

chert ist. Die Konstitution ergibt sich aus der Analyse der spektroskopischen Daten.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt im charakteristischen PC-Doppelbindungsbereich ein AB-System bei $\delta = 309.8$ und 304.3 mit einer PP-Kopplungskonstante von 59.1 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Ring-C-Atome als Doppeldoublets in dem für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome typischen Bereich bei $\delta = 194.84$ ($^{1}\text{J}_{\text{CP}} = 82.4$ Hz, $^{2}\text{J}_{\text{CP}} = 1.0$ Hz) und 189.96 ($^{1}\text{J}_{\text{CP}} = 88.5$ Hz, $^{1}\text{J}_{\text{CP}} = 87.5$ Hz). Das Signal bei $\delta = 1.54$ (d, $^{3}\text{J}_{\text{CP}} = 5.3$ Hz) ist den Trimethylsilyl-Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Die Kohlenstoffatome der Trimethylsilylthiogruppe erscheinen aufgrund annähernd gleicher Kopplungskonstanten mit den chemisch unterschiedlichen Phosphoratomen als Pseudotriplett bei $\delta = 0.66$ mit einer Kopplungskonstante $^{4}\text{J}_{\text{CP}} = 1.4$ Hz.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum findet man bei $\delta = 18.32$ ein Doppeldublett mit zwei kleinen Si-P-Kopplungskonstanten von 5.8 und 3.0 Hz. Dieses Signal kann aufgrund des charakteristischen Verschiebungswertes dem Trimethylsilylthio-Siliciumatom zugeordnet werden. Das Siliciumatom der kohlenstoffgebundenen Trimethylsilylgruppe erscheint als Doppeldublett bei $\delta = -2.03$ ($^{2}\text{J}_{\text{SiP}} = 25.8$ Hz, $^{3}\text{J}_{\text{SiP}} = 3.2$ Hz).

Arbeitsvorschrift

Die Arbeiten wurden unter Inertgas mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Lösung von 2.5 mL (41 mmol) CS_2 in 80 mL Diethylether tropft man langsam 12 g (37 mmol) in 80 mL Diethylether gelöstes **2** · **2** Tetrahydrofuran. Nach 15 min Röhren fügt man der dunkelroten Lösung 5.2 mL (41 mmol) **3** hinzu und läßt auf Raumtemperatur aufwärmen. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 50 mL Pentan auf und filtriert unter mehrmaligem Waschen von LiCl ab. Nach Entfernen des Pentans im Vakuum wird das rohe **4** im Quecksilberdiffusionspumpenvakuum destilliert; Ausbeute 2.5 g (45% bezogen auf **2**); MS (70 eV, 90°C (Auswahl)): m/z 296 (M^\ddagger , 47.7%), 281 ($M^\ddagger - \text{CH}_3$, 15.2%), 233 ($M^\ddagger - \text{PS}$, 6.0%), 73 (CH_3Si , 100.0%).

Der Thioether **6** wurde in der Kühlzelle aufgefangen, destilliert ($K_p = 65^\circ\text{C}$ / 15 Torr) und durch Vergleich mit authentischem Material ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert.

Eingegangen am 13. Februar 1986 [Z 1668]

- [1] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.
- [2] A. J. Ashe, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3293.
- [3] G. Märkl, E. Seidl, *Angew. Chem.* **95** (1983) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 57; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 75; G. Märkl, E. Seidl, I. Trötsch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 891; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 879.
- [4] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **33** (1985) 743 (Übersicht über Azaphosphole), zit. Lit.
- [5] Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2465.

Umsetzung von Phosphoniumyliden mit Alkyldichlorboranen**

Von Hans Jürgen Bestmann* und Thomas Arenz

Wir berichteten kürzlich über die Reaktion zwischen Phosphoniumyliden **1**, $R^2 = \text{H}$, und Dialkylchlorboranen, die unter Umylidierung zu borsubstituierten Yilden und

Phosphoniumsalzen wie **6** führt^[1]. ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, daß dabei wahrscheinlich **3**, $R^2 = \text{H}$, $^{\ominus}\text{BCl}_2\text{R}^3$ statt $^{\ominus}\text{BCl}_2\text{R}^3$, als Zwischenstufe austritt. Sie zerfällt oberhalb 0°C in die Ausgangsverbindungen und ist nicht isolierbar^[2].

Wir haben nun Phosphoniumylide **1** mit Alkyldichlorboranen **2** umgesetzt. **1** und **2** reagieren im Molverhältnis 1:1 bei -78°C in Ether glatt zu den Alkyltriphenylphosphonio-alkyldichlorboraten **3** (Beispiele vgl. Tabelle 1). Diese sind im Gegensatz zu den chlorärmeren Analoga^[1,2] bei Raumtemperatur stabil und unter Schutzgas isolierbar.

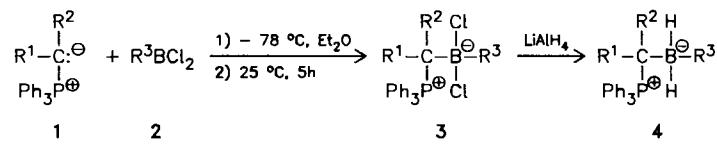


Tabelle 1. Beispiele für Alkyltriphenylphosphonio-alkyldichlorborate **3** und -alkylborate **4**.

R^1	R^2	R^3	Ausb. [%]	NMR (δ) ^{31}P [b] ^{11}B [c]	IR [cm $^{-1}$]	Fp [$^\circ\text{C}$] [d]	
3a	H	H	c-C ₆ H ₁₁	+ 26.5	+ 5.7	144–146	
3b	CH ₃	H	c-C ₆ H ₁₁	+ 33.6	+ 10.1	170 (Zers.)	
3c	CH ₃	H	Theanyl	+ 35.7	+ 10.1	75 (Zers.)	
3d	CH ₃	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	+ 40.8	+ 1.4	130	
3e	H	H	Theanyl	+ 27.9	- 8.4	[e]	
4a	H	H	c-C ₆ H ₁₁	+ 31.5	- 19.8	2230	120
4b	CH ₃	H	c-C ₆ H ₁₁	+ 43.1	- 15.0	2220	105–110

[a] c-C₆H₁₁ = Cyclohexyl, Theanyl = -(CH₂)₃C—C(CH₃)₂H. [b] In CDCl₃, H₃PO₄ als externer Standard. [c] In CDCl₃, BF₃·OEt₂ als externer Standard. [d] Unter N₂ im zugeschmolzenen Röhrchen. [e] Enthält noch Verunreinigungen.

Die at-onium-Komplexe^[3] sind kristalline Verbindungen, die teilweise scharf, teilweise unter Zersetzung schmelzen. Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie Massenspektren entsprechen den Erwartungen. Mit LiAlH₄ in geringem Überschuß^[4] werden die Verbindungen **3** zu den Monoalkylboran-Alkylidendiphenylphosphoran-Addukten **4**^[5] reduziert (Beispiele vgl. Tabelle 1).

Wir setzten nun die Addukte **3**, $R^2 = \text{H}$, die aus **1**, $R^2 = \text{H}$ und **2** entstehen, mit einem Äquivalent **1***, $R^2 = \text{H}$, um (**1** und **1*** enthalten die Substituenten R^1 bzw. R^4 ; $\text{R}^1 \neq \text{R}^4$). Dabei trat Umylidierung zu **5** und **6** ein. Es gelang nicht, mit Basen aus **5**, $\text{R}^1 = \text{H}$, HCl zu eliminieren, um so zu Yilden mit P=C=B-Teilstruktur (vgl. ^[6]) zu gelangen. **5** wird mit **1*** als Base (Molverhältnis 1:2) erneut umyliert, und zwar zu **7** und **6**. Die auf diesem Weg **(A)** gewonnenen borhaltigen Bisylide **7**, $\text{R}^1 \neq \text{R}^4$, dürften interessante Komplexliganden sein. Setzt man **1**, $\text{R}^2 = \text{H}$, mit **2** um (Molverhältnis 4:1), gelangt man auf Weg **(B)** direkt zu **7**, $\text{R}^1 = \text{R}^4$, und **2** **6** (Beispiele vgl. Tabelle 2). Die Verbindungen **7** sind sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.

Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie die Massenspektren und die C,H-Analysen stimmen mit den Erwartungen^[1] überein. Die Zwischenstufe **5** ist bei Umsetzungen von **1**, $\text{R}^1 \neq \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, mit Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran **2**, $\text{R}^3 = \text{TMP}$, im Molverhältnis 2:1 isolierbar (vgl. Tabelle 2). **5**, $\text{R}^3 = \text{TMP}$, ist empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Eine Umylidierung mit weiterem **1** zu **7** wird in diesem Fall nicht beobachtet.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. T. Arenz

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

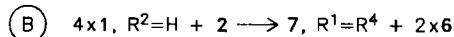
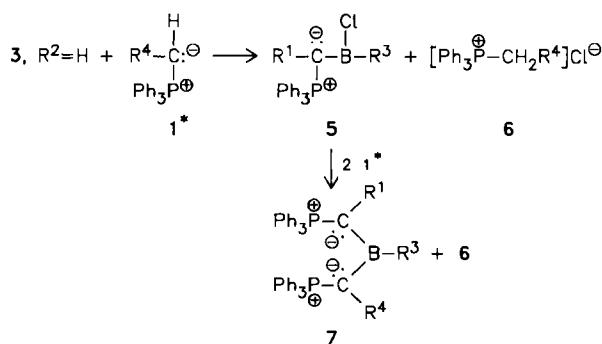
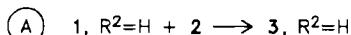


Tabelle 2. Borandiylbis(triphenylphosphonioalkanide) 7 und Triphenylphosphonio-1-[chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]alkanide 5.

R ¹	R ³ [a]	R ⁴	Ausb. [%]	³¹ P [b]	NMR (δ)	Weg
					¹¹ B [c]	
7a	H	c-C ₆ H ₁₁	H	94.4	+17.37	+52.25 A, B
7b	H	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	82.8	+21.07, +15.62	+49.2 A
7b	CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	H	76.7		A
7c	H	Thexyl	H	89.8	+15.92	+44.13 A, B
7d	H	TMP	H	79.8	+11.64, +16.0	+45.57 A
5e	CH ₃	TMP	—	90	+28.6	+40.9
5f	C ₂ H ₅	TMP	—	85	+27.6	+40.9

[a] TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino. [b] In C₆D₆, H₃PO₄ als externer Standard. [c] In C₆D₆, BF₃·OEt₂ als externer Standard.

Arbeitsvorschrift

7, R¹ = R⁴, Weg ②: 4 mmol 1, R² = H, werden in ca. 100 mL Benzol aufgelöst und mit einem mmol 2 versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Phosphoniumsalz 6 abgesaugt. Das orange bis rote Filtrat wird auf ca. ein Viertel eingeeignet und danach langsam mit ca. 50 mL Hexan überschichtet. Man läßt etwa 12 h stehen, saugt dann die Kristalle des Bisylids 7 ab und trocknet sie 10 h an der Ölspalte bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 3. Februar 1986 [Z 1650]

- [1] H. J. Bestmann, T. Arenz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 381.
- [2] H. J. Bestmann, T. Arenz, unveröffentlicht; T. Arenz, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- [3] Vgl. dazu: R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. X/II/3b, Thieme, Stuttgart 1982, S. 702 ff.
- [4] Zur Reduktion vgl.: D. Seyferth, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1613.
- [5] a) M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 367; b) H. J. Bestmann, G. Günther, unveröffentlicht; G. Günther, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1985.
- [6] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349.

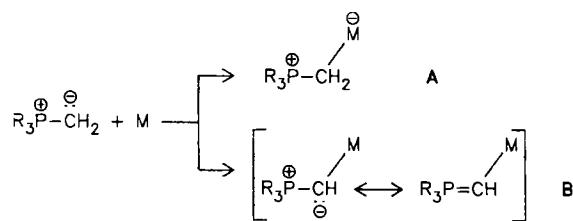
Ein polyfunktionelles Dititanacyclutan

Von Hubert Schmidbaur*, Reinhard Pichl und Gerhard Müller

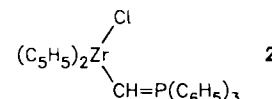
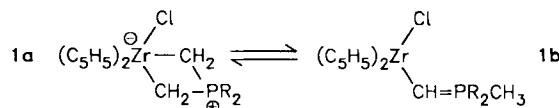
Während die Chemie der Metallkomplexe von Phosphor-Yilden (Typ A) sich zu einem rasch wachsenden Forschungsgebiet^[1] mit wichtigen Anwendungen^[2] entwickelt hat, ist die Chemie metallsubstituierter Ylide (Typ B) vergleichsweise wenig untersucht. Alle genauer studierten

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. R. Pichl, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

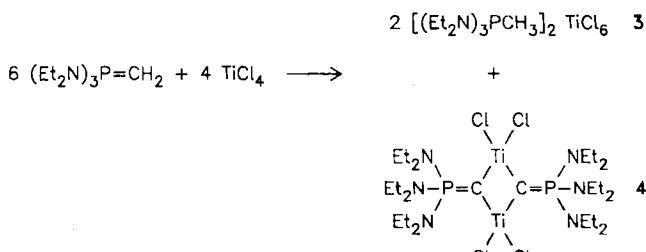
Beispiele leiten sich von den elektronenarmen Elementen des p- und d-Blocks ab^[3].



Mit elektronenreichen Metallzentren, wie den späten Übergangselementen in niedrigen Oxidationsstufen, scheinen überhaupt keine Verbindungen des Typs B zugänglich zu sein: Alle Versuche führten nur zu isomeren Produkten^[1]. Aber selbst bei den frühen Übergangsmetallen ist eine Prototropie von einem Rest R der R₃P-Gruppe zum anionischen Ylid-Zentrum unter Bildung einer zweiten Metall-C-Bindung möglich: So wird z. B. beim Zirconium-Komplex 1 (R = N(C₂H₅)₂) in Lösung eine Gleichgewichtsmischung von 1a/b gefunden. Nur wenn es keine aciden H-Atome in α -Stellung zum P-Atom gibt (z. B. in 2), liegt der Komplex ausschließlich als Ylid vor^[4].



Durch sperrige Diethylaminogruppen am P-Atom ist es jetzt sogar gelungen, beide H-Atome am Ylid-C-Atom durch Ti-Atome zu substituieren: Bei der Umsetzung von (Et₂N)₃P=CH₂ mit TiCl₄ in Diethylether entsteht unter sofortiger Violettfärbung das Bis(phosphoranylidene)dititanacyclutan 4 in über 70% Ausbeute. Die Stöchiometrie der Umylidierung wird erst mit dem als Nebenprodukt gebildeten Tris(diethylamino)methylphosphonium-hexachlorotitanat 3 verständlich (Ausbeute 80%). Das analoge Hexachlorozirconat wurde kürzlich durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[5].



Das cyclische Doppel-Ylid 4 ist auch in wenig polaren Solventien gut löslich. Das ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum von 4 in Benzol zeigt ein Singulett bei δ = 26.22. Aus dem ¹H- und dem ¹³C-NMR-Spektrum folgt die Äquivalenz aller 12 Ethylgruppen^[6]. Das Signal der Ylid-C-Atome war nicht sicher lokalisierbar. Bei -78°C bilden sich aus Toluol schwarzviolette Kristalle, deren Röntgenbeugungsanalyse die in Abbildung 1 gezeigte zentrosymmetrische Molekülstruktur ergab^[7].