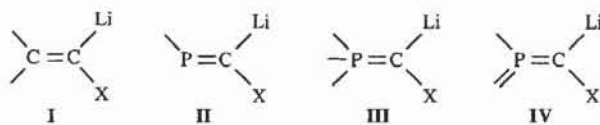
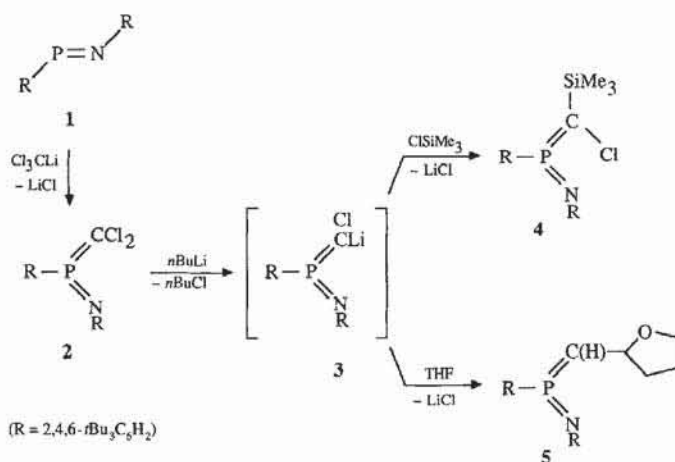


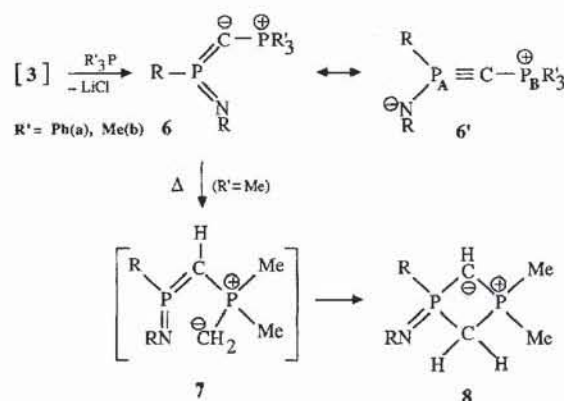
richten hier über die Synthese und Reaktionen eines Iminophosphoranyliden-carbenoids vom Typ IV mit trigonal-planar koordiniertem Phosphoratom.



Das Bis(aryl)iminophosphan^[3] **1** reagiert mit Trichlormethyl-lithium^[4] leicht zum Imino(dichlormethylen)phosphoran **2**; bei der Folgereaktion mit *n*-Butyllithium in THF bei -105°C vertieft sich die Farbe der Lösung zu rot, was die Bildung eines Carbenoids **3** als Intermediat (^{31}P -NMR: $\delta = 83.2$, $J_{\text{PLi}} = 25$ Hz) nahelegt. Durch anschließende Zugabe von Chlortrimethylsilan kann dieses Intermediat in Form des thermostabilen, *C*-silylierten Substitutionsprodukts **4** abgefangen werden. In Abwesenheit eines Elektrophils reagiert **3** mit dem Lösungsmittel zum Imino-(tetrahydrofuran-2-yl-methylen)phosphoran **5**, das formal als Insertionsprodukt eines Iminophosphoryliden-carbens und Tetrahydrofuran angesehen werden kann.



Die Umsetzung von Intermediat **3** mit Triphenylphosphan liefert das „Phosphan-Addukt“ Phosphonio(iminophosphoranylidenmethanid) **6a** als stabiles Endprodukt. Das auf entsprechendem Wege mit Trimethylphosphan zugängliche **6b** ist hingegen in Lösung nicht stabil, sondern isomerisiert^[5] unter 1,3-H-Verschiebung (**7**) und anschließendem Ringschluß zum 1,2-Dihydro-1,3-diphosphet **8**. Die zu **6** und **8** isoelektronischen Stickstoffderivate, ein *N*-silyliertes Bis(imino)phosphoran^[6] bzw. 1,2-Dihydro-1,3,2λ⁵, 4λ⁵-diazadiphosphet^[7] sind bekannt.



Reaktionen eines Iminophosphoranyliden-carbenoids**

Wolfgang Schilbach, Volker von der Gönna, Dietrich Gudat, Martin Nieger und Edgar Niecke*

Vinylidencarbenoide **I** sind als Synthesebausteine in der Organoelementchemie von großer Bedeutung^[1]. Über Carbenoide dieses Typs mit Phosphor als Heteroatom (**II–IV**) ist hingegen wenig bekannt. Einzig zum Phosphanyliden-carbenoid-System **II** liegen einige experimentelle Untersuchungen vor^[2]. Wir be-

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. W. Schilbach, Dr. V. von der Gönna, Dr. D. Gudat, Dr. M. Nieger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5327

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Zusammensetzungen der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **6a** und **8** sind durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert. Ihre Konstitution in Lösung wird durch NMR-Spektren und zusätzlich im Fall der Verbindungen **2** und **4** durch eine Röntgenstrukturanalyse^[8] belegt. Die Imino(methylen)phosphorane **2**, **4** und **5** zeigen die für das P=C-Strukturelement typischen Resonanzen im Tieffeldbereich^[8b] ($\delta(^{31}\text{P}) = 70.1$ (**2**), 86.2 (**4**), 75.0 (**5**); $\delta(^{13}\text{C}) = 99.9$ ($J_{\text{CP}} = 245.9$ Hz) (**2**), 93.7 ($J_{\text{CP}} = 119.8$ Hz) (**4**), 93.9 ($J_{\text{CP}} = 184.0$ Hz) (**5**). In den Phosphoranen **6a**, **b** wird das durch die Phosphoniogruppe aufgespaltene Signal des dreifach koordinierten Phosphoratoms drastisch hochfeldverschoben ($\delta = 20.4$ (**6a**), 36.8 (**6b**)); die Verschiebung liegt im Erwartungsbereich von Bis(imino)phosphoranen^[9c, 10]. Die Lage des Signals der Phosphoniogruppe sowie der Betrag von $^2J_{\text{PP}}$ entsprechen den Werten von Carbodiphosphoranen^[11] ($\delta = -12.4$, $^2J_{\text{PP}} = 111.8$ Hz (**6a**); $\delta = -21.0$, $^2J_{\text{PP}} = 63.3$ Hz (**6b**)). Die Tieffeldlage des Signals des zweifach koordinierten Kohlenstoffatoms ($\delta = 90.8$ (**6a**)) gegenüber der von Carbodiphosphoranen^[12] sowie die relativ großen Kopplungskonstanten $^1J_{\text{CP}}$ (219.7 Hz [P_α], 162.1 Hz [P_β] (**6a**)) lassen sich im Sinne einer Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur **6'** interpretieren und zeigen damit die formale Verwandtschaft mit den Alkyldiphosphoranen^[9d], insbesondere mit dem Phosphoniumsalz $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}=\text{C}=\text{PH}(i\text{Pr}_2\text{N})_2]^+ [\text{F}_3\text{CSO}_3]^-$ ^[13], auf.

Die Zusammensetzung und Konstitution von **8** folgen aus dem hochaufgelösten Massenspektrum (Molekülpeak) und den Ergebnissen der NMR-Messungen. Die Vierringstruktur wird durch die Resonanzsignale für eine CH- und eine CH₂-Einheit belegt, deren Kohlenstoffatome (CH: $\delta = 41.7$, $^1J_{\text{CP}} = 89, 84$ Hz; CH₂: $\delta = 40.3$, $^1J_{\text{CP}} = 60, 51$ Hz) jeweils direkte Kopplungen zu beiden Phosphoratom aufweisen. Im Gegensatz zu den Werten von **6a** entsprechen die chemischen Verschiebungen des ylidischen Kohlenstoffatoms und des daran gebundenen Protons sowie der Betrag der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante (25.8 Hz) durchaus typischen Werten. Die außergewöhnliche sterische Belastung des Moleküls führt zu einer Rotationshinderung beider Arylliganden, die sich im Auftreten von temperaturabhängigen Koaleszenzphänomenen der den jeweiligen benachbarten oder nichtbenachbarten Substituenten entsprechenden Signale in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren äußert. Der statische Tieftemperaturfall, der ein vollständiges Einfrieren des Rotationsvorgangs auf der NMR-Zeitskala anzeigt, kann bei Temperaturen unterhalb von -50°C beobachtet werden.

Abbildung 1 zeigt die Struktur der Verbindung **4** im Kristall. Wie in allen strukturell untersuchten Bis(ylen)phosphoranen ist

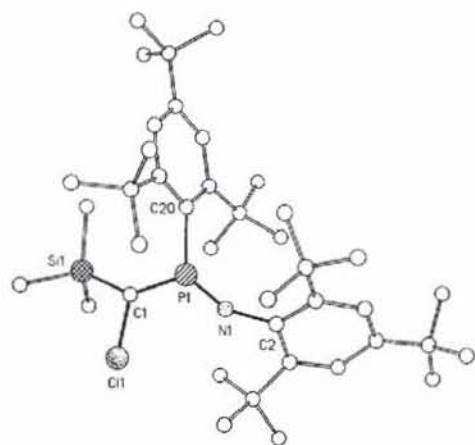


Abb. 1. Struktur des Imino(methylen)phosphorans **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (in Klammern die Daten von **2**): P1=C 167.0(3) [165.5(5)], P1-C_{aryl} 182.5(3) [181.1(6)], P1=N 152.0(2) [152.3(3)], C_{aryl}-P1-C 108.1(1) [107.7(2)], C_{aryl}-P1-N 128.1(1) [128.9(2)], C-P1-N 122.6(1) [121.8(3)].

das zentrale Phosphoratom trigonal-planar koordiniert ($\Sigma 358.8^\circ$). In der N1-P1-C1-Ebene liegen in guter Näherung ebenfalls die Atome C11 und Si1 (Winkel zwischen den Ebenen P1-C1-C11-Si1 und C20-P1-N1-C1 15°), während sich das C2-Atom außerhalb dieser Ebenen befindet (Diederwinkel C20-P1-N1-C2 -58° ; C1-P1-N1-C2 137°). Die beiden Arylsubstituenten sind im Gegensatz zu denen in **1** Z-konfiguriert und stehen annähernd orthogonal zueinander. Der sterisch anspruchsvollere Methylensubstituent (SiMe₃) nimmt die begünstigte *exo*-Position ein. Der P1-N1- (152.0(2)) und P1-C1-Abstand (167.0(3) pm) sowie die Winkel C1-P1-N1 ($122.6(1)^\circ$) und C2-N1-P1 ($145.8(2)^\circ$) entsprechen typischen Strukturmerkmalen von Imino(methylen)phosphoranen^[9b]. Verbindung **2** zeigt in allen wesentlichen Strukturparametern nur geringfügige Abweichungen zu **4**.

Experimentelles

2: Eine Lösung von 1.67 g Chloroform (14 mmol) in 50 mL THF und 10 mL Ether werden bei -105°C mit der äquimolaren Menge an *n*BuLi in *n*-Hexan versetzt. Es wird 1 h gerührt und anschließend eine Lösung von 4.3 g **1** (8 mmol) in 20 mL Ether zugetropft. Nach Erwärmen auf 25°C werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in Hexan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile (LiCl) durch Filtration abgetrennt. Aus dem eingeeigneten Filtrat kristallisiert **2** bei -30°C aus. Ausb. 45%; Schmp. $174-176^\circ\text{C}$; MS (70 eV) *m/e* (%): 617 (12) [M^+], 57 (100) [*t*Bu⁺].

4, **5**: Eine Lösung von 620 mg (1 mmol) **2** in 10 mL THF und 1 mL Et₂O wird bei -105°C mit 0.63 mL einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan versetzt. Man läßt 1 h rühren, gibt anschließend 200 mg (1.8 mmol) Me₂SiCl hinzu und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen und das entstandene LiCl abfiltriert. Aus dem eingeeigneten Filtrat kristallisiert **4** bei -30°C als hellgelber Feststoff aus. Ausb.: 69%; Schmp. $175-177^\circ\text{C}$. In entsprechender Weise gelangt man in Abwesenheit von Me₂SiCl zu **5**. Ausb. 52%; Schmp. $148-150^\circ\text{C}$.

4: NMR (ohne Arylrest) ¹H (CDCl₃): $\delta = -0.19$ (s, SiMe₃); ¹³C (CDCl₃): $\delta = 93.7$ (d, $J_{\text{CP}} = 119.8$ Hz, P=C), -0.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, PCSiC₂); MS (70 eV) *m/e* (%): 619 (2) [M^+], 57 (100) [*t*Bu⁺].

5: NMR (ohne Arylrest) ¹H (CDCl₃): $\delta = 5.26$ (ddt, $^3J_{\text{HP}} = 2.0$, $^3J_{\text{HM}} = 7.0, 10.3$ Hz, PCHH), 3.92 („q“, $^2J_{\text{HM}} = ^3J_{\text{HM}} = 7.2$ Hz), 3.57 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 32.4$, $^3J_{\text{HM}} = 10.3$ Hz, PCH), 2.21 (m, OCC₂H₂) 1.95 (m, OCC₂H₂); ¹³C (CDCl₃): $\delta = 93.9$ (d, $J_{\text{CP}} = 184.0$ Hz, P=C), 75.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, PCCO), 67.3, 34.2, 26.5 (s, C₄O-Gerüst); MS (70 eV) *m/e* (%): 619 (<1) [M^+], 100 (100) [*t*Bu⁺].

6, **7**: Die Umsetzung von 620 mg (1 mmol) **2** mit 0.63 mL 1.6 M *n*BuLi in Hexan und PPh₃ führt bei -105°C quantitativ (³¹P-NMR-Kontrolle) zu stabilem **6a**, das nach Abtrennung von LiCl als hellgelber Feststoff anfällt. Dagegen verläuft die Umsetzung mit PMe₃ zum instabilen Intermediat **6b**, das bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung zu **8** isomerisiert. **6a**: Ausb. 83%; Schmp. 154°C (Zers.); MS (70 eV) *m/e* (%): 809 (35) [M^+], 752 (100) [$M^+ - t\text{Bu}^+$]; **8**: MS (70 eV) *m/e*: 623 (0.4) [M^+], 566 (100) [$M^+ - t\text{Bu}^+$], 608 (3) [$M^+ - \text{CH}_3$].

Eingegangen am 26. November 1993, veränderte Fassung am 21. Januar 1994 [Z 6514]

- [1] P. J. Stang in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed. 1952-*, Bd. E, 19b, 1989, S. 84-165; H. Yamamoto in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: I. Fleming, B. Trost), Pergamon, Oxford, 1992, S. 81.
- [2] R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 3551-3554; R. Appel, M. Immenkeppel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 7-14; M. Yoshifuji, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1733-1734; S. J. Geode, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2677-2684; M. Yoshifugi, H. Kawanami, Y. Kawai, K. Toyota, M. Yasunami, N. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 1053-1056.
- [3] M. Lysck, Dissertation, Bielefeld, 1987.
- [4] G. Köbrich, K. Flory, R. H. Fischer, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1793-1804.
- [5] Für die Bildung von **8** wäre auch eine De- und Reprotonierung von **6** denkbar.
- [6] A. V. Ruban, A. B. Drapailo, V. D. Romanenko, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, 56, 2791-2792.
- [7] J. Böske, E. Niecke, B. Krebs, M. Lüge, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2631-2634.
- [8] a) Röntgenstrukturanalyse von **2** [**4**] C₃₇H₃₈Cl₂NP [C₄₀H₄₇Cl₂NPsi 1/2 Toluol]; orange [gelbe] Kristalle, Kristalldimensionen 0.25 × 0.40 × 0.40 [0.40 × 0.50 × 0.70] mm; $M_r = 618.7$ [702.5 (mit Lösungsmittel)]; Raumgruppe C2/c (Nr. 15) [*P2₁/n* (Nr. 14)], $a = 36.605(4)$ [9.994(1)], $b = 10.684(1)$ [26.039(2)], $c = 22.571(2)$ [17.034(2)] Å, $\beta = 120.77(1)^\circ$ [90.19(1)°], $V = 7.585(1)$ [4.433(1)] nm³, $Z = 8$ [**4**], $\rho_{\text{calc}} = 1.08$ [1.05] g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 2.10$ [1.55] mm⁻¹; 5607 [6581] symmetricunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 120^\circ$ [120°], $T = 293$ [193] K), davon

- 3473 [6158] Reflexe mit $F > p\sigma(F)$ ($p = 3$ [4]) zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (368 [434] Parameter) verwendet. Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.067$ [0.062] ($R_w = 0.068$ [0.071]), $w^{-1} = \sigma^2(F) + g F^2$, $g = 0.0008$ [0.0001]). Bei **4** wurde eine Extinktionskorrektur, bei **2** eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS durchgeführt. In **2** ist eine *p*-tert-Butylgruppe fehlgeordnet (s.o.f._{C31, C32, C33} = 0.62(1)). In **4** ist ein Toluolmolekül über ein Inversionszentrum fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58059 angefordert werden. b) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1993**, *39*, 158–166.
- [9] a) *Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**; b) H. Heydt in [9a], S. 375–390; c) E. Niecke, D. Gudat in [9a], S. 392–403; d) G. Bertrand in [9a], S. 443–454.
- [10] Das in der *endo/endo*-Form vorliegende, zu **6** isoelektronische Bis(imino)phosphoran, R–P(=NR)=NSiMe₃ (R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂) zeigt eine ³¹P-Verschiebung von $\delta = 66$ [6].
- [11] S. O. Grim in *Phosphorus-31-NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH, Deerfield Beach, FL, **1987**, S. 645–664.
- [12] H. Schmidbaur, O. Gasser, M. Sakhawat Hussain, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3501–3507.
- [13] $\delta^{13}\text{C}$ (99, ¹J_{CP} = 157.9 (CP_A), 143.4 (CP_B) Hz); $\delta^{31}\text{P}$ (27.2 (P_A), 3.1 (P_B) ²J_{PP} = 120.8 Hz). M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959–10961.