

Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, XXXVII^[1]

Über eine neue Aldehyd- und Ketonreaktion: Synthese und spektroskopische Untersuchung von α -Phosphonioalkoxy-Übergangsmetallkomplexen[☆]

Thomas Kauffmann*, Thomas Abel und Dieter Schwarze

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

Eingegangen am 22. Juni 1992

Key Words: Aldehydes / Ketones / Titanium complexes / Niobium complexes / Tantalum complexes / Phosphonium chlorides

Transition Metal-Activated Organic Compounds, XXXVII^[1]. – A Novel Reaction of Aldehydes and Ketones: Synthesis and Spectroscopic Investigation of α -Phosphonioalkoxy Transition Metal Complexes^{*}

By treatment of aldehydes and ketones with one mole equivalent of a Lewis acid (TiCl_4 , NbCl_5 , TaCl_5) and one mole equivalent of PPh_3 , or in one case of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, the aldehyde derivatives $[\text{R}^1\text{CH}(\text{P}^+\text{Ph}_2\text{R}^2) - \text{OMCl}_n]\text{Cl}^-$ (**4–8**; $\text{M} = \text{Ti}$, Nb , Ta ; $\text{R}^2 = \text{Ph}$ or $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) and the ketone derivatives $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{P}^+\text{Ph}_3) - \text{ONbCl}_4]\text{Cl}^-$ (**9–10**) were prepared. Complexes **4–10** were isolated as air- and water-sensitive solids.

According to the NMR spectra some of the obtained aldehyde derivatives **4–8** exist in solution as a mixture of isomers or oligomers, whereas the ketone derivatives **9** and **10** form in solution an equilibrium with the free ketone and the complex $\text{NbCl}_5 \cdot \text{PPh}_3$. The chloride ion of **4–10** is perhaps coordinated to the metal.

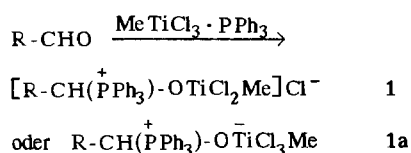
Bei Studien über den Einfluß potentieller Liganden auf die Aldehyd-versus-Keton-Selektivität von MeTiCl_3 ^[2] wurde gefunden^[3a], daß diese Chemoselektivität in Keton-versus-Aldehyd-Selektivität umschlägt, wenn man mit dem PPh_3 - oder DPPE -Komplex von MeTiCl_3 umsetzt ($\text{DPPE} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$). Wie am Beispiel der Reaktion von Hexanal mit $\text{MeTiCl}_3 \cdot \text{PPh}_3$ NMR-spektroskopisch nachgewiesen^[3a,4], wird die durch PPh_3 erzwungene Selektivitäts-umkehr durch Blockierung der Aldehydgruppe unter Bildung eines α -Phosphonioalkoxy-Ti-Komplexes des Typs **1** oder **1a** (Schema 1) verursacht, der bei Zugabe von Wasser den Aldehyd zurückbildet. Entsprechende Derivate entstanden in Lösung, als Heptanal mit PPh_3 und einer der Lewis-Säuren TiCl_4 ^[3a], Me_2TiCl_2 ^[3a], NbCl_5 ^[3b], MeNbCl_4 ^[3b], Me_2NbCl_3 ^[3b] und TaCl_5 ^[3c] umgesetzt wurde; PPh_3 war nicht durch Ph_3As oder Ph_3N ersetzbar^[3b]. Nachdem weitere Studien gezeigt hatten, daß es sich bei der Bildung von α -Phosphonioalkoxy-Komplexen um eine bei Aldehyden anscheinend allgemein anwendbare und auch auf Ketone übertragbare Reaktion handelt^[3], berichten wir hier über die Isolierung und spektroskopische Charakterisierung einiger α -Phosphonioalkoxy-Komplexe – im folgenden meist als

α -Phosphonioalkoxide bezeichnet – von Aldehyden und Ketonen (11 weitere isolierte Komplexe dieser Art siehe Lit.^[3a,3c]).

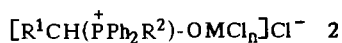
A) Isolierung von α -Phosphonioalkoxy-Komplexen

Eine Lösung von TiCl_4 , NbCl_5 oder TaCl_5 in CH_2Cl_2 wurde jeweils bei ca. 20°C mit der äquimolaren Menge Ph_3P (bei NbCl_5 auch mit DPPE) versetzt, wobei intensiv gefärbte Lösungen der σ -Donor- π -Akzeptor-Komplexe entstanden, denen bei 0°C oder darunter ein Moläquivalent Aldehyd zugefügt wurde. Bei der Aldehydzugabe nahm die Lösung, gleichgültig ob bei -78 , -60 oder 0°C umgesetzt wurde, sofort die Farbe (siehe Tab. 1) des entsprechenden α -Phosphonioalkoxids an. In der Regel setzte sich beim Aufbewahren der Lösungen im Schlenk-Rohr ein feinkristalliner Niederschlag ab, der unter Argon abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde. War dies nicht der Fall, wurde das Solvens im Vakuum entfernt und der feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Bei entsprechenden Umsetzungen mit Ketonen erfolgte der Farbwechsel, der die Bildung der α -Phosphonioalkoxide anzeigt, erst im Laufe von 1–1.5 Stunden, wenn die Ketonzugabe bei -78°C durchgeführt wurde. Erfolgte diese bei 0°C , trat dagegen sofortiger Farbumschlag ein. Die aus Ketonen gebildeten α -Phosphonioalkoxide kristallisierten jeweils aus der Reaktionslösung aus. Aufgrund der spektroskopischen Befunde sowie der Elementaranalyse handelt es sich – wenn man von Isomerisierungs- und Aggregierungsphänomenen absieht – bei den Aldehyd-Derivaten um Komplexe des Typs **2** und bei den Keton-Derivaten um Komplexe des Typs **3**, wobei das Chlorid-

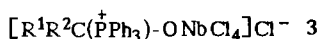
Schema 1. Blockierung von Aldehydgruppen durch Zusatz des Komplexes $\text{MeTiCl}_3 \cdot \text{PPh}_3$



Ion, wie bei **1a** formuliert, auch am Metallatom koordiniert sein könnte.



	R ¹	R ²	MCl _n
4	Ph	Ph	TiCl ₃
5	n-C ₆ H ₁₃	Ph	NbCl ₄
6	n-C ₆ H ₁₃	Ph ₂ P(CH ₂) ₂	NbCl ₄
7	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph	NbCl ₄
8	Ph	Ph	TaCl ₄



	R ¹	R ²
9	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃
10	CH ₃	Ph

Tab. 1. Synthese der α-Phosphonioalkoxy-Komplexe **4–10** analog Schema 1

Komplex	Carbonylverb.	MCl _n	Aldehyd-zugabe bei 0°C	Farbe ^[a]	Ausb. (%)
4	PhCHO	TiCl ₄	-60	gelb	48
5	Heptanal	NbCl ₅	-78	gelb	37
6 ^[b]	Heptanal	NbCl ₅	0	orange	94
7	4-MeOC ₆ H ₄ CHO	NbCl ₅	0	gelb	91
8	PhCHO	TaCl ₅	0	farblos	34
9	2-Octanon	NbCl ₅	-78	gelb	52
10	PhCOMe	NbCl ₅	-78	gelb	83

^[a] Farbe der bei Aldehyd- bzw. Keton-Zugabe erhaltenen Lösung sowie des isolierten Komplexes. – ^[b] Phosphan-Komponente in diesem Fall DPPE; in den übrigen Fällen PPh₃.

B) Spektroskopische Untersuchungen

a) α-Phosphonioalkoxide aus Aldehyden

In den IR-Spektren der aus Aldehyden erhaltenen Komplexe fehlt erwartungsgemäß jeweils die Valenzschwingung der Aldehydgruppe. Stattdessen wird eine intensive Bande bei ca. 1110 cm⁻¹ gefunden (Tab. 2), die die Valenzschwingung einer C–O-Einfachbindung anzeigt. – In den ¹H-NMR-Spektren fehlt erwartungsgemäß das Protonensignal der Aldehydgruppe, das z. B. bei Heptanal bei δ = 9.77 liegt. Stattdessen finden sich bei den aus *aromatischen* Aldehyden gewonnenen Komplexen **4**, **7** und **8** hochfeldverschobene Dubletts im Bereich δ = 6.4–7.1, die vom Methinproton der α-Phosphonioalkoxide stammen. Die Aufspaltung in Dubletts ist durch ²J_{P,H}-Kopplung bedingt; die aufgefundenen Kopplungskonstanten liegen zwischen 5.58 und 8.86 Hz^[3] und damit in dem für solche Kopplungen typischen Bereich (0–12 Hz^[5]). Bei den Benzaldehyd-Derivaten **4** und **8** handelt es sich jeweils nur um *ein* Dublett. Bei dem

aus 4-Methoxybenzaldehyden gewonnenen Nb-Komplex **7** treten dagegen zwei Dubletts auf, was auf zwei Strukturvarianten des α-Phosphonioalkoxids hindeutet. Das Chlorid-Ion könnte, wie bei **1** und **1a** formuliert, frei oder an das Nb-Atom koordiniert sein; außerdem sind neben dem Monomeren auch Dimere oder Oligomere denkbar, bei denen Nb-Atome über Chlor- oder Sauerstoff-Atome verbrückt sind, da NbCl₅ als über Chlor-Atome verbrücktes Dimer vorliegt^[6].

In den ¹H-NMR-Spektren der aus Heptanal erhaltenen α-Phosphonioalkoxide **5** und **6** verursacht das Methinproton zwei schlecht aufgelöste *Tripletts* (siehe Exp. Teil). Die Triplet-Bildung dürfte durch Kopplung mit der benachbarten Methylengruppe verursacht sein. Die zu erwartende zusätzliche Aufspaltung durch ²J_{P,H}-Kopplung ist nicht erkennbar, was auf schlechte Signalauflösung und einen kleinen ²J_{P,H}-Wert zurückgehen dürfte (bei ähnlichen Phosphoniumsalzen wurde eine Kopplungskonstante von 0–12 Hz beobachtet^[5,7]). Für diese Deutung spricht, daß bei einem Entkopplungsexperiment^[3b] an **5**, bei dem auf die Protonen an C-2 eingestrahlt wurde, das Triplet bei δ = 6.77 in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 4.0 Hz überging (aus dem Triplet bei δ = 6.74 wurde ein einzelnes breites Signal). Da jeweils zwei Tripletts auftreten, sind offenbar auch die aus Heptanal erhaltenen α-Phosphonioalkoxy-Komplexe nicht einheitlich.

Die Änderung der Hybridisierung des Carbonyl-C-Atoms beim Übergang der Aldehyde in α-Phosphonioalkoxide (sp² wird zu sp³) macht sich im ¹³C-NMR-Spektrum erwartungsgemäß in einer starken Hochfeldverschiebung bemerkbar: Während die δ-Werte des Carbonyl-C-Atoms bei aliphatischen und aromatischen Aldehyden bei ca. δ = 200 bzw. 190 liegen, findet man die Signale des entsprechenden C-Atoms der Phosphonioalkoxide im Bereich von δ = 69.8–92.5^[3]. Durch die direkte Kopplung mit dem Phosphor-Atom sind diese Signale Dubletts. – Der Phosphoniumcharakter der gemessenen Verbindungen wird durch die für Triphenylphosphonium-Verbindungen charakteristischen^[8,4] im Vergleich zu PPh₃ hochfeldverschobenen Dubletts der C-1-Atome der am Phosphor haftenden Phenylreste im Bereich δ = 114.3–117.1 bewiesen. Zur Deutung der überraschenden Hochfeldverschiebung dieser Signale beim Übergang von PPh₃ zu Phosphoniumverbindungen sei auf Lit.^[8] verwiesen. Alle gefundenen Kopplungskonstanten (¹J_{P,C} und ³J_{P,C}, siehe Exp. Teil) befinden sich in einem Bereich, der für Phosphoniumkomplexe typisch ist^[9,10]. – Auch in einigen ¹³C-NMR-Spektren treten mehrere Signale für denselben Kern auf, was wieder unterschiedliche Strukturvarianten der α-Phosphonioalkoxy-Komplexe anzeigt. Sie erklären, weshalb bei dem aus 4-Methoxybenzaldehyd erhaltenen Nb-Komplex **7** das ¹³C-Signal der Gruppe P–C–O nicht erkennbar ist: Die bereits durch die Dublettaufspaltung aufgeteilte Signalintensität teilt sich noch weiter auf. Im Extremfall sind dann die Signale im Untergrundrauschen nicht mehr erkennbar. Bei **7** zeigen sieben ¹³C-Signale der 4-ständigen Methoxygruppe das Vorhandensein von mindestens sieben Phosphonioalkoxid-Spezies an!

Die Chemische Verschiebung des ^{31}P -Kerns liegt im ^{31}P -NMR-Spektrum bei den Komplexen **4**–**8** mit einer Ausnahme bei $\delta = 18$ – 30 . In diesem Bereich findet man die ^{31}P -NMR-Signale von (Hydroxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid ($\delta = 17.6$)^[11] und Phosphoniumsalzen des Typs $[\text{Ph}_3\text{P}^+ - \text{Alk}]\text{X}^-$ ($\delta = 21$ – 31)^[12], während das ^{31}P -NMR-Signal von PPh_3 ^[3a] und DPPE^[13] bei $\delta = -6.0$ bzw. -13.7 erscheint. Bei dem aus DPPE erhaltenen Nb-Komplex **6** treten auch Signale mit negativen δ -Werten von -13.2 bis -14.3 auf, deren chemische Verschiebung kaum von der des DPPE abweicht. Die zweite Ph_2P -Gruppe des DPPE ist daher nicht am Nb-Atom koordiniert.

Tab. 2. C–O-Valenzschwingungen der Gruppe P–C–O der in Substanz dargestellten α -Phosphonioalkoxide (KBr)

Komplex	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Komplex	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
4	1113	8	1111
5	1109	9	1101
6 ^[a]	1115	10	1103
7	1107		

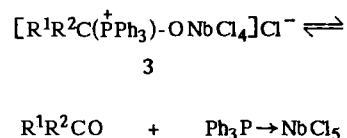
^[a] DPPE-Derivat; in den übrigen Fällen PPh_3 -Derivate.

b) α -Phosphonioalkoxide aus Ketonen

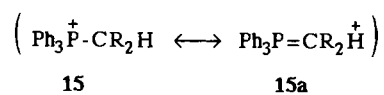
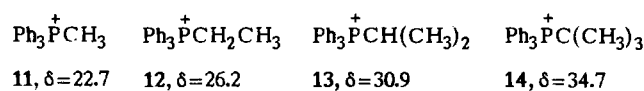
In den IR-Spektren (KBr) der Nb-Komplexe **9** und **10** finden sich weder die Carbonylbande der freien Ketone im Bereich 1710 – 1690 cm⁻¹ noch die Carbonylbande der Keton-NbCl₅-Komplexe im Bereich 1675 – 1655 cm⁻¹. Dafür tritt die für die α -Phosphonioalkoxide erwartete C–O-Valenzschwingungsbande in der Nähe von 1100 cm⁻¹ sehr intensiv auf. Das IR-Spektrum des aus 2-Octanon erhaltenen Komplexes **9** ist weitgehend identisch mit dem Spektrum des aus Heptanal erhaltenen Komplexes **5**. Da sich 2-Octanon von Heptanal nur durch den Ersatz eines H-Atoms durch die Methylgruppe unterscheidet, entspricht dies der Erwartung. – In den ^1H -NMR-Spektren der in CD_2Cl_2 gelösten Alkoxide **9** und **10** sind neben deren Signalen stets auch die Signale der freien Ketone zu erkennen, was auf das in Schema 2 formulierte Gleichgewicht hindeutet. Bei **9** (aus 2-Octanon) und **10** (aus Acetophenon) sind die Methylnsignale der Gruppe P–C(CH₃)–O gegenüber den Methylnsignalen der Gruppe –CO–CH₃ von 2-Octanon bzw. Acetophenon jeweils deutlich zu tieferem Feld verschoben. Aus ihren Intensitätsverhältnissen ergibt sich das Verhältnis **9**:2-Octanon = 40:60 und **10**:Acetophenon = 57:43. Die Zuordnung der Methylnsignale zum α -Phosphonioalkoxid bzw. Keton ist durch die Multiplizität des Signals eindeutig: Bei den Alkoxiden **9** und **10** ist es durch $^3J_{\text{P,C}}$ -Kopplung zum Dublett aufgespalten, während es sich bei den Ketonen um ein Singulett handelt. – Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** und **10** zeigen sich deutliche Dublett-Signale des C-Atoms der Gruppe P–C–O. Sie liegen bei $\delta = 97.1$ bzw. 97.9 und damit bei etwas tieferem Feld als bei den aus Aldehyden hergestellten α -Phosphonioalkoxiden ($\delta = 68.8$ – 92.5)^[3], ein Anzeichen dafür, daß das Elektronendefizit, das hauptsächlich auf dem P-Atom lokalisiert ist, bei Komplexen des Typs **3** mehr als bei Komplexen des Typs **2** vom C-Atom

der Gruppe P–C–O mitübernommen wird. Der Phosphoniumcharakter der gemessenen Verbindung wird wieder durch die für Triphenylphosphonium-Verbindungen typischen^[8] Dubletts der C-1-Atome der am Phosphor haftenden Phenylreste im Bereich $\delta = 115.0$ – 116.8 bestätigt. Außerdem wird die Annahme, daß **9** und **10** in Lösung gemäß Schema 2 ein Gleichgewichtssystem ausbilden, durch den Befund gestützt, daß sich in den ^{13}C -NMR-Spektren auch die Signale der entsprechenden freien Ketone finden.

Schema 2. Gleichgewichtseinstellung beim Lösen von α -Phosphonioalkoxy-Nb-Komplexen, die aus Ketonen erhalten wurden



Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **9** und **10** liegen die Signale bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 25.0$ bzw. 27.6) als im Durchschnitt die entsprechenden Signale der aus Aldehyden erhaltenen α -(Triphenylphosphonio)alkoxide. Dies entspricht dem Befund von Grim et al.^[11], daß in der Reihe der Triphenylphosphonium-Salze **11**–**14** das ^{31}P -NMR-Signal mit zunehmendem Alkylierungsgrad an C-1 des Alkylrestes zu tieferem Feld wandert. Dieser Effekt wurde mit der Hyperkonjugation der H-Atome an C-1 des Alkylrestes gemäß **15**/**15a** gedeutet^[11]. Analog kann die Tieffeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals beim Übergang von Alkoxiden des Typs **2** zu Alkoxiden des Typs **3** erklärt werden. Da die P–C-Bindung durch die Hyperkonjugation gestärkt wird, ist anzunehmen, daß die größere Stabilität der Alkoxide des Typs **2** im Vergleich zu denen des Typs **3** nicht nur sterische Gründe hat, sondern auch durch Hyperkonjugation bedingt ist. – Neben den von Phosphonioalkoxiden stammenden Signalen finden sich im Spektrum von **9**–**10** jeweils zwei Signale im Bereich $\delta = 0.2$ – 6.2 . Da diese nicht von PPh_3 ($\delta = -6.0$)^[3a] stammen können, dürfte es sich um Signale von an Nb koordiniertem PPh_3 handeln, wobei als komplexierende Lewis-Säure außer NbCl_5 auch die Phosphonioalkoxide **9** und **10** in Frage kommen. Die Vorstellung, daß beim Lösen der Alkoxide des Typs **3** Gleichgewichtsgemische entstehen, wird hierdurch erneut gestützt.



Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in getrockneten Solvenzien und unter Argon in der beschriebenen Apparatur^[14] oder in Schlenk-Rohren

vorgenommen. — IR: FTS 45 Biorad Digilab Division. Da in den bandenreichen IR-Spektren viele Banden nicht zuzuordnen waren, ist nur die starke Bande im Bereich $1101\text{--}1115\text{ cm}^{-1}$ angegeben (Tab. 2), für die übrigen Banden (die Carbonylbande erscheint in keinem Fall) sei auf Lit.^[3e] verwiesen. — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM 300 (300 MHz). — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker 300 (75.4 MHz) und Bruker AM 360 (90 MHz). — $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker AM 360 (145.8 MHz). Zur Aufnahme der Spektren (ca. 20°C) wurde jeweils eine Probe der isolierten α -Phosphonioalkoxide unter Argon im angegebenen Solvens gelöst und filtriert. Da sich der Ti-Komplex **4** als unlöslich erwies, wurde er analog 1.1. in CD_2Cl_2 synthetisiert und gemessen, bevor die Verbindung auskristallisierte. — MS: Varian MAT CH-7A, 70 eV. Die α -Phosphonioalkoxy-Komplexe **4** und **5** zeigten keine M^+ -Peaks oder Peaks charakteristischer Fragmente der Komplexe, sondern lediglich den Molekülpeak von PPh_3 und des dem Komplex zugrundeliegenden Aldehyds sowie Fragmente dieser Komponenten. — Es sind keine Schmelzpunkte angegeben, da das Schmelzverhalten zur Charakterisierung dieser Verbindungen wenig geeignet ist (unscharfes Schmelzen im Bereich $50\text{--}190^\circ\text{C}$). Exemplarisch ist das Verhalten beim Erhitzen von **7** beschrieben. Umkristallisierungsversuche führten stets zu Produkten, die schlechtere Analysenwerte gaben und spektroskopisch weniger einheitlich waren.

1. α -Phosphonioalkoxide aus Aldehyden

1.1. *Triphenyl[phenyl(trichlorotitaniooxy)methyl]phosphoniumchlorid (4)*: Eine Lösung von 0.55 ml (0.95 g, 5.0 mmol) TiCl_4 in 20 ml CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemp. mit 1.31 g (5.0 mmol) PPh_3 und dann bei -60°C mit 0.53 g (5.0 mmol) Benzaldehyd versetzt (Farbumschlag von rot nach gelb). Es wurde einige Tage im verschlossenen Schlenk-Rohr bei -60°C gehalten, wobei ein gelber, feinkristalliner Niederschlag ausfiel, der auf einer Inertgasfritte gesammelt und 4–5 h bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet wurde. Man erhielt 1.33 g (48%) **4**. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.08$ (d, $^2J_{\text{P,H}} = 7.86$ Hz, 1H, OCH), 7.32–8.05 (m, 20H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 92.5$ (d, $^1J_{\text{P,C}} = 60.8$ Hz, OCH), 114.9 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 82.0$ Hz, C), 128.7–135.6 (Signalgruppe, C, CH). — $^{31}\text{P-NMR}$ (145.8 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 19.3$. — MS (70 eV), m/z (%): 262 (83) [$[\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{P}^+$], 261 (33), 184 (43), 183 (100), 152 (25), 108 (79), 107 (44), 106 (31) [$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}^+]$], 105 (35), 77 (48), 51 (51).

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Cl}_4\text{OPTi}$ (558.1) Ber. C 53.80 H 3.79 Gef. C 53.25 H 3.74

1.2. *Triphenyl[1-(tetrachloroniobiooxy)heptyl]phosphoniumchlorid (5)*: Eine Suspension von 1.90 g (7.0 mmol) NbCl_5 in 25 ml CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemp. mit 1.90 g (7.2 mmol) PPh_3 versetzt. Es bildete sich sofort eine tiefrote Lösung über einem gelben Bodenkörper, der sich innerhalb 1 h unter weiterer Farbvertiefung der Lösung nach rotviolett auflöste. Es wurde bei 0°C mit 0.82 g (7.2 mmol) Heptanal versetzt, wobei sich die Lösung innerhalb einer Minute gelb färbte. Bei längerem Aufbewahren der Lösung schied sich bei -30°C ein feinkristalliner Feststoff ab, der wie bei 1.1. isoliert wurde. Ausb. 1.68 g (37%). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.82$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.89$ Hz, 3H, CH_3), 1.10–1.35 (m, 6H, 3 CH_2), 1.50–1.88 (m, 2H, CH_2), 2.30–2.60 (m, 2H, CH_2), 6.74 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.55$ Hz, 0.6H, OCH), 6.77 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.55$ Hz, 0.4H, OCH), 7.50–8.00 (m, 15H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 13.9$ (s, C-7, CH_3), 22.4 (s, C-6, CH_2), 27.5 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 8.2$ Hz, C-3, CH_2), 28.6 (s, C-4, CH_2), 31.2 (s, C-5, CH_2), 31.6 (s, C-2, CH_2), 84.1 und 86.2 (2 d, $^1J_{\text{P,C}} = 58.3$ bzw. 58.2 Hz, C-1, OCH), 115.9 und 116.6 (2 d, $^1J_{\text{P,C}} = 82.1$ bzw. 81.7 Hz, C), 130.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 12.0$ Hz, CH), 134.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 9.3$ Hz, CH), 135.2 (s, CH). — $^{31}\text{P-NMR}$ (145.8 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 20.2, 20.4, 21.1$. — MS (70 eV), m/z (%): 262 (82) [$[\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{P}^+$], 261 (21), 184 (29), 183 (100), 152

(26), 112 (18) [$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}^+]$], 108 (83), 107 (36), 83 (24), 70 (46), 56 (33), 55 (37), 43 (31), 41 (49).

$\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{Cl}_5\text{NbOP}$ (646.7)

Ber. C 46.44 H 4.52 Cl 27.41 Nb 14.37 P 4.79

Gef. C 46.59 H 4.49 Cl 27.37 Nb 14.29 P 4.87

1.3. *[2-(Diphenylphosphanyl)ethyl]diphenyl[1-(tetrachloroniobiooxy)heptyl]phosphoniumchlorid (6)*: Einer Suspension von 1.27 g (4.7 mmol) NbCl_5 in 20 ml CH_2Cl_2 wurden 1.87 g (4.7 mmol) DPPE zugesetzt. Die nach 3–4stdg. Rühren bei Raumtemp. entstandene rote Lösung färbte sich bei Zugabe von 0.54 g (4.7 mmol) Heptanal rasch orange. Da sich keine Kristalle abschieden, wurde das Solvens im Ölpumpenvak. entfernt und der amorphe Rückstand 3 h i. Vak. getrocknet. Man erhielt 3.46 g (94%) **6** als orangen Feststoff. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 0.80$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.89$ Hz, 3H, CH_3), 1.00–1.30 (m, 6H, 3 CH_2), 1.38–1.77 (m, 2H, CH_2), 1.90–2.43 (m, 4H, 2 CH_2), 2.98–3.33 (m, 2H, CH_2), 6.45 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 3.88$ Hz, 0.5H, OCH), 6.46 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 3.86$ Hz, 0.5H, OCH), 7.25–8.10 (m, 30H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (90.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 14.0$ (s, C-7, CH_3), 19.5 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 43.8, ^2J_{\text{P,C}} = 22.7$ Hz, CH_2), 20.2 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 19.9, ^2J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz, CH_2), 22.5 (s, C-6, CH_2), 26.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 8.5$ Hz, C-3, CH_2), 29.3 (s, C-4, CH_2), 31.3 (s, C-5, CH_2), 31.8 (s, C-2, CH_2), 84.9 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 56.5$ Hz, C-1, OCH), 113.7 und 114.1 (2 d, $^1J_{\text{P,C}} = 79.1$ bzw. 78.0 Hz, Aromaten-C), 129.0–136.9 (Signalgruppe, Aromaten-CH). — $^{31}\text{P-NMR}$ (145.8 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = -14.3, -13.4, -13.2, 24.5, 28.8, 29.6, 43.3$.

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{Cl}_5\text{NbOP}_2$ (782.8)

Ber. C 50.64 H 4.89 Cl 22.65 Nb 11.87 P 7.91

Gef. C 50.54 H 5.02 Cl 22.76 Nb 11.65 P 7.69

1.4. *[(4-Methoxyphenyl)(tetrachloroniobiooxy)methyl]triphenylphosphoniumchlorid (7)*: Analog 1.1. wurden 1.61 g (6.0 mmol) NbCl_5 und 1.56 g (6.0 mmol) PPh_3 in 25 ml CH_2Cl_2 mit 0.81 g (6.0 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd umgesetzt. Es fiel ein gelber, feinkristalliner Niederschlag aus, der wie unter 1.1. isoliert wurde. Man erhielt 3.62 g (91%) **7** als blaßgelbe Kristalle. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhrchen erfolgt ab 97°C Flüssigkeitsabscheidung an den Kristallen. Bei 132°C sind die Kristalle verschwunden. Bei ca. 200°C erfolgt Blasenbildung in der klaren, gelben Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen auf 230°C orangebraun färbt. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.70\text{--}3.91$ (Signalgruppe, 3H, OCH_3), 6.40 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 5.58$ Hz, 0.3H, OCH), 6.83 (d, $^2J_{\text{P,H}} = 8.81$ Hz, 0.7H, OCH), 6.93–7.12 (Signalgruppe, 1H, Aromaten-H), 7.50–8.01 (m, 18H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 52.6\text{--}55.9$ (7 s, OCH_3), 114.5–136.6 (Signalgruppe, Aromaten-C), 162.2 (s, C). Signal für OCH nicht erkennbar. — $^{31}\text{P-NMR}$ (145.8 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 19.0, 19.5, 23.4, 27.1$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{Cl}_5\text{NbO}_2\text{P}$ (668.6) Ber. C 46.71 H 3.47

Gef. C 46.21 H 3.79

1.5. *Triphenyl[phenyl(tetrachlorotantaliooxy)methyl]phosphoniumchlorid (8)*: 2.66 g (7.4 mmol) TaCl_5 , 1.95 g (7.4 mmol) PPh_3 und 0.79 g (7.4 mmol) Benzaldehyd wurden analog 1.1. umgesetzt, wobei eine farblose Lösung entstand, aus der sich nach 48stdg. Aufbewahren ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag abgesetzt hatte, der wie bei 1.1. isoliert wurde. Man erhielt 1.83 g (34%) **8**. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.07$ (d, $^2J_{\text{P,H}} = 7.87$ Hz, 1H, OCH) 7.18–7.93 (m, 20H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 86.3$ (d, $^1J_{\text{P,C}} = 62.7$ Hz, CH, OCH), 115.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 82.1$ Hz, C), 129.0–136.2 (Signalgruppe, C, CH). — $^{31}\text{P-NMR}$ (145.8 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 20.4$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{Cl}_5\text{OPTa}$ (726.6)

Ber. C 41.33 H 2.91 Cl 24.40 P 4.26 Ta 24.90

Gef. C 41.25 H 3.08 Cl 24.28 P 4.35 Ta 24.68

2. α -Phosphonioalkoxide aus Ketonen

Bei den NMR-Daten sind die Signale weggelassen, die von den im Gleichgewicht mit **9** bzw. **10** vorliegenden Ketonen und PPh₃-Derivaten stammen.

2.1. [1-Methyl-1-(tetrachloroniobiooxy)heptyl]triphenylphosphonium-chlorid (**9**): 2.23 g (8.3 mmol) NbCl₅ und 2.16 g (8.3 mmol) PPh₃ wurden analog 1.1. bei -78 °C mit 1.06 g (8.3 mmol) 2-Octanon umgesetzt, wobei die Farbe der Lösung innerhalb 1 h von tiefviolett nach hellgelb wechselte. Der nach 14tägigem Aufbewahren der Lösung bei -20 °C ausgefallene kristalline, gelbe Niederschlag wurde wie bei 1.1. isoliert. Man erhielt 2.82 g (52%) **9**. — ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 0.82 (t, ³J_{H,H} = 6.85 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.10–1.60 (m, 8H, 4 CH₂), 2.25 (d, ³J_{P,H} = 16.67 Hz, 3H, COCH₃), 2.75–2.95 (m, 2H, COCH₂), 7.60–7.90 (m, 15H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (75.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 14.1 (s, C-8, CH₃), 22.8 (s, C-7, CH₂), 23.2 (d, ²J_{P,C} = 5.4 Hz, C-1, OC-CH₃), 24.6 (d, ³J_{P,C} = 8.2 Hz, C-4, CH₂), 29.1 (s, C-5, CH₂), 31.7 (s, C-6, CH₂), 40.2 (d, ²J_{P,C} = 5.4 Hz, C-3, OC-CH₂), 97.1 (d, ¹J_{P,C} = 54.0 Hz, C-2, OC-CH₃), 116.8 (d, ¹J_{P,C} = 78.6 Hz, C), 130.8 (d, ³J_{P,C} = 12.9 Hz, CH), 134.5 (d, ²J_{P,C} = 12.1 Hz, CH), 135.5 (s, CH). — ³¹P-NMR (145.8 MHz, CH₂Cl₂): δ = 25.0.

C₂₆H₃₁Cl₅NbOP (660.7) Ber. C 47.28 H 4.73
Gef. C 46.85 H 4.76

2.2. Triphenyl[1-phenyl-1-(tetrachloroniobiooxy)ethyl]-phosphonium-chlorid (**10**): 2.08 g (7.7 mmol) NbCl₅ und 2.02 g (7.7 mmol) PPh₃ wurden analog 1.1. bei -78 °C mit 0.93 g (7.7 mmol) Acetophenon umgesetzt, wobei die Farbe der Lösung innerhalb von 1.5 h von tiefviolett nach hellgelb wechselte. Die Lösung wurde 2 Wochen bei -20 °C aufbewahrt und der dabei ausgefallene gelbe Niederschlag wie bei 1.1. isoliert. Man erhielt 4.16 g (83%) **10**. — ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.77 (d, ³J_{P,H} = 16.29 Hz, 3H, CH₃), 7.27–8.02 (m, 20H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (75.4 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.9 (d, ²J_{P,C} = 5.9 Hz, CH₃), 97.9 (d, ¹J_{P,C} = 56.5

Hz, OC-CH₃), 116.9 (d, ¹J_{P,C} = 78.4 Hz, C), 128.3–135.9 (Signalgruppe, C, CH). — ³¹P-NMR (145.8 MHz, CH₂Cl₂): δ = 27.6.

C₂₆H₂₃Cl₅NbOP (652.6)

Ber. C 47.85 H 3.55 Cl 27.16 Nb 14.24 P 4.75

Gef. C 47.68 H 3.64 Cl 27.36 Nb 14.38 P 4.68

* Herrn Professor Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] XXXVI. Mitteilung; T. Kauffmann, D. Stach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1683–1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1684–1685.

[2] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, D. Wingbermühle, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2021–2028.

[3] Dissertationen, Universität Münster: [3a] T. Abel, **1988**. — [3b] M. Schreer, **1988**. — [3c] D. Schwarze, **1991**.

[4] T. Kauffmann, T. Abel, M. Schreer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1006–1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 944.

[5] D. W. Allen, I. T. Millar, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 745–750.

[6] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 1077.

[7] J. B. Hendrickson, M. L. Maddox, J. J. Sims, H. D. Kaesz, *Tetrahedron* **1964**, *20*, 449–459; C. E. Griffin, M. Gordon, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 414–419; M. J. Gallagher, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 1197–1204.

[8] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1984**, S. 628.

[9] Lit.^[6], S. 532.

[10] G. Mavel in *Annual Reports on NMR-Spectroscopy* (Hrsg.: E. F. Mooney), Bd. 5b, Academic Press, London, **1973**, S. 25; T. A. Albright, *Org. Magn. Reson.* **1976**, *8*, 489–499.

[11] S. O. Grim, W. McFarlane, E. F. Davidoff, T. J. Marks, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 581–584.

[12] E. Fluck, J. Lorenz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1967**, *22*, 1095–1100; T. A. Albright, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2942–2946.

[13] K. D. Tau, R. Uriarte, T. J. Mazanec, D. W. Meek, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6614–6619.

[14] T. Kauffmann, C. Kosel, D. Wolf, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1540–1551.

[257/92]