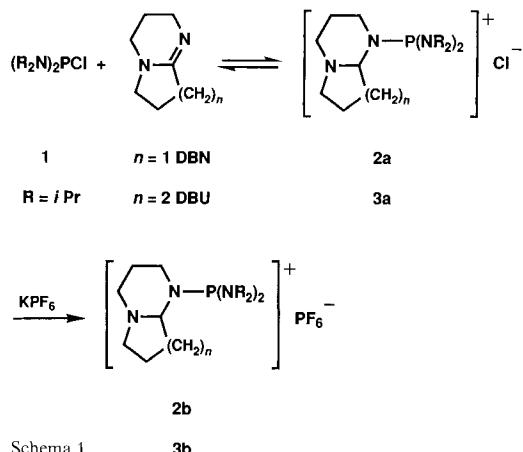


- [12] M. Petitou, P. Duchaussay, J. Lederman, J. Choay, P. Sinaÿ, J.-C. Jacquinet, G. Torri, *Carbohydr. Res.* **1986**, *147*, 221.
[13] H. Lucas, J. E. M. Basten, T. G. van Dinther, D. G. Meuleman, S. F. van Aelst, C. A. A. van Boeckel, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 8207.
[14] ^1H -NMR-Daten (360 MHz, D_2O , Standard HOD): Das ^1H -NMR-Spektrum von **1c** wurde mit von 2D-COSY-Techniken vollständig zugeordnet. Folgende Signale sind von Bedeutung: Teil H: $\delta = 5.14$ (d, $J = 3.8$ Hz, 1H, H1), 4.59 (m, 1H, H3), 3.46 (s, 3H, OCH_3); Teil G: $\delta = 5.16$ (d, $J = 5.0$ Hz, 1H, H1), 4.41 (dd, $J = 9.0, 5.0$ Hz, 1H, H2), 3.81 (dd, $J = 4.2, 9.0$ Hz, 1H, H3), 4.96 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H5); Teil F: $\delta = 5.48$ (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, H1), 4.35 (c, 1H, H2), 4.59 (c, 1H, H3); Teil E: $\delta = 4.75$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H1), 3.63 (c, 1H, H3), 3.80 (t, $J = 9.6$ Hz, 1H, H5); Teil D: $\delta = 5.53$ (d, $J = 3.6$ Hz, 1H, H1), 4.20 (dd, $J = 3.6, 10.0$ Hz, 1H, H2), 3.67 (c, 1H, H3), 3.41 (t, $J = 9.6$ Hz, 1H, H4); $[\alpha]_D = +39.8$ ($c = 1.05, \text{H}_2\text{O}$). MS (FAB $^+$): m/z 2013 [$\text{M} + \text{Na}^+$], 1991 [$\text{M} + \text{H}^+$]; MS (FAB $^-$): m/z 1967 [$\text{M} - \text{Na}^-$].

DBU und DBN als starke Nucleophile: Kristallstrukturenonio- und dioniosubstituierter Phosphane**

Von Robert Reed, Régis Réau, Françoise Dahan
und Guy Bertrand*

Baseninduzierte intra- und intermolekulare Dehydrohalogenierungen sind Schlüsselreaktionen in der Organischen und in der Anorganischen Chemie. Seit den siebziger Jahren wurde die Nützlichkeit von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en) und DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en) bei diesen Reaktionen immer wieder unter Beweis gestellt^[1], obwohl dabei oftmals Beobachtungen gemacht wurden, die nicht erklärt werden konnten^[2]. In dieser Arbeit zeigen wir, daß diese auch als „nicht-nucleophile starke Basen“ bekannten^[1, 3] bicyclischen Amidine wie starke Nucleophile reagieren können; hierzu werden Röntgenstrukturanalysen von onio- und dioniosubstituierten Phosphanen („Weiß-Verbindungen“) vorgestellt^[4].



Schema 1.

In Dichlormethan stehen Chlorbis(diisopropylamino)-phosphoran **1** und DBN oder DBU mit den Salzen **2a** bzw. **3a**

[*] Dr. G. Bertrand, Dr. R. Reed, Dr. R. Réau, Dr. F. Dahan
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.

im Gleichgewicht, die kationische Phosphane enthalten. Dieses Gleichgewicht wird in Acetonitril oder durch Austausch von Chlorid gegen Hexafluorophosphat zu den Salzen **2b** bzw. **3b** verschoben (Schema 1)^[5].

Die ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen in diesen Verbindungen (**2b**: $\delta = +108$ und **3b**: $\delta = +107$) sprechen für Triaminophosphane; außerdem sind die NMR-Signale der Brückenkopf-C-Atome aufgrund einer Kopplung mit dem Phosphoratom ($^{2}\text{J}_{\text{C},\text{P}} = 31.1$ bzw. 21.1 Hz) aufgespalten, was beweist, daß die bicyclischen Amidine an Phosphor gebunden sind. Um die Art der Wechselwirkung zwischen der Amidineinheit und dem Phosphoratom nun genauer zu ergründen, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an **2b** durchgeführt^[6]. Wie in Abbildung 1 zu erkennen, ist das Phosphoratom pyramidal umgeben, und die drei Substituenten sind propellerartig angeordnet, wodurch die sterische Wechselwirkung minimiert wird. Die Abstände P1-N3 und P1-N4 sind im erwarteten Bereich und mit 1.666(4) bzw. 1.661(4) Å länger als P-N-Abstände entsprechender Phosphanylium-Ionen, wo eine 2p π -3p π -Wechselwirkung zwischen dem Phosphor- und den Stickstoffatomen vorliegt^[7]. Besonders bemerkenswert sind der sehr lange Abstand P1-N1 (1.796(3) Å) sowie die fast völlige Übereinstimmung zwischen den Abständen C1-N1 (1.322(5) Å) und C1-N2 (1.298(5) Å). Die Struktur dieses kationischen Phosphans ähnelt der von Borylium-Ionen, bei denen das zweiwertige kationische Boratom durch einen Elektronenpaardonator stabilisiert und die positive Ladung delokalisiert wird^[8].

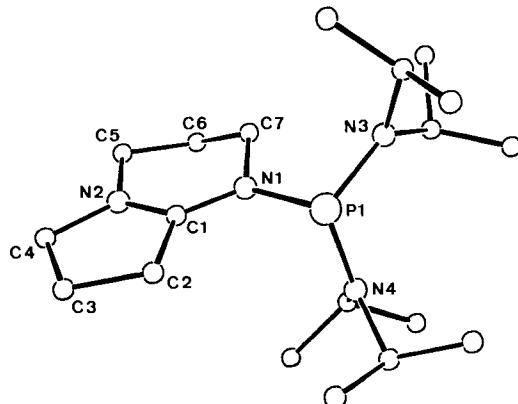


Abb. 1. Struktur des Kations von **2b** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-N1 1.796(3), P1-N3 1.661(4), P1-N4 1.666(4), N1-C1 1.322(5), C1-N2 1.298(5); N1-P1-N3 101.6(2), N1-P1-N4 99.1(2), N3-P1-N4 109.3(2), P1-N1-C1 120.3(3), P1-N1-C7 124.0(3), C7-N1-C1 114.9(3), N1-C1-C2 123.7(4), N2-C1-C2 110.0(4), N1-C1-N2 126.2(4), C1-N2-C5 123.7(4), C1-N2-C4 115.3(3), C4-N2-C5 120.9(4).

Erwartungsgemäß erhält man durch Umsetzung von Bis(diisopropylamino)phosphanyliumtetrachloroaluminat^[9] mit DBN ein ähnlich aufgebautes Addukt **2c**. Darüber hinaus kann man das freie Bis(diisopropylamino)phosphanylium-Salz durch Zugabe von einem Äquivalent Bortrifluorid-Ether zu **2b** rein zurückgewinnen.

Am wichtigsten ist jedoch, daß sich DBU und DBN allgemein als Nucleophile verhalten können (Tabelle 1) und somit die Darstellung der dioniosubstituierten Phosphane **6–9** möglich wird, die formal betrachtet Produkte der Umsetzung von zwei Molekülen DBU oder DBN mit Dikationen RP^{2+} sind, die einfach koordinierten Phosphor enthalten.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen $(R^1R^2R^3P)^+PF_6^-$ **2b-5b** und $(R^1R^2R^3P)^{2+}2PF_6^-$ **6b-9b** [a].

Verb.	R ¹	R ²	R ³	$\delta^{31}\text{P}$ [b]		$\delta^{13}\text{C}$ [b]		Ausb. [%] [c]	Fp [°C]
				NCN	$^2\text{J}(\text{C},\text{P})$				
2b	<i>iPr</i> ₂ N	<i>iPr</i> ₂ N	DBN	108	165.5	31		64	128–130
3b	<i>iPr</i> ₂ N	<i>iPr</i> ₂ N	DBU	107	168.1	21		50	110–116
4b	Ph	Ph	DBN	71	169.8	33		12	193–195
5b	Ph	Ph	DBU	71	169.8	26		30	140–143
6b	Cy ₂ N [d]	DBN	DBN	109	166.8	35		23	180–183
7b	Cy ₂ N [d]	DBU	DBU	100	163.5	10		43	212–216
8b	Ph	DBN	DBN	102	171.5	38		14	214–217
9b	Ph	DBU	DBU	98	173.2	31		[e]	[e]

[a] Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **2a–9a** (viskose Öle, Cl⁻ als Gegenion) und **2c** (AlCl₄⁻ als Gegenion) sind im wesentlichen identisch mit denen von **2b–9b** (PF₆⁻ als Gegenion). [b] Die Spektren der Kationensalze wurden in CDCl₃, die der Dikationensalze in CD₃CN aufgenommen. Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. [c] Ausbeuten nach Umkrystallisation. Die ³¹P-NMR-spektroskopisch ermittelten Ausbeuten sind nahezu quantitativ; es wurden keine weiteren phosphorhaltigen Produkte beobachtet. [d] Cy = Cyclohexyl. [e] Verbindung wurde nicht isoliert.

Abbildung 2 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **6b**^[10]. Die Abstände P1-N1 und P1-N3 sind recht groß (1.766(5) bzw. 1.752(4) Å), und die C-N-Abstände in den NCN-Gruppierungen (1.339(6), 1.304(8) und 1.334(7), 1.290(7) Å) liegen zwischen denen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Auch hier sind die positiven Ladungen stark delokalisiert.

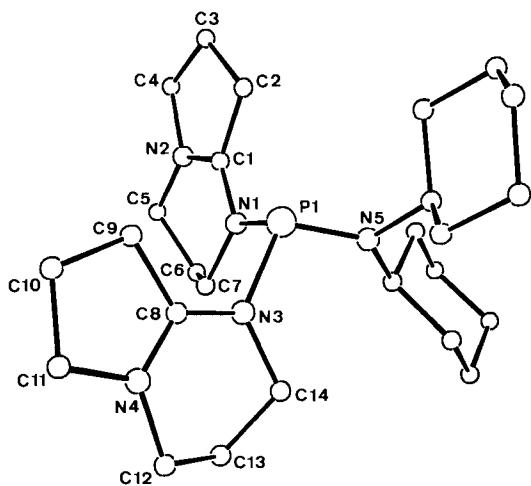


Abb. 2. Struktur des Kations von **6b** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: P1-N1 1.766(5), P1-N3 1.752(4), P1-N5 1.628(5), N1-C1 1.339(6), C1-N2 1.304(8), N3-C8 1.334(7), C8-N4 1.290(7); N1-P1-N3 95.9(2), N1-P1-N5 104.7(2), N3-P1-N5 106.5(2), P1-N1-C1 117.2(4), P1-N1-C7 125.1(3), C1-N1-C7 116.3(5), N1-C1-N2 123.9(5), N1-C1-C2 125.6(6), C2-C1-N2 110.5(5), C1-N2-C4 113.6(5), C1-N2-C5 125.3(4), C4-N2-C5 121.1(5).

Diese neuen Erkenntnisse zum Verhalten von DBU und DBN gegenüber Halogenverbindungen von Hauptgruppenelementen^[11] veranlaßten uns, den Mechanismus von in Anwesenheit dieser cyclischen Amidine durchgeführten Dehydrohalogenierungen nochmals zu betrachten. So liefert etwa die Zugabe von DBU zu einer Mischung aus Chlordiphenylphosphan und Diphenylphosphan Tetraphenyldiphosphoran. Tatsächlich reagiert, wie man ³¹P-NMR-spektroskopisch zeigen kann, DBU nicht mit Diphenylphosphan;

dagegen bildet das Addukt **5a** mit Diphenylphosphan quantitativ das Diphosphan.

Im Gegensatz zur allgemein verbreiteten Ansicht können DBU und DBN somit als starke Nucleophile fungieren. Diese neuen Erkenntnisse werden hilfreich sein, wenn es darum geht, die überragende Nützlichkeit und das häufig „unerklärliche“ Verhalten dieser beliebten Reagenzien bei baseninduzierten Dehydrohalogenierungen zu verstehen.

Experimentelles

Synthesen der Verbindungen **2a**–**9b** am Beispiel von **2a** und **2b**: Eine Lösung von DBN (5.6 mL, 45 mmol) in 20 mL Acetonitril wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **1** (12.0 g, 45 mmol) in 20 mL Acetonitril getropft. **2a** wurde nach Aufarbeitung als extrem hygroskopisches, viskoses Öl erhalten. ^{31}P -NMR (32 MHz, CH_3CN , 35 °C): δ = 106.7, ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 18.8 (s, CH_2), 19.5 (s, CH_2), 23.8 (t, $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 7 Hz, CH_3), 31.2 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 27 Hz, CH_2), 42.5 (s, CH_2), 43.6 (s, CH_2), 47.5 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 12 Hz, CH), 53.8 (s, CH_2), 165.1 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ = 31 Hz, NCN).

Die Acetonitril-Lösung von **2a** wurde bei 0 °C langsam zu einer Lösung von KPF₆ (8.5 g, 46 mmol) in 20 mL Acetonitril gegeben und 24 h lang gerührt. Ausgefallenes KCl wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **2b** wurde bei -40 °C aus CH₂Cl₂/Et₂O umkristallisiert (14.5 g, 64%). -³¹P-NMR (32 MHz, CDCl₃, 35 °C): δ = 108.4, -143.6 (sept, ¹J(P,F) = 709 Hz); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 18.7 (d, ³J(C,P) = 4 Hz, CH₂), 19.3 (s, CH₂), 23.8 (t, ³J(C,P) = 7 Hz, CH₃), 31.2 (d, ²J(C,P) = 27 Hz, CH₂), 42.5 (d, ³J(C,P) = 3 Hz, CH₂), 43.1 (s, CH₂), 47.9 (d, ²J(C,P) = 14 Hz, CH), 53.5 (s, CH₂), 165.4 (d, ²J(C,P) = 31 Hz, NCN).

Eingegangen am 6. November 1992 [Z 5669]

- [1] H. Oedidiger, F. Möller, K. Eiter, *Synthesis* **1972**, 591–598; I. Hermecz, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, 42, 83; A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 386–392.
 - [2] C. N. Smit, Dissertation, Vrije Universiteit te Amsterdam, **1987**; T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4886–4888; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2582–2593; J. Escudé, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. Satgé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1621–1622; T. R. Juneja, D. K. Garg, W. Schäfer, *Tetrahedron* **1982**, 38, 551–556; L. L. McCoy, D. Mal, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 1016–1018; H. O. House, M. B. de Tar, D. Von Derveer, *ibid.* **1979**, 44, 3793–3800; T. A. Van Der Knapp, F. Bickelhaupt, *Phosphorus Sulfur* **1984**, 21, 227–236; S. Kim, H. Chang, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 3669–3670.
 - [3] H. A. Muathan, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2740–2741; P. Wolkoff, *ibid.* **1982**, 47, 1944–1948.
 - [4] R. Weiß, S. Engel, *Synthesis* **1991**, 1077–1079; R. Weiß, S. Engel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 239–240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 216–217.
 - [5] Das Chlorphosphan **1** ist gegen Triethylamin und sogar gegen 4-Dimethylaminopyridin inert.
 - [6] Kristalldaten für **2b**: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 7.877(1)$, $b = 9.638(1)$, $c = 34.066(3)$ Å, $\beta = 92.62(1)^\circ$, $V = 2583.5(8)$ Å 3 , $Z = 4$, 4540 Reflexe, davon 2852 beobachtete [$F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$], 280 verfeinerte Parameter, $R(F_o) = 0.044$, $R_w = 0.045$ [10].
 - [7] M. Sanchez, M. R. Mazière, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129–148; A. H. Cowley, M. C. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367–382.
 - [8] P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 399–418.
 - [9] A. H. Cowley, M. C. Cusbner, J. S. Szobota, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7784–7786.
 - [10] Kristalldaten für **6b**: Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 17.341(2)$, $b = 9.715(1)$, $c = 24.032(2)$ Å, $\beta = 109.99(1)^\circ$, $V = 3805(8)$ Å 3 , $Z = 4$, 5950 Reflexe, davon 3294 beobachtete [$F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$], 289 verfeinerte Parameter, $R(F_o) = 0.046$, $R_w = 0.048$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56813, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [11] Erste Versuche zeigen, daß DBU und DBN sich gegenüber weiteren Halogenverbindungen von Hauptgruppenelementen als Nucleophile verhalten können.