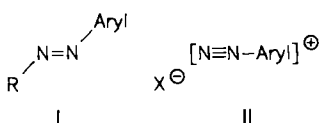


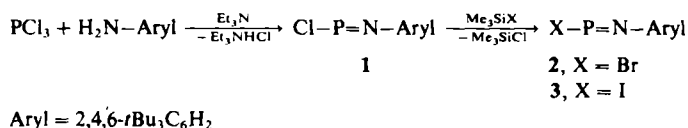
**XP=NC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) und das Iminophosphonium-tetrachloroaluminat [P≡NC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>tBu<sub>3</sub>][AlCl<sub>4</sub>] - die erste stabile Verbindung mit einer PN-Dreifachbindung\*\***

Von *Edgar Niecke\**, *Martin Nieger* und *Franz Reichert*  
*Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet*

Der formale Ersatz einer Alkylgruppe in Alkyl(aryl)diazoverbindungen **I** durch ein Halogenatom führt bekanntlich zu den Diazoniumverbindungen **II**<sup>[1]</sup>. Über die zu **I** analogen Iminophosphane  $R-P=N-Aryl$  ist in jüngster Zeit mehrfach berichtet<sup>[2]</sup> und ihr carbenartiges Verhalten durch zahlreiche  $[n+1]$ -Cycloadditionen belegt worden<sup>[2,3]</sup>. Ein PN-Analogon zu **II** war hingegen bisher nicht bekannt. Wir berichten hier über Synthese und Struktur der ersten Arylimino(halogen)phosphane, sowie über ein daraus zugänglichendes Iminophosphenium („Monophosphadiazonium“-) Ion.



Das stabile Chlor(imino)phosphan **1** läßt sich überraschend einfach aus  $\text{PCl}_3$  und 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamin in Gegenwart von Triethylamin synthetisieren. Die entsprechenden Brom- und Iodderivate **2** bzw. **3** konnten durch Halogenaustausch mit Brom- bzw. Iod(trimethyl)silan gewonnen werden.



Die Iminophosphane 1–3 sind unter Inertgas stabile intensiv rote (1, 2) oder orange (3) Feststoffe. Ihre Zusammensetzung und Konstitution sind durch Elementaranalysen, MS- und NMR-Spektren sowie im Falle von 1 durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Bemerkenswert im Vergleich mit den entsprechenden P-alkylierten Iminophosphanen  $R-P=N-Aryl$  ( $\delta(^{31}P)=487-516^{[2]}$ ) ist die starke Abschirmung des  $^{31}P$ -Kerns ( $\delta=139$  (1), 153 (2), 218 (3)), die mit einem hohen s-Charakter der PN-Bindung erklärt werden kann<sup>[4]</sup>. Die Molekülstruktur<sup>[5]</sup> (Abb. 1) bestätigt diese Vermutung. So ist der Winkel am N(1)-Atom mit  $155^\circ$  signifikant größer als in den bekannten Strukturen von Amino(imino)phosphanen und Aryl(imino)phosphanen<sup>[6]</sup>, wobei das Cl–P–N–C-Gerüst die bei Iminophosphanen bisher nicht beobachtete *cis*-Konformation einnimmt<sup>[7]</sup>. Beide Befunde sind in Übereinstimmung mit der sehr kurzen P–N- (149.5 pm) und der langen P–Cl-Bindung (214 pm), die bereits den Übergang zu dem zu II analogen Iminophosphonium-Ion anzeigen. Dieser konnte dann wie bei der Synthese von Aminophosphonium-Ionen  $[RPN\leq]^+$  aus Amino(chlor)phosphanen<sup>[8]</sup> durch Umset-

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, M. Nieger, Dipl.-Chem. F. Reichert  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. K. Harms, Universität Marburg, für Röntgenbeugungsmessungen am Chloriminophosphan bei tiefen Temperaturen.

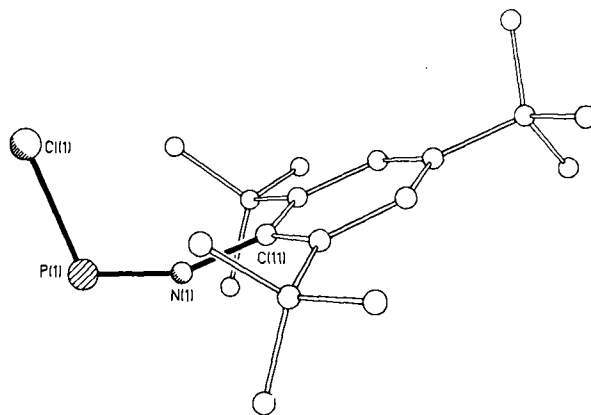
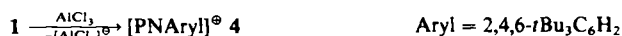


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)-Cl(1) 214.2(4), P(1)-N(1) 149.5(4), N(1)-C(11) 140.2(6); Cl(1)-P(1)-N(1) 112.4(2), P(1)-N(1)-C(11) 154.8(4). Cl(1), P(1), N(1) und C(11) liegen in einer Ebene.

zung von **1** mit Aluminiumtrichlorid zu **4** vollzogen werden.



Mit der Bildung des Kations **4** ist eine signifikante Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals verbunden; auch im Phosphaalkin  $\text{P}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}_3$ , das mit **4** isoelektronisch ist, ist das P-Atom vergleichbar stark abgeschirmt<sup>[9]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse von **4**<sup>[10]</sup> (Abb. 2)

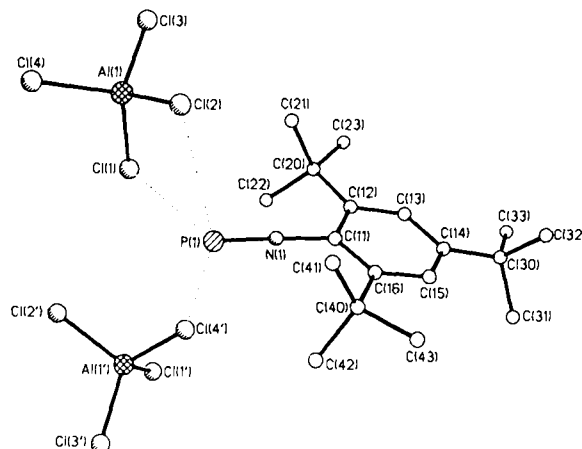


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)-N(1) 147.5(8), N(1)-C(11) 140.9(12), Al(1)-Cl(1) 213.2(5), Al(1)-Cl(2) 212.3(5), Al(1)-Cl(3) 210.8(5), Al(1)-Cl(4) 212.0(5), P(1)-Cl(1) 316, P(1)-Cl(2) 327, P(1)-Cl(4) 352; P(1)-N(1)-C(11) 177.0(7).

ergab zweifelsfrei, daß im Kristall „isolierte“ Molekülonen vorliegen. Die Bindungslängen und -winkel im Anion sind typisch für Tetrachloroaluminate (z. B.  $\text{AlCl}_4^-$ : 211–214 pm<sup>[11]</sup>). Die Koordination am P-Atom ist unter Einbeziehung von Cl(1), Cl(2) und Cl' verzerrt trigonal-bipyramidal mit dem einsamen Elektronenpaar in äquatorialer Position<sup>[12]</sup>. Die im Vergleich zu II (mit Kontakten beider N-Atome zu vier Cl-Atomen<sup>[1]</sup>) in **4** nur für das P-Atom zu registrierende Wechselwirkung spricht für eine weitgehende Lokalisierung der positiven Ladung an diesem Atom, wobei der kürzeste Kontakt (P...Cl(2) 316 pm) die Herkunft des Kations aus dem Iminophosphan **1** andeutet. Die Bindungsverhältnisse im Kation mit der nahezu idealen sp-Hybridisierung des N-Atoms (177°) sowie der sehr kurzen PN-Bindung (147.5 pm) ( $[\text{P}\equiv\text{NH}]^+$  147.6

pm<sup>[13]</sup>) entsprechen demzufolge einer Formulierung von 4 mit einem hohen Phosphor-Stickstoff-Dreifachbindungsanteil ( $[\text{P}\equiv\text{N}-\text{Aryl}]^\oplus$ ); auch für das isoelektronische Arylsililcyanid  $[\text{Si}\equiv\text{N}-\text{Aryl}]^\oplus$  wird eine SiN-Dreifachbindung angenommen<sup>[14]</sup>.

## Experimentelles

1: Eine Lösung von 3.70 g (14.2 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylamin in 5 mL Pentan wird mit  $\text{PCl}_3$  im Überschuß (113 mmol) und  $\text{Et}_3\text{N}$  (148.5 mmol) versetzt und bis zur vollständigen Umsetzung (5 d) bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Hydrochlorid wird über eine Umkehrfritte abgetrennt und das Filtrat im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig *n*-Hexan erhält man 1 als tiefroten Feststoff. Ausb. 3.88 g (72%);  $\text{Fp}=93-94^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/z$  325 ( $M^\oplus$ , 60%), 310 ( $M^\oplus - \text{CH}_3$ , 100), 290 ( $M^\oplus - {}^{35}\text{Cl}$ , 18) und weitere Signale;  $^{31}\text{P}$ -NMR (Hexan/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=138.6$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=1.3$  (s, 9 H, *p*-*t*Bu), 1.5 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.6 (d,  $J_{\text{HP}}=2.1$  Hz, 2 H, Aryl);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=31.0$  (d,  $J_{\text{CP}}=2.4$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 31.6 (d,  $J_{\text{CP}}=1.0$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.0 (d,  $J_{\text{CP}}\delta 1.3$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.9 (d,  $J_{\text{CP}}=1.8$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 122.1 (d,  $J_{\text{CP}}=3.6$  Hz, PNCCC), 138.7 (d,  $J_{\text{CP}}=40.6$  Hz, PNC), 139.7 (d,  $J_{\text{CP}}=10.6$  Hz, PNCC), 147.4 (d,  $J_{\text{CP}}=5.8$  Hz, PNCCCC).

2, 3: Eine Lösung von 0.84 g (4.2 mmol) 1 in 10 mL *n*-Hexan wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge an  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiI}$  tropfenweise versetzt. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, und der verbleibende rote (2) bzw. braune (3) Feststoff wird durch Umkristallisation aus Pentan/Toluol (5:1) gereinigt. Ausb. 0.67 g (43%) 2,  $\text{Fp}=79-81^\circ\text{C}$ ; 0.79 g (45%) 3,  $\text{Fp}=87-89^\circ\text{C}$ . - 2: MS:  $m/z$  369 ( $M^\oplus$ , 11%), 354 ( $M^\oplus - \text{CH}_3$ , 8), 290 ( $M^\oplus - {}^{79}\text{Br}$ , 86) und weitere Signale;  $^{31}\text{P}$ -NMR (Hexan/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=153.3$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=1.3$  (s, 9 H, *p*-*t*Bu), 1.5 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.6 (d,  $J_{\text{HP}}=2.4$  Hz, 2 H, Aryl);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=31.2$  (d,  $J_{\text{CP}}=2.2$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 31.5 (d,  $J_{\text{CP}}=1.5$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.1 (d,  $J_{\text{CP}}=1.5$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 36.0 (d,  $J_{\text{CP}}=2.2$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 122.2 (d,  $J_{\text{CP}}=3.7$  Hz, PNCCC), 139.0 (d,  $J_{\text{CP}}=42.8$  Hz, PNC), 139.7 (d,  $J_{\text{CP}}=11.0$  Hz, PNCC), 148.2 (d,  $J_{\text{CP}}=5.9$  Hz, PNCCCC).

3: MS:  $m/z$  417 ( $M^\oplus$ , 1%), 290 ( $M^\oplus - {}^{127}\text{I}$ , 100), und weitere Signale;  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=217.7$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=1.4$  (s, 9 H, *p*-*t*Bu), 1.5 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.5 (d,  $J_{\text{HP}}=2.4$  Hz, 2 H, Aryl);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=31.3$  (d,  $J_{\text{CP}}=1.5$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 31.6 (d,  $J_{\text{CP}}=2.2$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.1 (d,  $J_{\text{CP}}=1.5$  Hz, *p*-CC<sub>3</sub>), 36.2 (d,  $J_{\text{CP}}=1.5$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 122.3 (d,  $J_{\text{CP}}=3.7$  Hz, PNCCC), 138.3 (d,  $J_{\text{CP}}=11.0$  Hz, PNCC), 140.4 (d,  $J_{\text{CP}}=50.3$  Hz, PNC), 148.6 (d,  $J_{\text{CP}}=5.9$  Hz, PNCCCC).

4: Eine Lösung von 1.9 g (5.83 mmol) 1 in 10 mL Toluol wird bei  $0^\circ\text{C}$  mit 0.78 g (5.83 mmol)  $\text{AlCl}_3$  versetzt. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1) umkristallisiert. Ausb. 1.57 g (59%) schwach gelbe Kristalle.  $\text{Fp}=132-135^\circ\text{C}$  (Zers.). MS: kein reproduzierbares Spektrum;  $^{31}\text{P}$ -NMR (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=79.3$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=1.3$  (s, 9 H, *p*-*t*Bu), 1.6 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 7.5 (d,  $J_{\text{HP}}=4.5$  Hz, 2 H, Aryl);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=29.9$  (d,  $J_{\text{CP}}=1.5$  Hz, *o*-CC<sub>3</sub>), 30.4 (s, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.1 (s, *p*-CC<sub>3</sub>), 35.9 (s, *o*-CC<sub>3</sub>), 123.3 (d,  $J_{\text{CP}}=2.9$  Hz, PNCCC), 153.3 (d,  $J_{\text{CP}}=5.9$  Hz, PNC), 153.8 (d,  $J_{\text{CP}}=5.1$  Hz, PNCC), 157.2 (d,  $J_{\text{CP}}=8.8$  Hz, PNCCCC).

Eingegangen am 19. Mai,  
veränderte Fassung am 7. September 1988 [Z 2770]

- [1] S. Patai: *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*. Wiley, New York 1978.
- [2] a) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034; b) L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, A. B. Drapailo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 319; c) M. Yoshifuji, K. Shibayama, K. Toyota, N. Inamoto, S. Nagase, *Chem. Lett.* 1985, 237; d) E. Niecke, M. Lysek, E. Symalla, *Chimia* 40 (1986) 202; e) V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 56 (1986) 714; f) D. Barion, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1987.
- [3] a) E. Niecke, M. Lysek, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 605; b) V. D. Romanenko, A. B. Drapailo, A. V. Ruban, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1402; c) E. Niecke, D. Barion, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [4] Vgl. hierzu den Donor-Acceptor-Komplex  $[\text{R}_2\text{PSe}_2][\text{PNC}_6\text{H}_7\text{tBu}_3]$ : E. Niecke, F. Reichert, M. Nieger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 12.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von 1: Rote Kristalle ( $0.5 \times 0.5 \times 0.8$  mm<sup>3</sup>),  $M_r=325.8$ , Raumgruppe *Pnma*,  $a=25.518(3)$ ,  $b=12.747(4)$ ,  $c=5.871(1)$  Å,  $V=1.910$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.13$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha)=2.54$  mm<sup>-1</sup>, Enraf-Nonius-CAD4,  $T=153$  K; 1491 symmetrieunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}}=120^\circ$ ), davon 1214 mit  $|F|>4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung (119 Parameter) verwendet, Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert, empirische Absorptionskorrektur;  $R=0.068$  ( $R_w=0.071$ ,  $w^{-1}=\sigma^2(F)+0.0001F^2$ ) [15].
- [6] Übersicht: L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, A. V. Ruban, *Zh. Obshch. Khim.* 57 (1987) 1433.

- [7] Nach Berechnungen ist die *cis*- gegenüber der *trans*-Konformation in Halogen(imino)phosphanen energetisch begünstigt. W. W. Schoeller, persönliche Mitteilung.
- [8] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367.
- [9] G. Märkl, H. Seijpha, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 171.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von 4- $\text{C}_7\text{H}_8$ : Gelbe Kristalle ( $0.2 \times 0.3 \times 0.6$  mm<sup>3</sup>),  $M_r=551.3$ ; Raumgruppe *Pbca*,  $a=24.915(14)$ ,  $b=20.354(7)$ ,  $c=12.139(8)$  Å,  $V=6.156$  nm<sup>3</sup>,  $Z=8$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.19$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.48$  mm<sup>-1</sup>, Nicolet R3m; 4029 symmetrieunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}}=45^\circ$ ), davon 1713 mit  $|F|>4\sigma(F)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung (242 Parameter) verwendet, Nicht-H-Atome anisotrop (C-Atome des Lösungsmittels Toluol isotrop mit Phenylring als idealem Sechseck: C-C=1.395 Å, C-C-C=120°), H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert;  $R=0.086$  ( $R_w=0.070$ ,  $w^{-1}=\sigma^2(F)+0.0001F^2$ ) [15].
- [11] G. Mairesse, P. Barbier, J.-P. Wignacourt, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1328.
- [12] Die Geometrie am Phosphor ergibt sich aus der Summe der quadrierten Abweichungen aller den Phosphor einschließenden Winkel (bezogen auf Idealwerte). Vgl.: W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* 73 (1978) 1.
- [13] R. J. Buenker, P. J. Bruna, S. Peyerimhoff, *Isr. J. Chem.* 19 (1980) 309.
- [14] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* 97 (1985) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 111, zit. Lit.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-53316 (für 1) und 53137 (für 4), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Elektrokatalytische Haloform-Reaktion: Umwandlung von Methylketonen in Methylester

Von Gennady I. Nikishin\*, Michail N. Elinson und Irina V. Makhova

Die Haloform-Reaktion wird oft zur Herstellung von Carbonsäuren oder Estern aus Methylketonen verwendet<sup>[1,2]</sup>. Ihre Bedeutung verdankt sie vor allem der Tatsache, daß die Einführung einer Carboxylgruppe als Substituent an einem aromatischen Ring im allgemeinen schwieriger ist als die Einführung der Acetylgruppe.

Methylketone werden gewöhnlich durch Halogen und Natriumhydroxid in Carbonsäuren umgewandelt<sup>[1]</sup>. Kürzlich wurde Natriumbromit als effektives Reagens für die Haloform-Reaktion erkannt<sup>[3]</sup>. Bei unseren Untersuchungen zur Verwendung von Alkalimetallhalogeniden als Mittler bei der Elektrooxidation organischer Verbindungen<sup>[4-6]</sup> stießen wir nun auf die elektrokatalytische Variante der Haloform-Reaktion.

Die Elektrolyse der Methylketone 1 in einer ungeteilten Zelle in Methanol und in Gegenwart einer 0.35–1.50 molar Menge Natriumbromid ergibt die Methylester 2 (Tabelle 1).

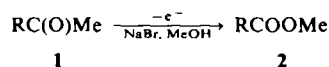


Tabelle 1. Elektrooxidation der Methylketone 1.

Keton	R	[NaBr]/[1]	Ausbeute an 2 [%]
1a	Ph	3.00	71
1a	Ph	1.50	74
1a	Ph	0.75	63
1a	Ph	0.35	64
1b	1-Naphthyl	1.50	88
1c	Me(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1.50	62
1d	iPr	1.50	67 [a]
1e	PhCH=CH	1.50	61

[a] Gaschromatographisch bestimmt.

[\*] Prof. Dr. G. I. Nikishin, Dr. M. N. Elinson, Dr. I. V. Makhova  
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry  
USSR Academy of Sciences  
Leninsky Prospekt 47, Moskau B-334 (UdSSR)