

Synthese von Heterocyclen mit Phosphor – Phosphor-Bindung: Reaktionen von Phosphano-substituierten Cyan(triphenylphosphoranyliden)methanen mit Dichlororganylphosphanen

Hansjörg Grützmacher* und Hans Pritzkow

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 16. Februar 1989

Key Words: Phosphanophosphonium salts / Phosphorus – phosphorus bonds

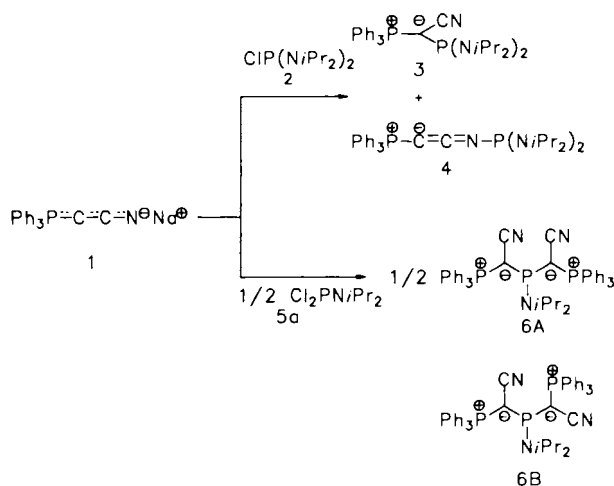
Die Reaktion der Phosphanyl-substituierten Cyan(triphenylphosphoranyliden)methane **3** und **6** mit Dichlororganylphosphanen und Natrium-tetraphenylborat oder Aluminium-trichlorid führt in hohen Ausbeuten zu den neuen Heterocyclen **7a, b** und **10a, c, d** mit Phosphor – Phosphor-Bindung. Diese besitzen ein gefaltetes Ringgerüst. Ihre Entstehung kann durch eine zweifache Umlagerung einer der Diisopropylamino-Gruppen oder der Cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl-Gruppe erklärt werden. Eine weitere Funktionalisierung zu dem vicinalen Dichlor- $\lambda^3\lambda^4$ -diphosphan-Derivat **11** ist möglich.

Heterocyclen mit Phosphor – Phosphor-Bindung sind Gegenstand fortwährenden Interesses^{1–4}. Wir berichten hier über eine ergiebige Synthese, die unter Phosphor – Phosphor-Verknüpfung zu bisher unbekanntenen monocyclischen Verbindungen führt. Phosphor-Ylide mit Phosphanyl-Substituenten am ylidischen Kohlenstoff sind lange bekannt^{5,6}. Sie werden wie normale Phosphane oxidativ von Alkylhalogeniden am Phosphor der Phosphanyl-Gruppe angegriffen⁵ und nicht am carbanoiden Zentrum des Moleküls. Die Reaktion von tertiären Alkyl- und Aminophosphanen mit Halogenorganylphosphanen läßt unter P – P-Verknüpfung Diphosphanium(1+)-Salze entstehen⁷. Cyan(triphenylphosphoranyliden)methane verfügen über eine aktivierte Kohlenstoff – Stickstoff-Dreifachbindung. Dieses kann der IR-Absorption bei niedrigen Wellenzahlen ($\bar{\nu}_{C=N} = 2130 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$ ⁸) entnommen werden. Uns erschien daher ein Ylid der allgemeinen Form $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{CN})(\text{PR}_2)$ als ein vielversprechender Kandidat zum gezielten Aufbau neuartiger Heterocyclen mit Phosphor – Phosphor-Bindung.

Wird das nach Bestmann et al. erzeugte Natrium-Salz **1** des Cyan(triphenylphosphoranyliden)methans⁹ mit Chlorbis(diisopropylamino)phosphan (**2**) umgesetzt, so wird **3** nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Acetonitril als leuchtend gelber, luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff erhalten. In geringem Maße (<5%) tritt das Cumulen **4** auf, das bisher nicht analysenrein erhalten wurde und dessen Existenz nur durch ³¹P-NMR- und IR-Spektrum wahrscheinlich gemacht werden konnte¹⁰. In gleicher Weise kann **6** aus **1** und Dichlor(diisopropylamino)phosphan (**5a**) gewonnen werden.

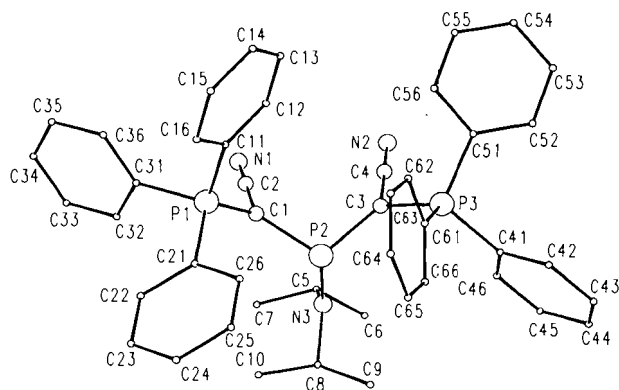
Synthesis of Heterocycles with Phosphorus – Phosphorus Bond: Reactions of Phosphino-Substituted Cyano(triphenylphosphoranyliden)methanes with Dichloroorganylphosphines

The reaction of the phosphinyl-substituted cyano(triphenylphosphoranyliden)methanes **3** and **6** with dichloroorganylphosphines in the presence of sodium tetraphenylborate or aluminum trichloride leads to the new heterocycles **7a, b** and **10a, c, d** in high yields. The five-membered ring skeleton containing a phosphorus – phosphorus bond is, in contrast to known compounds with comparable features, folded. The formation of the heterocycles is best rationalized by a double rearrangement of one of the diisopropyl amino groups or the cyano(triphenylphosphoranyliden)methyl group, the latter one migrating preferentially. Further treatment of **7a** with a solution of HCl in ether yields the vicinal dichloro- $\lambda^3\lambda^4$ -diphosphorus species **11**.



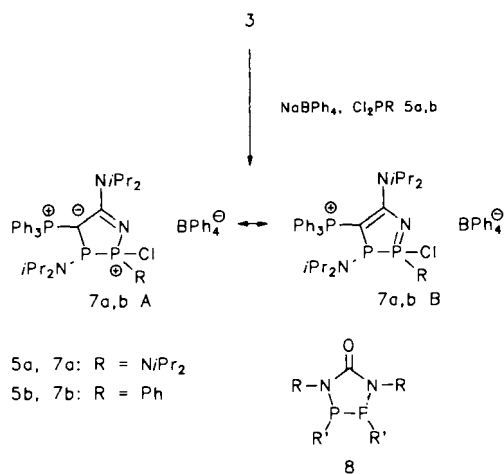
6 weist im ³¹P-NMR-Spektrum bei 27°C ein AMX-Spinsystem auf, welches das unsymmetrische **6B** erwarten ließ. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) zeigt jedoch im Festkörper das – in der Zeichenebene symmetrische – Isomer **6A**. Versuche, NMR-Spektren bei erhöhter Temperatur zu erhalten, scheitern an der Thermolabilität von **6**. Wir nehmen an, daß **6** auch in Lösung die in Abb. 1 gezeigte asymmetrische Struktur hat, die einem verdrillten **6A** entspricht.

Der P1 – C1- und P3 – C3-Abstand beträgt im Mittel 1.71 Å und liegt im Bereich der Abstände, die für resonanzstabilisierte Phosphor-Ylide gefunden werden¹¹. Mit 1.80 Å als

Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall

Mittelwert ist der C1–P2- bzw. C3–P2-Abstand etwas kürzer als eine normale P(III)–C(sp²)-Bindung (1.83–1.86 Å¹²). Die Winkelsumme am zentralen Phosphor P2 ergibt 316° und läßt keine nennenswerte Einebnung der pyramidalen Umgebung des Phosphor-Atoms erkennen. Die Bindungsverkürzung an P2 ist somit elektrostatischen Effekten und nicht (pd)π-Überlappungen zuzuschreiben⁵). Die Atomparameter sind in Tab. 1, Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 zusammengefaßt.

3 reagiert mit den Dichlorphosphanen **5a, b** in Gegenwart von Natrium-tetraphenylborat (NaBPh₄) nahezu quantitativ zu den Ringverbindungen **7a, b** mit einem bisher unbekanntem P–P–N–C–C-Gerüst. Ist in der Reaktionslösung kein NaBPh₄ vorhanden, so wird mit **5a** keine Reaktion, mit **5b** die Entstehung mehrerer Produkte, unter anderen Ph(iPr₂N)PCl, beobachtet.



7a und **b** sind wenig hydrolyseempfindliche, farblose Festkörper, die nach Kristallisation aus Acetonitril oder Dimethoxyethan (DME) rein erhalten werden. Die Knüpfung einer Phosphor–Phosphor-Bindung wird im ³¹P-NMR-Spektrum durch die große Kopplungskonstante angezeigt (**7a**: J_{PP} = 418 Hz; **7b**: J = 410 Hz). Sie ist gleichzeitig Indiz für die Entstehung eines Chlorphosphoniumphosphans und damit einer Umlagerung, denn in sterisch vergleichbaren Phosphoniumchlorphosphanen wie [Me(iPr₂N)₂P–P(NiPr₂)Cl][⊕] werden kleinere Kopplungen beobachtet¹³.

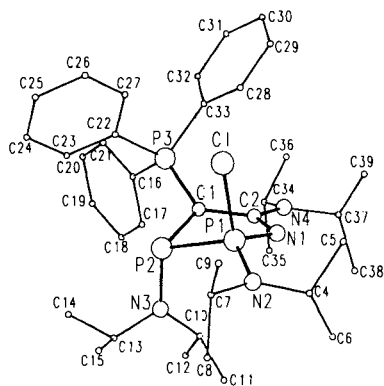
Tab. 1. Atomparameter für **6**

Atom	X	Y	Z	\bar{U}
P1	0.20263(12)	0.37073(6)	0.36393(8)	0.043
P2	0.19725(12)	0.36142(6)	0.18955(8)	0.039
P3	0.24113(13)	0.24242(6)	0.11325(8)	0.048
C11	0.2148(3)	0.29532(19)	0.40224(17)	0.047
C12	0.3067(3)	0.25895(19)	0.38193(17)	0.059
C13	0.3211(3)	0.20103(19)	0.41199(17)	0.082
C14	0.2435(3)	0.17947(19)	0.46235(17)	0.083
C15	0.1516(3)	0.21584(19)	0.48267(17)	0.089
C16	0.1372(3)	0.27376(19)	0.45261(17)	0.074
C21	0.0445(3)	0.38368(14)	0.34928(17)	0.044
C22	-0.0046(3)	0.43415(14)	0.38090(17)	0.055
C23	-0.1275(3)	0.44328(14)	0.37019(17)	0.069
C24	-0.2012(3)	0.40195(14)	0.32787(17)	0.078
C25	-0.1521(3)	0.35148(14)	0.29625(17)	0.077
C26	-0.0292(3)	0.34234(14)	0.30696(17)	0.063
C31	0.2682(3)	0.42031(19)	0.43869(18)	0.047
C32	0.2820(3)	0.48069(19)	0.42042(18)	0.061
C33	0.3345(3)	0.52027(19)	0.47629(18)	0.088
C34	0.3733(3)	0.49948(19)	0.55042(18)	0.098
C35	0.3595(3)	0.43909(19)	0.56868(18)	0.103
C36	0.3069(3)	0.39951(19)	0.51282(18)	0.073
C1	0.2689(4)	0.3832(2)	0.2824(3)	0.039
N1	0.4899(4)	0.4231(3)	0.3046(3)	0.079
C2	0.3922(5)	0.4048(2)	0.2959(3)	0.080
C3	0.2982(4)	0.3067(2)	0.1574(3)	0.041
N2	0.5246(4)	0.3184(2)	0.1598(3)	0.090
C4	0.4225(5)	0.3137(3)	0.1586(3)	0.059
N3	0.2027(4)	0.42191(18)	0.1313(2)	0.048
C5	0.3109(5)	0.4567(3)	0.1242(3)	0.064
C6	0.3285(6)	0.4667(3)	0.0385(3)	0.101
C7	0.3154(6)	0.5173(2)	0.1666(4)	0.098
C8	0.0881(5)	0.4511(3)	0.1010(4)	0.068
C9	0.0111(6)	0.4111(3)	0.0467(4)	0.131
C10	0.0215(6)	0.4747(3)	0.1654(4)	0.125
C41	0.2024(3)	0.24670(14)	0.0104(3)	0.048
C42	0.1345(3)	0.20306(14)	-0.0318(3)	0.060
C43	0.1098(3)	0.20855(14)	-0.1118(3)	0.072
C44	0.1532(3)	0.25768(14)	-0.1496(3)	0.085
C45	0.2212(3)	0.30132(14)	-0.1074(3)	0.087
C46	0.2458(3)	0.29583(14)	-0.0274(3)	0.070
C51	0.3519(3)	0.18400(17)	0.12919(15)	0.050
C52	0.3863(3)	0.14827(17)	0.06987(15)	0.063
C53	0.4759(3)	0.10546(17)	0.08582(15)	0.083
C54	0.5309(3)	0.09838(17)	0.16109(15)	0.088
C55	0.4964(3)	0.13411(17)	0.22041(15)	0.083
C56	0.4069(3)	0.17692(17)	0.20446(15)	0.072
C61	0.1059(3)	0.21950(17)	0.1500(2)	0.052
C62	0.1097(3)	0.18105(17)	0.2134(2)	0.085
C63	0.0048(3)	0.16568(17)	0.2436(2)	0.108
C64	-0.1039(3)	0.18875(17)	0.2105(2)	0.092
C65	-0.1077(3)	0.22720(17)	0.1471(2)	0.079
C66	-0.0028(3)	0.24257(17)	0.1168(2)	0.061
N1A	0.7054(9)	0.5528(3)	0.1939(6)	0.147
C2A	0.6577(7)	0.4448(3)	0.1483(5)	0.100
C1A	0.6820(9)	0.5024(4)	0.1733(6)	0.127

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **6**

P1 – C11	1.807(4)	P2 – C3	1.801(5)	C3 – P3	1.717(5)
P1 – C21	1.799(4)	P2 – N3	1.693(4)	N2 – C4	1.156(8)
P1 – C31	1.801(4)	C1 – C2	1.467(7)	P3 – C41	1.799(4)
P1 – C1	1.703(5)	N1 – C2	1.171(7)	P3 – C51	1.805(4)
P2 – C1	1.792(5)	C3 – C4	1.412(8)	P3 – C61	1.797(4)
C21 – P1	-C11 103.5(1)	N3 – P2	-C1 106.4(2)	P3 – C3	-P2 119.0(2)
C31 – P1	-C11 107.2(1)	N3 – P2	-C3 106.5(2)	P3 – C3	-C4 114.9(3)
C31 – P1	-C21 108.9(1)	P2 – C1	-P1 120.8(2)	N2 – C4	-C3 178.9(6)
C1 – P1	-C11 116.0(2)	C2 – C1	-P1 114.9(3)	C41 – P3	-C3 116.1(2)
C1 – P1	-C21 112.4(1)	C2 – C1	-P2 123.8(3)	C51 – P3	-C3 108.3(2)
C1 – P1	-C31 108.6(2)	N1 – C2	-C1 177.9(5)	C51 – P3	-C41 106.1(1)
C3 – P2	-C1 103.1(2)	C4 – C3	-P2 125.9(3)		

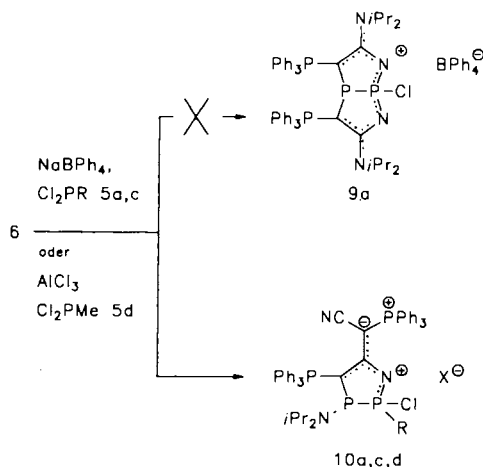
Zur Klärung der Bindungsverhältnisse wurde von **7a** eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse angefertigt, deren Ergebnis Abb. 2 zeigt. In Tab. 3 sind die Atomparameter, in Tab. 4 Bindungsabstände und -winkel aufgeführt. Auffällig ist die Faltung des Fünfringes, P2 weicht um 0.75 Å stark von der Ebene durch C1, C2, N1 und P1 ab. (max. Abweichungen ±0.0013 Å). In literaturbekannten Heterocyclen wie **8**, in denen die P–P-Bindung gleichfalls von Atomen im sp²-Hybridzustand flankiert ist, wird ein nahezu planares Molekülgerüst gefunden¹⁴. Ursache der strukturellen Be-


 Abb. 2. Molekülstruktur des Kations von **7a** im Kristall

 Tab. 3. Atomparameter für **7a**

Atom	X	Y	Z	\bar{U}
P1	0.10296(3)	0.12101(11)	0.42009(5)	0.036
P2	0.08548(3)	0.30592(11)	0.42993(5)	0.038
P3	0.06657(3)	0.23358(11)	0.48888(4)	0.036
C1	0.04749(3)	0.01865(11)	0.37469(4)	0.046
C2	0.10140(11)	0.2161(4)	0.48588(14)	0.028
C3	0.13371(11)	0.1169(4)	0.51155(15)	0.028
N1	0.13779(9)	0.0643(3)	0.48133(12)	0.036
N2	0.11533(11)	0.1071(3)	0.38834(13)	0.044
C4	0.14334(14)	0.0052(5)	0.39967(19)	0.063
C5	0.13418(17)	-0.1286(4)	0.4055(2)	0.133
C6	0.18921(13)	0.0419(6)	0.44722(19)	0.051
C7	0.08618(14)	0.1703(5)	0.33363(17)	0.055
C8	0.11055(14)	0.2497(5)	0.3288(2)	0.092
C9	0.05643(14)	0.0789(5)	0.28599(19)	0.071
N3	0.12377(11)	0.4115(3)	0.45799(14)	0.054
C10	0.16929(13)	0.3898(5)	0.50641(19)	0.049
C11	0.19124(15)	0.3782(6)	0.4903(2)	0.068
C12	0.19053(16)	0.4904(5)	0.5513(2)	0.075
C13	0.11037(16)	0.5387(4)	0.4307(2)	0.078
C14	0.08478(18)	0.6145(5)	0.4345(3)	0.131
C15	0.08872(19)	0.5290(5)	0.3728(2)	0.166
C16	0.07827(9)	0.3681(2)	0.53039(11)	0.047
C17	-0.11563(9)	0.4343(2)	0.56064(11)	0.050
C18	0.12718(9)	0.5330(2)	0.59582(11)	0.067
C19	0.10135(9)	0.5654(2)	0.60074(11)	0.099
C20	0.06398(9)	0.4992(2)	0.57049(11)	0.098
C21	0.05244(9)	0.4006(2)	0.53531(11)	0.073
C22	0.01358(6)	0.2665(3)	0.42250(8)	0.030
C23	-0.00006(6)	0.3926(3)	0.40543(8)	0.042
C24	-0.04071(6)	0.4177(3)	0.35405(8)	0.054
C25	-0.06773(6)	0.3167(3)	0.31973(8)	0.041
C26	-0.05409(6)	0.1906(3)	0.33680(8)	0.041
C27	-0.01344(6)	0.1655(3)	0.38819(8)	0.041
C28	0.06266(7)	-0.0287(3)	0.49533(9)	0.050
C29	0.05844(7)	-0.1405(3)	0.51214(9)	0.069
C30	0.05560(7)	-0.1336(3)	0.54808(9)	0.073
C31	0.05699(7)	-0.0150(3)	0.56719(9)	0.077
C32	0.06121(7)	0.0967(3)	0.55038(9)	0.061
C33	0.06405(7)	0.0899(3)	0.51444(9)	0.033
N4	0.15966(9)	0.0766(3)	0.56329(12)	0.037
C34	0.16599(14)	0.1456(5)	0.60485(17)	0.042
C35	0.20546(14)	0.2253(5)	0.64226(19)	0.067
C36	0.16460(14)	0.0573(5)	0.63731(18)	0.061
C37	0.19136(13)	-0.0270(5)	0.58640(18)	0.049
C38	0.22443(13)	0.0115(5)	0.58943(19)	0.045
C39	0.17097(16)	-0.1557(4)	0.5596(2)	0.100
C40	0.4589(4)	-0.0717(11)	0.7656(6)	0.280
C2A	0.4770(7)	-0.166(2)	0.7587(10)	0.197
C2B	0.4771(5)	0.0361(16)	0.7653(6)	0.108
N1A	0.501(2)	-0.2474(17)	0.741(3)	0.320
N1B	0.5049(5)	0.1263(12)	0.7360(8)	0.108
B	0.16430(15)	-0.1673(5)	0.2782(2)	0.038
C40	0.18123(9)	-0.2391(3)	0.33335(11)	0.043
C41	0.15952(9)	-0.3439(3)	0.32676(11)	0.053
C42	0.17520(9)	-0.4093(3)	0.37271(11)	0.069
C43	0.21260(9)	-0.3699(3)	0.42525(11)	0.066
C44	0.23431(9)	-0.2651(3)	0.43185(11)	0.055
C45	0.21862(9)	-0.1997(3)	0.38589(11)	0.049
C46	0.17149(8)	-0.0087(2)	0.28328(15)	0.037
C47	0.16623(8)	0.0501(2)	0.24369(15)	0.073
C48	0.17124(8)	0.1822(2)	0.24512(15)	0.078
C49	0.18150(8)	0.2555(2)	0.28614(15)	0.051
C50	0.18676(8)	0.1967(2)	0.32573(15)	0.064
C51	0.18175(8)	0.0646(2)	0.32430(15)	0.053
C52	0.11160(6)	-0.1838(3)	0.22375(11)	0.051
C53	0.08876(6)	-0.1474(3)	0.23305(11)	0.049
C54	0.04513(6)	-0.1537(3)	0.19051(11)	0.052
C55	0.02435(6)	-0.1965(3)	0.13868(11)	0.048
C56	0.04719(6)	-0.2329(3)	0.12939(11)	0.057
C57	0.09081(6)	-0.2266(3)	0.17192(11)	0.051
C58	0.19054(9)	-0.2428(3)	0.26936(11)	0.048
C59	0.17903(9)	-0.3666(3)	0.24788(11)	0.085
C60	0.20219(9)	-0.4321(3)	0.24339(11)	0.100
C61	0.23686(9)	-0.3738(3)	0.26038(11)	0.078
C62	0.24837(9)	-0.2501(3)	0.28187(11)	0.068
C63	0.22521(9)	-0.1846(3)	0.28636(11)	0.049

sonderheiten von **7a** könnte eine Wechselwirkung durch den Raum zwischen dem dreifach koordinierten carbanoiden Kohlenstoff-Atom C1 und dem vierfach koordinierten Onium-Zentrum P1 sein (Abstand C1 – P1: 2.616 Å, van-der-Waals-Kontakt ca. 3.5 Å). Die Bindungsabstände innerhalb des Ringes (C1 – C2 1.48, C2 – N1 1.35, N1 – P1 1.60, P1 – P2 2.23, P2 – C1 1.81 Å) legen eine erhebliche Beteiligung der Resonanzstruktur **7aB** nahe. In der nachstehenden Arbeit wird gezeigt, daß diese Effekte in verwandten Systemen zu einer Ringkontraktion führen¹⁵⁾. Die Winkelsumme am fast planaren Kohlenstoff-Atom C1 beträgt 357.7°. Der Phosphor – Phosphor-Abstand liegt im erwarteten Bereich für Einfachbindungen¹⁴⁾.

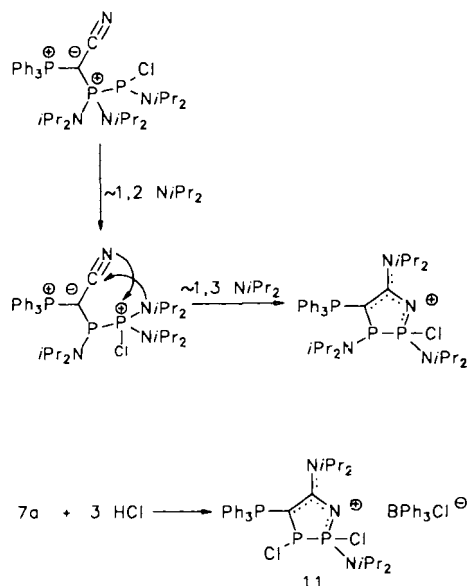


5a, 10a: R = NiPr₂, X = BPh₄
 5c, 10c: R = tBu, X = BPh₄
 5d, 10d: R = Me, X = AlCl₄

 Tab. 4. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **7a**

P1 – P2	2.228(2)	P2 – N3	1.677(4)	P3 – C15	1.815(3)
P1 – N1	1.605(3)	C1 – C2	1.476(6)	P3 – C21	1.812(2)
P1 – C1	2.090(2)	C1 – P3	1.732(6)	P3 – C32	1.809(4)
P1 – N2	1.626(6)	C2 – N1	1.352(8)		
P2 – C1	1.808(5)	C2 – N4	1.336(5)		
N1 – P1	1.603(1)	C1 – P2	1.801(1)	N1 – C2	1.118.3(3)
C1 – P1	99.9(1)	N3 – P2	107.8(2)	N4 – C2	1.124.0(5)
C1 – P1	108.2(1)	N3 – P2	106.8(1)	N4 – C2	1.117.7(3)
N2 – P1	123.7(1)	C2 – C1	116.9(4)	C2 – N1	1.110.2(2)
N2 – P1	113.4(2)	P3 – C1	112.2(1)		
N2 – P1	107.2(1)	P3 – C1	128.6(4)		

Gruppierung und den übrigen beobachtet wird. Im IR-Spektrum wird $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ bei 2180 cm^{-1} gefunden.



Somit ist folgender Mechanismus zur Entstehung der Heterocyclen wahrscheinlich: Das im ersten Reaktionsschritt entstandene Diphosphonium(1+)-Salz lagert sich unter Wanderung der am besten anionisch mesomeriestabilisierten Gruppe um. Anschließend nucleophiler Angriff der Nitril-Gruppe durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff-Atom und erneute Umlagerung beschließen die Reaktionssequenz. Die Reaktion von **7a** mit etherischer HCl führt quantitativ (^{31}P -NMR) zu dem vicinalen Dichlor- $\lambda^3\lambda^4$ -diphosphan-Derivat **11**. Die Protonierung des formal ylidischen Kohlenstoff-Atoms C1 wird nicht beobachtet und erlaubt daher diese Funktionalisierung des Heterocyclen. Der Austausch der Phosphor-ständigen Diisopropylamino-Gruppe durch einen elektronegativeren Chlor-Substituenten ist von einer deutlichen Abnahme der Phosphor-Phosphor-Kopplungskonstanten um ca. 100 Hz begleitet.

Spektren

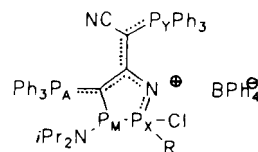
Besonders aussagekräftig für die Strukturen von **7a,b**, **10a,c,d** und **11** sind die ^{31}P -NMR-Spektren, denen ein AMX-Spinsystem gemein ist.

Die Daten sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Da die Rotationen der NiPr_2 -Gruppen über einen weiten Temperaturbereich eingefroren sind, werden komplexe Multipletts in den ^1H -NMR- und breite Linien in den ^{13}C -NMR-Spektren für die diastereotopen Methyl- und Methin-Protonen bzw. -Kohlenstoff-Atome beobachtet.

Für die Cyclen **7a,b** und **11** ist im – bei Raumtemperatur aufgenommenen – ^1H -NMR-Spektrum ein Multiplett bei sehr hohem Feld ($\delta = -0.1$) charakteristisch. Diese Hochfeldlage wird einer Methyl-Gruppe der in 4-Position des Ringes gebundenen Diisopropylamino-Gruppe zugeordnet und durch den diamagnetischen Ringstromeffekt eines Phenyl-Ringes des Triphenylphosphan-Substituenten verursacht (siehe Abb. 2). Das Fehlen dieser Signale ist ein wei-

Tab. 5. ^{31}P -NMR-Daten von **3**, **5**, **7a**, **7b**, **10a**, **10c**, **10d** und **11** (**3** und **5** in C_6D_6 , **7a–11** in CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)



	δ	P_A	P_M	P_X	P_Y
3	20.9 (d, $J = 198$)	–	–	40.1 (d, $J = 198$)	–
6	1.40 (dd, $J_{AM} = 154$, $J_{AX} = 205$)	21.1 (d, $J_{AM} = 154$)	–	21.2 (d, $J_{AX} = 205$)	–
7a	18.5 (dd, $J_{AM} = 161$, $J_{AX} = 117$)	45.9 (dd, $J_{MX} = 418$, $J_{AM} = 161$)	102.0 (dd, $J_{MX} = 418$, $J_{AX} = 117.3$)	–	–
7b	14.7 (dd, $J_{AM} = 161$, $J_{AX} = 88$)	47.3 (dd, $J_{MX} = 410$, $J_{AM} = 161$)	91.1 (dd, $J_{MX} = 410$, $J_{AX} = 88$)	–	–
10a	17.8 (dd, $J_{AM} = 154$, $J_{AX} = 117$)	39.4 (dd, $J_{MX} = 424$, $J_{AM} = 154$)	102.3 (dd, $J_{MX} = 424$, $J_{AX} = 117$)	18.4	–
10c	21.4 (dd, $J_{AM} = 140$, $J_{AX} = 80$)	71.7 (dd, $J_{MX} = 476$, $J_{AM} = 140$)	127.8 (dd, $J_{MX} = 476$, $J_{AX} = 80$)	22.6	–
10d	16.8 (dd, $J_{AM} = 146$, $J_{AX} = 88$)	45.7 (dd, $J_{MX} = 425$, $J_{AM} = 146$)	94.6 (dd, $J_{MX} = 425$, $J_{AX} = 88$)	17.6	–
11	16.5 (dd, $J_{AM} = 146$, $J_{AX} = 95$)	65.4 (dd, $J_{MX} = 300$, $J_{AM} = 146$)	94.2 (dd, $J_{MX} = 300$, $J_{AX} = 95$)	–	–

terer Beweis für die Wanderung der $\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}-\text{CN}$ -Gruppe, die zu **10a,c,d** führt.

Ein Resonanzsignal für die Cyan-Funktion kann unter den Aufnahmebedingungen in keinem ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet werden. Gleichfalls lassen sich die Absorptionen der ylidischen Kohlenstoff-Atome von **10a,c,d** nicht sicher ermitteln, für **11** fällt dieses Signal mit dem eines Methin-Kohlenstoff-Atoms zusammen. Der Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren von **3** und **6** wurden Literaturdaten zugrunde gelegt¹⁶.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. W. Sundermeyer. H. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

Experimenteller Teil

^{31}P -NMR-, ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q (36.19, 28.69 und 89.55 MHz); H_3PO_4 (ext.), BF_3 (ext.) und TMS (int.) als Standards. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AC 200 (50.323 MHz); TMS (int.) als Standard. – Massenspektren: Finnigan MAT 8230. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Heidelberg.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt.

Cyanbis(diisopropylamino)phosphonio(triphenylphosphoranyliden)methan (**3**): Eine Lösung von Natrium-cyan(triphenylphosphoranyliden)methanid (**1**) wird aus 3.01 g (10.0 mmol) Cyan(triphenylphosphoranyliden)methan¹⁷ und 1.90 g (10.4 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Toluol bereitet. Diese wird auf -78°C gekühlt,

und anschließend wird eine Lösung von 2.66 g (10.0 mmol) **2** in 10 ml Toluol zugetropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und filtriert den gelartigen Niederschlag über eine G(IV)-Fritte ab. Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus ca. 40 ml Acetonitril umkristallisiert. Es werden 4.78 g (90%) leuchtend gelbe Kristalle erhalten; Schmp. 163 °C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.26 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 1.30 (d, J = 6.6 Hz, 12H, CH₃), 4.00 (dsept, ³J_{PH} = 12.2 Hz, J = 6.6 Hz, 4H, CH), 6.91–7.08 (m, 9H, arom. CH), 7.56–7.82 (m, 6H, arom. CH). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 14.2 (dd, ¹J_{CP(V)} = 117 Hz, ¹J_{CP(III)} = 42.4 Hz, C_{ylid}), 24.28 (d, ³J_{CP} = 6 Hz, CH₃), 25.35 (d, ³J_{CP} = 8.8 Hz, CH₃), 47.6 (d, ²J_{CP} = 13.2 Hz, CH), 127.8 (dd, ¹J_{CP} = 88 Hz, ²J_{CP} = 6 Hz, C-1), 128.9 (d, ³J_{CP} = 11.7 Hz, C_m), 132.2 (d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C_p), 134.4 (dd, ²J_{CP} = 8.8 Hz, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C_o). — IR (KBr): ν̄ = 2125 cm⁻¹ (CN).

C₃₂H₄₃N₃P₂ (531.7) Ber. C 72.29 H 8.15 N 7.90
Gef. C 72.05 H 8.06 N 8.07

Cyan[*cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl*](diisopropylamino)phosphonio[*triphenylphosphoranyliden*]methan (**6**): Zu einer Lösung von 10.0 mmol **1** in 50 ml Toluol werden bei -78 °C 1.09 g (5.4 mmol) **5a** getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert. Das in Toluol unlösliche **6** wird mit 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Der Extrakt wird i. Vak. eingedampft und der gelbe Rückstand mit 40 ml Acetonitril gewaschen. Dabei wird ein Äquivalent Acetonitril angelagert; Ausb. 3.26 g (86%) **6** · CH₃CN, Zers. ab 78 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.65 (d, J = 6.1 Hz, 12H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃CN), 3.83 (m, 2H, CH), 7.76 (m, 30H, arom. CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (s, CH₃CN), 14.6 (ddd, ¹J_{CP(V)} = 120.7 Hz, ¹J_{CP(III)} = 49.2 Hz, ³J_{CP} = 12.2 Hz, C_{ylid}), 23.7 (d, ³J_{CP} = 6.4 Hz, CH₃), 46.8 (d, ²J_{CP} = 10.2 Hz, CH), 126.9 (dd, ¹J_{CP} = 90.6 Hz, ³J_{CP} = 4 Hz, C-1), 128.2 (m, C_m), 131.8 (br. s, C_p), 134.0 (br. s, C_o). — IR (KBr): ν̄ = 2135 cm⁻¹ (CN).

C₄₆H₄₄N₃P₃ · CH₃CN (772.9) Ber. C 74.60 H 6.13 N 7.25
Gef. C 74.53 H 6.20 N 7.15

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **7a, b**, **10a, c, d**: 2.65 g (5 mmol) **3** (bzw. 3.80 g **6** · CH₃CN) und 1.71 g (5 mmol) NaBPh₄ werden in 30 ml THF gelöst. Anschließend werden 1.01 g (5 mmol) **5a** oder 0.89 g (5 mmol) **5b** (bzw. 1.01 g **5a** oder 0.79 g **5c**) bei Raumtemp. zugegeben. Es fällt sofort NaCl aus, das durch Filtration abgetrennt wird. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus ca. 20 ml Acetonitril oder DME umkristallisiert. **7a** lagert ein Äquivalent Acetonitril an. Zur Darstellung von **10d** wird wie oben beschrieben verfahren, jedoch 0.34 g (10 mmol) statt NaBPh₄ und als Lösungsmittel CH₂Cl₂ statt THF verwendet.

[2-Chlor-2,3,5-tris(diisopropylamino)-4-(triphenylphosphoranyliden)-3H-1,2,3-azadiphospholium]-tetraphenylborat (**7a**): Ausb. 4.47 g (88%), Schmp. 148 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.14 (m, 3H, CH₃), 1.06–1.53 (m, 33H, CH₃), 1.87 (s, 3H, CH₃CN), 2.96–3.84 (m, 6H, CH), 6.39–7.46 (m, 35H, arom. CH). — Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃): δ = 36.4 (ddd, ¹J_{CP} = 104.7 Hz, ¹J_{CP} = 43.8 Hz, ²J_{CP} = 34.22 Hz, C_{ylid}), 177.1 (dd, ²J_{CP} = 30.8 Hz, ²J_{CP} = 8.5 Hz, CN). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = -6.37 (s, BPh₄⁻). — FAB-MS [*p*-Nitrobenzylethanol (NBA)]: m/z (%) = 697 (70) [M⁺ - BPh₄], 431 (100) [Ph₃P=C(CN)PNiPr₂⁺].

[2-Chlor-3,5-bis(diisopropylamino)-2-phenyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-3H-1,2,3-azadiphospholium]-tetraphenylborat (**7b**): Ausb. 4.27 g (86%), Schmp. 141 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.11 (m, 3H, CH₃), 0.46–1.71 (m, 21H, CH₃), 2.93–4.13 (m, 4H, CH), 6.73–8.1 (m, 40H, arom. CH). — Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃): δ = 37.8 (d, t¹, ¹J_{CP} = 109.2 Hz, ¹J_{CP} + ²J_{CP} = 30 Hz, C_{ylid}), 179.9 (dd, ²J_{CP} = 27.7 Hz, ²J_{CP} = 8 Hz, CN). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = -6.37 (s, BPh₄⁻).

[2-Chlor-5-{cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl}-2,3-bis(diisopropylamino)-4-(triphenylphosphoranyliden)-3H-1,2,3-azadiphospholium]-tetraphenylborat (**10a**): Ausb. 5.17 g (85%), Schmp. 203 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.71 (d, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.03 (m, 15H, CH₃), 1.47 (m, 3H, CH₃), 3.39 (m, 4H, CH), 6.82–7.96 (m, 50H, arom. CH). — Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃): δ = 184.4 (m, CN). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = -6.37 (s, BPh₄⁻). — IR (KBr): ν̄ = 2180 cm⁻¹ (CN). — FD-MS (10 kV): m/z (%) = 897 (100) [M⁺ - BPh₄].

C₇₆H₇₈N₄BClP₄ (1217.6) Ber. C 74.97 H 6.46 N 4.60
Gef. C 74.44 H 6.36 N 4.57

[2-tert-Butyl-2-chlor-5-{cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl}-3-diisopropylamino-4-(triphenylphosphoranyliden)-3H-1,2,3-azadiphospholium]-tetraphenylborat (**10c**): Ausb. 4.57 g (78%), Schmp. 198 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.62–1.43 (m, 21H, CH₃), 4.02 (m, 2H, CH), 6.65–7.78 (m, 50H, arom. CH). — Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃): δ = 176.1 (m, CN). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = -6.37 (s, BPh₄⁻). — IR (KBr): ν̄ = 2180 cm⁻¹ (CN). — FAB-MS (NBA): m/z (%) = 854 (80) [M⁺ - BPh₄], 431 (100) [Ph₃P=C(CN)PNiPr⁺].

C₇₄H₇₃BClN₃P₄ (1174.4) Ber. C 75.67 H 6.26 N 3.57
Gef. C 75.35 H 6.38 N 3.39

[2-Chlor-5-{cyan(triphenylphosphoranyliden)methyl}-3-diisopropylamino-2-methyl-4-(triphenylphosphoranyliden)-3H-1,2,3-azadiphospholium]-tetrachloroaluminat (**10d**): Ausb. 3.80 g (81%), Schmp. 162 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.72–1.36 (m, 12H, CH₃), 1.94 (d, ²J_{PH} = 12 Hz, 3H, CH₃), 2.97–4.15 (m, 2H, CH), 7.33–7.96 (m, 30H, arom. CH).

C₄₇H₄₇AlCl₃N₃P₄ (982.1) Ber. C 57.48 H 4.82 N 4.27 Cl 18.05
Gef. C 57.13 H 4.93 N 4.09 Cl 17.78

[2,3-Dichlor-2,5-bis(diisopropylamino)-4-(triphenylphosphoranyliden)-3H-1,2,3-azadiphospholium]-chlorotriphenylborat (**11**): Zu einer Lösung von 2.03 g (2 mmol) **7a** in 20 ml CH₂Cl₂ werden 20 ml einer 0.4 M etherischen HCl-Lösung bei Raumtemp. getropft. I. Vak. werden alle flüchtigen Bestandteile abgedampft, und der Rückstand wird aus Acetonitril/Ether (1:1) umkristallisiert. Es werden 1.06 g (56%) farblose Kristalle **11** · CH₃CN isoliert. Die in der Mutterlauge verbleibende Restmenge von **11** konnte nicht von den Ammoniumsalzen getrennt werden; Schmp. 126 °C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.02 (br. m, 3H, CH₃), 1.23 (br. m) und 1.32 (d, J = 7.0 Hz) und 1.39 (d, J = 6.3 Hz) (zus. 21H, CH₃), 3.25–3.90 (m, 4H, CH), 6.90–7.60 (m, 30H, arom. CH). — Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten: δ = 47.6 (m, C_{ylid}), 172.7 (dm, ¹J_{CP} = 29.1 Hz, CN). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 3.53 (s, BClPh₃⁺). — FD-MS (10 kV): m/z (%) = 632 (60) [M⁺ - BClPh₃] und weitere Fragmente.

C₅₀H₅₈BCl₃N₃P₃ · CH₃CN (952.2) Ber. C 65.60 H 6.45 N 5.88
Gef. C 65.32 H 6.08 N 5.79

Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen von **6** und **7a**: Einzelheiten zu den Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde bei beiden Verbindungen durchgeführt.

Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst. Bei der Verfeinerung (Blockmatrix, w = 1/σ_f²) wurden die Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, die Phenyl-Ringe und die Methyl-Gruppen als starre Gruppen mit Wasserstoff-Atomen (C-H 0.95, C-C 1.395 Å), mit je einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die Wasserstoff-Atome behandelt. Beide Strukturen enthalten ein Acetonitril-Molekül, das in **7a** fehlgeordnet ist.

Alle Berechnungen wurden mit den Programmsystemen SHELX 76 und SHELXS 86 durchgeführt¹⁸.

Tab. 6. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen

	6	7a
Formel	$C_{46}H_{44}N_3P_3 \cdot CH_3CN$	$[C_{38}H_{37}ClN_4P_3]^{\oplus} [C_{24}H_{20}B]^{\ominus} \cdot CH_3CN$
Molmasse	772.9	1058.6
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
Zellparameter	$a = 11.303(3)$ $b = 22.275(5)$ $c = 17.427(4)$	$47.146(16)$ $10.448(2)$ $35.952(11)$
(a, b, c) [Å], β [°], V [Å ³]	$\beta = 96.57(2)$ $V = 4359$	$137.36(2)$ 11996
Z	4	8
$d_{\text{ber.}}$ [g · cm ⁻³]	1.178	1.172
μ (Mo-K α) [cm ⁻¹]	1.7	1.8
Kristallgröße [mm]	0.57 · 0.30 · 0.61	0.45 · 0.80 · 0.84
$2\Theta_{\text{max}}$ [°]	45	48
h, k, l -Bereich	$\pm 12, 23, 18$	$\pm 53, 11, 41$
gemessene Reflexe	5871	9996
beobachtete Reflexe	3180 ($I > 2\sigma_I$)	5410 ($I > 2\sigma_I$)
Zahl der Variablen	441	641
R-Werte	$R = 0.061$ $R_w = 0.032$	$R = 0.059$ $R_w = 0.032$
Restelektronen- dichte [e/Å ³]	0.25	0.3

CAS-Registry-Nummern

1: 105663-75-0 / 3: 120362-95-0 / 5a: 921-26-6 / 5b: 644-97-3 / 5c: 25979-07-1 / 5d: 676-83-5 / 6A: 120362-96-1 / 6A · CH₃CN: 120385-10-6 / 7a: 120362-98-3 / 7a · CH₃CN: 120363-05-5 / 7b: 120363-00-0 / 10a: 120363-02-2 / 10c: 120363-04-4 / 10d: 120363-07-7 / 11: 120363-10-2 / CIP(NiPr)₂: 56183-63-2 / NaBPh₄: 143-66-8 / AlCl₃: 7446-70-0

- ¹⁾ H. W. Roesky, *J. Organomet. Chem.* **281** (1985) 69.
²⁾ G. Bettermann, H. Buhl, R. Schmutzler, D. Schomburg, U. Wermuth, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 77.
³⁾ G. Baccolini, E. Mezzina, E. Todesco, E. Foresti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 304.
⁴⁾ H. W. Roesky, U. Scholz, A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1681.
⁵⁾ K. Issleib, R. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 40.
⁶⁾ H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* **9** (1970) 259.
⁷⁾ J. C. Summers, H. Sisler, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 862; C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 3046; M. G. Thomas, C. W. Schultz, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 994.
⁸⁾ H. J. Bestmann, S. Pfohl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1688.
⁹⁾ H. J. Bestmann, M. Schmidt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 79.
¹⁰⁾ $^31\text{P-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = -2.22$ (s, PPh₃), 83.68 [s, P(NiPr₂)₂].
 – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2030$ cm⁻¹ (C=C=N).
¹¹⁾ D. Lappas, D. M. Hoffman, K. Folding, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **100** (1988) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 587 und dort zitierte Literatur.
¹²⁾ H. Schmidbaur, C. Paschalidis, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1241.
¹³⁾ H. Grützmacher, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. auch A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2916.
¹⁴⁾ D. Schomburg, *Acta Crystallogr., Ser. A*, **40** (1984) C265; W. S. Sheldrick, S. Pohl, H. Zamankhan, M. Banek, D. Amirzadeh-Asl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2132; H. W. Roesky, H. Zamankhan, W. S. Sheldrick, A. H. Cowley, S. K. Mehrotra, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2910; D. Schomburg, G. Bettermann, L. Ernst, R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 975.
¹⁵⁾ H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1417, nachstehend.
¹⁶⁾ T. A. Albright, M. D. Gordon, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6249.
¹⁷⁾ H. J. Bestmann, S. Pfohl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1688.
^{18a)} G. M. Sheldrick, *SHELX 76, A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976. – ^{18b)} G. M. Sheldrick, *SHELXS 86, Programm zur Strukturlösung*, Göttingen 1986. –
^{18c)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53785, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[47/89]