde vor kurzem bereits die Darstellung von [Et₄N]PhPCN beschrieben¹². Der dort eingeschlagene Weg (3) schließt sich an die Bildung von P(CN)₂⁻ bei der Umsetzung von P(CN)₃ mit CN⁻ an¹³. Das aus Phenyl-dicyanphosphan und Tetraethylammonium-cyanid in CH₂Cl₂ als Reaktionsmedium entstehende Produkt zeigt jedoch eine Verschiebung δ³¹P = 61.3¹², die sicher außerhalb des für PhPCN⁻ in Betracht zu ziehenden Bereichs liegt. Tatsächlich ist PhPCN⁻ nach unserer Erfahrung in Methylencchlorid auch nicht beständig (s. u.). Wird dagegen die gleiche Umsetzung (3) mit **2b** in Tetrahydrofuran durchgeführt, so liefert auch sie ein Produkt mit δ³¹P = -109.



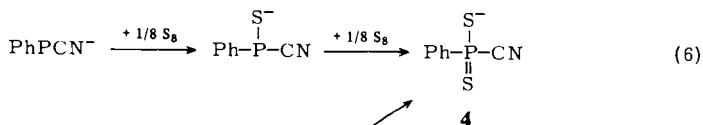
Reaktionen von PhPCN⁻; Alkyl(phenyl)-cyanphosphane, Alkyl(phenyl)phosphanoxide

Das Phenyl-cyanphosphid **3c** fällt in gut ausgebildeten, orangeroten Kristallen an, die allerdings nicht unzersetzt wieder in Lösung gebracht werden können. Für weitere Umsetzungen wird das Phenyl-cyanphosphid zweckmäßig in frisch aus **1** und **2b** bereiteter Tetrahydrofuranlösung verwendet.

Mit basischen oder schwach sauren protischen Reagenzien wie Diethylamin oder Phenol reagiert PhPCN⁻ nicht. Bei der Hydrolyse entsteht durch Disproportionierung Phenylphosphan. Um eine Protonierung ohne Solvolyse zu bewirken, wurde das Phenyl-cyanphosphid mit Fluorsulfonsäure umgesetzt (4). Das dabei entstehende Phenyl-cyanphosphan zerfällt jedoch sofort im Sinne der Umkehrung der Bildungsreaktion (2). Auch die Umsetzung mit Chlortrimethylsilan liefert nur ein Gemisch der Phenyl-cyclophosphane (5).

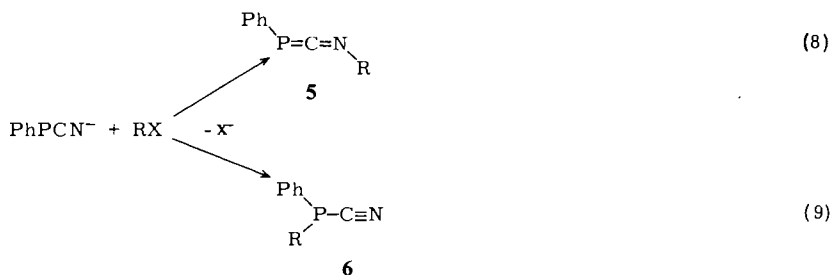


Mit Schwefel reagiert Phenyl-cyanphosphid zum Phenyl-cyandithiophosphinat **4**. Wie bei der Überführung²⁾ von P(CN)₂⁻ in PS₂(CN)₂⁻ läßt sich auch hier die Stufe, in der nur ein Schwefelatom angelagert ist, das Phenyl-cyanthiophosphinit, nicht fassen



(6). Zum Vergleich wurde **4** auch aus Phenylperthiophosphonsäureanhydrid und Tetra-butylammonium-cyanid dargestellt (7).

Geht man noch einmal davon aus, daß PhP und S einander vertreten können, so sollte das Phenyl-cyanphosphid-Ion PhPCN^- mit dem Thiocyanation SCN^- zu vergleichen sein. Wie dieses sollte das Phenyl-cyanphosphid-Ion z.B. bei der Alkylierung grundsätzlich ambivalent nach (8) oder (9) reagieren können und dabei entweder eine Art Carbodiimid **5**, in dem ein Stickstoff gegen Phosphor ausgetauscht ist¹⁴⁾, oder ein Alkyl(phenyl)-cyanphosphan **6** liefern. Die Verbindungen **5** würden den bei der Alkylierung von SCN^- bevorzugt entstehenden Isothiocyanaten entsprechen. Beim Phenyl-cyanphosphid verschieben sich die Verhältnisse jedoch erwartungsgemäß zuungunsten der *N*-Alkylierung, so daß wir ausschließlich *P*-Alkylierung beobachten. Neben **6** entsteht dabei durch Umkehrung der Bildungsgleichung (2) immer auch ein mehr oder weniger großer Anteil $(\text{PhP})_3$.



| | a | b | c | d | e | f | g | h | i |
|---|----|----|----|--------------|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|
| R | Me | Et | Bu | <i>c</i> Hex | CH_2Ph | CH_2COMe | $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ | CH_2Cl | $\text{C}_2\text{H}_4/2$ |
| X | I | Br | Cl | Br | Br | Cl | Br | Cl | Br |

Trotz dieser Belastung eröffnet die Reaktionsfolge (2), (9) einen interessanten und variationsfähigen Zugang zu gemischtsubstituierten Cyanphosphanen **6** und Folgeprodukten (s. u.). Von den Alkyl(phenyl)-cyanphosphanen wurden bislang nur **6a**, **b** an anderer Stelle beschrieben¹⁵⁾.

In Tab. 1 sind die NMR-Daten einiger Vertreter **6** denen von PhPCN^- (**3**) gegenübergestellt. Abgesehen von Phosphor und *ipso*-Kohlenstoff reagiert vor allem der *para*-Kohlenstoff auf die Alkylierung des Phosphors und signalisiert ein Erlöschen des mesomeren Effekts (s. o.). Die in Tab. 2 zusammengestellten Werte zeigen, daß der CN-Kohlenstoff mit $\delta^{13}\text{C}$ ebenso wie mit $^1J_{\text{PC}}$ die Elektronendichte am Phosphor empfindlich und verlässlich widerspiegelt. Die aus Tab. 1 neu hinzugekommenen Werte ordnen sich dabei zwanglos ein. Die Vertreter **6b** und **6e** belegen durch die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtbare Diastereotopie der beiden Methylenprotonen die erwartete pyramidale Struktur des Phosphors. Immerhin könnte die Cyangruppe bewirken, daß die Inversionsbarriere für **6** gegenüber anderen Phosphanen abgesenkt ist. Jedoch beobachtet man für die CH_2 -Protonen in **6e** auch bei 185°C noch den AB-Teil eines ABX-Systems ohne deutliche Verbreiterung. Selbst bei dieser Temperatur bleibt die Inversion also noch langsam. Schon früher hat *Mislow* darauf hingewiesen, daß die Cyangruppe

offenbar nur einen vergleichsweise kleinen Einfluß auf die Inversion am Phosphor ausübt¹⁶⁾.

Tab. 1. NMR-Daten des Phenyl-cyanphosphid-Ions und einiger Alkyl(phenyl)-cyanphosphane; J in Hz

| Verbindung | PhPCN ⁻ 3b | MePhPCN 6a | EtPhPCN 6b | PhCH ₂ (Ph)PCN 6e | |
|--|--------------------------|---------------------|--------------------------------|---|--------------|
| Lösungsmittel | Dioxan | CDCl ₃ | CDCl ₃ | CDCl ₃ | |
| $\delta^{31}\text{P}$ | -109.0 | -49.4 ^{a)} | -32.7 ^{a)} | -34.9 | |
| $\delta^{13}\text{C}(J_{\text{PC}},$ $^1J_{\text{CH}})$ | R- α | 11.3 (10.3, 133.5) | 21.1 (8.8) | 35.3 (13.4) | |
| | R- β | | 9.9 (9.5) | | |
| | Ph- <i>i</i> | 152.9 (47.7) | 130.3 (5.7) ^{b)} | c) | c) |
| | Ph- <i>o</i> | 127.4 (22.1, 155.9) | 132.3 (21.4, 155.5) | 132.9 (21.2) | 132.9 (21.9) |
| | Ph- <i>m</i> | 126.5 (6.1, 155.3) | 129.1 (8.1, 162.1) | 129.1 (8.8) | c) |
| | Ph- <i>p</i> | 118.0 (-, 159.5) | 129.3 (-, 161.3) ^{d)} | 130.5 (-) | c) |
| | CN | 138.7 (103.1) | 122.6 (73.3) | 121.5 (71.8) | 121.2 (72.3) |
| $\delta^1\text{H}(J_{\text{PH}},$ $^2J_{\text{HH}})$ | R- α | 1.70 (5.4) | 1.96 (1.5) ^{e)} | 3.27 (8.7), 3.30 (3.2) ^{f)} | |
| | R- β | | 1.06 (16.4, 7.4) | | |

a) In THF. - b) Werte wegen teilweiser Überlagerung unsicher. - c) Überlagert. - d) $^2J_{\text{CH}} = 7.3$ Hz. - e) Diastereotope CH₂-Protonen, J_{PH} wegen Signalüberlagerung unsicher. - f) $^2J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz.

Tab. 2. $\delta^{13}\text{C}$ und $^1J_{\text{PC}}$ (Hz) des Cyankohlenstoffs in R¹R²PCN

| R ¹ | R ² | $\delta^{13}\text{C}$ | $^1J_{\text{PC}}$ | Lit. |
|---------------------------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|------------|
| CN | CN | 111.7 | 60.1 | 9) |
| CN | Ph | 113.7 | 60.9 | 17) |
| CN | MeCOCH ₂ | 113.9 | 65.7 | 9) |
| CN | Me | 114.8 | 66.6 | 9) |
| CN | Me ₂ N | 116.5 | 74.9 | 17) |
| Ph | Et | 121.5 | 71.8 | Tab. 1, 6b |
| Ph | PhCH ₂ | 121.2 | 72.3 | Tab. 1, 6e |
| Ph | Me | 122.6 | 73.3 | Tab. 1, 6a |
| 1-Methyl-2-chinolinyliden | | 127.2 | 102.5 | 9) |
| 1,3-Dimethyl-2-benzimidazolidinyliden | | 128.0 | 100.7 | 9) |
| [18]Krone-6-Na CN | | 132.8 | 104.9 | 9) |
| <i>n</i> Bu ₄ N | Ph | 138.9 | 103.1 | Tab. 1, 3 |

Die Hydrolyse von 6 nach (10) liefert Alkyl(phenyl)phosphanoxide 7. Hierbei wird das zum Cyclophosphanabbau (2) benötigte Cyanid wieder freigesetzt. Wird es im Kreis geführt, sollte sich auf die Reaktionsfolge (2), (9), (10) eine wirtschaftliche Synthese für 7 gründen lassen.

Tab. 3. Strukturparameter von 3c^{a, b)}

| Atom | x/a | y/b | z/c | U |
|------|-----------|------------|------------|----------|
| P1 | 0.6973 | 0.0774(3) | 0.2668 | 0.031(1) |
| C2 | 0.5988(8) | 0.0969(7) | 0.0739(8) | 0.035(3) |
| C3 | 0.570(1) | 0.144(1) | -0.011(1) | 0.050(5) |
| C4 | 0.6020(9) | 0.2220(8) | -0.0116(9) | 0.044(3) |
| C5 | 0.663(1) | 0.2562(9) | 0.069(1) | 0.037(4) |
| C6 | 0.6922(8) | 0.2117(7) | 0.1530(8) | 0.035(3) |
| C1 | 0.6603(8) | 0.1324(7) | 0.1553(8) | 0.037(3) |
| C8 | 0.516(1) | 0.074(1) | 0.261(1) | 0.040(4) |
| C9 | 0.448(1) | 0.083(1) | 0.301(1) | 0.048(5) |
| C10 | 0.470(1) | 0.110(1) | 0.389(1) | 0.052(5) |
| C11 | 0.564(1) | 0.1267(8) | 0.449(1) | 0.054(4) |
| C12 | 0.631(1) | 0.1188(9) | 0.4091(9) | 0.051(4) |
| C7 | 0.608(1) | 0.0906(9) | 0.315(1) | 0.032(4) |
| C14 | 0.7578(9) | -0.0509(8) | 0.1870(8) | 0.038(3) |
| C15 | 0.764(1) | -0.1327(9) | 0.167(1) | 0.057(4) |
| C16 | 0.715(1) | -0.1904(9) | 0.198(1) | 0.055(4) |
| C17 | 0.662(1) | -0.169(1) | 0.242(1) | 0.062(5) |
| C18 | 0.651(1) | -0.087(1) | 0.264(1) | 0.043(4) |
| C13 | 0.698(1) | -0.029(1) | 0.235(1) | 0.036(4) |
| P2 | 0.8914(2) | 0.0767(3) | 0.4040(2) | 0.032(1) |
| C21 | 0.832(1) | -0.0484(8) | 0.4848(9) | 0.048(4) |
| C22 | 0.8219(9) | -0.1285(8) | 0.5053(9) | 0.045(3) |
| C23 | 0.864(1) | -0.1873(8) | 0.479(1) | 0.051(4) |
| C24 | 0.924(1) | -0.169(1) | 0.424(1) | 0.056(5) |
| C25 | 0.934(1) | -0.088(1) | 0.402(1) | 0.049(5) |
| C20 | 0.887(1) | -0.0275(9) | 0.432(1) | 0.029(4) |
| C27 | 0.9529(9) | 0.1235(8) | 0.2602(9) | 0.043(3) |
| C28 | 1.023(1) | 0.1361(9) | 0.223(1) | 0.054(4) |
| C29 | 1.111(1) | 0.1165(9) | 0.269(1) | 0.044(4) |
| C30 | 1.140(1) | 0.086(1) | 0.362(1) | 0.051(5) |
| C31 | 1.072(1) | 0.072(1) | 0.402(1) | 0.049(5) |
| C26 | 0.978(1) | 0.0905(9) | 0.350(1) | 0.029(4) |
| C33 | 0.992(1) | 0.0913(9) | 0.6006(9) | 0.051(4) |
| C34 | 1.026(1) | 0.1323(9) | 0.685(1) | 0.040(4) |
| C35 | 0.9980(9) | 0.2103(8) | 0.6890(9) | 0.044(3) |
| C36 | 0.937(1) | 0.249(1) | 0.608(1) | 0.049(5) |
| C37 | 0.9032(9) | 0.2089(8) | 0.5207(9) | 0.042(3) |
| C32 | 0.9309(8) | 0.1292(7) | 0.5170(8) | 0.030(3) |
| N1 | 0.794(1) | 0.1117(5) | 0.336(1) | 0.035(2) |
| P3 | 0.3895(4) | -0.0817(3) | 0.0924(4) | 0.075(1) |
| CY | 0.367(1) | -0.115(1) | 0.193(1) | 0.079(6) |
| N2 | 0.355(1) | -0.137(1) | 0.259(1) | 0.103(5) |
| CX2 | 0.245(1) | 0.030(1) | 0.094(1) | 0.063(4) |
| CX3 | 0.190(1) | 0.0983(9) | 0.053(1) | 0.062(4) |
| CX4 | 0.194(1) | 0.138(1) | -0.022(1) | 0.089(6) |
| CX5 | 0.268(1) | 0.109(1) | -0.058(1) | 0.092(6) |
| CX6 | 0.324(1) | 0.0477(9) | -0.016(1) | 0.063(4) |
| CX1 | 0.314(1) | 0.005(1) | 0.056(1) | 0.062(4) |

a) Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

b) Die Numerierung der Atome entspricht den Abbildungen. Die Ringe I, II, ... VI enthalten in fortlaufender Numerierung die Atome C1 - C37. P1: Ring I - III; P2: Ring IV - VI.

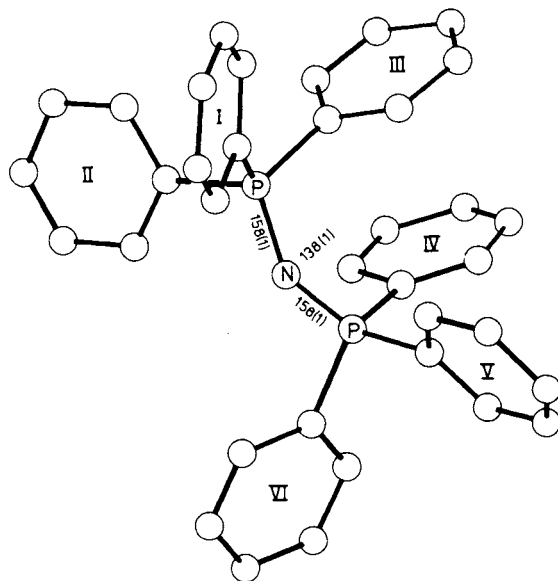


Abb. 1. Struktur des Kations $\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3^+$ in **3c** mit PN-Bindungsängen (pm) und NPN-Winkel ($^\circ$)

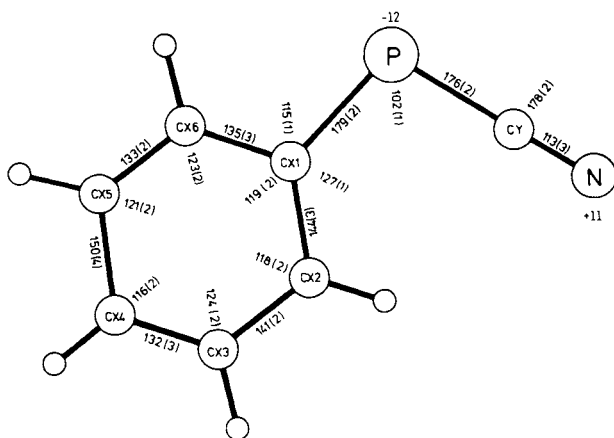
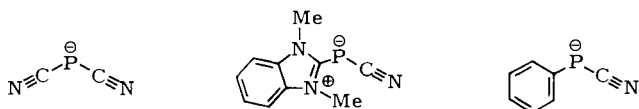


Abb. 2. Struktur des Anions PhPCN^- in **3c** mit Bindungsängen (pm) und -winkeln, sowie den Abweichungen (pm) von P und N aus der Molekülebene (alle übrigen Abweichungen von der Ebene < 5 pm)

Im Anion interessierte das Wechselspiel der beiden Substituenten Ph und CN mit dem verknüpfenden Phosphor. Zum Vergleich bieten sich die Strukturen von [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid^{7,9)} und von 2-(Cyanphosphiniden)-1,3-dimethyl-

benzimidazolin^{7,20} an, deren relevante Daten (gegebenenfalls Mittelwerte) denen von **3c** hier gegenübergestellt sind:



| | | | |
|-----------------------|-------|--------|----------|
| α CPC | 95,2° | 101,7° | 101,9° |
| d P-C _{Ar} | | 177,1 | 178,6 pm |
| d P-CN | 167,8 | 168,0 | 175,8 pm |
| d C≡N | 114,1 | 114,1 | 112,9 pm |

Man sollte erwarten, daß im PhPCN⁻ der Phenylrest relativ wenig von der Phosphid-Ladung übernimmt und damit mehr dem Cyanrest zur Delokalisation überläßt als in den Vergleichsverbindungen, was zu einer kürzeren PC- und einer längeren CN-Bindung führen würde. Statt dessen wird umgekehrt $d(\text{P}-\text{CN})$ eher größer und $d(\text{C}\equiv\text{N})$ numerisch kleiner gefunden als in den beiden anderen Fällen. Andererseits ist $d(\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5)$ marginal kürzer als in Phenylphosphanen (182–184 pm)²¹. Zusammengekommen legen die Abstandsverhältnisse nahe, PhPCN⁻ als „Cyanidkomplex des Phenylphosphinidens“ aufzufassen. Diese Auffassung paßt gut zu der leichten Abspaltbarkeit von CN⁻, wie sie im Bildungsgleichgewicht (2) und bei den meisten vorstehend beschriebenen Reaktionen beobachtet wird.

Das zum PhPCN⁻ isoelektronische Phenylthiocyanat PhSCN ist u. W. strukturell noch nicht untersucht, wohl dagegen ein Derivat, das Azobenzol-2-thiocyanat²². Bemerkenswerterweise hat man auch hier unerwartete Abstandsverhältnisse gefunden, nämlich eine ungewöhnlich lange S–CN-Bindung und eine ungewöhnlich kurze S–C(Aryl)-Bindung. Sie führten dazu, „einen etwas ionischen Charakter der S–CN-Bindung“ zu vermuten²³, ganz im Sinne des oben für PhPCN⁻ Gesagten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

[18]Krone-6-Kalium-phenylcyanphosphid (**3a**)

a) 6 ml einer THF-Lösung, die 0.84 mmol [18]Krone-6-KP(CN)₂ enthielten, wurden bei –78 °C mit 0.6 ml einer 1.4 M benzolischen Lösung von Phenyllithium versetzt und über Nacht aufgetaut. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 2 ml THF aufgenommen. –³¹P-NMR: $\delta = -4.7$ (m, (PhP)₃) und -110.7 (s, PhPCN⁻) in vergleichbarer Intensität.

b) 118.6 mg (0.22 mmol) (PhP)₃ (**1**) und 290.4 mg (1.1 mmol) [18]Krone-6 in 3 ml THF wurden mit 71.6 mg (1.1 mmol) KCN bei Raumtemp. gerührt. Im ³¹P-NMR-Spektrum nahm das Signal bei $\delta = -110$ für PhPCN⁻ auf Kosten des Signals für (PhP)₃ zu und erreichte nach 1 d etwa die gleiche Intensität. Längere Reaktionszeiten führten zwar zum vollständigen Verbrauch von (PhP)₃, nicht aber zur Bildung von mehr PhPCN⁻, sondern von Folgeprodukten. Eine Isolierung des Phenylcyanphosphids gelang nicht.

Tetra-n-butylammonium-phenylcyanphosphid (3b)

a) 599.1 mg (2.23 mmol) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ und 241.0 mg (0.45 mmol) $(\text{PhP})_5$ (**1**) bildeten in 4 ml THF (oder Dioxan) momentan eine orangegelbe Lösung. ^{31}P -NMR: $\delta = -109$ (-111), s; keine Nebenprodukte. Diese Lösung wurde unmittelbar für die weiteren Umsetzungen verwendet (s. u.). Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein Öl, das sich nur unter teilweiser Zersetzung wieder lösen ließ.

b) 273.4 mg (1.71 mmol) $\text{PhP}(\text{CN})_2$ und 459.1 mg (1.71 mmol) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{CN}^-$ in 4 ml THF gaben eine orangegelbe, später dunkelbraune Lösung. ^{31}P -NMR: bereits nach 3 h fehlte das Signal $\delta = -75$ von $\text{PhP}(\text{CN})_2$, die statt dessen auftretenden Signale $\delta = 58$ und 28 nahmen innerhalb von ca. 5 d langsam zugunsten des Signals $\delta = -110$ von PhPCN^- ab.

Triphenyl(triphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-phenylcyanphosphid (3c): 880.6 mg (1.56 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{CN}$ und 168.4 (0.31 mmol) $(\text{PhP})_5$ (**1**) in 7 ml THF ergaben momentan eine orangefarbene Lösung. ^{31}P -NMR: $\delta = +21$ $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+]$ und -108 (PhPCN^-). Durch Übersichten mit Petrolether ließen sich daraus orangefarbene Kristalle fällen, unlöslich in THF, löslich in CHCl_3 , jedoch unter Zersetzung. Ausb. 882.0 mg (84%), Schmp. $133-136^\circ\text{C}$.

$[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2]\text{C}_7\text{H}_5\text{NP}$ Ber. C 76.78 H 5.24 N 4.16 Gef. C 75.70 H 5.74 N 4.12

Werden die Kristalle wie üblich zur Analyse (unter trockenem Argon) zerrieben, so findet man viel stärker vom Berechneten abweichende, aber in engen Grenzen reproduzierbare Werte, die der Aufnahme von 2 mol Wasser entsprechen.

$3\text{c} + 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{C}_{43}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{P}_3\text{O}_2$ (708.7) Ber. C 72.87 H 5.55 N 3.95
Gef. C 72.64 H 5.56 N 3.56

Phenylcyanphosphan, PhHPCN: Die THF-Lösung von **3b** wurde bei -60°C mit der äquimolaren Menge HSO_3F versetzt und bei dieser Temperatur vermessen. ^{31}P -NMR: $\delta = -10$, $(\text{PhP})_5$; -48 , $(\text{PhP})_4$; -99 , d, $J_{\text{PH}} = 250$ Hz, PhHPCN; Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 1.

Triphenyl(triphenylphosphoranylidenamino)phosphonium-phenylcandithiophosphonat, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{PhPS}_2\text{CN}$

a) Auf Zugabe von 58.3 mg (0.23 mmol) S_8 zur orangefarbenen Lösung aus 97.9 mg (0.18 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 513.2 mg (0.91 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{CN}$ in 6 ml THF verblaßt deren Farbe rasch. Nach 1 h wurde das THF abgezogen und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

b) 200.8 mg (0.37 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 499.3 mg (1.86 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{CN}$ in 10 ml THF wurden mit 119.3 mg (0.47 mmol) S_8 versetzt. ^{31}P -NMR: $\delta = 38$ (übereinstimmend mit einer unabhängig aus $(\text{PhPS}_2)_2$ und $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{CN}$ dargestellten Probe). Nach 1 h und Abziehen des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück. In wenig Methanol aufgenommen und mit 1050 mg (1.86 mmol) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]\text{CN}$ versetzt lieferte es einen farblosen Niederschlag. Nadeln aus Acetonitril, Schmp. $178-179^\circ\text{C}$.

$[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2]\text{C}_7\text{H}_5\text{NPS}_2$ (736.8) Ber. C 70.10 H 4.79 N 3.80 Gef. C 69.72 H 5.22 N 3.72

Methyl(phenyl)cyanphosphan (6a): Die aus 522 mg (0.97 mmol) $(\text{PhP})_5$ und 1.30 g (4.84 mmol) $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{CN}$ in 10 ml THF entstehende Lösung wurde mit 0.3 ml Methyljodid versetzt. Nach Abtrennen des quantitativ ausfallenden $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{I}$ wurde das Filtrat destilliert, wobei **6a** bei 60°C (Bad)/ 10^{-3} mbar als farbloses Öl überging. Infolge rascher Oxidation beim Einwiegen fallen die C, H, N-Werte zu niedrig aus. Leitet man Luft durch eine Lösung von **6a** in CDCl_3 , so verschwindet sein ^{31}P -Signal bei -47.9 zugunsten eines neuen $\delta = 40.7$, $J_{\text{PCH}} = 13.1$ Hz, das dem Oxid $\text{MePh}(\text{O})\text{CN}$ zuzuschreiben ist.

In gleicher Weise wurde **3b** umgesetzt mit:

EtBr zu **6b**, destilliert bei 50 °C/10⁻⁴ mbar.

BuCl zu **6c**, $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}) = -37.8$.

cHexBr zu **6d**, $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}) = -25.6$.

PhCH₂Br zu **6e**, destilliert bei 150 °C/10⁻⁴ mbar.

ClCH₂CO₂Me zu **6f**, $\delta^{31}\text{P} = -54.0$.

BrCH₂CO₂Et zu **6g**, $\delta^{31}\text{P} = -48.0$.

CH₂Cl₂ zu **6h**, destilliert bei 160 °C/10⁻³ mbar, $\delta^{31}\text{P} = -44.4$; $\delta^1\text{H}(\text{CDCl}_3) = 1.63$ (d, $J_{\text{PCH}} = 14.6$ Hz, CH₂).

BrCH₂CH₂Br zu **6i**, $\delta^{31}\text{P} = -45.8$; -46.0 (Diastereomerengemisch etwa 2:1).

Benzyl(phenyl)phosphanoxid (7e): Die wie oben aus 1.90 g (3.53 mmol) (PhP)₅, 4.73 g (17.63 mmol) [nBu₄N]CN und 2.10 ml (17.63 mmol) PhCH₂Br in 10 ml THF bereitete Lösung von **6e** wurde mit 0.64 ml (35.26 mmol) Wasser 1 d auf 70 °C gehalten. Nach Abziehen des THF wurde der Rückstand mit Benzol extrahiert und die Benzollösung eingedampft. 2.91 g (76%) farbloses Pulver, Schmp. 112–114 °C (Lit.²⁴) 119–120 °C). $-\text{}^{31}\text{P-NMR}$: $\delta(\text{THF}) = 24.0$ ($J_{\text{PH}} = 469.3$ Hz). $-\text{}^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.45$ (ABMX, $J_{\text{PH}} = 477.8$ Hz, $J_{\text{HCPH}} = 3.3$, 2.9 Hz, PH); 3.46, 3.37 (ABMX, $J_{\text{PCH}} \approx 15$ Hz, $J_{\text{HCH}} \approx 10$ Hz, CH₂).

C₁₃H₁₃OP (216.2) Ber. C 72.21 H 6.06 Gef. C 71.82 H 6.47

In gleicher Weise wurden erhalten:

Methyl(phenyl)phosphanoxid (7a): $\delta^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3) = 23.0$, $J_{\text{PH}} = 479.3$ Hz, $J_{\text{PCH}} = 13.6$ Hz (Lit.²⁵) 13.8 Hz).

Ethyl(phenyl)phosphanoxid (7b): $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}/\text{H}_2\text{O}) = 36.2$, $J_{\text{PH}} = 473.1$ Hz.

n-Butyl(phenyl)phosphanoxid (7c): $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}/\text{H}_2\text{O}) = 29.8$, $J_{\text{PH}} = 479.2$ Hz.

Cyclohexyl(phenyl)phosphanoxid (7d): $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}/\text{H}_2\text{O}) = 38.5$, $J_{\text{PH}} = 470.0$ Hz.

Ethylenbis(phenyl)phosphanoxid (7i): $\delta^{31}\text{P}(\text{THF}) = 14.0$, $J_{\text{PH}} = 543.3$ Hz, $J_{\text{PCH}} = 11.5$ Hz und 26.5, $J_{\text{PH}} = 494.4$ Hz (Diastereomerengemisch etwa 10:1).

Umsetzung von 3b mit Chlortrimethylsilan: 158.9 mg (0.29 mmol) (PhP)₅ und 395.2 mg (1.47 mmol) [nBu₄N]CN in 2 ml THF wurden mit 0.19 ml (1.47 mmol) Me₃SiCl versetzt. $-\text{}^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -4.8$ (m, (PhP)₅, rel. Signalhöhe 22), -24.2 (s, (PhP)₆, 10), -48.0 (s, (PhP)₄, 120).

Umsetzung von 3b mit Chlordiphenylphosphan: 187.9 mg (0.35 mmol) (PhP)₅ und 467.2 mg (1.74 mmol) [nBu₄N]CN in 3 ml THF wurden mit 0.31 ml (1.74 mmol) Ph₂P₂Cl versetzt. Die gelbe Lösung hellte sich dabei auf. $-\text{}^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 82.6$ (Ph₂P₂Cl, rel. Signalhöhe 92), 26.0 (PhPClCN, 10, zum Vergleich $\delta^{31}\text{P}$ -Mittelwert PhPCl₂/PhP(CN)₂¹⁸) = 43, $\delta^{31}\text{P}$ -Mittelwert Ph₂P₂Cl/PCl(CN)₂²⁶) = 24), -34.0 (Ph₂PCN¹⁸), 120), -4.8 (m, (PhP)₅, 8), -48.2 (s, (PhP)₄, 63), -15.4 (Ph₂PPPh₂, 31), -4.7 und -52.9 (AB, $J_{\text{PP}} = 201.4$ Hz, Ph₂PPPhCN, 15).

¹) 7. Mitteil. über Cyanphosphorverbindungen, 6. Mitteil.: K. B. Dillon, A. W. Platt, A. Schmidpeter und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. **488**, 7 (1982).

²) A. Schmidpeter und F. Zwaschka, Angew. Chem. **89**, 747 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 704 (1977); W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, Angew. Chem. **91**, 998 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 934 (1979).

³) Für die nucleophile Substitution an einem neutralen zweifachkoordinierten Phosphor wurde soeben ein erstes Beispiel gegeben: V. D. Romanenko, A. V. Ruban und L. N. Markovski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 187.

⁴) L. R. Smith und J. L. Mills, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 803.

⁵) P. D. Bartlett und R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2513 (1958).

⁶) Bei den Verbindungen des zweifachkoordinierten Phosphors ist diese Additivität der $\delta^{31}\text{P}$ -Substituentenbeiträge die Regel⁷⁾.

- 7) A. Schmidpeter, W. Gebler, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **92**, 767 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 722 (1980).
- 8) E. Fluck und K. Issleib, *Z. Naturforsch., Teil B* **20**, 1123 (1965).
- 9) F. Zwaschka, Dissertation, Univ. München 1982.
- 10) A. Zschunke, E. Bauer, H. Schmidt und K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **495**, 115 (1982).
- 11) L. Ernst, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 66, Steinkopff, Darmstadt 1980.
- 12) R. M. K. Deng und K. B. Dillon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1170.
- 13) W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt und T. C. Waddington, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 413.
- 14) Erste Vertreter dieser Art, RP=C=N*t*Bu, wurden kürzlich auf anderem Wege dargestellt, R = *t*Bu: O. I. Kolodiazhnyi, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4933 (1982); R = 2,4,6-Me₃C₆H₂, Ph: O. I. Kolodiazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **53**, 1226 (1983); *J. Gen. Chem. USSR* **53**, 1093 (1983). Noch jünger sind die dazu bindungsanalogen ersten Phosphaketene RP=C=O, die sich im Sinne des N/P-Austauschs von Isocyanaten ableiten und die andererseits isoelektronisch zu Alkyl- bzw. Aryl-cyanphosphiden sind, R = *t*Bu: R. Appel und W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2639 (1983); R = 2,4,6-(*t*Bu)₃C₆H₂: R. Appel und W. Paulen, *Angew. Chem.* **95**, 807 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 785 (1983).
- 15) V. M. Plets, Dissertation, Univ. Kazan 1930, zitiert in Kosolapoff, Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 4, S. 128, John Wiley and Sons, New York 1972.
- 16) K. Mislow, *Trans. N.Y. Acad. Sci., Ser. 11*, **35**, 227 (1973).
- 17) Ch. A. Wilkie und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **19**, 1499 (1980).
- 18) C. E. Jones und K. J. Coskran, *Inorg. Chem.* **10**, 1536 (1971).
- 19) R. D. Wilson und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7601 (1974), und die dort zitierte Literatur; vgl. auch H. Nöth *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1491 (1982).
- 20) Die Cyangruppe liegt hier anders als in **3c** (wahrscheinlich wegen einer sterischen Hinderung) nicht in der Ringebene.
- 21) D. E. C. Corbridge, *The Structural Chemistry of Phosphorus*, S. 395, Elsevier, Amsterdam 1974.
- 22) K. K. Kakati und B. Chandhuri, *Acta Cryst.* **B24**, 1645 (1968).
- 23) P. H. Laur, *Steric Aspects of Sulfur Chemistry*, in *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Herausgeber A. Senning, Bd. 3, S. 120, Marcel Dekker, New York 1972.
- 24) T. L. Emmick und R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3459 (1968).
- 25) J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Roberts, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 479 (1968).
- 26) K. B. Dillon, M. G. Craveirinha Dillon und T. C. Waddington, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1149 (1975).

[248/83]