

Oxidative Addition einer C–H-Bindung an ein zweifach koordiniertes Phosphenium-Kation

*Ekkehard Lindner** und *Gerhard Andreas Weiß*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

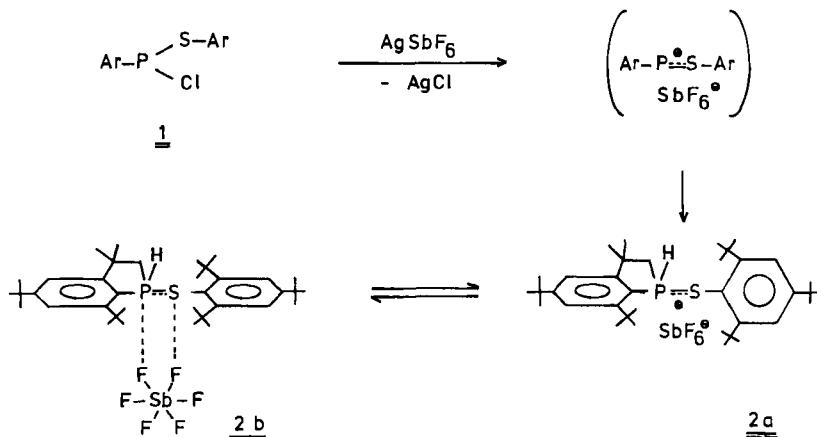
Eingegangen am 28. Mai 1986

Oxidative Addition of a C–H Bond at a Two-coordinated Phosphenium Cation

Reaction of $\text{ArP}(\text{Cl})\text{SAr}$ (**1**) [$\text{Ar} = 2,4,6-(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$] with AgSbF_6 in ether at 0°C affords the compound $\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{H}_3\text{C})_2\overset{\ominus}{\text{C}}[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{P}}\text{H}^{\cdot\cdot\cdot}\text{SAr} \cdot \text{SbF}_6$ (**2**). This exists in two different forms **2a** and **2b**. Form **2a** is a phosphonium cation. In the IR and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **2b** an interaction between the $\overset{\oplus}{\text{P}}\text{S}$ and SbF_6^- units is observed. **2a** and **2b** are in an equilibrium which depends on the temperature. **2** is formed via the unstable (arylthio)-phosphenium cation $\text{ArP}^{\oplus}\text{SAr}$ with a $\sigma^2\lambda^3$ -phosphorus.

Durch Einführung besonders sperriger oder elektronenreicher organischer Substituenten gelingt die Stabilisierung von Diphosphenen¹⁾. Die Übertragung dieses Prinzips auf Thioxophosphane $\text{RP}=\text{S}$ ist nicht möglich, da hier nur der Phosphor geschützt werden kann. Unter Erhaltung des Molekülgerüsts lassen sich Thioxophosphane jedoch in die schützende Koordinationsphäre von Carbonylmetall-Komplexen einbauen²⁾. Diese Arbeit beschreibt nun Versuche zur Erzeugung eines mit dem Diphosphen $\text{Ar}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ [$\text{Ar} = 2,4,6-(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$] isoelektronischen und isosteren (Arylthio)phosphenium-Kations $\text{Ar}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{S}-\text{Ar}$, bei dem der Phosphor und der Schwefel sterisch anspruchsvolle Reste enthalten.

Nach Einwirkung von AgSbF_6 auf **1** in Diethylether bei 0°C erhält man unter AgCl -Bildung die farblose, hygroskopische, in gängigen organischen Solventien leicht lösliche Verbindung **2**. Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (in THF) erscheint bei $\delta = 47.1$ ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PH}} = 560$ Hz, die für ein Phosphenium-Kation charakteristisch³⁾ ist, dessen Entstehung nur mit dem Auftreten einer reaktiven (Arylthio)phosphenium-Zwischenstufe erklärt werden kann. Das Elektronendefizit des die positive Ladung tragenden Phosphors im intermediär entstehenden Kation ist jedoch so ausgeprägt, daß, wie bei protonierten Diphosphenen⁴⁾, durch intramolekulare oxidative Addition sofort Einschiebung des kationischen Phosphors in die C–H-Bindung einer *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppe erfolgt. Dabei liegt zwischen der ionogenen Spezies **2a** und dem Donor-Akzeptor-Komplex **2b**, wie vor allem aus den IR- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren hervorgeht, ein temperaturabhängiges Gleichgewicht vor. Als lagekonstante Bande macht sich im IR-Spektrum von **2** (in THF) zwischen -100 und 25°C die $\text{P}^{\cdot\cdot\cdot}\text{S}$ -Valenzschwingung bei 524 cm^{-1} bemerkbar. Eine zusätzliche Absorption bei 580 – 590 cm^{-1} , die für eine $\text{P}-\text{F}-\text{Sb}$ - bzw. $\text{S}-\text{F}-\text{Sb}$ -Brückenbindung spricht, verliert oberhalb -30°C (reversibel) rasch an Intensität.



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** (in THF) erscheint oberhalb 30°C nur ein Singulett. Senkt man die Temperatur schrittweise ab, so tauchen auf beiden Seiten dieses Signals (vgl. Abb.) zwei Doublets auf, welche bei -40°C etwa die Intensität des Singulets erreichen. Bis -80°C verändert sich das Signalmuster praktisch nicht mehr. Da kein Koaleszenzverhalten beobachtet wird, stehen die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen **2a** und **2b** in Einklang. Unterhalb einer bestimmten Grenztemperatur (ca. 0°C) ist offenbar eine Annäherung der $\text{P}^\bullet\text{-S}$ - und SbF_6^- -Gruppen soweit möglich,

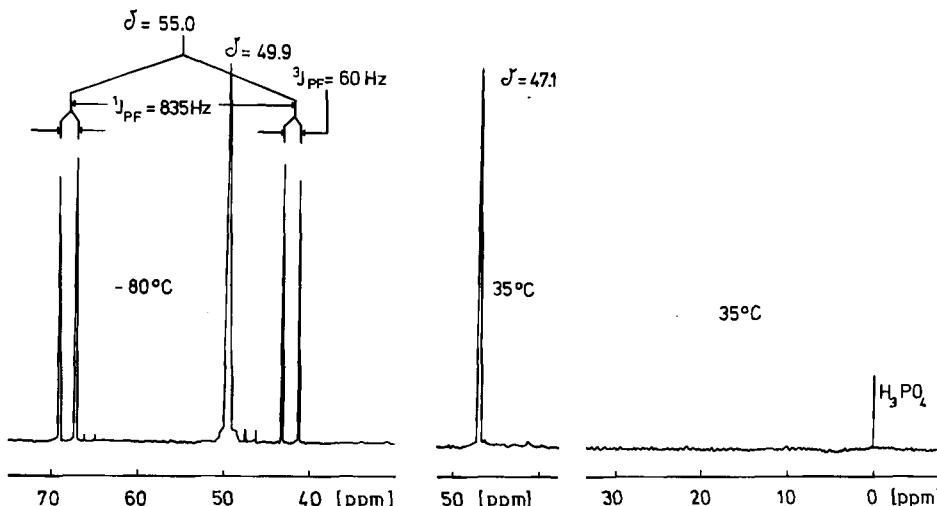


Abb. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in THF) von **2** bei +35 und -80°C

daß eine schwache Koordination über zwei Fluor-Brücken erfolgt. Oberhalb 0°C ist infolge von Temperaturbewegungen der Ar-Substituenten die sterische Abschirmung der P \cdots S-Gruppe so gravierend, daß eine Wechselwirkung verhindert wird.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** (in CDCl_3) ist wegen des weitgehend vergleichbaren Resonanzverhaltens von **2a** und **2b** nur oberhalb 0°C (reines **2a**) eindeutig interpretierbar. Auf Zuordnungsschwierigkeiten stößt man dagegen beim Abkühlen, da man neben den verbreiterten Peaks von **2a** lediglich zwei zusätzliche Signale für den Donor-Akzeptor-Komplex **2b** bei $\delta = 1.01$ und 1.10 beobachtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter N_2 und in getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln. — Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Perkin Elmer IR 598 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. — ^1H -, ^{31}P - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 und AC 80 (Meßfrequenzen 80, 80.13, 32.39, 32.44 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O). — Mikroelementaranalysen: Carlo Erba 1104.

1. *Chlor(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenylthio)phosphan* (**1**): Zu einer Lösung von 0.90 g (2.6 mmol) ArPCl_2 ⁵⁾ in 30 ml THF tropft man innerhalb 3 h bei 20°C eine Lösung von 0.81 g (2.6 mmol) ArSK (durch reduktive Spaltung von Ar—S—S—Ar mit $\text{K}[\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3]$ erhalten⁶⁾ in 100 ml THF. Nach 24 h Röhren entfernt man das Solvens i. Vak., nimmt den Rückstand in 100 ml *n*-Pantan auf, filtriert die Lösung (**P4**) und engt sie i. Vak. bis zur Trockene ein. Das Rohprodukt löst man in ca. 200 ml Aceton unter gelindem Erwärmen. **1** kristallisiert bei -25°C in farblosen Plättchen. Ausb. 1.46 g (97%), Schmp. 176°C. — IR (KBr): 510 m, 460 cm^{-1} , m [$\nu(\text{P—S})$ und $\nu(\text{P—Cl})$]. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C): $\delta = 0.95$ (s; 9H, *o*-*t*-Bu), 1.26 (s; 9H, *p*-*t*-Bu), 1.29 (s; 9H, *p*-*t*-Bu), 1.48 (s; 18H, *o*-*t*-Bu), 1.62 (s; 9H, *o*-*t*-Bu), 7.06–7.47 (m; 4H, C_6H_2). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 139.1$ (s). — MS (FD, 8 kV): $m/z = 588$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl).

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{ClPS}$ (589.4) Ber. C 73.37 H 9.29 Cl 6.02 S 5.44
Gef. C 73.42 H 9.76 Cl 5.87 S 5.07

2. *5,7-Di-tert-butyl-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenylthio)-1H-phosphindolinium-hexafluoroantimonat* (**2**): Zu einer Lösung von 0.59 g (1.0 mmol) **1** in 10 ml Diethylether tropft man unter Lichtausschluß innerhalb 30 min bei 0°C eine Lösung von 0.37 g (1.1 mmol) AgSbF_6 in 200 ml Ether. Nach 1 h Röhren entfernt man das Solvens i. Vak. Aus dem Rückstand wird **2** dreimal mit 50 ml *n*-Pantan extrahiert. Nach Einengen der gesammelten Extrakte i. Vak. auf ca. 50 ml kristallisiert **2** bei -25°C in farblosen Nadeln. Ausb. 0.50 g (63%), Zers.-P. 53°C. — IR (Polyethylen): 530 cm^{-1} , m [$\nu(\text{P}\cdots\text{S})$]. — ^1H -NMR (CDCl_3 , 20°C): $\delta = 0.93$ (s; 9H, *o*-*t*-Bu), 1.27 (s; 9H, *p*-*t*-Bu), 1.30 (s; 9H, 7-*t*-Bu), 1.33 (s; 6H, 3-Me), 1.58 (s; 9H, 5-*t*-Bu), 1.64 (s; 9H, *o*-*t*-Bu), 2.15–2.45 (m; 2H, CH_2), 7.35–7.80 (m; 4H, C_6H_2), 7.76 (d, $^1J_{\text{PH}} = 560$ Hz; 1H, PH). — MS (FD, 8 kV): $m/z = 788$ (M^+ , bez. auf ^{121}Sb), 553 ($\text{M} - \text{SbF}_6$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{PSSb}$ (789.6) Ber. C 54.76 H 7.40 F 14.44 S 4.06
Gef. C 54.89 H 7.52 F 14.07 S 3.87

CAS-Registry-Nummern

1: 104091-68-1 / 2: 104091-67-0 / 2,4,6-(*t*-Bu)₃C₆H₂PCl₂: 79074-00-3 / 2,4,6-(*t*-Bu)₃C₆H₅SK: 104091-68-1

- ¹⁾ A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **17**, 386 (1984).
- ²⁾ E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.* **96**, 287 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 320 (1984); H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrignani und A. C. Willis, *Organometallics* **2**, 1422 (1983); E. Lindner, K. Auch, G. A. Weiß, W. Hiller und R. Fawzi, *Chem. Ber.* **119**, 3076 (1986).
- ³⁾ D. G. Gorenstein, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **16**, 1 (1983).
A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4845 (1983).
- ⁵⁾ M. Yoshifiji, I. Shima und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587 (1981).
- ⁶⁾ G. A. Weiß, Dissertation, Universität Tübingen 1986.

[105/86]