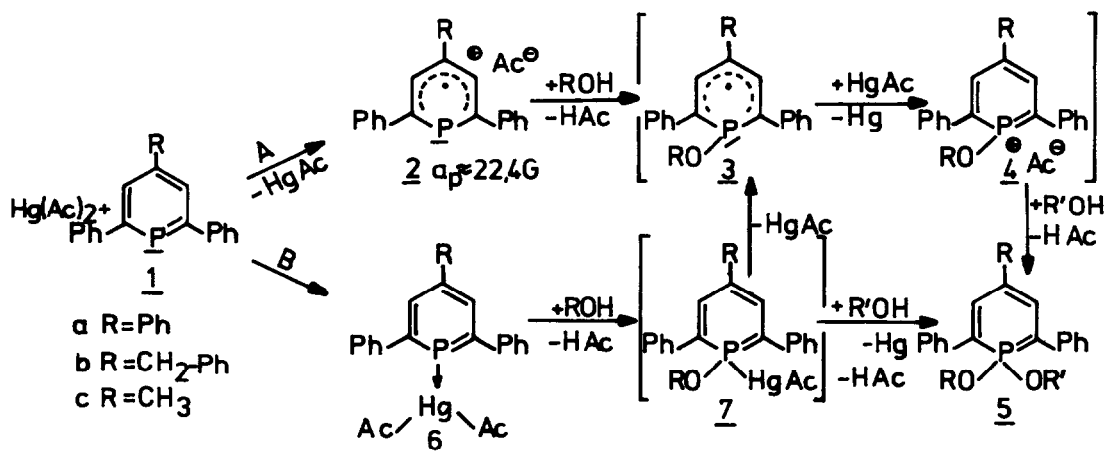


$\sigma$ -KOMPLEXE VON UEBERGANGSMETALLEN MIT  $\lambda^3$ -PHOSPHORINEN, ZWISCHENSTUFEN ZUR  
SYNTHESE VON  $\lambda^5$ -PHOSPHORINEN

Hartmut Kanter <sup>1)</sup> und Karl Dimroth <sup>x)</sup>

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge  
(Received in Germany 22 December 1974; received in UK for publication 14 January 1975)

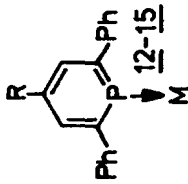
$\lambda^3$ -Phosphorine reagieren in Benzol in Gegenwart von Nucleophilen wie Alkoholen, Phenolen und Aminen mit Quecksilber-II-acetat zu heterosubstituierten  $\lambda^5$ -Phosphorinen <sup>2)3)4)</sup>. Diese präparativ vielseitige Synthese wurde nach Schema 1, Weg A, als Zweistufenoxidation gedeutet, da sich beim Zusammengeben der Komponenten ESR-spektroskopisch ein Radikal nachweisen läßt, dessen Spektrum mit dem aus 1 und 2,4,6-Triphenylphenoxy! entstehenden Kationradikal 2 <sup>5)</sup> identisch zu sein schien.



Schema 1

Als wir jedoch fanden <sup>6)</sup>, daß auch bei Oxidation von der Phosphinsäure 8 <sup>7)</sup> oder des 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorins 9 als Reaktionsprodukt des wenig beständigen Kationradikals 10 sehr stabile Neutralradikale 11a bzw. 11b des fünfbindigen Phosphors auftreten, deren Spektren dem von 2 außerordentlich ähnlich sind, und eine Ueberprüfung der früheren Befunde ergab, daß auch bei der Quecksilber-II-acetat-Reaktion nur Radikale vom Typ 11 auftreten,



Bisher bekannte  $\sigma$ -Komplexe aus  $\lambda^3$ -Phosphorinen

Verb.	M	R	$^3\text{P-NMR } \delta$ (ppm) gegen 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm) $\text{H}_{3,5}$ (dubl.)	$^3\text{J}_{\text{P-H}_{3,5}}$	UV in nm ( $\epsilon$ )
<u>12a</u>	$\text{AgOOCF}_3$	Ph	- 140.7 a)	7.85 a)	13.5	286 (34000) 320 (Schulter) c)
<u>12b</u>	$\text{AgOOCF}_3$	$\text{CH}_2\text{-Ph}$	- 137.8 a)	7.47 a)	13	-
<u>12c</u>	$\text{AgOOCF}_3$	$\text{CH}_3$	- 132.5 a)	8.07 e)	16	-
<u>13a</u>	$\text{Cr}(\text{CO})_5$	Ph	- 197.8 b)	8.13 b)	16.5	246 (15700) 343 (21000) g)
<u>13b</u>	$\text{Mo}(\text{CO})_5$	Ph	- 180.3 c)	8.16 b)	15.8	248 (23200) 337 (22600) g)
<u>13c</u>	$\text{W}(\text{CO})_5$	Ph	- 156.3 b)	8.15 b)	17.5	252 (19300) 341 (20000) g)
<u>14a</u>	$\text{AuCl}$	Ph	- 167.0 d)	8.45 d)	22.0	290 (30500) 330 (19000) c)
<u>14b</u>	$\text{AuJ}$	Ph	- 165.5 c)	8.45 c)	21.5	-
<u>15</u>	$\text{CuCl}$	Ph	-	8.32 f)	11	-

a) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , b) in THF, c) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , d) in  $\text{CDCl}_3$ , e) in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ , f) in DMSO

Zusammengenommen beider Komponenten in Benzol findet man im  $^1\text{H-NMR}$  dessen typisches Dublett bei 7,85 ppm mit  $^3J_{\text{P-H}_{3,5}} = 13,5$  Hz. Aber schon nach wenigen Minuten zersetzt sich der  $\sigma$ -Komplex unter Dunkelfärbung. Gibt man jedoch gleichzeitig Methanol zu, entsteht sehr rasch 5. Damit scheint uns der erste Schritt der oxidativen Addition von Nucleophilen an  $\lambda^3$ - und  $\lambda^5$ -Phosphorinen durch Quecksilber-II-acetat gesichert. Das schwächer lewissaure Quecksilber-II-acetat bildet den  $\sigma$ -Komplex in einem so weit auf Seiten der Komponenten liegenden Gleichgewicht, daß er sich mit UV oder NMR nicht nachweisen läßt; er ist aber chemisch so reaktionsfreudig, daß er mit Nucleophilen nach B schnell aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Der schwer lösliche  $\text{CuCl}$ - $\sigma$ -Komplex 15 reagiert nicht mit Methanol zu 5. Erhitzt man jedoch wasserfreies  $\text{CuCl}_2$  in absol. Äthanol 5 Min. mit 1, so entsteht unter Disproportionierung neben 15 (45 % Ausb.) in mindestens 32 % Ausb. 1,1-Diäthoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin.

Zu unserer Ueberraschung reagiert der Goldkomplex 14a nicht mit Methanol, obwohl man beim Zusammengeben von 1 und der doppelt molaren Menge  $\text{AuCl}$  in überschüssigem Methanol unter Goldausscheidung in guter Ausbeute 5 erhält.

#### Literatur:

- 1) Jetzige Anschrift: BASF, 67 Ludwigshafen/Rhein
- 2) K. Dimroth und W. Städe, *Angew. Chem.* 80, 966 (1968); *Angew. Chem. internat. Ed.* 7, 981 (1968)
- 3) A. Hettche und K. Dimroth, *Tetrahedron Letters* 1971, 829
- 4) K. Dimroth, Zusammenfassung in *Fortschr. Chem. Forschung (Topics in Current Chem.)* 38, 1 (1973)
- 5) K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F.W. Steuber, *Angew. Chem.* 79, 725 (1967) *Angew. Chem. internat. Ed.* 6, 711 (1967); K. Dimroth, *Chimie Organique de Phosphore*, Paris 1969. Edit. du Centre National de la Recherche Sci Paris (VII<sup>e</sup>) 1970, No. 182, S. 139.
- 6) K. Dimroth und H. Weber, unveröffentlicht; geplante Dissertation H. Weber, Univ. Marburg 1974.
- 7) A. Hettche und K. Dimroth, *Chem. Ber.* 106, 1001 (1973)
- 8) J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.* 106, 2222 (1973); *J. Organomet. Chem.* 49, 453 (1973); H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.* 106, 2227 (1973).
- 9) K.C. Dash, J. Eberlein und H. Schmidbaur, *Synth. Inorg. Metallorg. Chem.* 3, 375 (1973)
- 10) H. Frazer, D. Holab, A.N. Hughes und B.C. Hui, *J. Heterocyclic Chem.* 9, 1457 (1972)