

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

	R	Fp [°C]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (lg ε)	Ausb. [%]
(2a)	H	125–126	278 (4.17), 319 (4.56)	84
(2b)	Ph	148–149	283 (4.04), 325 (4.51)	74
(2c)	Me	95–97	320 (4.55)	83
(2d)	NMe ₂	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)^[3] 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).

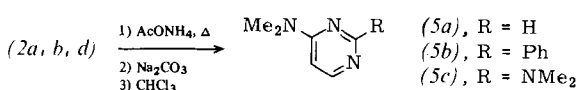
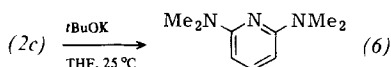


Tabelle 2. Einige Daten der Verbindungen vom Typ (5)–(7).

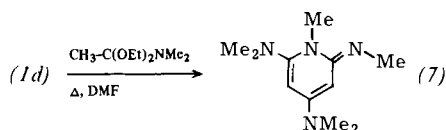
(5a): Ausb. 56%, Kp = 60 °C/0.1 mbar ([4a] 131–132 °C/67 mbar)
(5b): Ausb. 70%, Fp = 71–72 °C ([4b] 70 °C)
(5c): Ausb. 43%, Fp = 54–55 °C ([4c] 47–49 °C)
(6): Ausb. 57%, Kp = 140 °C/0.01 mbar, Fp = 33–34 °C
(7) Ausb. 66%, Fp = 90–93 °C (Zers.); IR (KBr): 1588, 1563 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.96 (s) 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^[5] zum (ohne physikalische Daten beschriebenen^[6]) 2,6-Bis(dimethylamino)pyridin (6) (Tabelle 2).

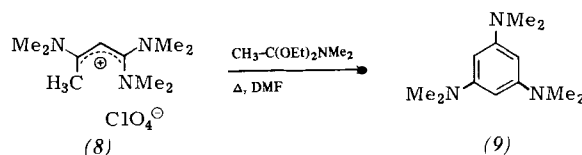


Die Umsetzung von (2c) zu (6) hat eine Parallele in der Bildung von 3-Chloranisol neben 2,4-Dichlorbenzaldehyd aus 4-Methoxy-3-penten-2-on und Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid^[7], bei der allerdings keine Zwischenprodukte isoliert wurden.

Eine Abwandlung des Verfahrens zur Herstellung von (6) und verwandten Verbindungen besteht darin, daß man z. B. (1d) nicht mit Dimethylformamidacetal, sondern mit *N,N*-Dimethylacetamid-diethylacetal erhitzt. Über Azapentamethinium- und Aza-hexatrien-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).



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^[8] 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*^[9] 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%.



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. Lardinois, 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 η⁵-C₅H₅(CO)₂-Molybdän-Bicyclophosphoranids: Der erste Übergangsmetallkomplex mit einem „R₄P[⊖]“-Liganden^[*]

Von Joachim Wachter, Bernard F. Mentzen und Jean G. Riess^[*]

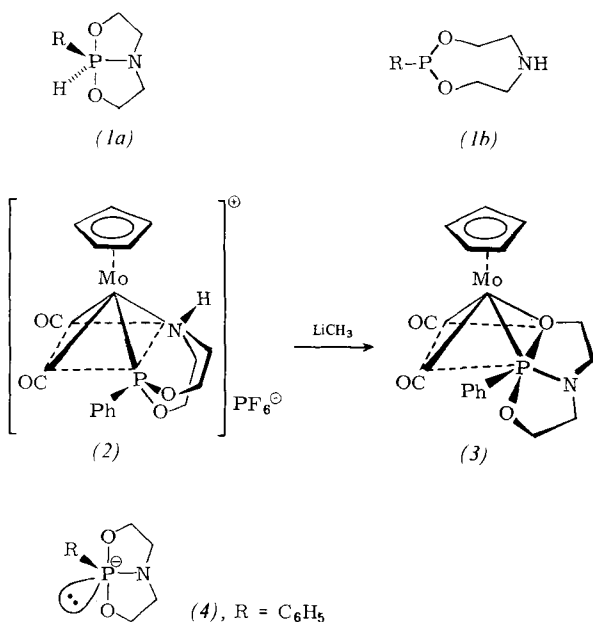
Phosphoranide, R₄P[⊖], wurden von Wittig et al. als Zwischenstufen der nucleophilen Substitution am trikoordinierten Phosphor postuliert^[1]. Granth und Martin gelang es, die Existenz eines Lithiumphosphoranids sicherzustellen^[2]. Ein

[*] 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.

Natriumphosphoranid konnte in einer Gleichgewichtsmischung in Lösung nachgewiesen werden^[3]. 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^[4]. 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)^[4b] wählten wir als Substrat für den Versuch, das am Stickstoff gebundene Proton zu entfernen.



Umsetzung von (2) mit Methyllithium 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 $\nu(CO)$ -Schwingungen bei 1925 und 1835 cm^{-1} ; die $\nu(NH)$ -Schwingung des Edukts (2) ist verschwunden. Eine Addition von CH_3^- kann aufgrund der 1H -NMR-Daten ausgeschlossen werden: Das einzige scharfe Signal wird für $\delta(C_5H_5) = 5.32$ (in $CDCl_3$) beobachtet; Signalintegration macht den Abzug eines Protons evident. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von (3) tritt ein Singulett mit ungewöhnlichem δ -Wert (+23.8) auf (freies Phosphoran (1a): -44.3; Metallkomplexe des Tautomers (1b): +185 bis +200^[4b]). Diese Befunde werden durch die Röntgen-Strukturanalyse^[5] 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^[6]. Der

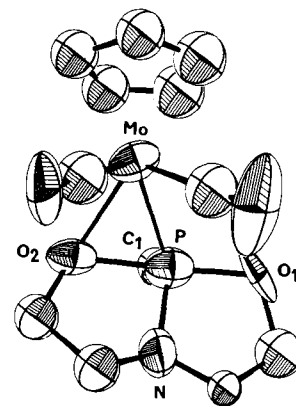


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes (3) im Kristall; von der an das Phosphoratombundenen Phenylgruppe ist nur C-1 wiedergegeben (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

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 = OCH₃, C₆H₅)^[7], was mit der Radiusabnahme beim Übergang vom dreifach zum fünffach koordinierten Phosphor interpretiert werden kann.

Arbeitsvorschrift

Eine äquimolare Mischung von PF_6^- -Salz (2) (630 mg, 1.1 mmol) und CH_3Li (0.7 ml einer 1.6 M Lösung in Diethylether) 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 SiO_2 (Säule 20 × 2 cm) mit Ether ergibt (3) als orange Zone (Ausbeute 100 mg, 21%). Rotorange Kristalle (Zers. 86 °C)^[8] 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] Monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 12.280(3)$, $b = 8.185(2)$, $c = 18.263(7)$ Å, $\beta = 108.07(2)^\circ$, $V = 1745.2$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.63$ g · cm⁻³, $Z = 4$. Von 3689 gemessenen Reflexen (MoK_{α} -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 Molekül tritt im FD-Spektrum auf (Varian 311 A). Wir danken Dr. K. K. Mayer und E. Fischer für die Messungen.

Synthese eines Borato(phosphoniomethanid)(phosphoniooxid)-Liganden und seiner berylliumorganischen Komplexverbindung^[**]

Von Hubert Schmidbaur und Erwin Weiß^[*]

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 Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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