

Tabelle 1. Synthetisierte Azamethiniumsalze (2) und (4).

R	Fp [°C]	UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ε)	Ausb. [%]
(2a)	H	125–126 319 (4.56)	84
(2b)	Ph	148–149 325 (4.51)	74
(2c)	Me	95–97 320 (4.55)	83
(2d)	NMe <sub>2</sub>	99 268 (4.11), 319 (4.42)	89
(4)	H	107–108 269 (4.55)	90

methiniumsalze (2) in guten Ausbeuten. Analog erhält man aus dem 1-Amino-2-aza-vinamidiniumsalz (3)<sup>[3]</sup> das 2,4-Di-aza-pentamethiniumsalz (4) (Tabelle 1).

Die Salze (2a, b, d) werden durch Erhitzen mit Ammoniumacetat in die Pyrimidine (5) umgewandelt (Tabelle 2).

$$(2a, b, d) \xrightarrow[3) \text{CHCl}_3]{2) \text{Na}_2\text{CO}_3, 1) \text{AcONH}_4, \Delta} \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{R} \quad (5a), \text{R} = \text{H} \\ (5b), \text{R} = \text{Ph} \\ (5c), \text{R} = \text{NMe}_2$$

Tabelle 2. Einige Daten der Verbindungen vom Typ (5)–(7).

(5a): Ausb. 56%, Fp = 60 °C/0.1 mbar ([4a] 131–132 °C/67 mbar)  
 (5b): Ausb. 70%, Fp = 71–72 °C ([4b] 70 °C)  
 (5c): Ausb. 43%, Fp = 54–55 °C ([4c] 47–49 °C)  
 (6): Ausb. 57%, Fp = 140 °C/0.01 mbar, Fp = 33–34 °C  
 (7): Ausb. 66%, Fp = 90–93 °C (Zers.); IR (KBr): 1588, 1563 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.96 (s) und 3.06 (s) (18 H), 5.22 (s, 1 H), 5.73 (s, 1 H)

Das für die Cyclisierung von (2) zu einem Sechsring erforderliche letzte Ringglied – bei (2a, b, d) durch Ammoniak eingebracht – ist im Falle von (2c) schon als Methylgruppe im Molekül enthalten. Man gelangt demnach, wenn man (2c) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran behandelt, über ein als Zwischenprodukt anzunehmendes Aza-hexatrien<sup>[5]</sup> zum (ohne physikalische Daten beschriebenen<sup>[6]</sup>) 2,6-Bis(dimethylamino)pyridin (6) (Tabelle 2).

$$(2c) \xrightarrow[\text{THF, 25 } \text{°C}]{t\text{BuOK}} \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{NMe}_2 \quad (6)$$

Die Umsetzung von (2c) zu (6) hat eine Parallele in der Bildung von 3-Chloranisol neben 2,4-Dichlorbenzaldehyd aus 4-Methoxy-3-penten-2-on und Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid<sup>[7]</sup>, bei der allerdings keine Zwischenprodukte isoliert wurden.

Eine Abwandlung des Verfahrens zur Herstellung von (6) und verwandten Verbindungen besteht darin, daß man z. B. (1d) nicht mit Dimethylformamidacetat, sondern mit N,N-Dimethylacetamid-diethylacetal erhitzt. Über Azapentamethinium- und Azahexatrien-Zwischenstufen entsteht jedoch nicht das erwartete 2,4,6-Tris(dimethylamino)pyridin, sondern 4,6-Bis(dimethylamino)-1-methyl-2-methylimino-1,2-dihydropyridin (7) (Tabelle 2).

$$(1d) \xrightarrow[\Delta, \text{DMF}]{\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_2\text{NMe}_2} \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{NMe}_2 \quad (7)$$

Man kann diese Methode, einen Pyridinring nach dem [4+2]-Schema aufzubauen, auch für die Gewinnung von Benzol-Derivaten nutzen. Erhitzt man das Vinamidiniumsalz (8) – hergestellt in Anlehnung an<sup>[8]</sup> aus 1,1-Bis(dimethylamino)ethylen und N,N-Dimethylacetamid-Dimethylsulfat in Dichlormethan (Ausb. 70%, Fp = 104–105 °C) – mit überschüssigem N,N-Dimethylacetamid-diethylacetal in Dimethylformamid, so erhält man quantitativ das erstmals von Effenberger und Niess<sup>[9]</sup> synthetisierte 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (9). Der Prozeß läßt sich auch als „Eintopfreaktion“ durchführen, indem man das N,N-Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Addukt mit überschüssigem 1,1-Bis(dimethylamino)ethylen und N,N-Dimethylacetamid-diethylacetal in Dimethylformamid erhitzt; (9) entsteht dabei in 77% Ausbeute. Sogar beim Erhitzen von N,N-Dimethylacetamid-diethylacetal mit einer katalytischen Menge von Bortrifluorid-Ether erhält man (9), wenn auch bis jetzt nur in einer Ausbeute von 15%.

$$\text{Me}_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{NMe}_2 \xrightarrow[\Delta, \text{DMF}]{\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_2\text{NMe}_2, \text{ClO}_4^-} \text{Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3\text{N}-\text{NMe}_2 \quad (9)$$

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 717b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] a) Z. Arnold, A. Holý, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 2040 (1963); b) ibid. 30, 47 (1965).  
 [2] R. Gompper, U. Heinemann, Angew. Chem. 92, 208 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 217 (1980).  
 [3] K. Bichlmayer, Dissertation, Universität München 1979.  
 [4] a) D. J. Brown, L. N. Short, J. Chem. Soc. 1953, 331; b) P. Lardenois, M. Sélim, M. Sélim, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1858; c) D. J. Brown, T. Teitei, J. Chem. Soc. 1965, 755.  
 [5] C. Jutz, Top. Curr. Chem. 73, 125, 194 (1978).  
 [6] P. R. Hammond, US-Pat. Appl. 589489 1975, U. S. Dept. of the Navy; Chem. Abstr. 84, P 137228j (1976).  
 [7] A. Holý, Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 53 (1965).  
 [8] C. Jutz, E. Müller, Angew. Chem. 78, 747 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 724 (1966).  
 [9] E. Effenberger, R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 1067 (1967); Chem. Ber. 101, 3787 (1968).

### Synthese und Kristallstruktur eines $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$ -Molybdän-Bicyclopophorans: Der erste Übergangsmetallkomplex mit einem „R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>“-Liganden<sup>[1]</sup>

Von Joachim Wachter, Bernard F. Mentzen und Jean G. Riess<sup>[1]</sup>

Phosphorane, R<sub>4</sub>P<sup>−</sup>, wurden von Wittig et al. als Zwischenstufen der nucleophilen Substitution am trikoordinierten Phosphor postuliert<sup>[11]</sup>. Granoth und Martin gelang es, die Existenz eines Lithiumphosphorans sicherzustellen<sup>[2]</sup>. Ein

[\*] Prof. Dr. J. G. Riess

Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire  
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.  
Université de Nice, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex (Frankreich)

Dr. B. F. Mentzen

Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.  
F-69626 Villeurbanne (Frankreich)

Dr. J. Wachter

Institut für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique durch ein Stipendium für J. W. (Associate Research 1978–79) unterstützt.

Angew. Chem. 93 (1981) Nr. 3

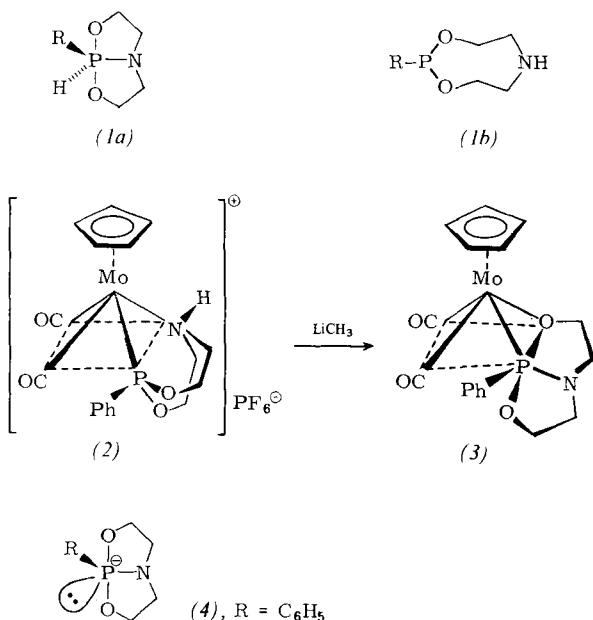
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0044-8249/81/0404-0299 \$ 02.50/0

299

Natriumphosphoranid konnte in einer Gleichgewichtsmischung in Lösung nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>. Wir berichten nun über Isolierung und Strukturbestimmung eines Molybdänaddukts, in dem erstmals ein Phosphoranidion als Ligand eines Übergangsmetallkomplexes auftritt.

Bicyclische Phosphorane vom Typ (1a) reagieren mit Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen zu Verbindungen der normalerweise nicht beobachteten tautomeren Form (1b), die entweder nur *P*- oder *P*- und *N*-koordiniert wird<sup>[4]</sup>. Die Reaktion von (1a) mit  $C_5H_5(CO)_3MoCl$  lässt sich so steuern, daß entweder zwei CO-Gruppen oder Carbonyl und Chlorid ersetzt werden. Den im zweiten Fall gebildeten kationischen Komplex (2)<sup>[4b]</sup> wählten wir als Substrat für den Versuch, das am Stickstoff gebundene Proton zu entfernen.



Umsetzung von (2) mit Methylolithium ergibt den neutralen Komplex (3), in dem der bipyramidal pentakoordinierte Phosphor an Molybdän gebunden ist und formal als anionischer Phosphoranid-Ligand (4) aufgefaßt werden kann. Das zur 18e-Konfiguration erforderliche Elektronenpaar wird von einem der beiden Sauerstoffatome gestellt – unter Bildung eines bisher noch nicht bekannten MoPO-Dreirings. Es ist bemerkenswert, daß diese Anordnung die ungünstige Placierung der Sauerstoffatome in äquatorialer und der Phenylgruppe in apicaler Lage vermeidet, welche aus einer Koordination durch Stickstoff hervorgegangen wäre.

Alle spektroskopischen und analytischen Daten des als rotorange Kristalle isolierten Produkts stimmen mit Struktur (3) überein. Das IR-Spektrum zeigt zwei  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen bei 1925 und 1835  $\text{cm}^{-1}$ ; die  $\nu(\text{NH})$ -Schwingung des Edukts (2) ist verschwunden. Eine Addition von  $\text{CH}_3$  kann aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ausgeschlossen werden: Das einzige scharfe Signal wird für  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.32$  (in  $\text{CDCl}_3$ ) beobachtet; Signalintegration macht den Abzug eines Protons evident. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (3) tritt ein Singulett mit ungewöhnlichem  $\delta$ -Wert (+23.8) auf (freies Phosphor an (1a); -44.3; Metallkomplexe des Tautomers (1b); +185 bis +200<sup>[4b]</sup>). Diese Befunde werden durch die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> bestätigt (Abb. 1).

Der bicyclische Phosphoranid-Ligand, dessen N-Brückenkopf eine angenähert planare Umgebung hat (Summe der Bindungswinkel  $345 \pm 5^\circ$ ), steht nahezu senkrecht zum  $C_5H_5$ -Ring. Die P—N-Bindungslänge (1.69(5) Å) entspricht der Erwartung, wenn das N-Atom in äquatorialer Position an ein bipyramidal pentakoordiniertes P-Atom gebunden ist<sup>[6]</sup>. Der

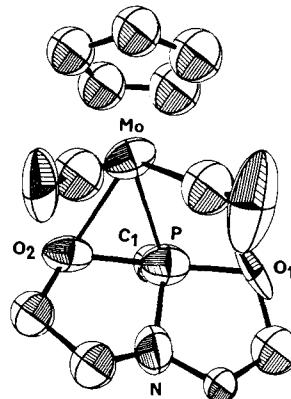


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3) im Kristall; von der an das Phosphoratom gebundenen Phenylgruppe ist nur C-1 wiedergegeben (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

P—O2-Abstand (1.893(4) Å) im koordinierten Fünfring ist 0.24 Å länger als P—O1 im nicht koordinierten Ring. Der P—Mo-Abstand (2.375(2) Å) ist 0.07–0.14 Å kürzer als in Komplexen mit der Struktureinheit  $C_5H_5MoPR_3$  ( $R = OCH_3, C_6H_5$ )<sup>[7]</sup>, was mit der Radiusabnahme beim Übergang vom dreifach zum fünffach koordinierten Phosphor interpretiert werden kann.

## *Arbeitsvorschrift*

Eine äquimolare Mischung von  $\text{PF}_6\text{-Salz}$  (2) (630 mg, 1.1 mmol) und  $\text{CH}_3\text{Li}$  (0.7 ml einer 1.6 M Lösung in Diethyl-ether) in 50 ml Tetrahydrofuran wird 60 min bei 60 °C gerührt. Nach Einengen wird der ölige Rückstand in 20 ml Ether aufgenommen und filtriert. Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  (Säule 20 × 2 cm) mit Ether ergibt (3) als orange Zone (Ausbeute 100 mg, 21%). Rotorange Kristalle (Zers. 86 °C)<sup>[8]</sup> können aus Ether/Pentan erhalten werden.

Eingegangen am 24. April 1980 [Z 719]

- [1] G. Wittig, A. Maercker, J. Organomet. Chem. 8, 491 (1967).
  - [2] I. Granoth, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. 100, 7434 (1978); 101, 4623 (1979).
  - [3] B. Garrigues, M. Koenig, A. Munoz, Tetrahedron Lett. 1979, 4205.
  - [4] a) D. Bondoux, I. Tkatchenko, D. Houalla, R. Wolf, C. Pradat, J. G. Riess, B. F. Mentzen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1022; C. Pradat, J. G. Riess, D. Bondoux, B. F. Mentzen, I. Tkatchenko, D. Houalla, J. Am. Chem. Soc. 101, 2234 (1979); b) J. Wachter, F. Jeanneaux, J. G. Riess, Inorg. Chem. 19, 2169 (1980).
  - [5] Monoklinische Kristalle, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $a = 12.280(3)$ ,  $b = 8.185(2)$ ,  $c = 18.263(7)$  Å,  $\beta = 108.07(2)^\circ$ ,  $V = 1745.2$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.63$  g·cm $^{-3}$ ,  $Z = 4$ . Von 3689 gemessenen Reflexen (Mo $K\alpha$ -Strahlung) wurden 516 zur Verfeinerung der Struktur herangezogen;  $R = 5.7\%$ .
  - [6] R. A. Shaw, Phosphorus Sulfur 4, 701 (1978).
  - [7] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, J. Doppelberger, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 1664.
  - [8] Das 70eV-Massenspektrum zeigt als größte Bruchstücke  $[M - CO]^+$ ,  $[M - CO - C_6H_5]^+$  und  $[M - 2CO]^+$ . Das Molekülion tritt im FD-Spektrum auf (Varian 311 A). Wir danken Dr. K. K. Mayer und E. Fischer für die Messungen.

## Synthese eines Borato(phosphoniomethanid)(phosphonooxid)-Liganden und seiner berylliumorganischen Komplexverbindung<sup>[\*\*]</sup>

Von *Hubert Schmidbaur* und *Erwin Weiß*<sup>(\*)</sup>

Einführung von Onium-Zentren in elementorganische Liganden bewirkt eine drastische Veränderung der Komplex-

[\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. E. Weiß  
Anorganisch-chemisches Institut der Technische  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Hoechst AG unterstützt.