

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

Das  $^{31}\text{P}$ -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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Ring-C-Atome als Doppeldubletts in dem für  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome typischen Bereich bei  $\delta=194.84$  ( $^1J_{\text{CP}}=82.4$  Hz,  $^2J_{\text{CP}}=1.0$  Hz) und  $189.96$  ( $^1J_{\text{CP}}=88.5$  Hz,  $^2J_{\text{CP}}=87.5$  Hz). Das Signal bei  $\delta=1.54$  (d,  $^3J_{\text{CP}}=5.3$  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  $^4J_{\text{CP}}=1.4$  Hz.

Im  $^{29}\text{Si}$ -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  $\delta=-2.03$  ( $^2J_{\text{SiP}}=25.8$  Hz,  $^3J_{\text{SiP}}=3.2$  Hz).

### Arbeitsvorschrift

Die Arbeiten wurden unter Inertgas mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Zu einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Lösung von  $2.5$  mL ( $41$  mmol)  $\text{CS}_2$  in  $80$  mL Diethylether tropft man langsam  $12$  g ( $37$  mmol) in  $80$  mL Diethylether gelöstes 2·2-Tetrahydrofuran. Nach  $15$  min Rühren 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,  $90^\circ\text{C}$  (Auswahl)):  $m/z$   $296$  ( $M^+$ ,  $47.7\%$ ),  $281$  ( $M^+ - \text{CH}_3$ ,  $15.2\%$ ),  $233$  ( $M^+ - \text{PS}$ ,  $6.0\%$ ),  $73$  ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $100.0\%$ ).

Der Thioether **6** wurde in der Kühlfalle aufgefangen, destilliert ( $K_p=65^\circ\text{C}/15$  Torr) und durch Vergleich mit authentischem Material  $^1\text{H}$ -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**,  $\text{R}^2=\text{H}$ , und Dialkylchlorboranen, die unter Umylidierung zu borsubstituierten Yliden und

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

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

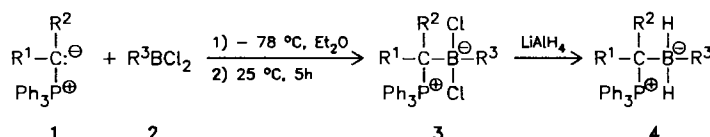


Tabelle 1. Beispiele für Alkyltriphenylphosphonio-alkyldichlorborate **3** und -alkylborate **4**.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup> [a]	Ausb. [%]	NMR ( $\delta$ ) <sup>31</sup> P [b] <sup>11</sup> B [c]	IR [cm <sup>-1</sup> ]	Fp [°C] [d]
<b>3a</b>	H	H	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	78	+26.5    + 5.7		144–146
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	86	+33.6    +10.1		170 (Zers.)
<b>3c</b>	CH <sub>3</sub>	H	Thexyl	71	+35.7    +10.1		75 (Zers.)
<b>3d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	77	+40.8    + 1.4		130
<b>3e</b>	H	H	Thexyl	76	+27.9    – 8.4		[e]
<b>4a</b>	H	H	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	73	+31.5    –19.8	2230	120
<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>	H	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	75	+43.1    –15.0	2220	105–110

[a] *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>=Cyclohexyl, Thexyl=–(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>–C–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H. [b] In CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard. [c] In CDCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> als externer Standard. [d] Unter N<sub>2</sub> im zugeschmolzenen Röhrchen. [e] Enthält noch Verunreinigungen.

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

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

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR- sowie die Massenspektren und die C,H-Analysen stimmen mit den Erwartungen<sup>[1]</sup> überein. Die Zwischenstufe **5** ist bei Umsetzungen von **1**, R<sup>1</sup>≠H,  $\text{R}^2=\text{H}$ , mit Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran **2**, R<sup>3</sup>=TMP, im Molverhältnis  $2:1$  isolierbar (vgl. Tabelle 2). **5**, R<sup>3</sup>=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.

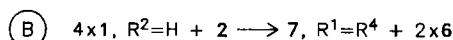
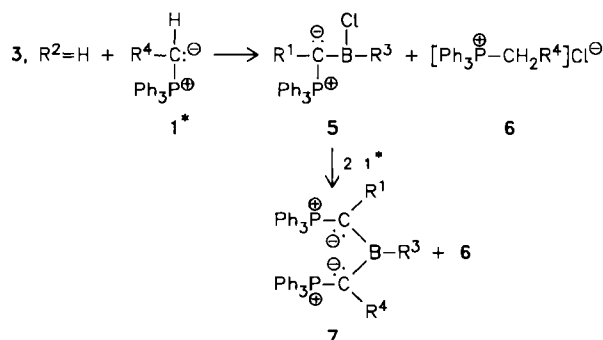
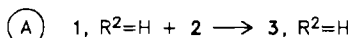


Tabelle 2. Borandiylbis(triphenylphosphonioalkanide) 7 und Triphenylphosphonio-1-[chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]alkanide 5.

	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup> [a]	R <sup>4</sup>	Ausb. [%]	NMR (δ) <sup>31</sup> P [b]	<sup>11</sup> B [c]	Weg
7a	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	94.4	+17.37	+52.25	A, B
7b	H	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	82.8	+21.07, +15.62	+49.2	A
7b	CH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	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 <sub>3</sub>	TMP	—	90	+28.6	+40.9	
5f	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	TMP	—	85	+27.6	+40.9	

[a] TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino. [b] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard. [c] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> als externer Standard.

### Arbeitsvorschrift

7, R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>, Weg ⓑ: 4 mmol 1, R<sup>2</sup>=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 eingeeengt 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 Ölpumpe 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. X111/3b, 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.

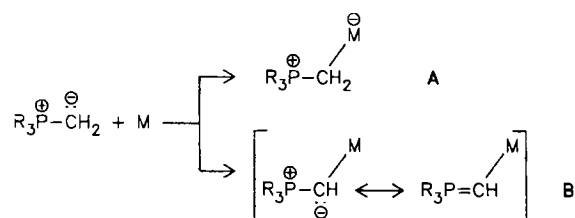
### Ein polyfunktionelles Dittitanacyclobutan

Von Hubert Schmidbaur\*, Reinhard Pichl und Gerhard Müller

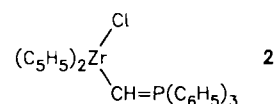
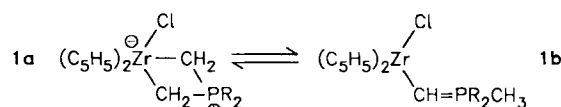
Während die Chemie der Metallkomplexe von Phosphor-Yliden (Typ A) sich zu einem rasch wachsenden Forschungsgebiet<sup>[1]</sup> mit wichtigen Anwendungen<sup>[2]</sup> entwickelt hat, ist die Chemie metallsubstituierter Ylide (Typ B) vergleichsweise wenig untersucht. Alle genauer studierten

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

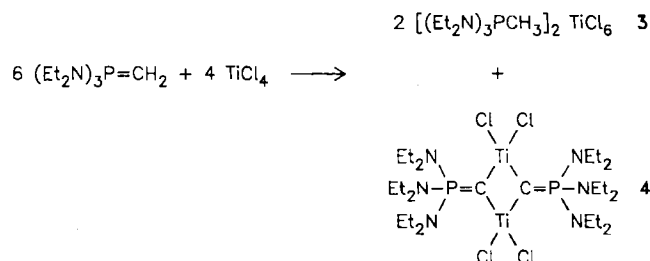
Beispiele leiten sich von den elektronenarmen Elementen des p- und d-Blocks ab<sup>[3]</sup>.



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<sup>[1]</sup>. Aber selbst bei den frühen Übergangsmetallen ist eine Prototropie von einem Rest R der R<sub>3</sub>P-Gruppe zum anionischen Ylid-Zentrum unter Bildung einer zweiten Metall-C-Bindung möglich: So wird z. B. beim Zirkonium-Komplex 1 (R=N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) 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<sup>[4]</sup>.



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 (Et<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> mit TiCl<sub>4</sub> in Diethylether entsteht unter sofortiger Violettfärbung das Bis(phosphoranyliden)dittitanacyclobutan 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 Hexachlorozirkonat wurde kürzlich durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[5]</sup>.



Das cyclische Doppel-Ylid 4 ist auch in wenig polaren Solventien gut löslich. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von 4 in Benzol zeigt ein Singulett bei δ=26.22. Aus dem <sup>1</sup>H- und dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum folgt die Äquivalenz aller 12 Ethylgruppen<sup>[6]</sup>. 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<sup>[7]</sup>.