

REAKTIONEN VON TRICARBONYL-CHROM- $\eta^6\lambda^3$ -PHOSPHORIN-KOMPLEXEN ZU TRICARBONYL-CHROM- $\eta^6\lambda^5$ -PHOSPHORIN-YLID-KOMPLEXEN *

K. DIMROTH* und H. KALETSCH

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg, Hans-Meerwein-Strasse (Deutschland)

(Eingegangen den 3. November 1982)

Summary

The tricarbonylchromium $\eta^6\pi^6$ complexes of 2,4,6-triphenyl- and 2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorins **3a** and **3b** add nucleophiles regio- and stereo-specifically to the phosphorus atom in the *exo*-position giving the λ^4 -phosphorin anions which now add electrophiles in the *endo* position, giving $\eta^5\pi^6$ - λ^5 -phosphorin ylide complexes **5a** and **5b**, respectively. The ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra of **3a** and **3b** and especially **5a** and **5b** are discussed with respect to the stereoisomeric complexes **5a** having two different exocyclic substituents at the phosphorus atom, synthesized from e.g. 1-ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin and $\text{Cr}(\text{CO})_6$. The tricarbonylchromium-1,1-dialkyl or alkyl-aryl-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^5 -phosphorin **5b** can only be synthesized from tricarbonylchromium-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin by addition of nucleophiles and electrophiles since the corresponding λ^5 -phosphorin derivatives are not available. By removal of the tricarbonylchromium residue from the λ^5 -phosphorin-ylide complexes **5b**, however, also 2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^5 -phosphorins can be prepared.

Zusammenfassung

Die Tricarbonylchrom-2,4,6,-triphenyl- und -2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorine **3a** bzw. **3b** addieren Nucleophile regio- und stereospezifisch an das Phosphoratom in die *exo*-Position zu λ^4 -Phosphorin-Anionen und danach Elektrophile in die *endo*-Position zu den $\eta^5\pi^6$ - λ^5 -Phosphorin-Ylid-Komplexen **5a** bzw. **5b**. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von **3a** und **3b** und insbesondere **5a** und **5b** werden diskutiert,

* Ein Teil dieser Arbeit wurde am 4.12.1980 zum 80. Geburtstag von Prof. Dr. Tadeusz Urbanski an die Redaktion des Polish Journal of Chemistry gesandt, wo sie im Heft 6, 1981 erscheinen sollte, was jedoch aus äusseren Gründen nicht möglich war. Die Autoren haben sie daher zurückgezogen und veröffentlichen sie jetzt in erweiterter Form, dem 80. Geburtstag von Prof. Urbanski gewidmet, in dieser Zeitschrift.

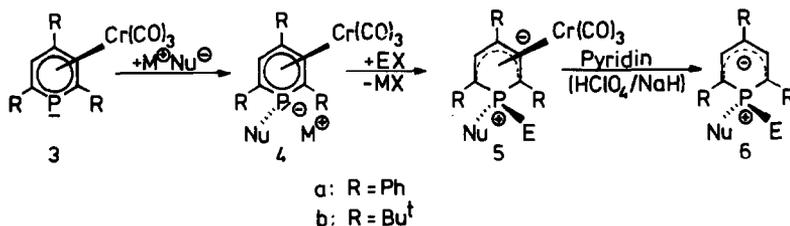
und mit den bekannten stereoisomeren Komplexen **5a** mit verschiedenen exocyclischen Substituenten am Phosphoratom verglichen, z.B. dem Tricarbonylchrom-1-(*exo*)-ethyl-1-(*endo*)-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin, das aus 1-Ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entsteht. Die Tricarbonylchrom-1,1-dialkyl- oder -1-alkyl-1-aryl-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^5 -phosphorin-ylid-Komplexe **5b** kann man nur ausgehend von Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin durch Addition von Nucleophilen und Elektrophilen synthetisieren, da die 2,4,6-*t*-Butyl- λ^5 -phosphorine bisher nicht synthetisiert werden konnten. Durch Abspaltung der Tricarbonylchrom-Schutzgruppe aus **5b** sind sie jedoch jetzt zugänglich.

Einleitung

Deberitz und Nöth [1] haben die ersten Tricarbonyl-Übergangsmetall-Komplexe mit Chrom, Molybdän und Wolfram von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin dargestellt. Nach den Röntgenstrukturanalysen von Vahrenkamp und Nöth [2] handelt es sich um typische $\eta^6\pi^6$ -Heteroaromatenkomplexe mit ebenem Phosphorinring. Im Kristall liegt das Übergangsmetall nahezu über der Mitte des Ringes und die daran gebundenen CO-Gruppen auf Lücke über den Bindungen P-C(2), C(3)-C(4) und C(5)-C(6). Die Feststellung, dass nur der Phosphorinring und nicht die Phenylsubstituenten komplexiert werden, zeigt, dass der heteroaromatische Ring der elektronenreichste Ring ist. Im Gegensatz hierzu werden beim 2,4,6-Triphenylpyridin nur die Phenyl-Substituenten, nicht jedoch der elektronenärmere Pyridinring, komplexiert [3]. Im 1,3,5-Triphenylbenzol reagieren sowohl die substituierenden Phenylringe als auch der zentrale Phenylring unter $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexbildung [4].

Mit keinem dieser Tricarbonyl-Metall-Komplexe sind bisher chemische Umsetzungen durchgeführt worden. Im Zusammenhang mit neuartigen Tricarbonylchrom- λ^5 -phosphorinkomplexen **2**, die wir durch Umsetzung von Chrom-trisacetonitril-tricarbonyl oder Chromhexacarbonyl mit λ^5 -Phosphorinen **1** darstellen konnten [5], haben wir nun auch die Reaktivität der Tricarbonyl- λ^3 -phosphorine **3a** und **3b** untersucht, worüber in dieser Arbeit berichtet wird.

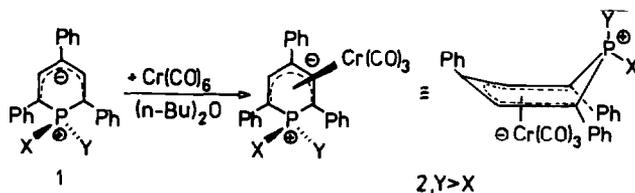
Aufgrund der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren müssen die Tricarbonylchrom- λ^5 -phosphorinkomplexe **2** als λ^5 -Phosphorin-ylid-Derivate angesehen werden, bei denen die positive Ladung je nach der Natur der exocyclischen Phosphor-Substituenten X und Y mehr oder weniger auf das Phosphoratom konzentriert ist, während die negative Ladung auf die fünf Ring-C-Atome, möglicherweise bis zum $\text{Cr}(\text{CO})_3$ hin, delokalisiert ist [6,7]. Diese Auffassung wird auch durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von fünf Tricarbonylchrom- λ^5 -4(R)-2,6-diphenylphosphorinen mit verschiedenen R an C(4) und X,Y-Substituenten am Phosphoratom durch Debaerdemaker [8] bestätigt. Der Phosphorinring ist im Gegensatz zu den λ^3 -Phosphorin-Komplexen nicht mehr eben, sondern bildet eine Wanne, bei der die C-Atome 2, 3, 5 und 6 eine Ebene bilden, von der das C-Atom 4 weniger, und der PXY Rest stärker vom auf der Unterseite befindlichen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest nach oben abgewinkelt sind. Das Cr-Atom ist in Richtung auf C(4) aus der Mitte des Ringes verschoben und die drei CO-Gruppen liegen nun fast ekliptisch über dem PXY-Rest und den C-Atomen 3 und 5. Wesentlich ist auch, dass stets der mehr Raum beanspruchende Rest Y bei der Komplexbildung der λ^5 -Phosphorine **1** zu **2** in die *exo*-Stellung gelangt.



Tricarbonyl-2,4,6-triphenyl- und 2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin-Komplexe

Tricarbonyl-Übergangsmetall-Komplexe des Chroms von Arenen haben sich in den letzten Jahren als ausserordentlich nützliche Zwischenprodukte erwiesen, um Arene durch Nucleophile zu substituieren [9]. Bei substituierten Arenen entsteht allerdings mit wenigen Ausnahmen [10] meist ein Gemisch der regioisomeren Substitutionsprodukte. Auch verläuft die Addition des Nucleophils an die Komplexe zu dem angenommenen Cyclohexadienyl- $\eta^5\pi^6$ -tricarbonylchrom-Komplex mit einem sp^3 -C-Atom manchmal reversibel, so dass die nachfolgende Abspaltung des Hydrid- (oder Halogen-)Ions vom sp^3 -C-Atom wie auch die der Tricarbonylmetall-Schutzgruppe Schwierigkeiten bereiten kann, um das nucleophil substituierte Aren zu erhalten.

Im Gegensatz hierzu addieren die Tricarbonylchromkomplexe von 2,4,6-trisubstituierten λ^3 -Phosphorinen **3a** oder **3b** Nucleophile (Nu), wie Alkyl-, Aryl- oder Alkoxy-Anionen ausschliesslich an das Phosphoratom zu spektroskopisch nachweisbaren λ^4 -Phosphorin-1-Nu(*exo*)-Anion-Komplexen **4a** oder **4b**. Diese addieren nachfolgend Elektrophile, wie Methyl- oder Ethyl-Kationen aus den entsprechenden Alkylhalogeniden, sowie auch H^+ -Ionen, zu den Tricarbonylchrom- λ^5 -phosphor-Ylid-Komplexen **5a** bzw. **5b**. Das Nucleophil wird, unabhängig von seiner Raumerfüllung stets in *exo*-Stellung (und danach das Elektrophil in *endo*-Stellung) addiert. Man kann daher, je nach der Wahl von Nucleophil und Elektrophil, die am Phosphoratom stereoisomeren Komplexe herstellen, von denen einige, und zwar entweder die mit gleichen exocyclischen Resten oder die mit dem grösseren exocyclischen Rest, in der 2,4,6-Triphenyl- λ^5 -phosphorin-Reihe bereits auf dem beschriebenen Wege, durch Umsetzung der λ^5 -Phosphorine mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, bekannt waren.



*Zur Herstellung der Tricarbonylchrom-2,4,6-triphenyl- bzw. 2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorine 3a bzw. 3b*

Bei der Nacharbeitung der Versuche von Deberitz und Nöth [1] zur Herstellung von **3a**, fanden wir, dass aus 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Dibutylether neben dem beschriebenen Komplex **3a** in geringer Menge (10–20%) auch ein

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN VON TRICARBONYLCHROM-2,4,6-TRIPHENYL- UND -2,4,6-TRI-*t*-BUTYL- λ^3 -PHOSPHORIN **3a** UND **3b**^a

| Verbindung | ¹ H-NMR | | | ¹³ C-NMR | | |
|------------|--|--|--|---------------------|---|---|
| | δ an C(3/5) (³ J(P-H)) | δ (CH ₃ - <i>t</i> -Bu an C(2/6)) (⁴ J(P-H)) | δ (CH ₃ - <i>t</i> -Bu an C(4)) (⁶ J(P-H)) | ¹ J(C-H) | δ (C(2/6)) (¹ J(P-C)) | δ (C(3/5)) (² J(P-C)) |
| 3a | 6 (4.5) | - | - | 156.1 - | 122.4 (65.9) | 96.6 (6.4) |
| 3b | 5.9 (6) | 1.2 (2) | 1.4 (0) | 161.9 - | 129.6 (69.5) | 97.1 (5.7) |

^a δ -Werte in ppm (TMS als Standard bei ¹H- und ¹³C-NMR, 85% H₃PO₄ bei ³¹P-NMR); in Klammern Kopplungskonstanten in Hz. ^b In Cyclohexan. ^c In KBr.

zweifach durch Tricarbonylchromgruppen besetzter Komplex **3a'** entsteht, den wir chromatographisch nicht analysenrein abtrennen konnten. Aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ist bei **3a'** neben dem Phosphorin noch zusätzlich einer der in 2- bzw. 6-Stellung befindlichen Phenylreste mit Cr(CO)₃ komplexiert worden. Im Gegensatz zu diesen Komplexen gelang es uns jedoch nach der Umsetzung des

TABELLE 2

¹H-, ¹³C- UND ³¹P-NMR-SPEKTREN DER 1,1-DISUBSTITUIERTEN TRICARBONYLCHROM-2,4,6-TRIPHENYL- λ^5 -PHOSPHORINE **5a**^a

| Nr. | Nu(<i>exo</i>) | E(<i>endo</i>) | ¹ H-NMR | | | ¹³ C-NMR | |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|---|---|
| | | | δ (an C(3/5)) (³ J(P-H)) | δ (an Nu) (J(P-H)) | δ (an E) (J(P-H)) | δ (C(2/6)) (¹ J(P-H)) | δ (C(3/5)) (² J(P-C)) |
| 1 | CH ₃ | CH ₃ | 6.15 (20) | 1.33 (12) | 2.07 (12) | 47.6 (85.1) | 102.6 (6.4) |
| 2 | CH ₃ | CD ₃ | 6.15 (20) | 1.33 (12) | - | 47.5 (83.9) | 102.6 (5.9) |
| 3 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | 5.97 (19) | 1.3 (11) | 2.65 0.65 (15) (20) | 48.1 (81.3) | 102.7 (5.6) |
| 4 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 6.05 (20) | 1.45 1.05 (-) (18) | 1.92 (12.5) | 46.0 (80.6) | 103.5 (5.6) |
| 5 | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 6.12 (20) | Im Aromaten- bereich | 2.74 (12) | 51.5 (82.9) | 102.7 (5.6) |
| 6 | OCH ₃ | CH ₃ | 6.1 (20) | 3.24 (12) | 2.0 (14) | 61.5 (94.1) | 104.3 (4.8) |
| 7 | CH ₃ | H | 6.26 (20) | 1.32 (12) | 9.1 (517) | - | - |

^a δ -Werte in ppm (TMS als Standard bei ¹H- und ¹³C-NMR, 85% H₃PO₄ bei ³¹P-NMR); in Klammern Kopplungskonstanten in Hz.

| | | | | ³¹ P-NMR | IR | MS | UV ^b |
|---|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------|---|---|----------------------------|
| $\delta(\text{C}(4))$ (³ J(P-C)) | $\delta(\text{CO})$ | $\delta(\text{C}(2/6))$ quart. | $\delta(\text{C}(4))$ quart. | | $\nu(\text{CO})^c$ (cm ⁻¹) | <i>m/e</i> | nm (ϵ) |
| 108.2 (5.4) | 232.2 – | – – | – – | 4.3 | 1907 1915 1976 | 460(30) 404(35) 476(35) 324(100) | 402 (32200) 291 (10900) |
| 115.3 (3.8) | 232.4 – | 37.5 (19) | 35.3 (0) | 23 | 1870 1885 1940 | 400(10) 316(100) | 332 (4500) 212 (18000) |

Gemisches aus **3a** und **3a'** mit Nucleophilen und Elektrophilen die nur im Phosphorinring sowie die zusätzlich im 2-Phenylring mit Cr(CO)₃ komplexierten λ^5 -Phosphorin-Ylid-Komplexe analysenrein zu gewinnen.

Ausserordentlich glatt und nahezu quantitativ verlauft die Umsetzung von 2,4,6-Tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin [11] zu dem bisher unbekanntem Tricarbonylchrom-Kom-

| | | | | | ³¹ P-NMR |
|---|--|--|---------------------|--|---------------------|
| $\delta(\text{C}(4))$ (³ J(P-C)) | $\delta(\text{Nu}(\text{exo}))$ (<i>J</i> (P-C)) | $\delta(\text{E}(\text{endo}))$ (<i>J</i> (P-C)) | $\delta(\text{CO})$ | ¹ <i>J</i> (C-H) (an C(3)) | |
| 99.0 (12.9) | 22.9 (22.5) | 11.0 (78.7) | 235.5 | 170.0 | 4.5 |
| 99.1 (12.8) | 22.8 (22.9) | – | – | – | 4.5 |
| 98.8 (11.5) | 18.8 (21.9) | 17.3 7.3 (51.8) (4) | – | – | 9 |
| 98.7 (10.3) | 30.6 7.2 (29.7) (2.4) | 10.3 (74.4) | 235.3 | 167.5 | 1.3 |
| 99.3 (10.9) | Im Aromaten- bereich | 8.6 (82.3) | – | – | 0 |
| 96.8 (11.8) | 52.4 (–) | 10.5 (112) | – | – | 18 |
| – | – | – | – | – | –24 |

plex **3b**. Die grössere Elektronendichte des Phosphorinringes im Vergleich zu **3a** geht aus den in Tab. 1 aufgeführten NMR-Daten, insbesondere auch aus den bei niedrigeren Frequenzen liegenden CO-Gruppen hervor. Die UV-Spektren beider Komplexe zeigen auch, dass die Phenylgruppen bei **3a** zur Delokalisierung der Elektronen einen Beitrag leisten, was auch aus der Farbigkeit der λ^4 -Phosphorin-Anionen **4a** hervorgeht. **3b** und die λ^4 -Phosphorin-Anionen des Tricarbonylchrom-Komplexes des 2,4,6-Tri-*t*-butylphosphorins sind dagegen fast farblos. Der leichteren Bildung des Tricarbonylchrom-Komplexes von **3b** entspricht auch die schwierigere Entfernung der Tricarbonylchromgruppe insbesondere aus dem λ^5 -Komplex **5b** (siehe unten).

Reaktionen des Tricarbonylchrom-2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorins **3a**

Bei der Addition von LiMe an **3a** in THF entsteht zunächst ein tiefrotes Lithiumsalz **4a** (Nu = Me). Bei der Zugabe von IMe färbt sich die Lösung (THF) orange-gelb und man erhält den bereits bekannten [5] Tricarbonylchrom-1,1-dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorinkomplex **5a** (Nu = E = Me) (Tab. 2, Nr. 1). Die schon in der früheren Arbeit getroffene Zuordnung für die *exo*- und *endo*-ständige Methylgruppe [6] aufgrund ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren liess sich leicht bestätigen, als wir die elektrophile Komponente ICH_3 durch ICD_3 ersetzten. Die ^1H -Signale der *endo*-Me-Gruppe treten im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr auf, aber auch das ^{13}C -Signal der *endo*-Methylgruppe wird wegen der Kopplung mit dem Phosphor und den D-Atomen und den dadurch verursachten grösseren Relaxationszeiten nicht mehr gefunden. Die chemische Verschiebung der Protonen der *exo*-Methylgruppe liegt bei höherem Feld als die der *endo*-Methylgruppe, die $^2J(\text{P-H})$ -Kopplungskonstanten der beiden Methylgruppen sind nahezu gleich. Der ^{13}C - δ -Wert der *exo*-Methylgruppe liegt bei tieferem Feld mit einer erheblich kleineren $^1J(\text{P-C})$ -Kopplungskonstanten im Vergleich zu derjenigen der Verbindung mit der *endo*-Methylgruppe. Einen weiteren Vergleich bieten die Beispiele Nr. 3 und 4 der Tabelle 2. Nr. 3 entsteht durch Einwirken von LiMe und dann BrEt auf **3a**, Nr. 4 dagegen aus **3a** durch LiEt und IMe. Letztere Verbindung ist identisch mit dem bereits beschriebenen Tricarbonylchrom-1-ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin, das nach der in den Formeln **1a** \rightarrow **2a** aufgezeigten Methode aus 1-Ethyl-1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entsteht. Ähnliches gilt auch für die Verbindungen Nr. 5 und 6.

Von besonderem Interesse ist die Darstellung von bisher nicht bekannten am Phosphoratom protonierten Tricarbonylchrom- λ^5 -phosphorin-Komplexen. Während nach Addition von Natriummethylat an **3a** schon verdünnte Essigsäure wieder MeOH vom Phosphor abspaltet und **3a** zurückliefert, kann der 1-(*exo*)-Me-1-(*endo*)-H-Komplex (Tab. 2, Nr. 7) durch sein ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Die Verbindung ist jedoch nur kurze Zeit beständig. Eine Addition eines Hydridions an **3a** (und **3b**) in *exo*-Stellung ist uns bisher in keinem Fall gelungen.

Reaktionen des Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorins **3b**

Die Umsetzungen mit Nucleophilen und Elektrophilen des λ^3 -Phosphorin-Komplexes **3b** verlaufen im Prinzip analog wie bei **3a**. Auch hier liess sich durch ICD_3 anstelle von ICH_3 an die LiMe-Additionsverbindung die *exo*- und *endo*-Zuordnung der beiden exocyclischen Methylgruppen (Nr. 2 der Tab. 3) im λ^5 -Phosphorinkomplex **5b** sichern. Die chemischen Verschiebungen der Protonen und ^{13}C -Atome und

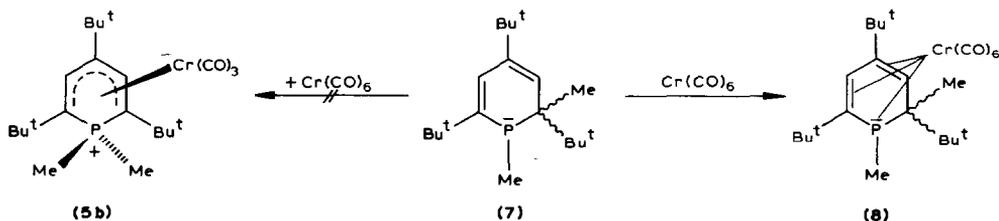
die $^2J(\text{P-H})$ und $^1J(\text{P-H})$ -Kopplungskonstanten der Substituenten für die *exo*- und *endo*-Reste am Phosphoratom sind in allen Fällen denen der 2,4,6-Triphenyl- λ^5 -phosphorin-Derivaten der Tab. 2 analog. Da bei der nach Märkl, Lieb und Merz [12] gefundenen Reaktion, der Addition von Nucleophilen und danach Elektrophilen an λ^3 -Phosphorine zu λ^5 -Phosphorinen, bei 2,4,6-Tri-alkyl- λ^3 -phosphorinen, und wie wir gefunden haben, auch beim 2,4,6-Tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin, das Elektrophil nicht an das Phosphoratom sondern an C(2) addiert wird, so dass z.B. aus **3b** 1,2-Dihydro-1-(Nu), 2-(E)-2,4,6-tri-*t*-butyl-phosphorine entstehen [12], sind hier die 1,1-substituierten λ^5 -Phosphorine nicht bekannt. Lediglich 1,1-Dialkoxy- oder 1,1-Diphenoxy-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^5 -phosphorine lassen sich unmittelbar aus 2,4,6-Tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin nach der Quecksilber(II)-acetat-Methode [13] darstellen. Die Tricarbonylchrom-Komplexe, wie Nr. 8 der Tab. 3, bilden sich leicht mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$. In dieser Reihe ist auch der 1-(*exo*)-Methyl-1(*endo*)-hydro-Komplex (Nr. 7, Tab. 3) so beständig, dass er als kristallisierte Verbindung analysiert werden kann.

Abspaltung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe aus den λ^5 -Phosphorin-Komplexen **5a** und **5b**

Durch Erhitzen mit Pyridin lässt sich aus den Tricarbonylchrom-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorinen **5a** der Tab. 2 der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest wieder leicht abspalten und die 2,4,6-Triphenyl- λ^5 -phosphorin-Derivate isolieren.

Bei den Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^5 -phosphorinen **5b** der Tab. 3 versagen jedoch alle gebräuchlichen Methoden [14] der Dekomplexierung. Durch kurzes Behandeln mit 70 proz. Perchlorsäure erhielten wir jedoch das 2,4,6-Tri-*t*-butyl-1,1-dimethyl-1,2-dihydro-phosphorin-perchlorat. Offenbar aus sterischen Gründen wird es nur schwierig deprotoniert, da weder mit Pyridin noch mit Lithiumbutyl eine Umsetzung eintrat. Beim Behandeln mit NaOH entstehen neben dem 1,1-Dimethyl- λ^5 -phosphorin-Derivat noch zwei weitere Produkte, möglicherweise durch Methylierung an C(2) und C(4). Zur Deprotonierung hat sich jedoch Natriumhydrid in THF gut bewährt. Auf diese Weise erhält man das empfindliche 2,4,6-Tri-*t*-butyl-1,1-dimethyl- λ^5 -phosphorin. In ähnlicher Weise verläuft auch die Reaktion mit dem Tricarbonylchrom-1-(*endo*)-ethyl-1-(*exo*)-methyl-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin (Nr. 3 der Tab. 3), das wir nach der HClO_4 -Dekomplexierung und Behandlung mit NaOH sofort wieder mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Dibutyl-ether umgesetzt haben. Hierbei erhielten wir erwartungsgemäss das am P-Atom stereoisomere Tricarbonylchrom-1-(*exo*)-ethyl-1(*endo*)-methyl-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^5 -phosphorin, das mit Nr. 4 der Tab. 3 identisch ist.

Versuche, aus dem 2,4,6-Tri-*t*-butyl-1,2-dimethyl-1,2-dihydrophosphorin **7** durch Umlagerung einer Methylgruppe von C(2) an das P-Atom den 1,1-Dimethyl- λ^5 -phosphorin-Komplex **5b** beim Erhitzen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Dibutylether zu erhalten, führten



(Fortsetzung s. S. 280)

TABELLE 3
 ^1H -, ^{13}C - und ^3P -NMR-SPEKTREN DER 1,1-DISUBSTITUIERTEN TRICARBONYLCHROM-2,4,6-TRI-*t*-BUTYL- λ^5 -PHOSPHORINE 5b

| Nr. | Nu (<i>exo</i>) | E (<i>endo</i>) | $^1\text{H-NMR}$ | $\delta(\text{CH}_3\text{-}t\text{-Bu})$ an C(2/6) ($^4J(\text{P-H})$) | $\delta(\text{CH}_3\text{-}t\text{-Bu})$ an C(4) ($^6J(\text{P-H})$) | $\delta(\text{an Nu})$ ($J(\text{P-H})$) | $\delta(\text{an E})$ $J(\text{P-H})$ |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------|--|--|---|--|
| 1 | CH_3 | CH_3 | 5.5 (20) | 1.1 (-) | 1.3 (-) | 0.92 (11) | 2.36 (13) |
| 2 | CH_3 | CD_3 | 5.5 (20) | 1.1 (-) | 1.3 (-) | 0.92 (11) | - |
| 3 | CH_3 | C_2H_5 | 5.6 (20) | 1.2 (-) | 1.4 (-) | 1.98 (11) | 3.14 1.5 (14) (19.4) |
| 4 | C_2H_5 | CH_3 | 5.62 (21) | 1.2 (-) | 1.3 (-) | 0.45-1.07 (?) (17) | 2.4 (13) |
| 5 | C_6H_5 | CH_3 | 5.7 (21) | 1.3 (-) | 1.4 (-) | im Aro- maten- bereich | 2.86 (13) |
| 6 | OCH_3 | CH_3 | 5.84 (22) | 1.3 (-) | 1.4 (-) | 2.9 (12) | 2.5 (15) |
| 7 | CH_3 | H | 5.5 (22) | 1.1 (-) | 1.26 (-) | 1.3 (12) | 7.7 (518) |
| 8 ^c | OCH_3 | OCH_3 | 5.7 (30) | 1.3 (-) | 1.4 (-) | 3.1 ^a (12,5) | 3.9 ^a (11) |

| Nr. | | ¹³ C-NMR | | | | | | | | | |
|----------------|---|---|---|--|---|---|---|---------------|----------------------------------|---------------------|--|
| | δ (C(2/6)) (¹ J(P-C)) | δ (C(3/5)) (² J(P-C)) | δ (C(4)) (³ J(P-C)) | δ (C quart) C(2/6) (² J(P-C)) | δ (C quart) an C(4) (³ J(P-C)) | δ (C-Nu(<i>exo</i>)) (J(P-C)) | δ (C-E(<i>endo</i>)) (J(P-C)) | δ (CO) | ¹ J(C-H) an C(3/5) | ³¹ P-NMR | |
| 1 | 49.8 (78.2) | 97.3 (5.6) | 108.4 (13.6) | 36.9 (6.4) | 35.0 (-) | 24.9 (22.3) | 15.0 (63.8) | - | - | 13 | |
| 2 | 49.8 | 97.4 | 108.4 | 36.9 | 35.0 | 24.9 | - | 166 | - | 13 | |
| 3 | 49.9 (78.8) | 97.6 (4.8) | 108.5 (12.6) | 36.9 (7.2) | 35.0 (-) | 21.5 (19.9) | 18.0 9.2 (60.6) (?) | - | - | 22 | |
| 4 | 48.8 (73.9) | 99.3 (5.6) | 106.5 (10.4) | 37.0 (7.0) | 34.8 (-) | 34.2 7.88 (21.5) (2.7) | 15.4 (66.3) | 237.2 | - | 17.7 | |
| 5 | 54.8 (77.1) | 98.3 (5.2) | 106.9 (11.3) | 37.5 (6.2) | 35.2 (1.3) | im Aromaten- bereich | 13.1 (77.7) | - | 164 | 2 | |
| 6 | 65.7 (86.9) | 99.3 (4.8) | 105.3 (13.6) | 36.6 (6.4) | 34.8 (1.7?) | - 53 ^b | 15.9 (101.1) | - | - | 26 | |
| 7 | 49.3 (80.8) | 94.9 (6.3) | 108.7 (13.4) | 34.6 (5.4) | 35.0 (-) | 24.5 (11.7) | - | - | 162.5 | - 37 | |
| 8 ^c | 65.7 (122.8) | 98.9 (12.8) | 103.9 (12) | 35.6 (3.2) | 34.4 (-) | 56.4 ^a (6.4) | 51.3 ^a (-) | 235.2 | 169.5 | 44 | |

^a Zuordnung nicht gesichert. ^b Unter CH₂D₂-Bereich. ^c Aus 2,4,6-Tri-*t*-butyl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorin + C(CO)₆. δ -Werte in ppm (TMS als Standard bei ¹H- und ¹³C-NMR, 85% H₃PO₄ bei ³¹P-NMR); in Klammern Kopplungskonstanten in Hz.

nicht zum Ziel. Wir erhielten jedoch ausser einem noch nicht identifizierten chromatographisch schneller laufenden Nebenprodukt einen roten kristallisierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex, der aufgrund des Massenspektrums und der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl-1,2-dimethyl-1,2-dihydrophosphorin **8** ist. (Siehe hierzu die analogen 1-Alkyl-1,2-dihydro-pyridinchromtricarbonyl-Komplexe [15]).

Experimentelles

^1H -NMR: Varian Gerät S-60-T und XL-100-15. ^{13}C : Varian XL-100-15 und Bruker W-H-400. ^{31}P -NMR: Varian XL-100-15. Positive Werte stets bei niedrigerem Feld als das TMS Signal, bei ^{31}P -NMR als das 85proz. H_3PO_4 Signal. Lösungsmittel CD_2Cl_2 bzw. CH_2Cl_2 . IR: Beckman IR 33. MS: Varian CH-7-A, 70 eV. Chromatographie: analytisch an Kieselgel-Dünnschichtkarten mit Fluoreszenzindikator (Riedel de Haen), Säulen mit Kieselgel (Woelm-Eschwege) meist mit CH_2Cl_2 /Petrolether (60–80°) 1/1. Alle Operationen wurden unter reinem Argon ausgeführt, die Lösungsmittel sorgfältig getrocknet und über Argon destilliert.

Tricarbonylchrom-2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorin (**3a**), nach Lit [1] dargestellt, enthält noch einen chromatographisch nicht abtrennbaren, etwas langsamer laufenden Komplex **3a'**, der nach dem ^1H -Spektrum noch in einem der Phenylringe an C(2) (bzw. C(6)) mit Tricarbonylchrom komplexiert ist. Bei der Umsetzung des von **3a'** verunreinigten **3a** mit PhLi und MeI erhält man neben dem Tricarbonylchrom- λ^5 -phosphorin-Komplex **5a** eine zweite, chromatographisch gut abtrennbare Fraktion mit etwa 10–15% **5a'**, bei der ausser dem λ^5 -Phosphorinring noch der Phenylring an C(2) durch Tricarbonylchrom komplexiert ist (siehe unten).

Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin **3b** bildet sich nahezu quantitativ aus 0.5 g 2,4,6-Tri-*t*-butyl- λ^3 -phosphorin bei 2 stgd. Kochen mit 1 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Dibutylether am Rückfluss. Wegen der leichten Löslichkeit in praktisch allen organischen Lösungsmitteln geht bei der Chromatographie über einer kurzen SiO_2 -Säule in Benzol und dem Auskristallisieren aus Benzol zum analysenreinen **3b** etwas der Substanz verloren, so dass man meist nur 70% analysenreines **3b** erhält. ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR sowie IR, MS und UV-Daten sind in Tab. 1 zusammengefasst, C,H-Analyse in Tab. 4.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Tricarbonylchrom- λ^5 -phosphorin-Komplexe 5 aus den λ^3 -Phosphorin-Komplexen 3

1 mmol **3a**, **3a'** oder **3b** werden in etwa 50 ml THF gelöst, mit 1 mmol Lithium-ethyl-, -aryl oder fein gepulvertem, trockenem Natriummethylat versetzt und mindestens 2 Std. bei Raumtemp. gerührt. Das Lithiumsalz von **3b** mit MeLi liess sich durch die stark von Lösungsmittel abhängigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren charakterisieren: ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_2\text{O}$): 5.66 ppm $^3J(\text{P-H})$ 3.5 Hz (2H an C(3/5)); 1.58 ppm (18H der CH_3 an *t*-Bu von C(2/6)); 1.7 ppm (9H der CH_3 an *t*-Bu von C(4)); 0.82 ppm $^2J(\text{P-H})$ 6 Hz (3H der *exo* CH_3 am P-Atom). ^{13}C -NMR ($(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$): δ 243.1 ppm (CO); δ 108 ppm, $^3J(\text{P-C})$ 2.63 Hz (C(4)); δ 96.95 ppm $^2J(\text{P-C})$ 7.16 Hz (C(3/5)); δ 72.5 ppm, $^1J(\text{P-C})$ 7.96 Hz (C(2/6)); δ 36.8 ppm, $^2J(\text{P-C})$ 24.3 Hz (quart. C and C(2/6)); δ 35.18 ppm (C quart. an C(4)); δ 33.4 ppm (CH_3 an *t*-Bu an C(2/6)); δ 32.9 ppm (CH_3 an *t*-Bu an C(4)); δ 22.25 ppm $^1J(\text{P-C})$ 34.9 Hz (CH_3 am P); ^{31}P -NMR: 59 ppm.

Durch Zugabe von Eisessig zu dem 1-*exo*-Methyl-1-*endo*-Lithium-Komplex aus **3a** erhält man den Phosphonium-Ylid-Komplex **5a** (Nu = Me, E = H), dessen ^1H und ^{31}P -NMR-Daten (in CH_2Cl_2) in Tab. 2 angegeben sind (Zu anderen $\text{PR}_2\text{H}-\text{CR}_2$ siehe Lit. [16]). Beim Versuch, das ^{13}C -Spektrum aufzunehmen zersetzt sich die Substanz. Doch ist die analytische Zusammensetzung der Substanz durch ein hochauflösendes Massenspektrum gesichert. Führt man analoge Reaktion mit dem 1-*exo*-Methyl-1-*endo*-Lithium-Komplex **4b** durch Zugabe von Eisessig durch, erhält man den beständigen Tricarbonylchrom- λ^5 -phosphorin-Ylid-Komplex **5b** (Nu = Me, E = H) dessen ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Daten unter Nr. 7 in Tab. 3, und dessen C,H-Analyse, CO-Frequenzen und wichtigsten *m/e*-Werte in Tab. 4 aufgeführt sind.

Die übrigen Tricarbonyl-2,4,6-triphenyl-(bzw. -2,4,6-tri-*t*-butyl)-1,1-disubstituierten λ^5 -Phosphorin-Ylid-Komplexe **5a** bzw. **5b** werden durch Zugabe von MeI bzw. EtI in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die Daten der ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren, der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen, Massenspektren und C,H-Analysen sind in den Tab. 2, 3 und 4 zusammengestellt.

Setzt man **3a'** mit PhLi und dann mit MeI um, erhält man Tricarbonylchrom(2-tricarbonylchrom-phenyl)-1-*endo*-methyl-1-*exo*-phenyl-4,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin. Die Struktur ergibt sich eindeutig aus der Verschiedenheit der ^1H -NMR-Signale an C(3) (6.64 ppm, $^3J(\text{P}-\text{H})$ 18.7 Hz) und an C(5) (6.62 ppm, $^3J(\text{P}-\text{H})$ 19.8 Hz), $^4J(\text{H}-\text{H})$ 1.2 Hz und dem nach höherem Feld verschobenen Signalen des Multipletts der 5H des 2-Tricarbonylchrom-phenyl-Ringes. Die analytische Zusammensetzung wurde durch C,H-Analyse und das Massenspektrum (Tab. 4, **5a**) gesichert. Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen sind sehr breit und können nicht im einzelnen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen des Phosphorins und des Phenylringes zugerechnet werden.

*Deprotonieren des Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl-1-*endo*-hydro-1-*exo*-methyl- λ^5 -phosphorin-Ylid-Komplexes **5b** und erneute Alkylierung*

200 mg des oben beschriebenen 1-Hydro-1-methyl-Komplexes **5b** (Nu = Me, E = H) werden in THF mit einem Überschuss an BuLi deprotoniert und dann mit MeI und in einem zweiten Ansatz mit EtI umgesetzt. Man erhält den Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl-1,1-dimethyl- bzw. den 1-*endo*-ethyl-1-*exo*-methyl- λ^5 -phosphorin-Ylid-Komplex in nahezu quantitativer Ausbeute. Ihre ^1H -NMR-Spektren sind mit den nach der allgemeinen Vorschrift aus **3b** mit MeLi und MeI bzw. mit MeLi und EtI hergestellten Verbindungen (Tab. 3, Nr. 1 bzw. 3) identisch. Dies beweist die Konfigurationsstabilität der Li-Verbindungen bzw. der hieraus entstehenden Anionen am Phosphoratom.

*Abspaltung der Tricarbonylchrom-Gruppe aus den Ylid-Komplexen **5a** und **5b** zu den λ^5 -Phosphorinen **6a** und **6b***

*Beispiel einer allgemeinen Vorschrift für die Abspaltung der Tricarbonylchrom-Gruppe aus Tricarbonylchrom-2,4,6-triphenyl-1,1-disubstituierten Ylid-Komplexen **5a** zu den λ^5 -Phosphorinen **6a**.* 500 mg Tricarbonylchrom-1-*endo*-methyl-1-*exo*-phenyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin werden in 100 ml Pyridin gelöst und 12 Stdn. mit einer Tageslichtlampe bestrahlt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum trennt man in Benzol an einer Al_2O_3 (neutral)-Säule die vorauslaufende rote Zone ab. Nach Abdampfen des Benzols werden 60 mg (53%) 1-Methyl-1,2,4,6-tetra-phenyl- λ^5 -phosphorin, identifiziert durch Schmp., ^1H -NMR und MS, erhalten. Die übrigen Komplexe **5a** lassen sich in analoger Weise zu **6a** dekomplexieren, doch gelingt dies nicht bei dem 1-Hydro-Komplex.

TABELLE 4

ANALYSEN, IR- UND MS-SPEKTREN DER TRICARBONYLCHROM- λ^5 -PHOSPHORINKOMPLEXE **5a**, **5a'** UND **5b**

| Verbindung | Nu | E | Ausb. (%) | Schmelzpunkt (°C) | Summenformel |
|------------------|-----|-----------------|-----------|-------------------|---|
| Tab.1, 3a | – | – | 20 | 156–158 | C ₂₆ H ₁₇ CrO ₃ P (460.4) |
| Tab.1, 3b | – | – | 90 | 135–137 | C ₂₀ H ₂₉ CrO ₃ P (400.4) |
| Tab.2,Nr.1 | Me | Me | 45 | 276–277 | C ₂₈ H ₂₃ CrO ₃ P (490.5) |
| Tab.2,Nr.2 | Me | CD ₃ | – | – | – |
| Tab.2,Nr.3 | Me | Et | 30 | 212–214 | C ₂₉ H ₂₅ CrO ₃ P (504.5) |
| Tab.2,Nr.4 | Et | Me | 38 | 235–237 | C ₂₉ H ₂₅ CrO ₃ P (504.5) |
| Tab.2,Nr.5 | Ph | Me | 67 | 262–263 | C ₃₅ H ₂₅ CrO ₃ P (552.6) |
| Tab.2,Nr.6 | OMe | Me | 36 | 251–253 | C ₂₈ H ₂₃ CrO ₄ P (506.5) |
| Tab.2,Nr.7 | Me | H | – | – | C ₂₇ H ₂₁ CrO ₃ P (476.9) |
| Tab.3,Nr.1 | Me | Me | 75 | über 300 | C ₂₂ H ₃₅ CrO ₃ P (430.5) |
| Tab.3,Nr.2 | Me | CD ₃ | – | – | – |
| Tab.3,Nr.3 | Me | Et | 54 | 214–216 | C ₂₃ H ₃₇ CrO ₃ P (444.5) |
| Tab.3,Nr.4 | Et | Me | 76 | 244–246 | C ₂₃ H ₃₇ CrO ₃ P (444.5) |
| Tab.3,Nr.5 | Ph | Me | 67 | 257–258 | C ₂₇ H ₃₇ CrO ₃ P (492.6) |
| Tab.3,Nr.6 | OMe | Me | 52 | 223–225 | C ₂₂ H ₃₃ CrO ₄ P (446.5) |
| Tab.3,Nr.7 | Me | H | 72 | ab 170(Z.) | C ₂₁ H ₃₃ CrO ₃ P (416.5) |
| Tab.3,Nr.8 | OMe | OMe | 65 | 205–207 | C ₂₂ H ₃₅ CrO ₅ P (462.5) |
| 5a' | Ph | Me | 13 | 223–225 | C ₃₆ H ₂₅ Cr ₂ O ₆ P (688.6) |

*Umwandlung des Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-*t*-butyl-1-exo-methyl-1-endo-ethyl- λ^5 -phosphorin-Komplexes **5b** (Nu = Me, E = Et) in den stereoisomeren 1-exo-ethyl-1-endo-methyl-Komplex **5b** (Nu = Et, E = Me)*

Zu einer Lösung von 600 mg (1.35 mmol) der zuerst genannten Verbindung **5b** (Nu = Me, E = Et) in 50 ml CH₂Cl₂ gibt man 1.2 ml 70proz. HClO₄ und rührt 30 Min. Nach Abtrennen der HClO₄ rührt man erneut 30 Min mit 2 N NaOH (besser wäre nach der unten gegebenen Vorschrift Natriumhydrid). Man trennt die NaOH-Lösung ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit Na₂SO₄, filtriert über eine Umkehrfritte, dampft ein und komplexiert das nicht weiter isolierte 2,4,6-Tri-*t*-butyl-1-ethyl-1-methyl- λ^5 -phosphorin erneut durch 3stdg. Kochen am Rückfluss mit 1.5 g Cr(CO)₆

| Berechnet | | Gefunden | | IR (cm ⁻¹) in KBr | | | MS m/e(%) | | |
|-----------|------|----------|------|-------------------------------|------|------|-----------|----------|----------|
| C | H | C | H | | | | | | |
| 67.83 | 3.72 | 67.75 | 3.75 | 1976 | 1915 | 1907 | 460(30) | 404(35) | 324(100) |
| 59.29 | 7.30 | 59.85 | 7.10 | 1940 | 1885 | 1870 | 400(9) | 401(3) | 416(100) |
| 68.56 | 4.72 | 68.43 | 4.75 | 1930 | 1850 | 1825 | 490(12) | 434(27) | 406(100) |
| – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 69.03 | 5.0 | 68.9 | 5.0 | 1940 | 1865 | 1850 | 504(10) | 420(100) | |
| 69.03 | 5.0 | 68.85 | 5.0 | 1925 | 1845 | 1825 | 504(14) | 448(40) | 420(100) |
| 46.65 | 4.85 | – | – | 1940 | 1868 | 1848 | 552(12) | 496(19) | 468(100) |
| 66.40 | 4.58 | 65.71 | 4.65 | 1945 | 1868 | 1840 | 506(26) | 450(54) | 422(100) |
| – | – | – | – | – | – | – | 476(6) | 392(100) | |
| 61.38 | 8.20 | 61.25 | 8.12 | 1910 | 1830 | 1800 | 430(25) | 346(100) | |
| – | – | – | – | – | – | – | – | – | |
| 62.14 | 8.39 | 61.7 | 8.30 | 1920 | 1830 | 1810 | 444(19) | 360(100) | |
| 62.14 | 8.39 | 62.35 | 8.53 | 1915 | 1840 | 1810 | 444(15) | 360(100) | |
| 65.83 | 7.57 | 66.02 | 7.52 | 1910 | 1830 | 1810 | 492(13) | 436(12) | 408(100) |
| 59.17 | 7.90 | 59.18 | 7.90 | 1930 | 1840 | 1812 | 390(17) | 362(100) | |
| 60.56 | 7.98 | 60.72 | 8.06 | 1935 | 1860 | 1840 | 416(20) | 332(100) | |
| 57.12 | 7.62 | 57.36 | 7.79 | 1935 | 1860 | 1825 | 462(12) | 406(10) | 378(100) |
| 62.79 | 3.66 | 62.73 | 3.73 | 1960 bis 1820 | | | 688(7) | 604(18) | 468(100) |

in 50 ml Di-n-butylether. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittel im Vakuum und Chromatographieren über einer kurzen SiO₂-Säule der mit CH₂Cl₂ aufgenommenen Lösung erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus n-Hexan 260 mg (43% Ausb.) des isomeren Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-t-butyl-1-*exo*-ethyl-1-*endo*-methyl-λ³-phosphorin-ylid-Komplexes, identisch mit der aus Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-t-butyl-λ³-phosphorin mit EtLi und MeI bereiteten Verbindung.

600 mg Tricarbonylchrom-2,4,6-tri-t-butyl-1,1-dimethyl-λ⁵-phosphorin (**5b**, Nu = E = Me) werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 2 ml 70proz. HClO₄ versetzt und 30 Min. stark gerührt. Dann trennt man die Perchlorsäureschicht ab, wäscht mehrmals mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung und Wasser, dampft aus der CH₂Cl₂-Phase das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus Benzol: 400 mg (70% Ausb.) von 2,4,6-Tri-t-

butyl-1,1-dimethyl-1,6-dihydrophosphorinium-perchlorat: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 6.93 ppm (1H), $^3\text{J(P-H)}$ 34.1 Hz, (H an C(3)); δ 6.02 ppm (1H), $^3\text{J(P-H)}$ 21 Hz, $^3\text{J(H-H)}$ 7.21 Hz. (H an C(5)); δ 3.06 ppm (1H), $^2\text{J(P-H)}$ 13.75 Hz; $^3\text{J(H-H)}$ 7.21 Hz (H an C(6)); δ 2.41 ppm (3H), $^2\text{J(P-H)}$ 13.9 Hz (CH_3 am P); δ 1.88 ppm (3H), $^2\text{J(P-H)}$ 12.9 Hz (CH_3 am P); δ 1.30 ppm (9H) (CH_3 an t-Bu von C(2)); δ 1.13 ppm (9H) (CH_3 an t-Bu an C(4)); δ 1.08 ppm (9H) (CH_3 an t-Bu an C(6)); $^{31}\text{P-NMR}$: + 15.25 ppm.

Zur Deprotonierung zum 2,4,6-Tri-t-butyl-1,1- λ^5 -phosphorin eignet sich am besten Natriumhydrid

400 mg des vorstehenden Perchlorates in 50 ml THF werden mit 33 mg NaH (in 80 proz. Paraffinöl) 30 Min. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, der Rückstand in absol. n-Hexan aufgenommen, über eine Umkehrfritte unter Luftausschluss filtriert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels: etwa 200 mg gelbe Kristallnadeln (etwa 40% Ausb.), sehr luftempfindlich, so dass die analytische Zusammensetzung nicht durch eine C,H-Analyse und nur durch ein hochauflösendes Massenspektrum ermittelt werden konnte: MS ber.: 294, 2476, gef.: 294, 2467. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7.01 ppm (2H), $^3\text{J(P-H)}$ 30.9 Hz (H an C(3/5)); δ 1.82 ppm (6H) $^2\text{J(P-H)}$ 11.7 Hz (H an P- CH_3); δ 1.33 ppm (18H) (H an CH_3 von t-Bu an C(2/6)); δ 1.12 (9H) (H an CH_3 von t-Bu an C(4)); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 133.9 ppm $^2\text{J(P-C)}$ 6.46 Hz; $^1\text{J(C-H)}$ 143.74 Hz (C(3/5)); δ 133.06 ppm $^3\text{J(P-C)}$ 12.96 Hz (C(4)); δ 85.27 ppm, $^1\text{J(P-C)}$ 89.53 Hz (C(2/6)); δ 37.25 ppm (C-quart. an C(2/6)); δ 36.86 ppm (C-quart. an C(4)); δ 34.11 ppm, $^3\text{J(P-C)}$ 3.7 Hz (CH_3 an t-Bu an C(2/6)); δ 32.49 ppm (CH_3 an t-Bu an C(4)); δ 27.04 ppm, $^1\text{J(P-C)}$ 49.55 Hz (CH_3 am P-Atom). $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): - 8.5 ppm.

2,4,6-Tri-t-butyl-1,2-dimethyl-1,2-dihydrophosphorin

790 mg 2,4,6-Tri-t-butyl- λ^3 -phosphorin werden mit 3.3 mmol MeLi in 80 ml THF 30 Min. gerührt und dann mit 2 ml MeI versetzt. Nach 30 Min. Rühren dampft man ein und trennt an einer SiO_2 -Säule. Man erhält 350 mg Ausgangsmaterials zurück, was darauf zurückzuführen ist, dass die Addition von MeLi zu früh abgebrochen wurde. Die 2. Zone (300 mg) besteht aus 2,4,6-Tri-t-butyl-1,2-dimethyl-dihydrophosphorin.

Zur Komplexbildung mit Cr(CO)_6 werden 300 mg der vorstehenden Verbindung mit 1 g Cr(CO)_6 in 50 ml Dibutylether 36 Stdn. am Rückfluss gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie über SiO_2 in Benzol/Hexan erhält man 80 mg rote Kristalle vom Schmp. 165–167°C. Es handelt sich um den Cr(CO)_3 -Komplex des 2,4,6-Tri-t-butyl-1,2-dimethyl-1,2-dihydrophosphorins, leicht verunreinigt durch Spuren Chrom. Gef.: C, 59.95; H, 7.94. $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{CrO}_3\text{P}$ (430.53) ber.: C, 61.38; H, 8.20%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 6.06 ppm (1H) $^3\text{J(P-H)}$ 24.75 Hz (H an C(5)); δ 3.48 ppm (1H) $^3\text{J(P-H)}$ 24.9 Hz (H an C(3)); δ 1.9 ppm (3H) $^2\text{J(P-H)}$ 12.2 Hz (H von CH_3 am P); δ 1.74 ppm (3H) $^3\text{J(P-H)}$ 21 Hz (H an CH_3 an C(2)); δ 1.3 ppm (9H) (H an CH_3 an t-Bu); δ 1.27 ppm (9H) (H an CH_3 an t-Bu), 0.74 ppm (9H) (H an CH_3 an t-Bu an C(2)). $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ + 4.27 ppm, MS = 430 (100%),

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir zu grossem Dank für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten verpflichtet. Für ihre Hilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Doz. Dr. St. Berger, der MS-Spektren Herrn Dr. K. Steinbach.

Literatur

- 1 J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2541; *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 453.
- 2 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1148.
- 3 J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 271.
- 4 J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 153.
- 5 M. Lückoff und K. Dimroth, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 503; K. Dimroth, M. Lückoff und H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur*, 10 (1981) 285.
- 6 K. Dimroth, S. Berger und H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur*, 10 (1981) 295; 305.
- 7 K. Dimroth und H. Kaletsch, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 871.
- 8 T. Debaerdemaker, *Acta Crystallogr. B*, 35 (1979) 1686; T. Debaerdemaker, *Chrystallogr. Struct. Commun.*, im Druck.
- 9 G. Jaouen in H. Alber (Ed.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis Vol. 2*, p. 65, Academic Press Inc., New York, 1978; M.F. Semmelhack, H.T. Hall Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu and J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3535.
- 10 M.F. Semmelhack und G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1675.
- 11 K. Dimroth und W. Mach, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 489; *Angew. Chem. Int. Engl.*, 7 (1968) 460.
- 12 G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 87.
- 13 K. Dimroth und W. Städe, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 881.
- 14 Literaturangaben z.B. in J.C. Boutonnet, L. Mordenti, E. Rose, O. Le Martret und G. Precigoux, *J. Organometal. Chem.*, 221 (1981) 147.
- 15 E.O. Fischer und K. Öfele, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) P5, dort weitere Literatur.
- 16 O.I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 2269.