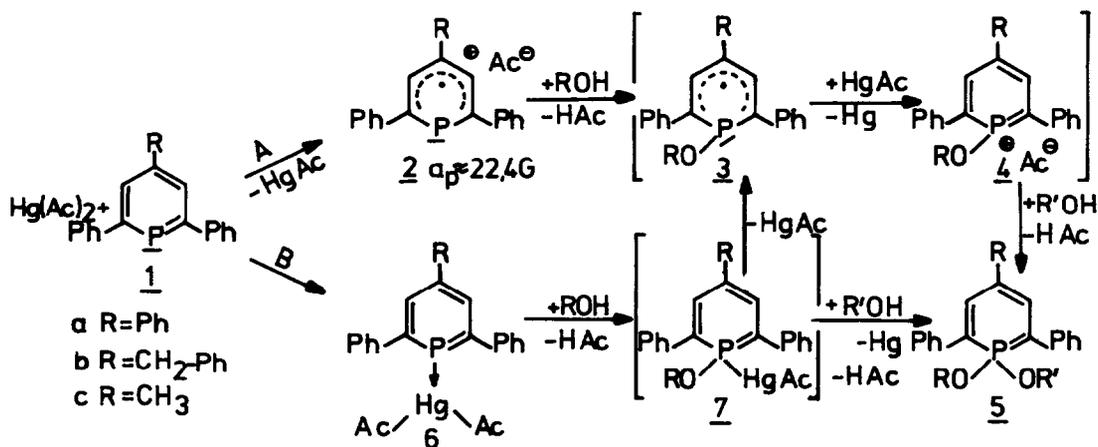


σ -KOMPLEXE VON UEBERGANGSMETALLEN MIT λ^3 -PHOSPHORINEN, ZWISCHENSTUFEN ZUR
SYNTHESE VON λ^5 -PHOSPHORINEN

Hartmut Kanter ¹⁾ und Karl Dimroth ^{x)}

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

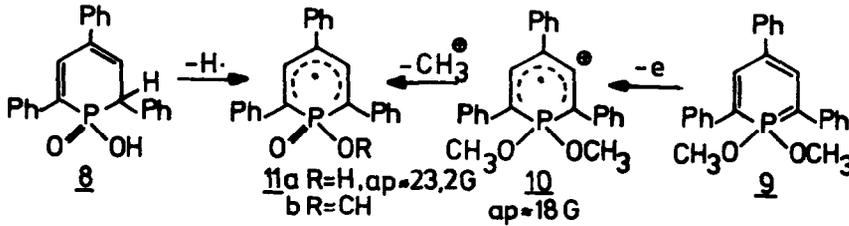
λ^3 -Phosphorine reagieren in Benzol in Gegenwart von Nucleophilen wie Alkoholen, Phenolen und Aminen mit Quecksilber-II-acetat zu heterosubstituierten λ^5 -Phosphorinen ²⁾³⁾⁴⁾. Diese präparativ vielseitige Synthese wurde nach Schema 1, Weg A, als Zweistufenoxidation gedeutet, da sich beim Zusammengeben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



Schema 1

Als wir jedoch fanden ⁶⁾, daß auch bei Oxidation von der Phosphinsäure 8 ⁷⁾ oder des 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^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,

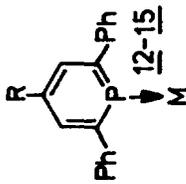
richtete sich unser Interesse auf den Versuch, den Weg B, d.h. die Bildung von stabilen σ -Komplexen 6 als Zwischenprodukt, nachzuweisen.



1 gibt mit Quecksilber-II-acetat in Benzol weder im NMR noch UV eine signifikante Änderung der Spektren. Aus 1 und Silbertrifluoracetat in Benzol entsteht jedoch in nahezu quantitativer Ausbeute eine in Benzol, Di- oder Trichlormethan leicht lösliche Additionsverbindung, die nach dem Einengen durch Zugeben von Pentan kristallin erhalten wird. Nach ihren analytischen und spektroskopischen Daten ist es der σ -Silber-trifluoracetat-Komplex 12a. In ähnlicher Weise ließen sich auch die σ -Komplexe 12b und 12c herstellen und identifizieren. Ihre ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren entsprechen weitgehend den von Deberitz und Nöth ⁸⁾ aufgefundenen σ -Komplexen des 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorins mit $\text{Cr}(\text{CO})$, 13a, $\text{Mo}(\text{CO})$, 13b und $\text{W}(\text{CO})$, 13c oder den σ -Komplexen mit AuCl (14a) und AuJ (14b) von Schmidbauer und Mitarb. ⁹⁾. Die von Frazer und Mitarb. ¹⁰⁾ genannten Komplexe sind nicht genügend charakterisiert, so daß sie nicht zum Vergleich herangezogen werden konnten. Den CuCl - σ -Komplex 15 konnten wir quantitativ direkt aus wasserfreiem CuCl durch 12stg. Rühren mit 1 in Benzol als blaßgelben Niederschlag erhalten; er ist schwer löslich, wird aber in DMSO durch sein ^1H -NMR-Spektrum als σ -Komplex erkannt.

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Komplexen 13a-c reagiert 12a in Benzol schon bei Raumtemperatur mit Methanol. Hierbei bildet sich unter Abscheidung eines Silber spiegels das stark fluoreszierende 5 neben 1. Gibt man zu der benzolischen Lösung von 12a überschüssiges Silbertrifluoracetat und Methanol, entsteht neben Silber kein 1 sondern nur 5 neben Zersetzungsprodukten. Der Reaktionsverlauf entspricht somit ganz dem von B, Schema 1. 12b und 12c reagieren analog.

Daher versuchten wir, ob aus 1 mit der stärkeren Lewisäure Quecksilber-II-trifluoracetat nicht doch der σ -Komplex 6b nachweisbar wird. Unmittelbar beim

Bisher bekannte σ -Komplexe aus λ^3 -Phosphorinen

Verb.	M	R	$^3\text{P-NMR } \delta$ (ppm) gegen 85% H_3PO_4	$^1\text{H-NMR } \delta$ (ppm) $\text{H}_{3,5}$ (dubl.)	$^3\text{J}_{\text{P-H}_{3,5}}$	UV in nm (ϵ)
<u>12a</u>	AgOOCF_3	Ph	- 140.7 a)	7.85 a)	13.5	286 (34000) 320 (Schulter) c)
<u>12b</u>	AgOOCF_3	$\text{CH}_2\text{-Ph}$	- 137.8 a)	7.47 a)	13	-
<u>12c</u>	AgOOCF_3	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>	AuCl	Ph	- 167.0 d)	8.45 d)	22.0	290 (30500) 330 (19000) c)
<u>14b</u>	AuJ	Ph	- 165.5 c)	8.45 c)	21.5	-
<u>15</u>	CuCl	Ph	-	8.32 f)	11	-

a) in C_6D_6 , b) in THF, c) in CH_2Cl_2 , d) in 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 $^3\text{J}_{\text{P-H}_{3,5}} = 13,5$ Hz. Aber schon nach wenigen Minuten zersetzt sich der σ -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 λ^3 - und λ^5 -Phosphorinen durch Quecksilber-II-acetat gesichert. Das schwächer lewissaure Quecksilber-II-acetat bildet den σ -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 CuCl - σ -Komplex 15 reagiert nicht mit Methanol zu 5. Erhitzt man jedoch wasserfreies 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- λ^5 -phosphorin.

Zu unserer Ueberraschung reagiert der Goldkomplex 14a nicht mit Methanol, obwohl man beim Zusammengeben von 1 und der doppelt molaren Menge 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^e) 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)