

*Journal of Organometallic Chemistry*, 160 (1978) 47—57  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PHOSPHA-AMIDINE \*

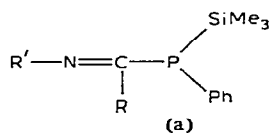
KURT ISSLEIB, HARRY SCHMIDT \*\* und HINRICH MEYER

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg, 402 Halle/Saale (D.D.R.)*

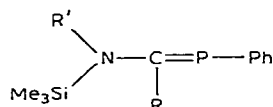
(Eingegangen den 8. Mai 1978)

### Summary

Treatment of bis-silylated phosphines with imide chlorides leads via non-isolated silylated phospho-amidines (a) after silyl migration and formation of a



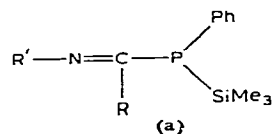
P=C double bond to phospho-amidines of the general formula:



Their reactions with methanol, acylating and metalating agents as well as their coordinating behaviour are investigated and the NMR spectra of both the title compounds and their reaction products are discussed.

### Zusammenfassung

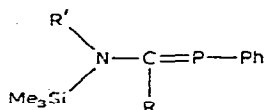
Die Umsetzung bis-silylierter Phosphine mit Imidchloriden führt über nicht isolierbare silylierte Phospha-amidine (a) nach Silylwanderung und Ausbildung



\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

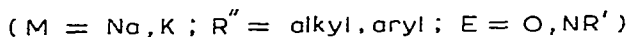
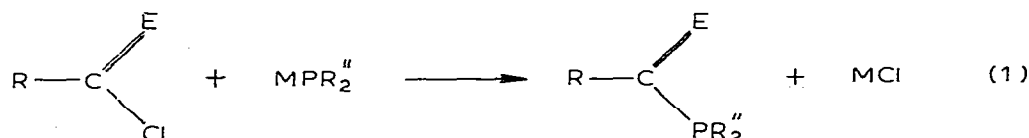
\*\* Teil der Dissertation von H. Schmidt [1] und zugleich Beitrag zur Synthese des zweifach-koordinierten dreibindigen Phosphors.

einer P=C-Doppelbindung zu Phospha-amidinen der allgemeinen Formel:

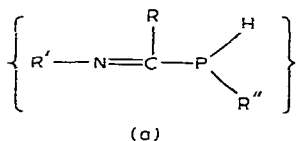


Sowohl ihre chemische Reaktivität anhand von Acylierungen, Methanolyse, Metallierungs- sowie Komplexbildungsreaktionen als auch die NMR-spektroskopischen Daten der Titelverbindungen und der Umsetzungsprodukte werden diskutiert.

Über die Synthese sowie Eigenschaften der Phospha-amidine mit tert. Phosphinphosphor  $\text{R}-\text{C}(\text{N}-\text{R}')\text{PR}_2''$  ist wenig bekannt. Sie sind in Analogie zur Bildung der Säurephosphide durch Umsetzung von Alkaliphosphiden und Imidchlorid nach Gl. 1 zugänglich [2,3].

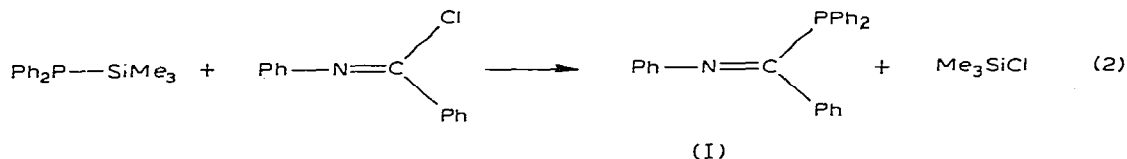


Die Darstellung entsprechender Derivate unter Einsatz von  $\text{MPHR}''$  ist auf diese Weise infolge von Metall-Wasserstoff-Austauschreaktionen an den primär gebildeten Umsetzungsprodukten a nicht möglich, gelingt aber aus den nachfolgend

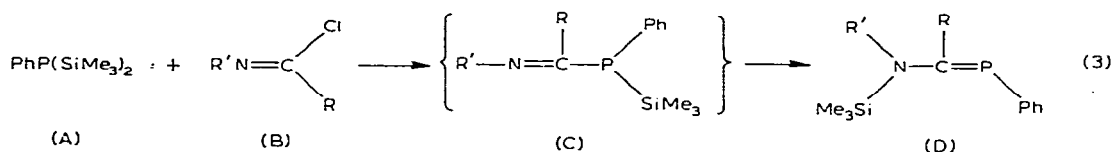


näher beschriebenen Phospha-amidinen (D) nach Solvolyse, wobei bis-silylierte Phosphine (A) eingesetzt werden.

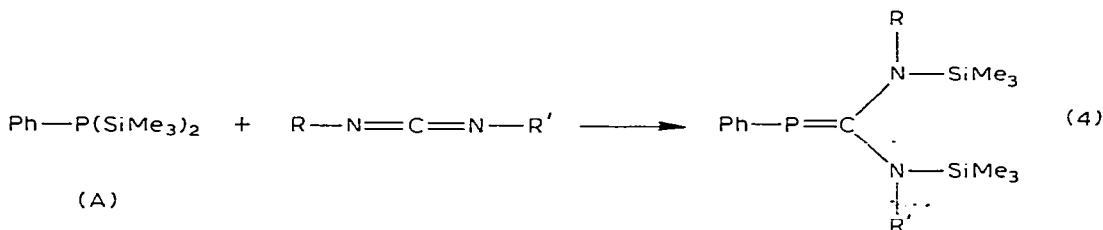
Während sich monosilylierte tert. Phosphine mit Imidchloriden (B) erwartungsgemäss analog Gl. 1 — für (*N,P,P*)-Triphenyl-phosphabenz-amidin (I) [2] in Gl. 2 formuliert — umsetzen, resultieren im Falle von A spektroskopisch



nicht nachzuweisende *P*-silylierte Phospha-amidine (C), die sich im Sinne einer 1,3-*P,N*-Silylverschiebung sehr rasch unter Ausbildung einer P=C-Doppelbindung mit dreibindigem Phosphor der Koordinationszahl (KZ) 2 in *N*-silylierte Derivate (D) umwandeln (Gl. 3).



Derartige acyclische Verbindungen mit  $sp^2$ -hybridisiertem Phosphor wurden bereits in Form der Phosphamethin-cyanine [4] beschrieben oder im Verlauf von Pyrolysereaktionen als Phosphaalkene des Typs  $\text{R}_2\text{C}=\text{PR}'$  [5] nachgewiesen und bilden sich auch aus Pivalinsäurechlorid und silylierten Phosphinen nach einer 1,3-*P,O*-Silylwanderung als *O*-silylierte Acylphosphine [6,7]. Für diese Verbindungen sind charakteristisch die verkürzten  $\text{P}=\text{C}$ -Bindungsabstände sowie die Tieffeldverschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale. In die Reihe derartiger offenkettiger Phosphine gehören auch die Phospha-guanidine, die durch zweifache Silylverschiebung im Verlaufe der Umsetzung von Carbodiimiden mit A (Gl. 4) darstellbar sind [8].



### Silylierte Phospha-amidine

Für die Bildung von D (II—XI) wurden verschiedenartig substituierte Imidchloride zunächst bei gleichem silylierten Phosphin (A) entsprechend Gl. 3 eingesetzt, um den Substituenteneinfluss auf Struktur und Reaktivität dieses Verbindungstyps zu studieren. Aliphatisch- bzw. cycloaliphatisch-substituierte Vertreter von A zeigen gegenüber B, nach orientierenden Versuchen, analoges Reaktionsverhalten. Das nach Gl. 3 primär gebildete Substitutionsprodukt C lässt sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen, da selbst bei Raumtemperatur die Umlagerungsgeschwindigkeit von C in das thermodynamisch stabilere D sehr rasch erfolgt. Im Falle tieferer Temperaturen ( $-30^\circ\text{C}$ ) ist die Substitutionsgeschwindigkeit zwischen A und B zu stark verlangsamt, so dass sich weder C noch D bilden.

Die Struktur der umsilylierten Produkte \* wird anhand der NMR-Spektren belegt. So zeigen die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für die am Stickstoff gebundenen Trimethylsilylprotonen (TMS) Singulets relativer Hochfeldlage, was eine verstärkte  $\text{N}-\text{Si}$ -Bindung andeutet. Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale von II—XI liegen mit +120 bis +249 ppm erwartungsgemäss bei sehr tiefem Feld, wie sie für Phosphor-Resonanzsignale des dreibindigen Phosphors der KZ 2 typisch sind [6]. Da die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung des Kohlenstoffs der  $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung ebenfalls bei

\* Die Massenspektren zeigen neben den Mol-Peaks charakteristische Spaltprodukte; Einzelheiten in [1].

TABELLE 1

$$\text{NMR-DATEN VON II-VI UND XI: Me}_3\text{Si}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{P}-\text{Ph}$$

	R <sup>a</sup>	R'	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>		<sup>31</sup> P-NMR <sup>c</sup> (P=C)	<sup>13</sup> C-NMR <sup>b</sup> (P=C)
			(Si-C-H)	R/R'		
II	Ph	Ph	+0.21 +0.11	—	+144 +225	+205/50 Hz +193/47 Hz
III	t-Bu	Ph	+0.20	1.48/1 Hz	+249	+206/57 Hz
IV	Ph	Me	-0.04	3.32/3.5 Hz	+122	—
V	Mesityl	Ph	+0.02	2.14; 2.56	+122	—
VI	Ph	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	+0.01	1.52(t) 7 Hz 3.20(m) 7 Hz	+126	—
XI	Ph	Cy	—	—	+178	—

<sup>a</sup> Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, t-Bu = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Cy = *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>. <sup>b</sup> Chem. Verschiebung (δ gegen TMS) in ppm. <sup>c</sup> Chem. Verschiebung gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) ext.

tiefem Feld, im Bereich organischer Carbonylkohlenstoffatome, registriert wird, ist eine sichere Aussage über die Polarität der P=C-Bindung nicht zu treffen (NMR-Daten vgl. Tab. 1).

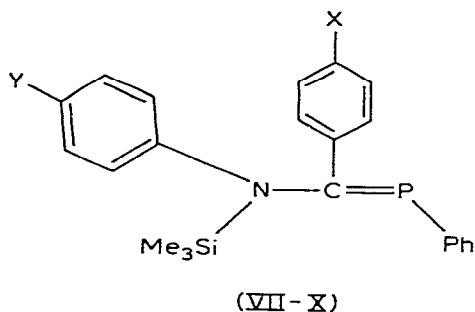
Eine sterische Beeinflussung der Silylgruppenwanderung (C → D) ist durch Einsatz von B mit räumlich anspruchsvollen Substituenten R und R', die die Reaktion auf der Stufe von C beenden sollte, nicht zu beobachten (vgl. III, V und VI). Lediglich im Falle des Einsatzes von *N*-Cyclohexyl-benzimidchlorid laufen Nebenreaktionen ab, die durch eine behinderte Umlagerung begünstigt sein könnten.

Bemerkenswert ist auch der elektronische Einfluss von *p*-Substituenten, was z.B. für II näher demonstriert sei. Während elektronenziehende Substituenten die Elektronendichte der P=C-Bindung verringern, was mit einer Tieffeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals konform geht, erhöhen elektronenschiebende Reste die Abschirmung am Phosphor, was sich durch Verschiebung der Resonanzsignale nach hohem Feld äussert. Der Substituenteneinfluss wird bei vergleichender Betrachtung z.B. der Methoxy- sowie Cl-Derivative (VII–X) deutlich (vgl. Tab. 2). Sowohl für die Reste X als auch Y sind mesomere bzw. induktive Grenzformen zu diskutieren.

TABELLE 2

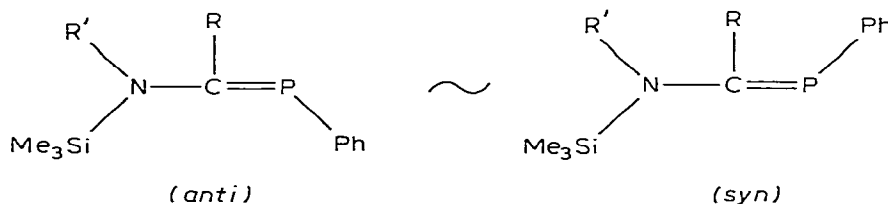
ELEKTRONISCHER EINFLUSS VON SUBSTITUENTEN X UND Y IN *para*-STELLUNG DER PHENYLRINGE VON II AUF DIE LAGE DER <sup>31</sup>P-NMR-SIGNALE VON VII–X (chemische Verschiebung, gegen 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.) (a, *anti*, b, *syn*)

	X	Y	Isomer a	Isomer b
II	H	H	+144	+225
VII	Cl	H	+152	+220
VIII	MeO	H	+146	+215
IX	H	Cl	+149	+236
X	H	MeO	+138	—



### *syn-anti*-Isomere

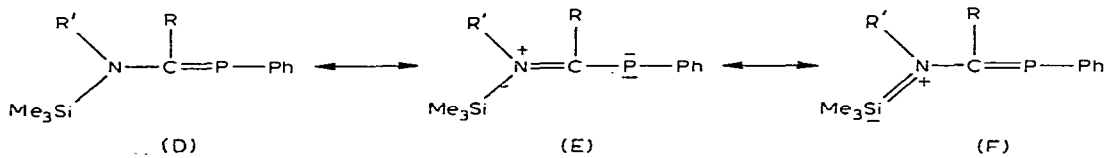
Nach ab-initio-Berechnungen [9] ist die Energiebarriere sowohl für eine in-plane-Inversion als auch für eine out-of-plane-Rotation des  $C=P-R$ -Fragments im Falle offenkettiger Verbindungen des Typs  $R_2C=P-R$  wesentlich grösser als für entsprechende Stickstoffderivate, so dass Isomere hinsichtlich der  $P=C$ -Doppelbindung bei Raumtemperatur stabil sein sollten. Für II und VII-X, die man auf gleiche Weise (Gl. 3) synthetisiert, werden zwei Isomere gefunden. In Analogie zur vorgeschlagenen Nomenklatur *O*-silylierter Acylphosphine [6] handelt es sich um *syn-anti*-Isomere, die sich in der Stellung der Reste am P und C unterscheiden. Für beide Isomerengruppen differiert die Lage der  $^{31}P$ -Reso-



nanzsignale. Eine Gruppe, zu der auch IV-VI zu rechnen sind, absorbiert im Bereich 120–152 ppm, während die Resonanzsignale der anderen Gruppe bei 215–249 ppm liegen. Anhand von Modellbetrachtungen und des Vergleichs von  $^{31}P$ -NMR-Daten *O*-silylierter Acylphosphine, die Signale bei 120–176 ppm zeigen, sind die Verbindungen mit der  $^{31}P$ -Tieffeldlage um 120–152 ppm der *anti*-Form und jene um 215–249 ppm den *syn*-Isomeren zuzuordnen. Eine Trennung der Isomeren gelang nicht, was eine sichere Strukturzuordnung ausschliesst. Obwohl eine starke Temperaturabhängigkeit der  $^1H$ - sowie  $^{31}P$ -NMR-Signale zu beobachten war, konnten weder Intensitätsveränderungen noch eine Koaleszenz der Signale der Isomere registriert werden.

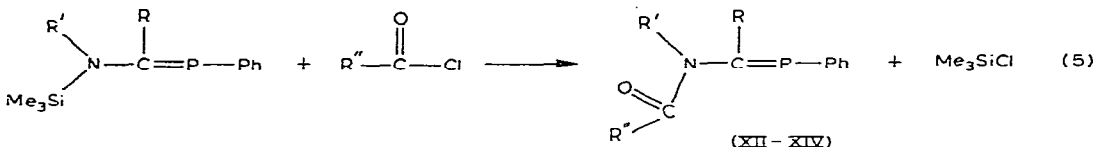
Die Umsetzung des Isomerengemisches IIa, IIb mit Carbonsäurechloriden (Gl. 5) führt zu einem einheitlichen Produkt und weist damit IIa und IIb als *syn-anti*-Isomere aus. Eine Isomerisierung um die  $C-N$ -Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter (vgl. E), wie sie für silylierte Thioamide [10] beschrieben wurde, war für silylierte Amidine [11] nicht nachweisbar und sollte auch im Falle der Phospha-amidine nicht zu so stabilen Isomeren führen, als dass bei 160°C noch keine Koaleszenz der Silylprotonensignale zu beobachten wäre. Ausserdem spricht die relative Hochfeldlage der TMS-Protonen für eine starke elektronische Abschirmung durch  $d_\pi-p_\pi$ -Bindungsverstärkung der  $N-Si$ -Bin-

ung (F), die eine stärkere Beteiligung der Grenzstruktur E unwahrscheinlich macht.

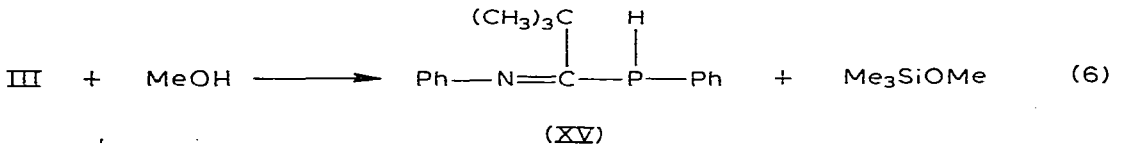


### Reaktionen der *N*-silylierten Phospha-amidine (D)

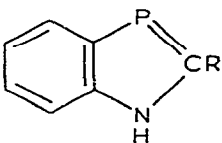
Die Umsetzung von D mit Carbonsäurechloriden führt unter *N*-Acylierung nach Gl. 5 zur Abspaltung des Trimethylchlorsilans. Die P=C-Doppelbindung bleibt dabei erhalten. Bemerkenswert ist die grosse Differenz der chemischen Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der *N*-silylierten und *N*-acylierten Derivate (z.B. für III/XII:  $\Delta\delta$  170 ppm), die entweder auf eine starke elektronische Veränderung durch Verlust der TMS-Gruppierung oder auf sterische Effekte durch Eintritt der kleineren Acylgruppe zurückzuführen ist.



Die *N*-silylierten Phospha-amidine (D) sind in geringem Umfang feuchtigkeitsempfindlich. Ihre gezielte Methanolyse führt im Falle von III zur Bildung des sek. Phospha-amidins XV, welches in der P-H-tautomeren Form vorliegt (Gl. 6).



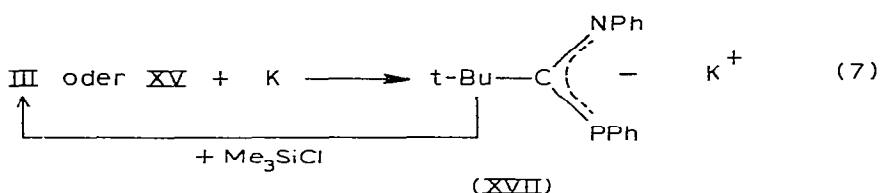
Die Alkohololyse von IV führt ebenfalls zur Abspaltung der TMS-Gruppierung. Aufgrund der spektroskopischen Befunde liegt das entsprechende Reaktionsprodukt  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{C}(\text{Ph})=\text{PPh}$  (XVI) aber in der NH-Form vor. Möglicherweise wird dies durch die gegenüber XV infolge des Alkylrestes erhöhte Stickstoffbasizität von XVI bedingt. Literaturangaben [12] weisen auf die mögliche Existenz derartiger NH-substituierter C=P-Doppelbindungssysteme hin, die durch Konjugationseffekte die Doppelbindung stabilisieren. Bestätigt wird diese Auffassung durch die direkte Bildung des 1,3-Benzazaphosphols, das sich durch



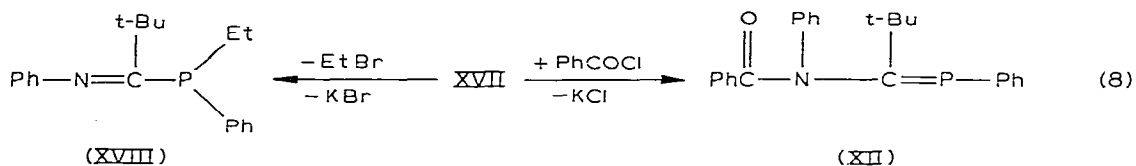
Kondensation von *o*-Aminophenylphosphin und Imidoesterhydrochloriden

[13] bildet. II zeigt bei der Umsetzung mit Methanol ein völlig anderes Verhalten. Zwar wird auch bei dieser Umsetzung  $\text{MeO-SiMe}_3$  gebildet, das P-haltige Reaktionsprodukt lässt sich jedoch nicht eindeutig identifizieren und ist von wechselnder Zusammensetzung.

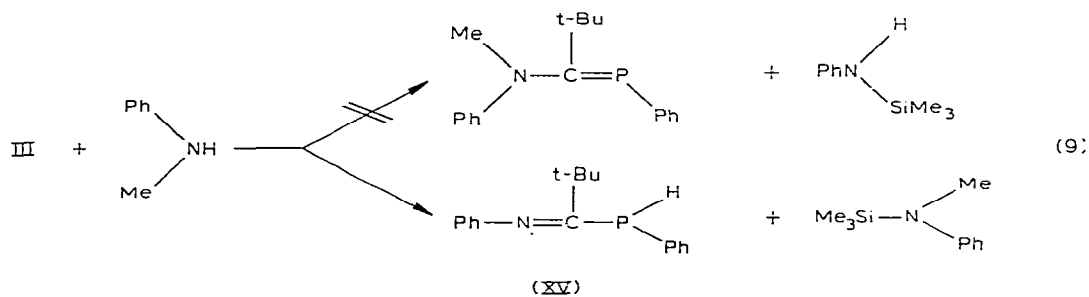
Sowohl die Metallierung der durch vorsichtige Methanolyse gebildeten Verbindung XV als auch die direkte Umsetzung von III mit Kalium liefert das ambidente Anion XVII. Die Reaktion von XVII mit Trimethylchlorsilan liefert III zurück (Gl. 7).



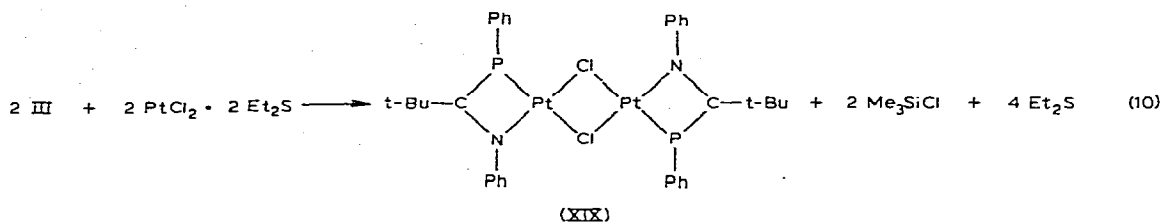
Mit "harten" Säuren [14] erfolgt ein bevorzugter Angriff am Stickstoff. So reagiert XVII mit Carbonsäurechloriden zu den auf anderem Wege bereits erhaltenen *N*-Acyl-phospha-amidinen. Die Umsetzung mit "weichen" Säuren hingegen führt unter *P*-Alkylierung zur Bildung *t*-Phospha-amidine. Der Reaktionsverlauf entspricht Gl. 8.



Die angesichts der mit Carbonylverbindungen vergleichbare Polarität der  $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung in D zu erwartende Umaminierung mit sek. Aminen wird nicht beobachtet, stattdessen erfolgt bei erhöhter Temperatur eine Umsilylierung zu den entsprechenden sek. Phospha-amidinen. Dieses Reaktionsverhalten wird am Beispiel von III mit  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}$  zu XV näher untersucht (Gl. 9). Schliess-



lich seien noch die Komplexbildungseigenschaften von D erwähnt. Die Verbindungen des Typs D reagieren mit  $d^8$ -Metallsalzen unter Abspaltung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , wobei das gebildete ambidente Anion XVII als allylartiger Ligand fungiert. Auch hier soll die Reaktivität von D nur am Beispiel von III gegenüber  $\text{PtCl}_2$  demonstriert werden (Gl. 10), wobei der Zweikernkomplex, das Bis-



[ $\mu$ -chloro-(*N,P*)-diphenyl-pivalo-phospha-amidino-Platin(II)] (XIX), resultiert.

Die charakteristische Reaktivität von D wurde nur an einigen Beispielen demonstriert. Im Prinzip zeigen die anderen Vertreter dieses Verbindungstyps analoge Reaktionen.

### Experimentelles

Sämtliche Reaktionen wurden in Argonatmosphäre und abs. Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) diente ein Varian HA 100 D 15 ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) bzw. ein Bruker HX 90 E ( $^{13}\text{C}$ ). Die Aufnahmen der Massenspektren erfolgten mit einem Varian CH-8 bei 70 eV. Positives Vorzeichen kennzeichnet die Verschiebung der Resonanzsignale zu tiefem Feld bezüglich TMS bzw. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

#### *N,P,P*-Triphenylphospha-benzamidin (I)

Zu einer Lösung von 8.4 g (38.97 mmol) *N*-phenyl-benzimidchlorid in 50 ml THF werden unter Rühren bei Raumtemperatur 10.06 g (38.97 mmol) Trimethylsilyl-diphenylphosphin (B) in 30 ml THF getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird eine Stunde am Rückfluss gekocht. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl durch Zugabe von Methanol zur Kristallisation gebracht. Schmp. 98–99°C [2]; Ausb. 12.8 g (89.9%).

#### *N*-Silylierte Phospha-amidine (II–XI)

Äquimolare Mengen Imidchlorid und Bis-trimethylsilyl-phenylphosphin (A) [15] werden im Metallbad auf 150–160°C erhitzt. Bei dieser Temperatur destilliert Trimethylchlorsilan (Sdp. 57.3°C) ab. Nach beendeter Umsetzung wird das Reaktionsgemisch durch Vakuumdestillation zu II–XI aufgearbeitet (Einzel-daten vgl. Tab. 3). Das *N*-2,6-Diäthylphenyl-benzimidchlorid wird in Analogie nach [16] aus dem Anilid und Thionylchlorid dargestellt. Sdp. 155°C/0.1 mmHg.

#### *N*-Benzoyl-*N,P*-diphenyl-pivalo-phospha-amidin (XII)

3.5 g (10.25 mmol) III und 1.44 g (10.28 mmol) Benzoylchlorid werden in 50 ml Benzol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert XII in Form gelber Nadeln. Schmp. 142–144°C (nach Umkristallisation aus *n*-Hexan). Gef.: P, 7.85; Mol.-Gew., 374.  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{NOP}$  ber.: P, 8.29%; Mol.-Gew., 373.4.  $\nu(\text{CO})$  1600  $\text{cm}^{-1}$ ,  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  + 83 ppm.

#### *N*-Acetyl-*N,P*-diphenyl-pivalo-phospha-amidin (XIII)

Analog XII wird II mit der äquimolaren Menge Acetalchlorid umgesetzt, wobei XIII resultiert, das spektroskopischen Zwecken dient.  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  + 76 ppm.



TABELLE 3  
EINZELDATEN ZUR DARSTELLUNG SILYLIERTER PHOSPHA-AMIDINE II-XI

Nr.	Me <sub>3</sub> Si-N-C(=P)-Ph		Reakt.-ansatz je Komp. in mmol	Sdp. (°C/Torr)	Ausb. in g (%)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Mol.-Gew. gef. <sup>a</sup>	P-Analysen (%)	
	R	R'						gef.	ber.
II	Ph	Ph	135	135/0.02	30.7 (63)	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> NPSi (361.4)	361	8.25	8.57
III	t-Bu	Ph	104	126/0.06	30.2 (85)	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> NPSi (341.4)	341	8.83	9.07
VI	Ph	Me	23.7	143/0.02	3.9 (55)	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> NPSi (299.4)	—	10.30	10.34
V	Mesityl	Ph	17.8	156-158/0.005	4.5 (63)	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> NPSi (493.5)	403	7.59	7.68
VI	Ph	2,6-Et <sub>2</sub> Ph	21.3	183/0.01	6.9 (78)	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> NPSi (417.5)	417	7.18	7.42
VII	p-ClPh	Ph	11.6	160/0.007	2.4 (53)	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClNPSi (395.9)	—	7.48	7.82
VIII	p-MeOPh	Ph	7.9	176/0.003	1.8 (58)	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> NOPSi (391.5)	—	7.79	7.91
IX	Ph	p-ClPh	8.3	183/0.03 (Zers.)	2.2 (66)	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> ClNPSi (395.9)	—	7.60	7.82
X	Ph	p-MeOPh	9.4	166/0.01	1.1 (31)	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> NOPSi (391.5)	—	7.99	7.91
XI	Ph	Cy	21	190-205/0.03 (Zers.)	1.7 (23)	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> NPSi (367.5)	—	—	8.42

<sup>a</sup> Massenspektrometrisch.

*N*-Acetyl-*N,P*-diphenyl-benz-phospha-amidin (XIV)

Wie zuvor, erhält man aus II und Acetylchlorid XIV;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta + 71.5$  ppm.

*Methanolyse von III und IV*

III bzw. IV werden mit überschüss. abs. Methanol 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Destillation i. Vak. zu XV bzw. XVI aufgearbeitet.

(*N,P*)-Diphenyl-pivalo-phospha-amidin (*PH-Form*) (XV), gelbe ölige Flüssigkeit, die allmählich kristallisiert. Sdp.  $130\text{--}135^\circ\text{C}/0.5$  mmHg, Schmp.  $47\text{--}48^\circ\text{C}$ . Gef.: P, 11.35.  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NP}$  ber.: P, 11.50%.  $\nu(\text{C}=\text{N})$   $1615\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}-\text{H})$   $2500\text{ cm}^{-1}$ ,  $^{31}\text{P}$ :  $\delta - 68$  ppm(d),  $J(\text{P}-\text{H})$  220 Hz,  $^1\text{H}(\text{t-Bu})$ :  $\delta 1.44$  ppm.

*N*-Methyl-*P*-phenyl-benz-phospha-amidin (*NH-Form*) (XVI), farblose Flüssigkeit. Sdp.  $113\text{--}115^\circ\text{C}/0.01$  mmHg. Mol. Gew. gef.: 227; ber.: 227.2;  $\nu(\text{NH})$   $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $^{31}\text{P}$ :  $\delta + 76.5$  ppm(s).  $^{13}\text{C}$ :  $\delta 185.3$  ppm/64 Hz.

*Synthese und Reaktionen des ambidenten (N,P)-Diphenyl-pivalo-phospha-amidinanions (XVII)*

(a) *Kaliumspaltung von III und Umsetzung mit Me<sub>3</sub>SiCl*. 3.40 g (10 mmol) III und 0.39 g (10 mmol) Kalium werden in 100 ml THF unter Rühren bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei sich das Kalium langsam löst bei gleichzeitiger Verfärbung der Lösung nach Dunkelrot ( $^{31}\text{P}$ -NMR der Lösung:  $\delta - 102$  ppm). Zum Nachweis von XVII wird die Lösung mit 1.08 g (10 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 20 ml THF versetzt, wobei Entfärbung der Lösung eintritt, aus der sich III wie üblich isolieren lässt.

(b) *Metallierung von XV und Umsetzung mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl*. 6.50 g (24.14 mmol) XV werden in 80 ml THF mit 0.94 g (24.10 mmol) Kalium bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren metalliert. Die Lösung von XVII tropft man zu 3.39 g (24.14 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml THF, wobei sich XII bildet. XII wird durch Destillation i. Vak. isoliert und ist mit dem auf anderem Weg hergestellten identisch ( $^{31}\text{P}$ :  $\delta + 83$  ppm).

(c) *Umsetzung von XVII mit Ethylbromid*. Zu einer nach b bereiteten Lösung lässt man unter Rühren die äquivalente Menge Ethylbromid tropfen, wobei sich (*N,P*)-Diphenyl-*P*-ethyl-pivalo-phospha-amidin (XVIII) bildet. Nach Einengen der Lösung i. Vak., Zugabe von Ether und Filtrieren über eine mit Kieselgur bedeckte G3-Fritte (Abtrennen von KBr), isoliert man XVIII durch Destillation i. Vak. Sdp.  $125\text{--}128^\circ\text{C}/0.01$  mmHg. Gef.: P, 10.55.  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NP}$  ber.: P, 10.41%.  $^1\text{H}(\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5)$ :  $\delta 0.96(\text{t}), 1.16(\text{t})$  ppm;  $J(\text{H}-\text{H})$  7,  $J(\text{P}-\text{H})$  18 Hz;  $^{31}\text{P}$ :  $\delta - 25$  ppm.

*Bis-[\mu-chloro-(N,P)-diphenyl-pivalo-phospha-amidino-platin(II)](XIX)*

7.5 g (22.0 mmol) III und 9.8 g (22.0 mmol) Platin(II)-chlorid-bis-diethylthioetherat werden in 80 ml Benzol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Einengen der Lösung i. Vak. fällt XIX als hellgelber Feststoff an, den man in *n*-Pentan aufnimmt, filtriert und zu XIX aufarbeitet. Schmp.  $159\text{--}160^\circ\text{C}$  (nach Umkristallisation aus Nitromethan). Ausb. 3.9 g (36%). Gef.: P, 6.26; N, 2.92.  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}_2$  ber.: P, 6.21; N, 2.81%. Mol. Gew. (nach Rast in Campher): 1005, 1035 (ber.: 997.9).  $^1\text{H}(\text{t-Bu})$ :  $\delta 1.55$  ppm(m).

## Literatur

- 1 H. Schmidt, Teil der Dissertation, Univ. Halle/S., 1978.
- 2 K. Issleib und O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem., 346 (1966) 241.
- 3 A. Balszuweit, Diplomarbeit, Univ. Halle/S., 1965.
- 4 K. Dimroth und P. Hoffmann, Angew. Chem., 76 (1964) 433.
- 5 M.J. Hopkinson, H.W. Kroto, J.F. Nixon und N.P.C. Simmons, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1976) 513.
- 6 G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 242.
- 7 G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 430 (1977) 66.
- 8 Publikation in Vorbereitung.
- 9 C. Thomson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 322.
- 10 W. Walter und H.-W. Lüke, Angew. Chem., 87 (1975) 420.
- 11 O.J. Scherer und P. Hornig, Chem. Ber., 101 (1968) 2533.
- 12 R.F. Hudson, Structure and Mechanisms in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press, London and New York, 1965.
- 13 K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme und H. Meyer, Tetrahedron Lett., (1978) 441.
- 14 R.G. Pearson und J. Songstad, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 1827.
- 15 R. Appel und K. Geisler, J. Organometal. Chem., 112 (1976) 61.
- 16 I. Ugi, F. Beck und K. Fetzer, Chem. Ber., 95 (1962) 126.