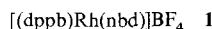


- Chloroform/Methanol/10proz. wäßriger Ameisensäure oder 1proz. Ammoniumacetat gelöst, (2:3:1, v:v:v; 1 mL), freie Peptide (ca. 200 µg) in Methanol/1proz. Ameisensäure (1:1 v:v; 1 mL). Die Lösungen wurden der IS-Quelle mit einer medizinischen Infusionspumpe (Modell 22, Harvard Apparatus, USA) bei Flussgeschwindigkeiten zwischen 2–10 µL min⁻¹ zugeführt.
- [11] J. Metzger, K.-H. Wiesmüller, R. Schade, W. G. Bessler, G. Jung, *Int. J. Peptide Protein Res.* **1991**, 37, 46.
 - [12] J. Metzger, G. Jung, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 336.
 - [13] F. Hillenkamp, *Proc. 38th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics (Tucson, AZ, 1990)*, S. 8.
 - [14] W. Beck, J. W. Metzger, K.-H. Wiesmüller, A. Surovoy, B. Haas, G. Jung in *Innovation & Perspectives in Solid Phase Synthesis & Related Technologies (Proc. 2nd Int. Symp. Canterbury, England, 1991)* (Hrsg.: R. Epton, SPC, Birmingham, 1992, im Druck).
 - [15] J. Metzger, K.-H. Wiesmüller, G. Jung, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, im Druck.
 - [16] M. Sakairi, H. Kambara, *Anal. Chem.* **1989**, 61, 1159.
 - [17] A. G. Beck-Sickinger, J. W. Metzger in *Peptides: Chemistry and Biology (Proc. 12th Am. Peptide Symp., Boston, MA, 1991)* (Hrsg.: J. A. Smith, J. E. Rivier), Escom, Leiden, 1992, im Druck.
 - [18] J. W. Metzger, M. Jung, D. Schmalzing, E. Bayer, V. Schurig, *Carbohydr. Res.* **1991**, 222, 23.

Durch eine Hydroxygruppe gesteuerte Hydrierung von Vinylstannanen und -silanen: ein hochdiastereoselektiver Weg zu β-Stannyl- und β-Silylalkoholen

Von Mark Lautens*, ChunHao Zhang und Cathleen M. Crudden

Für den diastereo- und enantioselektiven Aufbau komplexer Moleküle sind Reaktionen, bei denen eine im Molekül vorhandene funktionelle Gruppe ein Reagens an eine bestimmte Stelle dirigiert, ein wichtiges Prinzip. Die in Gegenwart eines löslichen Metallkatalysators von einem Allyl- oder Homoallylkohol gesteuerte Hydrierung von Olefinen ist eine wirksame Methode, um die relative Stereochemie der Alkyl- und Hydroxygruppen zu kontrollieren^[1, 2]. Alle bislang veröffentlichten Untersuchungen waren auf kohlenstoffsubstituierte Olefine, unter anderem mit Alkyl-, Aryl- und Acylsubstituenten, beschränkt. Wir berichten von einer hochdiastereoselektiven Hydrierung von Olefinen mit Silicium- und Zinnsubstituenten, die durch den ionischen Rhodiumkomplex **1** katalysiert wird^[3]. Bisher wurden solche Olefine als unreaktive Verbindungen bezüglich den typischen Bedingungen für Hydrierungen angesehen^[4].



Die für diese Untersuchungen benötigten Vinylstannane wurden nach unserer Hydrometallierungs-Stannylierungssequenz hergestellt^[5], die Vinylsilane nach literaturbekannten Verfahren^[6]. Zuerst wurde die Hydrierung der Vinylstannane **2** und **4** (Tabelle 1) untersucht, um, ohne die zusätzliche Schwierigkeit der Diastereoselektivitätsbestimmung, die Reaktionsbedingungen festzulegen. Die Umset-

zung von **2** oder **4** mit 5 Mol-% des Katalysators **1** in Dichlormethan bei 103×10^5 Pa Wasserstoffdruck und einer Reaktionszeit von 24–36 h lieferte die gesättigten Produkte **3** bzw. **5** in 67% bzw. 59% Ausbeute. Die Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verläuft also bedeutend leichter als die Destannylierung über eine Insertion in eine Kohlenstoff-Zinn-Bindung^[7].

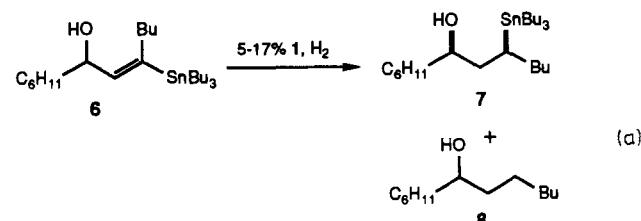
Tabelle 1. Gesteuerte Hydrierung von γ -Hydroxyvinylstannanen. Katalysator **1** wird mit dem Substrat in CH_2Cl_2 innerhalb von 24–48 h umgesetzt.

Substrat	Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute [%] [a] (syn-anti-Verhältnis)
	[b]		67 [c]
	[d]		59
	[d]		70 (>100:1) 85 (>100:1)
10 , R' = iPr	[b]	11 , R' = iPr	83 (>200:1)
12 , R' = tBu	[d]	13 , R' = tBu	70
	[b]		95
	[e]		51
	[f]		

[a] Ausbeute bezieht sich auf das reine Produkt nach Flash-Chromatographie.

[b] 5 Mol-% **1** bei 103×10^5 Pa. [c] 17% der Ausgangsverbindung wird zurückgewonnen. [d] 17 Mol-% **1** bei 96×10^5 Pa. [e] 20 Mol-% **1** bei 103×10^5 Pa. [f] 5–20 Mol-% **1** bei 103×10^5 Pa.

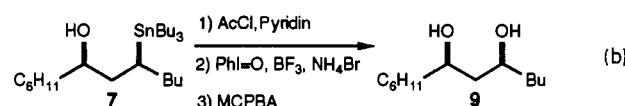
Die diastereofaciale Selektivität der Hydrierung wurde am Vinylstannan **6** untersucht. Wurden 17 Mol-% des Katalysators **1** bei einem Druck von 96×10^5 Pa und einer Reaktionszeit von 36 h eingesetzt, konnten sowohl das Alkylstannan **7** in 70% Ausbeute als auch das Nebenprodukt **8** isoliert werden, bei dem Hydrogenolyse des Vinylstannans und Hydrierung des Olefins eingetreten waren [ca. 13%, Gl. (a)]. Durch Verringerung der Katalysatormenge auf 5 Mol-% und Erhöhen des Drucks auf 103×10^5 Pa verbesserte sich



[*] Prof. M. Lautens, Dr. C. H. Zhang, C. M. Crudden
Department of Chemistry
University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

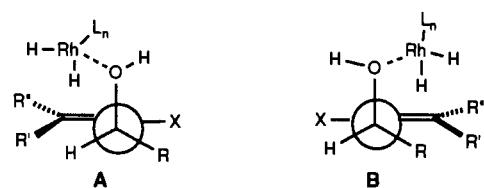
[**] Diese Arbeit wurde von der A. P. Sloan Foundation, dem Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada, dem Merck Frosst Centre for Therapeutic Research, Bio-Méga Inc. und der University of Toronto gefördert.

die Ausbeute an **7** auf 85%, wobei **8** nur noch mit 3% Ausbeute entstand. Die Diastereoselektivität wurde durch Vergleich mit einer Mischung authentischer Diastereomere zu größer als 100:1 durch HPLC bestimmt.



Die relative Anordnung der Hydroxy- und Stannygruppen zueinander wurde durch Oxidation der Kohlenstoff-Zinn-Bindung zu einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung unter Beibehaltung der Stereochemie^[8] und Vergleich mit einer authentischen Probe, die auf einem unabhängigen Weg hergestellt wurde, als *syn* bestimmt.

Die selektive Bildung des 1,3-*syn*-Produkts wird bei der Analyse der als **A** und **B** bezeichneten Newman-Projektionen (Schema 1), die die beiden wahrscheinlich reaktivsten Konformere darstellen, vorhergesagt. Das kontrollierende



Schema 1. X = H.

Element, das die faciale Selektivität der Hydrierung bestimmt, ist die nichtbindende sterische Wechselwirkung zwischen R' und R, die Konformer **B** benachteiligt; **A** führt zum beobachteten Produkt^[9]. In Übereinstimmung mit dieser Analyse lassen sich die Substrate **10** und **12** (Tabelle 1), die zunehmend sperrige Substituenten R' tragen, leicht und hochdiastereoselektiv mit dem Katalysator **1** hydrieren. Die Diastereoselektivität war für **11** höher als 200:1 und nur ein Isomer konnte für **13** nachgewiesen werden. Im Unterschied dazu zeigten Evans et al., daß die Hydrierung 1,1-disubstituierter Allylalkohole (X = Alkyl, R' = R'' = H) zu den 1,2-*anti*-konfigurierten Diastereomeren führte, was darauf hindeutet, daß das Konformer **B** hier gegenüber **A** favorisiert ist^[1g].

Die Stereochemie des Vinylstannans und die Größe des Substituenten R am Kohlenstoffatom mit Hydroxyfunktion spielen, wie sich gezeigt hat, für die Festlegung des Verlaufs der Reaktion eine entscheidende Rolle. Während die (*E*)- und (*Z*)-Isomere **14** und **16** zu den diastereomeren Hydroxystannanen **15** bzw. **17** hydriert wurden, führte das (*Z*)-Isomer von **6**, Verbindung **18**, hauptsächlich zum destannylierten Alkohol **19**. Kontrollexperimente bewiesen, daß die Destannylierung vor der Hydrierung abläuft.

γ -Hydroxyvinylsilane werden ebenfalls hydriert (Tabelle 2). Die Umsetzung von **20a**, **b**, **22** und **24** mit dem Katalysator **1** (48 h) lieferte die gesättigten Silane **21**, **23** und **25** mit über 90% Ausbeute. Ausgesprochen hohe Diastereoselektivitäten (>500:1) wurden in allen Fällen beobachtet, und unter diesen Bedingungen trat keine Desilylierung ein.

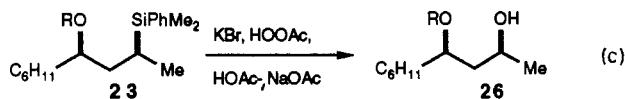
Die Bedeutung dieser Ergebnisse liegt in der Leichtigkeit der Umwandlung der Kohlenstoff-Silicium- σ -Bindung in eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung unter den gegebenen, milden Bedingungen und unter Erhalt der Konfiguration^[10]. Oxidation von **23a** unter den von Fleming et al. beschriebenen Reaktionsbedingungen^[10] liefert das *syn*-Diol **26a** in

Tabelle 2. Gesteuerte Hydrierung von γ -Hydroxyvinylsilanen. 5 Mol-% des Katalysators **1** werden mit dem Substrat in CH_2Cl_2 innerhalb von 24–48 h bei $103 \times 10^5 \text{ Pa}$ umgesetzt.

Substrat	Produkt	Ausbeute [%] [a] (<i>syn</i> - <i>anti</i> -Verhältnis)
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{SnBu}_3)-\text{CH}_2-\text{R}'$	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{SiMe}_2\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{R}'$	
20a , R = H, R' = PhMe ₂ Si	21	99
b , R = PhMe ₂ Si, R' = H		90
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{R}')-\text{CH}_2-\text{R}'$	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{R}')-\text{CH}_2-\text{R}$	
22a , R = Me, R' = PhMe ₂ Si	23a , R = Me, R' = PhMe ₂ Si	99 (>500:1)
24 , R = PhMe ₂ Si, R' = Me	25 , R = PhMe ₂ Si, R' = Me	95 (1:>500)
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{SnBu}_3)-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{SiMe}_3)-\text{CH}_2-\text{SnBu}_3$	99
27	28	
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{SnBu}_3)-\text{CH}_2-\text{SiPhMe}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{SiPhMe}_2)-\text{CH}_2-\text{SnBu}_3$	89 (60:1)
29	30	

[a] Ausbeute an reinem Produkt.

68 % Ausbeute [Gl. (c)]. Unterschiedlich geschützte Diole können sofort, durch Schützen der Hydroxygruppe vor dem Oxidationsschritt, erhalten werden. So liefert die Umsetzung von **23b** als einziges Diastereomer **26b** mit 71 % Ausbeute.



a. R = H; b. R = Me

Olefine, die sowohl eine Zinn- als auch Siliciumgruppe enthalten, werden analog hydriert (Tabelle 2). So wurden die Verbindungen **27** und **29** in guten Ausbeuten gebildet, letztere mit einer Diastereoselektivität von 60:1. Die Richtung der Diastereoselektion wurde mit der für die Silane und Stannane beobachteten gleichgesetzt.

Wir konnten also zeigen, daß Vinylsilane und -stannane durch einen kationischen Rhodiumkatalysator hydriert werden können, daß die Hydroxygruppe die Addition auf eine Seite des Olefins mit hoher Diastereoselektivität lenkt und daß die nachfolgende Oxidation einen Zugang zu 1,3-Diolen ermöglicht. Untersuchungen zur Reaktivität von Diastereomeren-angereicherten 1,1-dimetallierten Verbindungen wie **30** werden zur Zeit durchgeführt.

Experimentelles

In einem Hydrierautoklaven (Parr instrument Co.) mit Glaseinsatz wird das Substrat, 5 Mol-% Rhodiumkatalysator **1** und wasserfreies, destilliertes und entgastes Dichlormethan gefüllt. Auf das System werden $103 \times 10^5 \text{ Pa}$ Wasserstoff geprägt, und das Reaktionsgemisch wird für 36–48 h geführt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator durch Zugabe von Hexan gefällt, die Suspension durch eine kurze Schicht Na_2SO_4 filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Flash-Chromatographie liefert die reinen Produkte.

$^1\text{H-NMR}$ von **7** (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.4 (s, 1 H, HC-OH), 1.56–1.8 (m, 8 H; HO-CH-CH₂, (CH_2)₃, Cy), 1.55 (m, 4 H; -CH₂-CH-CH₂), 1.4–1.45 (m, 7 H; Sn-(CH₂)₂-CH₂-CH₃, O-H), 0.98–1.3 (m, 17 H; Sn-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, Sn-CH-(CH₂)₃, CH-CH-OH), 0.87, (t, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 7.29 Hz,

9H; $\text{Sn}-(\text{CH}_3)_3-\text{CH}_3$, 0.79 (m, 6H; $\text{Sn}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$; ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 74.3, 43.8, 37.3, 32.3; 32.1, 29.3, 26.4, 26.3; 26.1, 29.2, 27.4, 22.9, 22.2, 13.9, 13.5, 8.8; ^{119}Sn -NMR (25 MHz, CdCl_3 , 25 °C, Me_2Sn): δ = -5.2. IR (Film): ν [cm $^{-1}$] = 3631, 2926, 1464, 1457, 1451, 1376, 1101. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{OSn}$.

Eingegangen am 25. September 1991 [Z 4930]

CAS-Registry-Nummern:

- 1, 82499-43-2; 2, 126531-28-0; 3, 138407-97-3; 4, 124607-17-6; 5, 104108-22-7; 6, 130708-13-3; 7, 138407-98-4; 8 (= 19), 4436-87-7; 9, 138408-07-8; 10, 138407-89-3; 11, 138407-99-5; 12, 138407-90-6; 13, 138408-09-0; 14, 138153-98-7; 15, 138408-00-1; 16, 138407-91-7; 17, 138408-01-2; 18, 138154-01-5; 20a, 138407-92-8; 20b, 138407-93-9; 21, 138408-02-3; 22, 138407-94-0; 23a, 138408-03-4; 23b, 138408-11-4; 24, 138407-95-1; 25, 138408-04-5; 26a, 138408-10-3; 26b, 138408-08-9; 27, 138407-96-2; 28, 138408-05-6; 29, 131343-40-3; 30, 138408-06-7.

- [1] a) J. M. Brown, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 190; b) J. M. Brown, R. G. Naik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 348; c) J. M. Brown, S. A. Hall, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 333; d) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *Organometallics* **1983**, *2*, 681; e) R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2655; f) G. Stork, D. E. Kahne, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1072; g) D. A. Evans, M. M. Morrissey, *ibid.* **1984**, *106*, 3866; h) *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4637; i) D. A. Evans, M. DiMare, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2476.
[2] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345. b) H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1596, 4129. c) M. Kitamura, K. Nagai, Y. Hsiao, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 549.
[3] Abkürzungen: dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, PDC = Pyridiniumdichromat, NBD = Norbornadien.
[4] Es wird über Vinylstannane berichtet, daß sie gegenüber typischen Metallhydrierkatalysatoren unreaktiv seien, siehe: a) T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304*, 1. b) B. Jousseigne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1452. Für die Reaktion mit Dimid, siehe: A. Rahm, J. Grimeau, M. Petraud, B. Barbe, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 297.
[5] M. Lautens, A. H. Huboux, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3105.
[6] a) F. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, 53. b) F. Sato, H. Watanabe, Y. Tanaka, M. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1126. c) F. Sato, Y. Kobayashi, *Org. Syn.* **1990**, *69*, 106.
[7] J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
[8] a) M. Ochiai, S. Iwaki, T. Ukita, Y. Matsuura, M. Shiro, Y. Nagao, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4606. b) J. W. Herndon, C. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6461.
[9] Die Bildung des 1,3-syn-Produkts bei der Hydrierung eines *Homoallylalkohols* ist bereits früher bemerkt worden, siehe: D. H. Birtwistle, J. M. Brown, R. H. Herbert, A. P. James, K.-F. Lee, R. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 194.
[10] I. Fleming, P. E. J. Sanderson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4229.

Elektrostatische Aktivierung von Nucleofugen: Kationische Abgangsgruppen **

Von Robert Weiß* und Stefan Engel

Die Redoxpotentiale chinoider Oxidantien können durch kationische Substituenten drastisch zu positiven Werten verschoben werden^[1]. Die Art der Abhängigkeit dieses Effektes von Zahl und räumlicher Anordnung der positiven Pole zeigte, daß er von einem F-Effekt dominiert wird^[2]. Dieser äußert sich in einer Stabilisierung der dianionischen (Red-) Form der Chinone durch die kationischen Substituenten. Wegen seiner elektrostatischen Natur sollte er sich jedoch zur Stabilisierung beliebiger anionischer Systeme nutzen lassen, was von direkter Bedeutung für die elektrostatische Aktivierung anionischer Nucleofuge bei S_N -Reaktionen sein könnte.

Wir berichten nun über poly-oniosubstituierte Phosphorverbindungen, bei denen erstmals kationische Abgangsgruppen auftreten. Aufgrund unserer Erfahrungen mit chinoiden Systemen^[3] wurde die Poly-Oniosubstitution mit 4-Dime-

[*] Prof. Dr. R. Weiß, Dr. S. Engel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

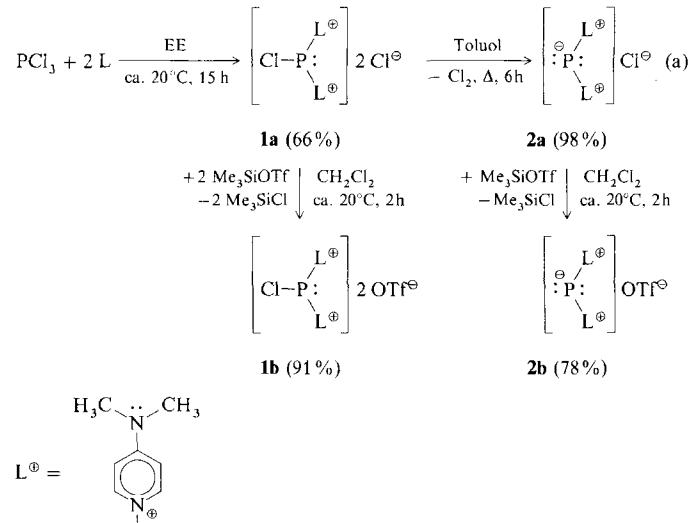
Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1–7** [a].

1a:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3100 (w), 1645 (ss), 1570 (s), 1410 (w), 1220 (w), 830 (m); ^1H -NMR: δ = 3.17 (s, 12H), 7.47 (AA'BB', 8H)
1b:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3100 (w), 1650 (s), 1570 (s), 1405 (w), 1280 (s), 1215 (ss); ^1H -NMR: δ = 3.31 (s, 12H), 7.67 (AA'BB', 8H); 830 (w)
2a:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3050 (w), 1640 (ss), 1560 (ss), 1400 (s), 1210 (s), 825 (s); ^1H -NMR: δ = 3.23 (s, 12H), 7.56 (AA'BB', 8H)
2b:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3080 (w), 1650 (ss), 1550 (ss), 1405 (m), 1270 (ss), 1220 (s), 835 (w); ^1H -NMR: δ = 3.17 (s, 12H), 7.41 (AA'BB', 8H); ^{31}P -NMR (400 MHz, CD_3NO_2 , 26 °C, H_3PO_4): δ = -20.06
2c:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3060 (w), 1630 (ss), 1550 (ss), 1400 (m), 1200 (s), 800 (s); ^1H -NMR: δ = 3.17 (s, 12H), 7.49 (AA'BB', 8H); UV/VIS (CH_3CN): λ [nm] = 215, 275
2d:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3050 (w), 1640 (ss), 1560 (ss), 1200 (s), 785 (m); ^1H -NMR: δ = 3.21 (s, 12H), 7.50 (AA'BB', 8H); UV/VIS (CH_3CN): λ [nm] = 278, 362
4b:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3060 (w), 1640 (s), 1560 (s), 1400 (m), 1270 (ss), 1210 (ss), 1025 (s), 830 (w); ^1H -NMR: δ = 3.20 (s, 12H), 4.00 (d, $^2J(\text{P}, \text{H})$ = 14 Hz, 3H), 7.47 (AA'BB', 8H)
5:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3060 (w), 1640 (ss), 1560 (ss), 1210 (w), 1030 (m), 810 (m); ^1H -NMR: δ = 3.25 (s, 12H), 7.50 (AA'BB', 8H)
7:	IR: $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3090 (w), 1630 (ss), 1560 (ss), 1400 (m), 1270 (ss), 1205 (ss), 1110 (m), 820 (m); ^1H -NMR: δ = 3.21 (d, 12H), 7.47 (AA'BB', 8H); ^{31}P -NMR (400 MHz, CD_3NO_2 , 26 °C, H_3PO_4): δ = -19.08

[a] Alle IR-Spektren wurden in Nujol aufgenommen; alle NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und 25 °C in CD_3CN mit TMS als Standard gemessen.

thylaminopyridin (DMAP)^[4] (in den Reaktionsgleichungen als L bezeichnet) durchgeführt.

Die Umsetzung von PCl_3 mit zwei Moläquivalenten DMAP in Essigester (EE) gemäß Gleichung (a) liefert glatt das bis-oniosubstituierte Phosphan **1a** als isolierbares, hydrokalisches Salz (spektroskopische Daten dieser und aller weiteren neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). Die Dikationstruktur von **1a** ergibt sich aus der quantitativen Überführung in das analysenreine Bis(trifluormethansulfonat) (Bis(triflat)) **1b** mit Me_3SiOTf (OTf = O_3SCF_3).



1a verliert sowohl in Substanz als auch in Lösung bei Raumtemperatur langsam, bei Erhitzen rasch ein Äquivalent Chlor. Es resultiert das neuartige Bis(onio)phosphid **2a**, das durch Anionenaustausch mit Me_3SiOTf in das entsprechende Triflat **2b** überführt werden kann. Der spontane Halogenverlust ist als $\text{S}_N2(\text{Cl})$ -Reaktion mit Redoxcharakter zu deuten, wobei das Bis(onio)phosphid als effektives *kationisches* Nucleofug fungiert. Tauscht man das ionisch und kovalent gebundene Chlor in **1a** vollständig gegen Brom oder Iod aus [Gl. (b)], so entstehen über die nicht isolierbaren Dikationsalze **1c**, **d** bereits bei Raumtemperatur in einer analogen $\text{S}_N2(\text{Hal})$ -Reaktion spontan die stabilen Trihalogenide **2c**, **d** in hohen Ausbeuten.