

Im Edukt (*1b*) befinden sich 2-H_β und Br in *cis*-Stellung; dies ist ein weiterer Hinweis^[8] darauf, daß die Dissoziation der C—Br-Bindung und die 1,2-Hydridverschiebung nacheinander ablaufen. Die Tatsache, daß bei beiden Reaktionsmöglichkeiten von (*4*) nur 2-H, nicht jedoch 4-H involviert ist, deutet darauf hin, daß in beiden Fällen intermedial ähnliche Konformationen auftreten^[9].

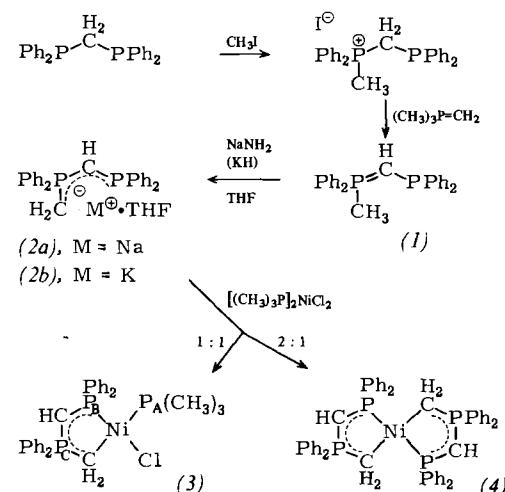
Es gelang uns also die regio- und stereoselektive „long-range“-Hydroxylierung an C-10 eines Steroids; daneben wurde auch die ungewöhnliche Isomerisierung eines A/B-*trans*- in ein A/B-*cis*-Steroid (*5-H*) beobachtet.

Eingegangen am 2. Mai 1980 [Z 774]

- [1] a) J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize, C. Pardo, Tetrahedron 31, 1919 (1975); D. Baudry, M. Charpentier-Morize, Nouv. J. Chim. 2, 255 (1978); J. P. Bégué, D. Bonnei-Delpon, M. Charpentier-Morize, C. Pardo, Tetrahedron 31, 2505 (1975); b) J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize, Angew. Chem. 83, 327 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 327 (1971).
- [2] J. P. Bégué, M. Malissard, Tetrahedron 34, 2095 (1978).
- [3] F. Baert, J. Lamot, noch unveröffentlicht; ein weiterer Beweis für die äquatoriale Stellung der Benzoylgruppe ist die Stabilität von (*2*) gegenüber Basen.
- [4] ¹H-NMR: $\delta = 0.75$ (s, 3 H, 18-Me), 1.39 (d, 3 H, 19-Me, $J = 8$ Hz), 3.67 (t, 1 H, 3-H); ¹³C-NMR: $\delta = 12.8$ (C-18), 43.0 (C-13), 74.3 (C-10), 128.3, 128.7, 132.8, 136.6 (C₆H₅), 203.6 (C=O); MS: $m/z = 492$ (*M*⁺) 474 (*M*⁺-18), 450, 369, 133, 105; IR: $\nu(\text{CO}) = 1690 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{OH}) = 3630 \text{ cm}^{-1}$.
- [5] Die Struktur von α -Acylcarbenium-Ionen ist noch unbekannt; sie können als Carbenium-Ionen oder als Oxirenium-Ionen vorliegen; siehe: J. P. Bégué, M. Charpentier-Morize, Acc. Chem. Res. 13, 207 (1980), zit. Lit.
- [6] W. Klyne: The Chemistry of the Steroids, Wiley, New York 1957, S. 69.
- [7] Es konnte gezeigt werden, daß bei der Umsetzung der *cis*- und *trans*-Isomere des (1-Brom-4-*tert*-butyl)cyclohexyl(phenyl)ketons mit AgSbF₆ nach Bildung des α -Acylcarbenium-Ions sukzessive 1,2-Hydridverschiebungen stattfinden [8].
- [8] J. P. Bégué, M. Malissard, Tetrahedron 34, 2095 (1978).
- [9] R. Bucourt, Top. Stereochem. 8, 207 (1974).

Auf diese Weise sind die vorzüglichen Donoreigenschaften der Phosphane^[1b] und der Ylide^[1c] deshalb besonders wirkungsvoll kombiniert, weil die Ladungsdichte am Phosphan durch das brückenbildende Carbanion noch erhöht wird, ohne daß die endständige Carbanion-Funktion davon betroffen ist.

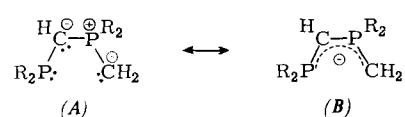
Das nach mehreren Verfahren gut zugängliche^[2] Methyl(diphenyl)phosphonio-(diphenylphosphino)methanid (*1*) kann mit NaNH₂ oder KH in Tetrahydrofuran (THF) unter NH₃- bzw. H₂-Entwicklung in die Alkalimetallkomplexe (*2*) umgewandelt werden. Diese Komplexe kristallisieren als 1:1-Addukte mit dem Solvens und sind in Lösung ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-spektroskopisch charakterisierbar^[3]. Ihre Struktur in Lösung ist als Ionenpaare mit deutlichem Einfluß des Metallkations auf das Anion zu beschreiben^[4a], im festen Zustand sollte sie dem kürzlich an Benzylphosphonio-Analoga röntgenographisch festgelegten Prinzip entsprechen^[4].



Ein neuer ylidischer Organophosphor-Ligand^[**]

Von Hubert Schmidbauer, Ulrich Deschler und Beatrix Milewski-Mahrle^{*}

Die Koordinationschemie mit phosphororganischen Liganden in ihren zahlreichen Variationen hat seit über 40 Jahren nichts an Interesse eingebüßt^[1a,b]. Wir berichten nun über ein Chelat-System, in dem die herkömmliche Donorfunktion eines tertiären Phosphans unmittelbar mit den Strukturelementen eines Phosphor-Ylids verknüpft ist. Wie in Formel (*A*) vereinfacht dargestellt, entsteht durch alternierendes Anfügen von zwei Carbanion- und einem Phosphonium-Zentrum an das Phosphor ein besonders robustes Ensemble, was in der Schreibweise mit Ladungsdelokalisierung (*B*) noch besser zum Ausdruck kommt.



[*] Prof. Dr. H. Schmidbauer, Dipl.-Chem. U. Deschler,
Dipl.-Chem. B. Milewski-Mahrle
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.

Die Alkalimetall-Vorstufen (*2*) für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen müssen nicht isoliert, sondern können *in situ* mit Metallhalogeniden umgesetzt werden. So ergibt Reaktion mit wasserfreiem $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ im Molverhältnis 1:1 unter Abscheidung von NaCl (KCl) und Freisetzen eines der beiden $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Liganden zunächst den orangebraunen Komplex (*3*), $F_p = 192^\circ\text{C}$, der noch etwas luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung von (*3*) in THF deutet sich durch Verbreiterung der Signale von P_A und P_B ein $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ -Austausch an ($\delta_{\text{PA}} = -13.5$, br; $\delta_{\text{PB}} = 28.7$, br. d, $^2J(\text{PBPC}) = 164.8$ Hz; $\delta_{\text{PC}} = 48.6$, d)^[5]. – Reaktion von (*2*) mit $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ im Molverhältnis 2:1 ergibt direkt den Komplex (*4*), der bei Bildung aus (*2a*) hartnäckig NaCl festhält; aus (*2b*) ist er dagegen leicht salzfrei als zitronengelbe Kristalle, $F_p = 247^\circ\text{C}$, erhältlich. (*4*) ist praktisch unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, wird aber in Methanol rasch abgebaut. Das EI-Massenspektrum zeigt als Ion größter Masse $m/z = 853$ ($M^+ - {}^{59}\text{Ni}$), was die monomere Formulierung stützt. Für eine *trans*-Struktur (*4*) spricht das komplizierte ³¹P-NMR-Spektrum, das sich nur mit einem Datensatz simulieren läßt, der eine starke *trans*- P_AP_A -Kopplung über das Nickelatom hinweg vorsieht (Abb. 1).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt die quadratisch-planare Umgebung des Ni-Atoms im diamagnetischen

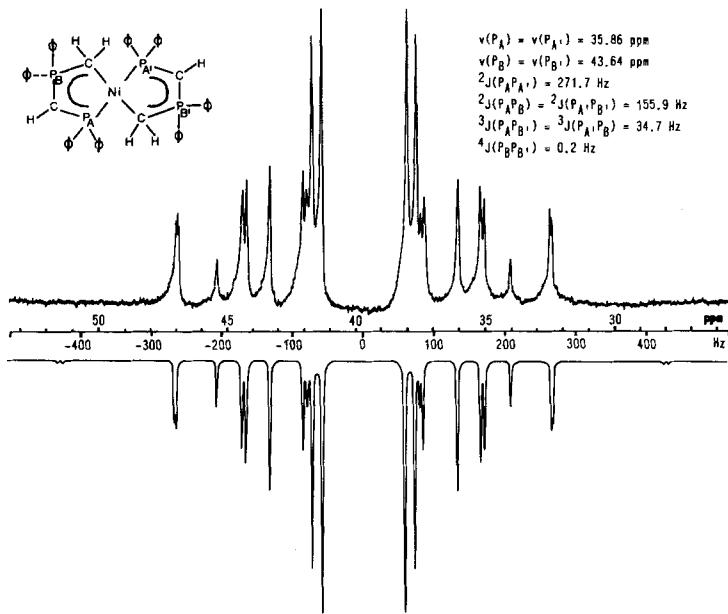


Abb. 1. Experimentelles und berechnetes $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum von (4) (in THF bei 30°C).

schen Komplex (4) und liefert wichtige Atomabstandskriterien, die die Vorstellung eines weitgehenden Ladungsausgleichs im Liganden belegen. Allen drei PC-Bindungslängen im Ring (170–177 pm, Standardabweichungen ca. 0.6 pm) entspricht Mehrfachbindungscharakter (Richtwerte sind 165 pm für $\text{P}=\text{C}$ und 188 pm für $\text{P}=\text{C}^{(7)}$). Alle PNiC-Winkel betragen annähernd 90°. Die ungewöhnlich kleinen PCP-Winkel von 108.1(3)° sind auf die Deformation der Fünfringe im zentrosymmetrischen Molekül aufgrund des quadratisch-planar konfigurierten Metallzentrums zurückzuführen.

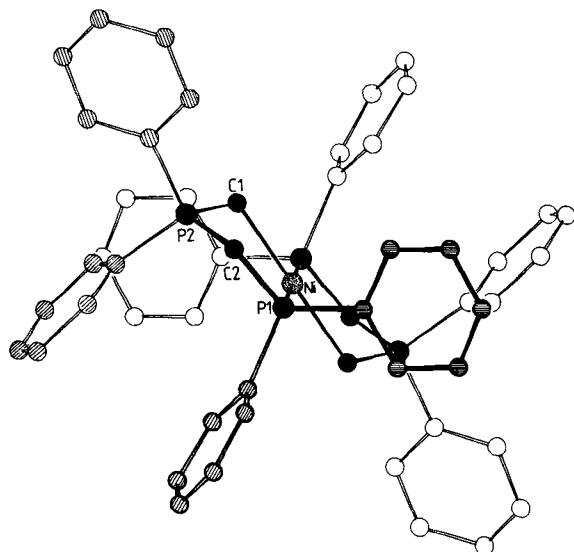
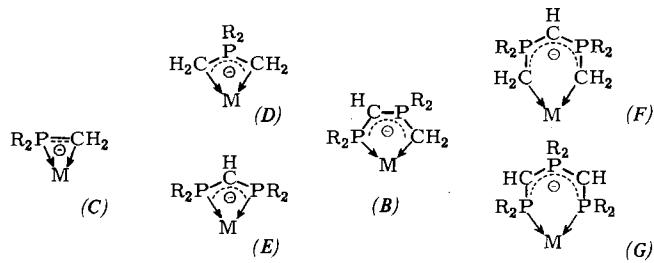


Abb. 2. Molekülstruktur [6] des Nickelkomplexes (4). Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [°]: Ni—P1 221.0(2), P1—C2 174.1(6), C2—P2 170.3(6), P2—C1 177.2(7), C1—Ni 201.2(6), C1—Ni—P1 90.1(2), Ni—P1—C2 108.3(2), P1—C2—P2 108.1(3), C2—P2—C1 106.6(3), P2—C1—Ni 109.3(3).

Nickel(II)-Komplexe mit zwei Phosphan- und zwei Alkyl- oder Arylliganden sind weit weniger beständig als (4) und werden sowohl thermisch als auch bei Einwirkung von Sauerstoff und Wasser rasch zerstellt^[8].

Das Chelat-System (B) ergänzt die bisher bekannten $P_m\text{C}_n$ -Liganden (C)–(F)^[1c,9]. Sie Synthese des Typs (G) ist unser nächstes Ziel.



Arbeitsvorschrift

2 g $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ werden in 30 ml THF gelöst und mit 0.4 g NaNH_2 (5 bzw. 10 mmol) 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration, Einengen des Filtrats auf 10 ml und Zugabe von Pentan fallen 2.1 g (2a) aus (85%). Analog entstehen mit KH 2.3 g (2b) (90%). – Die filtrierten Reaktionsmischungen können aber auch direkt weiter umgesetzt werden. Mit 1.41 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ (5 mmol) entstehen so nach 5 h bei 65°C in 25 ml THF 1.7 g (3) (60%). Aus 10 mmol (2b) werden mit 1.41 g $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ entsprechend 1.9 g (4) gebildet (45%). 10 mmol (2a) ergeben hingegen zunächst 2.8 g eines gelben, kristallinen Produkts (57% aus THF/Pentan), das exakt 2 Äquivalente NaCl enthält; erst wiederholte Kristallisation aus THF/Toluol liefert auch hier reines (4).

Eingegangen am 30. Oktober,
ergänzt am 15. Dezember 1980 [Z 775]

- [1] a) J. Chatt, F. G. Mann, J. Chem. Soc. 1939, 1622; b) G. Booth, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 6, 1 (1964); C. A. McAuliffe: Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands, Elsevier, New York 1979; c) H. Schmidbaur, Pure Appl. Chem. 52, 1057 (1980); 50, 19 (1978); Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).
- [2] a) M. S. Hussain, H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. B 31, 721 (1976); K. Issleib, H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312, 456 (1970); K. Issleib, R. Lindner, Justus Liebigs Ann. Chem. 699, 40 (1966); 707, 120 (1967); b) H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber. 101, 3545 (1968); H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, ibid. 112, 510 (1979); c) R. Appel, G. Erbelding, Tetrahedron Lett. 30, 2689 (1978).
- [3] (2a): ^{31}P -NMR (THF/ C_6D_6): $\delta\text{P}^\text{V}=31.8$, d, $^2J(\text{PP})=128.2$ Hz; $\delta\text{P}^\text{III}=-16.3$, d. ^{13}C -NMR: $\delta\text{CH}_2=-2.44$, dd, $^1J(\text{PC})=65.4$, $^3J(\text{PC})=25.4$ Hz; $\delta\text{CH}=14.69$, dd, $^1J(\text{PC})=134.8$ und 13.6 Hz. Für (2b) sind die Werte beträchtlich verschieden, was den Einfluß der Metallkoordination verdeutlicht: $\delta\text{P}^\text{V}=26.7$ (128.2); $\delta\text{P}^\text{III}=-16.6$; $\delta\text{CH}_2=2.57$ (76.2 und 16.6); $\delta\text{CH}=15.24$ (126.9 und 4.9).
- [4] a) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. 114, 608 (1981); b) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, ibid. 113, 902 (1980).
- [5] ^1H -NMR-Spektrum von (3) (in THF): $\delta\text{CH}_2=1.2$, d, $^2J(\text{PH})=9$ Hz; $\delta\text{CH}=1.6$, d, $^2J(\text{PH})=6$ Hz; $\delta\text{CH}_3=1.55$, br.
- [6] Trikline Kristalle (aus THF/Pentan), Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, $a=988.7(3)$, $b=1035.7(3)$, $c=1218.9(3)$ pm, $\alpha=106.09(2)$, $\beta=83.93(2)$, $\gamma=114.54(2)$, $V=1090.9(5)\cdot 10^6$ pm³, $\rho_\text{ber}=1.30$ g cm⁻³; $C_{52}\text{H}_{46}\text{P}_4\text{Ni}$. Syntex P2₁/XTL, Raumtemperatur, $2^\circ \leq Q \leq 48^\circ$, $\lambda=71.069$ pm (Graphit-Monochromator), 2217 Strukturfaktoren $F_0 \geq 3.9 \sigma(F_0)$, Patterson-Methode, $R_1=0.058$, $R_2=0.050$. – Wir danken J. Riede für Vorarbeit zu den Messungen, Dr. U. Schubert für Unterstützung.
- [7] H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. 14, 205 (1976).
- [8] H. F. Klein, H. H. Karsch, Chem. Ber. 105, 2628 (1972); M. L. H. Green, M. J. Smith, J. Chem. Soc. A 1971, 639; G. Longa, P. Chini, F. Canziani, P. Fantucci, Gazz. Chim. Ital. 104, 249 (1974).
- [9] H. H. Karsch, H. F. Klein, H. Schmidbaur, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 637 (1975); H. Schmidbaur, J. R. Mandl, ibid. 89, 679 (1977) bzw. 16, 640 (1977).