

Die ungewöhnlichen Eigenschaften dieser Prototypen bedürfen eines Kommentars: Es ist eine wenig bekannte Tatsache, daß in Phosphan-boranen R_3PBH_3 die BH_3 -Gruppe aus mehrfach diskutierten^[4], aber nicht voll geklärten Gründen ihre Hydridaktivität so weitgehend verloren hat, daß sie selbst gegen Säuren und Basen unempfindlich ist^[5]. Nach unseren Befunden verhalten sich auch die monofunktionalen Derivate ähnlich, und so erweist sich die $H_3B(CH_3)_2P$ -Gruppe als relativ inerter, leicht austauschbarer Substituent. Es zeichnet sich ab, daß viele von $(CH_3)_3Si$ -Verbindungen bekannte Reaktionen auf $H_3B(CH_3)_2P$ -Verbindungen übertragbar sind, für die Produkte aber eine höhere Polarität charakteristisch ist.

Arbeitsvorschriften

(1): Zu 6.0 g (62.7 mmol) Me_2PCl gibt man bei $0^\circ C$ 63 ml einer 1 M THF-Lösung von $BH_3 \cdot C_4H_8O$ (63.0 mmol). Das Solvens wird bei 20 mbar/ $20^\circ C$ abgezogen und der Rückstand bei 0.1 mbar/ $20^\circ C$ umkondensiert. Ausb. 95%; farblose Flüssigkeit^[1].

(2): Zur Lösung von 0.46 g (4.2 mmol) (1) in 15 ml THF gibt man 0.48 g (2.1 mmol) Ag_2O und röhrt im verschlossenen Gefäß 1 w bei $20^\circ C$. Alle flüchtigen Anteile werden bei 0.1 mbar/ $20^\circ C$ abgezogen, der Rückstand mit 5 ml Pentan gewaschen und bei $60^\circ C / 10^{-4}$ mbar sublimiert. Ausb. 66%; $F_p = 74^\circ C$.

(3): Zu 1.10 g (20.2 mmol) $NaNH_2$ in 10 ml THF werden bei $-78^\circ C$ 2.96 g (26.8 mmol) (1) gegeben. Die Reaktionsmischung wird aufgetaut und 1 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (2) ergibt 68% (3). – Das gleiche Produkt entsteht beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von 5.00 g (45.3 mmol) (1) in 75 ml Ether bei $0^\circ C$. Von NH_4Cl wird abfiltriert, das Solvens abgezogen. Ausb. 98%; $F_p = 29^\circ C$.

(4): Zur Suspension von 2.33 g (25.6 mmol) (3) in 20 ml Pentan wird bei $0^\circ C$ ein Äquivalent t -BuLi in Pentan gegeben und das Gemisch 12 h bei $20^\circ C$ gerührt. Dann gibt man bei $0^\circ C$ 2.80 g (25.6 mmol) (1) dazu und röhrt wieder 4 h bei $20^\circ C$. Abziehen des Solvens, Waschen mit 2×10 ml Wasser und Kristallisation aus Toluol. Ausb. 47%; $F_p = 164^\circ C$.

(5): Zu 0.93 g (10.8 mmol) $CH_3ONa \cdot CH_3OH$ in 10 ml Ether werden bei $0^\circ C$ 1.19 g (10.8 mmol) (1) gegeben und 1 h gerührt. Aufarbeitung wie bei (1). Ausb. 73.5%; farblose Flüssigkeit.

(7): Zu 0.86 g (7.80 mmol) (1) in 20 ml Ether werden 1.45 g (15.6 mmol) Anilin in 5 ml Ether gegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und mit rück kondensiertem Solvens gewaschen wird. Das Filtrat wird eingeengt. Ausb. 88%; $F_p = 57^\circ C$.

NMR-Daten der neuen $H_3B(CH_3)_2P$ -Verbindungen; Kopplungskonstanten in Hz.

Solvans Verbindung	C_6D_6 (2)	C_6D_6 (3)	$CDCl_3$ (4)	$CDCl_3$ (6)	C_6D_6 (7)
1H δCH_3P	1.35, „d“	1.03, d	1.19, „d“	1.51, d	0.60
$^2J(PH)$	9.0	10.5	9.5	9.2	10
2BH_3	1.30, dq	1.05, dq	br	0.48	br
$^1J(BH)$	98	97.5	[a]	96.5	[c]
$^2J(PH)$	14	16.5		16 [b]	
^{31}P δP	127, br	45.5, q	58.4, br	118.2, q	47.4, q
$^1J(PB)$	—	73	—	70.1	70.1
^{13}C δCH_3P	17.2, „d“	17.2, d	17.0, „d“	14.8, d	—
$^1J(PC)$	39.1	41	42	41 [b]	—

[a] $\delta NH = 2.86$, breit. IR: $\nu(NH) = 3180$, $\nu(BH) = 2380\text{ cm}^{-1}$.

[b] $\delta CH_3O = 3.63$, d, $^3J(PH) = 12$; $\delta CH_3O = 52.9$, d, $^2J(PC) = 3.9$.

[c] $\delta NH = 3.70$, d, $^2J(PH) = 13$; $\delta C_6H_5 = 5.83 - 6.97$, m.

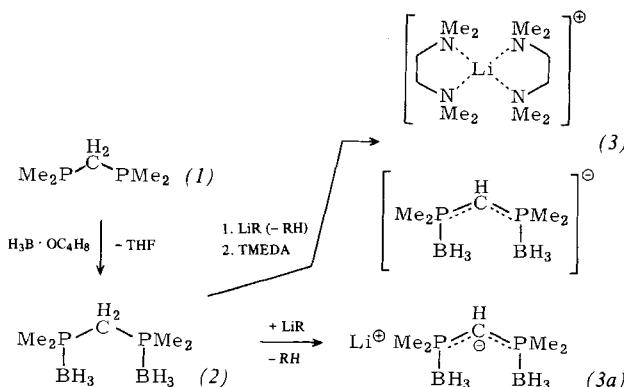
- [1] Frühere Angaben, wonach ein Präparat aus Me_2PCl und B_2H_6 -Gas zersetzungsfähig sein soll, konnten wir nicht bestätigen; die meisten spektroskopischen Daten entsprechen jedoch unseren Befunden für (1): J. D. Odom, S. Riehmiller, J. R. Durig, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1713 (1974).
- [2] N. Wiberg, W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).
- [3] Vgl. die Reaktivität von $LiN(SiMe_3)_2$: U. Wannagat, H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, 337 (1961).
- [4] A. B. Burg, R. J. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 75, 3872 (1953); F. Hewitt, A. K. Holliday, J. Chem. Soc. 1953, 530; F. G. A. Stone, Q. Rev. Chem. Soc. 9, 174 (1955); E. L. Muetterties: Boron Hydride Chemistry. Academic Press, New York 1975.
- [5] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, Teil 3. Springer-Verlag, Berlin 1975, S. 117 ff.

Synthese und Kristallstruktur eines Salzes mit dem Anion $[H_3B(CH_3)_2P \equiv CH \equiv P(CH_3)_2BH_3]^-$; Vorstufen und verwandte Verbindungen^{**}

Von Hubert Schmidbaur, Erwin Weiß und Beate Zimmer-Gasser^{**}

Phosphan-borane R_3PBH_3 sind wegen der Verminderung der Polarität ihrer HB- und BP-Strukturelemente durch spezifische Bindungsverhältnisse an der H_3BP -Gruppe relativ inert. Daran geknüpfte CH_3 -Gruppen ($R = Me$) haben jedoch aufgrund der Stabilität der korrespondierenden Ylid-Basen deutlich aciden Charakter^[1]. Dieser sollte in Verbindungen des Typs $[R_2(H_3B)P]_2CH_2$ noch stärker ausgeprägt sein und eine Metallierung am zentralen C-Atom ermöglichen.

Ausgehend vom Bisphosphan (1)^[2] und dem Boranaddukt $H_3B \cdot OC_4H_8$ haben wir nun die Verbindung (2) synthetisiert, die in gestapelten hexagonalen Schuppen kristallisiert (eine Kristallstrukturanalyse der extrem dünnen Blättchen scheiterte). Die Umwandlung in ein Metallderivat gelingt mit Alkyllithium in einem inerten Lösungsmittel, und durch Fällung mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA) konnte ein kristallines Li-Komplexsalz (3) isoliert werden.



Um die Geometrie von $Me_2(H_3B)P$ -Verbindungen an einem Beispiel näher kennenzulernen, wurde (3) durch Röntgen-Strukturanalyse^[3] untersucht. Wie erwartet liegen im Kristall unabhängige Ionen vor. Im Anion (Abb. 1) weisen die beiden P-Atome eine tetraedrische Ligandenanordnung PC_3B auf. Die Abstände in der gewinkelten (128.6°) PCP-Brücke sind nahezu gleich und deutlich kürzer als die terminalen PC-Bindungen, was die ylidische Natur der Brücke beweist. Die Längen der äußeren PC- und PB-Bindungen differieren wenig, so daß die Gesamtgestalt der $H_3B(CH_3)_2P$ -

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. E. Weiß, Dipl.-Chem. B. Zimmer-Gasser

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Die Chemie der $H_3B(CH_3)_2P$ -Gruppe, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [4].

Gruppe tatsächlich der der isosteren $(CH_3)_3Si$ -Gruppe nahekommt^[4]. Details sind mit der Struktur von $(Me_3Si)_2NH$ in Beziehung zu bringen.

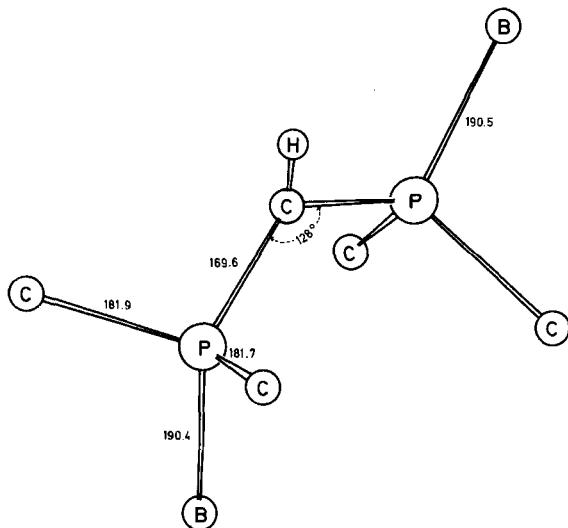
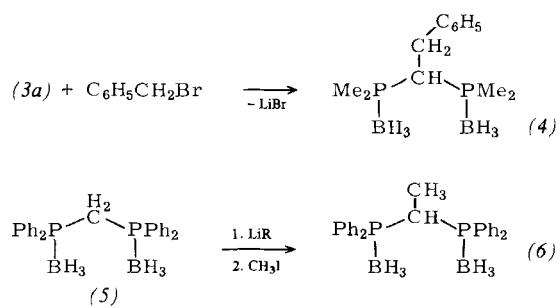


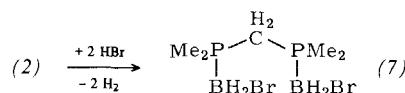
Abb. 1. Struktur des Anions im Kristall des Komplexsalzes (3) mit Bindungslängen [Å].

Von Alkylhalogeniden wird (3) am zentralen C-Atom angegriffen, z. B. entsteht mit Benzylbromid das kristalline Produkt (4). In ähnlicher Weise kann das schon bekannte^[5] Phenylhomologe von (2) über das Li-Salz alkyliert werden [(5) → (6)].

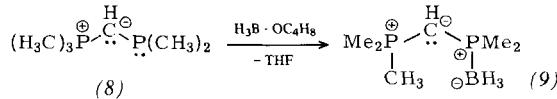


Im Gegensatz zur Metallierung findet die Halogenierung von (2) am B-Atom statt. So liefert die Reaktion mit zwei

Äquivalenten HBr das difunktionelle Halogenboran (7), das leicht weiter umgesetzt werden kann.



Ein zum Anion in (3) isosteres Moleköl leitet sich vom phosphinosubstituierten Ylid (8) ab^[6], das auch mit $H_3B \cdot OC_4H_8$ zum Phosphan-boran (9) reagiert.



Der formale Ersatz eines B-Atoms in (3) durch ein C-Atom bedingt den Neutralcharakter von (9), das nur noch vier alternierende Ladungen besitzt.

Zusammensetzung und Struktur aller neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse und Massen-, IR- sowie NMR-Spektren gesichert.

Arbeitsvorschriften

(2): Zu 2.73 g (20.8 mmol) (1) in 50 ml THF werden zwei Äquivalente $H_3B \cdot C_4H_8O$ gegeben (46.5 ml einer 0.9 M THF-Lösung). Nach 30 min Rühren bei 20 °C, Filtration vom Unlöslichen, Abziehen des Solvens und Kristallisation aus THF erhält man 2.85 g (84%) Produkt; Fp = 145 °C.

(3): a) Metallierung von 1 g (5.9 mmol) (2) in 10 ml Pentan mit einem Äquivalent t -BuLi bei 0 °C ergibt nach 12 h ein Produkt, das nach Abziehen des Lösungsmittels der Zusammensetzung von (3a) entspricht; Zp = 90 °C, löslich in Ether, THF, Dioxan. – b) Zugabe von TMEDA und Pentan zur etherischen Lösung führt zur quantitativen Fällung des kristallinen Komplexes (3); Fp = 70 °C.

(4): Die Umsetzung von (3a) in Pentan mit Benzylbromid im Überschuss ergibt nach 12 h bei 20 °C und Abtrennung von LiBr eine Ausbeute von 74%; Fp = 123 °C (aus THF).

(6): Metallierung von (5)^[5] mit überschüssigem CH_3Li in Ether bei 0 °C, gefolgt von Umsetzung mit überschüssigem CH_3I ergibt bei hydrolytischer Aufarbeitung eine Ausbeute von 95%; Fp = 197 °C (Zers., aus CH_2Cl_2).

(7): In eine Lösung von 2.61 g (15.9 mmol) (2) in 100 ml Benzol wird solange HBr-Gas eingeleitet, bis die H_2 -Entwicklung aufhört. Ausb. 75% nach Abziehen des Benzols und Kristallisation aus CH_2Cl_2 bei -78 °C; Fp = 131 °C.

NMR-Daten der neuen Phosphan-borane; Kopplungskonstanten in Hz.

Solvans Verbindung	CD_2Cl_2 (2)	Dioxan (3a)	C_6D_6 (3)	CD_2Cl_2 (4)	$CDCl_3$ (6)	CD_2Cl_2 (7)	C_6D_6 (9)
1H							
δCH_3P	2.09, d	1.20, d	1.40, d [a]	2.14, dd	—	1.65, d	1.15, d; 1.29, d
$^2J(PH)$	10.8	10.5	10.5	10.5	—	11.2	12.7; 11.0
δCH_2P_2	2.54, t	-0.29, t	0.03, t	3.13, tt	3.87, qt	2.43, t	0.05, m
$^2J(PH)$	12.0	3.5	5.3	6.0 [b]	7.0 [c]	13.1	—
δBH_3	1.20, dq	br	br	br	br	br	1.50, dq
$^1J(BH)$	99.8	—	—	—	—	—	95.4
$^2J(PH)$	14.2	—	—	—	—	—	13.5
^{31}P							
δP	1.23, m	7, m	-6.20, q	17.1, m	21.6, br	3.9, br	4.1, d; -8.5, dq
$^1J(PB)$...	—	85.4	—	—	—	70.1
$^1J(PP)$	—	—	—	—	—	—	51.8
^{13}C							
δCH_3P	13.6, d	—	19.5, d [a]	—	—	—	18.4 [d]
$^1J(PC)$	39.0	—	41.0	—	—	—	—
δCH_2P_2	25.3, t	—	11.0, t	—	—	—	4.4 [d]
$^1J(PC)$	24.4	—	38	—	—	—	—

[a] Kation: $\delta CH_3 = 2.20$, s; $\delta CH_2 = 2.20$, s; $\delta CH_3 = 46.0$, s; $\delta CH_2 = 57.4$, s.

[b] $^3J(HH) = 6.0$; $\delta CH_2 = 4.03$, dt, $^3J(PH) = 13.2$; $\delta C_6H_5 = 8.20$, s.

[c] $^3J(HH) = 7.0$; $\delta CH_3C = 1.23$, dt, $^3J(PH) = 15.0$; $\delta C_6H_5 = 7.33$ –8.33, m.

[d] Jeweils 4 Linien, deren Zuordnung offen ist.

(9): Zu 0.9 g (6 mmol) (8)^[6] in 10 ml THF gibt man ein Äquivalent H₃B·C₄H₈O und läßt 1 h bei 20 °C reagieren. Abziehen des Solvens, Lösen in Benzol, Filtrieren, erneutes Abdampfen und Kristallisation aus Pentan: Ausb. 80%; Fp = 46 °C.

Eingegangen am 1. Juni 1979 [Z 296 b]

- [1] H. Schmidbaur, G. Müller, U. Schubert, O. Orama, Angew. Chem. 90, 126 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 126 (1978).
- [2] H. H. Karsch, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 32, 762 (1977).
- [3] Monoklin, P₂/₁; $a = 9.30(1)$, $b = 20.07(3)$, $c = 16.31(2)$ Å, $\beta = 110.3(1)$ °, $V = 2854(8)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 0.94$ g cm⁻³. Mo_{Kα}-Strahlung, Syntax-Vierkreisdiffraktometer, $R = 0.095$.
- [4] H. Schmidbaur, E. Weiß, Angew. Chem. 91, 847 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 10 (1979).
- [5] K. C. Nainan, G. E. Ryschkewitsch, Inorg. Chem. 8, 2671 (1969).
- [6] H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3545 (1968).

Oxidative Abspaltung der Benzylether-Schutzgruppe durch homogene Elektronenübertragung^[1]

Von Werner Schmidt und Eberhard Steckhan^[*]

Als Alternative zur gebräuchlichen reduktiven Abspaltung haben wir kürzlich die milde oxidative Deblockierung von *p*-Methoxybenzylethern durch homogene Elektronenübertragung mit dem Tris(*p*-bromphenyl)amin-Radikalkation beschrieben^[2]. Interne elektrochemische Regeneration des Elektronenüberträgers ermöglicht die Verwendung katalytischer Mengen des Reagens.

Die Benzyletherfunktion wird durch diesen Elektronenüberträger jedoch nicht angegriffen.

Wir fanden jetzt eine einfache und relativ schonende Methode zur oxidativen Abspaltung der Benzylether-Schutzgruppe mit Elektronenüberträgern vom Typ (2), deren Radikalkationen ein höheres Oxidationspotential als das Tris(*p*-bromphenyl)amin-Radikalkation haben. Dadurch eröffnet sich ein Weg zu selektivem Schutz und selektiver Freisetzung primärer und sekundärer Hydroxyfunktionen (siehe^[3]).

Am Beispiel der Alkylbenzylether (1a)–(1d) haben wir die Radikalkationen der Triarylamine (2a)–(2c) (Synthese siehe^[4]) mit Redoxpotentialen von +1.42 (2a), +1.56 (2b) und +1.74 V (2c), gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE), als Elektronenüberträger erprobt.

Bei der präparativen Umsetzung werden entweder molare Mengen des Radikalkations (2)^{•+} in Form des stabilen, leicht erhältlichen Hexachloroantimonats^[4] verwendet (Verfahren 1), oder (2)^{•+} wird aus katalytischen Mengen (2) elektrochemisch im Verlauf der Reaktion erzeugt und regeneriert (Verfahren 2). Basen wie 2,6-Dimethylpyridin oder NaHCO₃ beschleunigen die Reaktion wesentlich (siehe Tabelle 1).

Die Wirksamkeit der Elektronenüberträger lässt sich am Beispiel von Benzyloctylether (1a) verfolgen. Die Radikalkationen von (2a) und (2b) setzen aufgrund ihres zu geringen Redoxpotentials den primären Benzylether (1a) nach Verfahren 2 nur unvollständig um. Die Konzentration des Benzylether-Radikalkations im Elektronenübertragungsgleichgewicht zwischen (1) und (2) ist offenbar so gering, daß die chemischen Folgereaktionen das Gleichgewicht nicht in ausreichendem Maße zu den Produkten hin verschieben^[5]. (2b) führt nach Verfahren 1 aufgrund der erhöhten Stationärkonzentration des Benzylether-Radikalkations dagegen zu vollständigem Umsatz und praktisch quantitativer Ausbeute an Alkohol. (2c) mit noch höherem Redoxpotential ergibt nach beiden Verfahren ausgezeichnete Ausbeuten an Alkoholen, sogar in Abwesenheit von Base. Die elektrochemisch bestimmten irreversiblen Oxidationspotentiale der isomeren

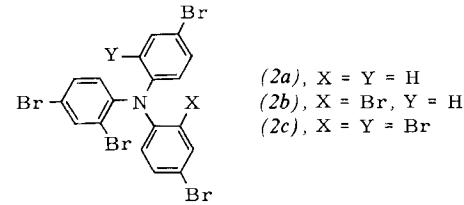
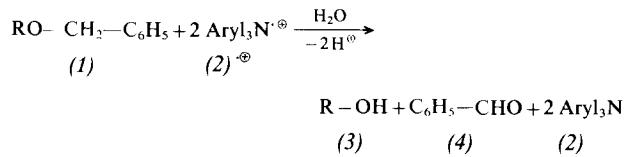


Tabelle 1. Oxidative Debenzylierung der Ether (1) durch homogene Elektronenübertragung nach Verfahren 1 und 2 (siehe Arbeitsvorschrift).

(1), R	(2)	(3), Ausb. [%] [d]		Kp [°C/Torr] Lit.-Daten
		Verf. 1	Verf. 2	
(1a) n-C ₈ H ₁₇	(2a) [a]	10	5	95/18 98/19 [7]
		90 [c]	95 [c]	
	(2b) [a]	95	30	
(1b) n-C ₆ H ₁₃ CH(CH ₃)	(2c) [c]	70	87	90/18 87/20 [7]
	(2b) [a]	93		
	(2c) [b]	95		
(1c) Cyclohexyl	(2c) [b]	90	94	165/760 161/760 [7]
	(2c) [b]	45	45	
(1d) n-C ₄ H ₉ CHOH C ₂ H ₅	CH ₂			95/1 91-93/2 [8]

[a] In Gegenwart von 2,6-Dimethylpyridin. [b] In Gegenwart von NaHCO₃. [c] Zurückgewonnener Benzylether (1). [d] Isolierte Ausbeute.

Ether (1a) (+2.50 V) und (1b) (+2.46 V, gegen NHE) unterscheiden sich um 40 mV. Diese Potentialdifferenz ist die Ursache dafür, daß der sekundäre Ether (1b) vom Reagens (2b) auch nach Verfahren 2 quantitativ gespalten wird. Die Deblockierung von Benzyl(2-ethyl-3-hydroxyhexyl)ether (1d) durch das Radikalkation von (2c) ergibt nur mäßige Ausbeuten, da das Oxidationsmittel offenbar in einer Nebenreaktion die sekundäre Hydroxyfunktion angreift.

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß in Gegenwart anderer oxidationslabiler Gruppen ein Maximum an Selektivität erreicht wird, wenn Benzylether primärer Alkohole mit (2b) nach Verfahren 1 gespalten werden, während man bei sekundären Alkoholen auch Verfahren 2 anwenden kann. Bei Benzylethern ohne oxidationslabilen Funktionen ist (2c) aufgrund seiner höheren Reaktionsgeschwindigkeit und bequemeren Synthese als Elektronenüberträger überlegen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Verfahren 1: Zur Lösung von 2 mmol (1) und 0.212 g (2 mmol) 2,6-Dimethylpyridin oder 0.5 g (6 mmol) NaHCO₃ in CH₃CN^[6] wird eine Lösung des Triarylammoniumhexachloroantimonats in CH₃CN bis zum vollständigen Umsatz von (1) getropft (GC-Kontrolle). Bei Verwendung von (2a) oder (2b) werden ca. 5 bis 6 mmol bei Verwendung von (2c) ca. 8 mmol des Radikalkationsalzes benötigt. Die Alkohole werden wie in^[2] angegeben isoliert und identifiziert.

Verfahren 2: In einer geteilten Becherglaszelle (20 °C, Pt-Anode, Pt-Kathode) wird als Anolyt eine Lösung von 2 mmol (2) in CH₃CN^[6]/CH₂Cl₂ (5:1; 0.2 M LiClO₄) vorgelegt; der Katholyt besteht aus CH₃CN/1.0 M LiClO₄. Nach Anlegen des Redoxpotentials von (2a), (2b) oder (2c) tritt die intensive Farbe des jeweiligen Radikalkations auf. Bei Zugabe

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. W. Schmidt
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster