

## 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

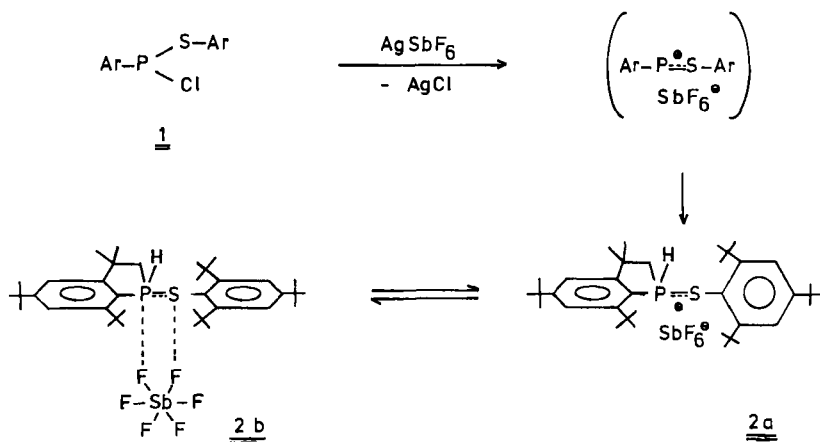
Eingegangen am 28. Mai 1986

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

Reaction of  $\text{ArP(Cl)SAr}$  (**1**) [ $\text{Ar} = 2,4,6\text{-(t-Bu)}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ] with  $\text{AgSbF}_6$  in ether at  $0^\circ\text{C}$  affords the compound  $\text{H}_2\text{C}(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}[(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_2\text{P}^+\text{H}^-\text{SAr} \cdot \text{SbF}_6^-$  (**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  $\text{P}^+-\text{S}$  and  $\text{SbF}_6^-$  units is observed. **2a** and **2b** are in an equilibrium which depends on the temperature. **2** is formed via the unstable (arylthio)-phosphenium cation  $\text{ArP}^+=\text{SAr}$  with a  $\sigma^2, \lambda^3$ -phosphorus.

Durch Einführung besonders sperriger oder elektronenreicher organischer Substituenten gelingt die Stabilisierung von Diphosphenen<sup>1)</sup>. 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 Koordinationssphäre von Carbonylmetall-Komplexen einbauen<sup>2)</sup>. Diese Arbeit beschreibt nun Versuche zur Erzeugung eines mit dem Diphosphen  $\text{Ar}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$  [ $\text{Ar} = 2,4,6\text{-(t-Bu)}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ] isoelektronischen und isosteren (Arylthio)phosphenium-Kations  $\text{Ar}-\text{P}^+=\text{S}-\text{Ar}$ , bei dem der Phosphor und der Schwefel sterisch anspruchsvolle Reste enthalten.

Nach Einwirkung von  $\text{AgSbF}_6$  auf **1** in Diethylether bei  $0^\circ\text{C}$  erhält man unter  $\text{AgCl}$ -Bildung die farblose, hygroskopische, in gängigen organischen Solventien leicht lösliche Verbindung **2**. Im  $^1\text{H}$ -gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (in THF) erscheint bei  $\delta = 47.1$  ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J_{\text{PH}} = 560$  Hz, die für ein Phosphonium-Kation charakteristisch<sup>3)</sup> 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 Diphosphenen<sup>4)</sup>, durch intramolekulare oxidative Addition sofort Einschlebung des kationischen Phosphors in die C–H-Bindung einer orthoständigen *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  $25^\circ\text{C}$  die  $\text{P}^+=\text{S}$ -Valenzschwingung bei  $524\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar. Eine zusätzliche Absorption bei  $580\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ , die für eine  $\text{P}-\text{F}-\text{Sb}$ - bzw.  $\text{S}-\text{F}-\text{Sb}$ -Brückenbindung spricht, verliert oberhalb  $-30^\circ\text{C}$  (reversibel) rasch an Intensität.



Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** (in THF) erscheint oberhalb  $30^\circ\text{C}$  nur ein Singulett. Senkt man die Temperatur schrittweise ab, so tauchen auf beiden Seiten dieses Signals (vgl. Abb.) zwei Dubletts auf, welche bei  $-40^\circ\text{C}$  etwa die Intensität des Singulett erreichen. Bis  $-80^\circ\text{C}$  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.  $0^\circ\text{C}$ ) ist offenbar eine Annäherung der  $\text{P}^{\bullet}-\text{S}$ - und  $\text{SbF}_6^{\bullet}$ -Gruppen soweit möglich,

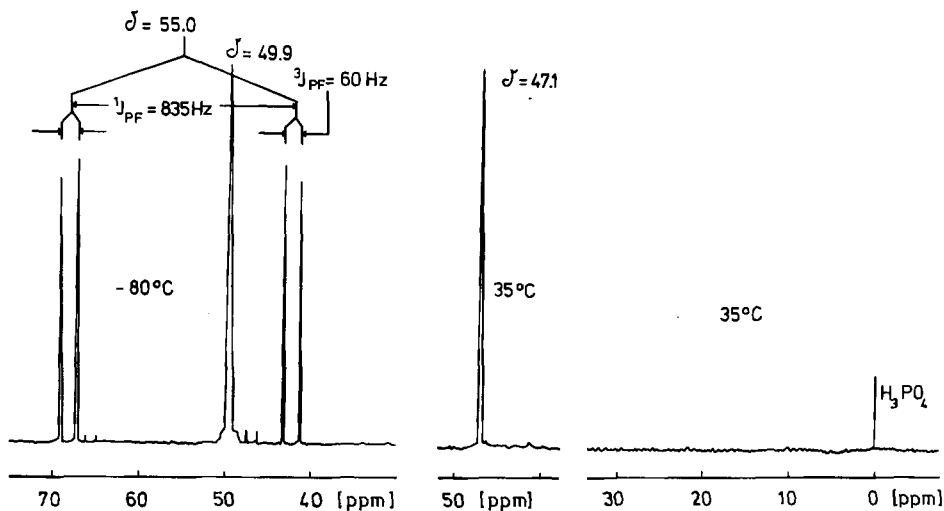


Abb.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (in THF) von **2** bei  $+35$  und  $-80^\circ\text{C}$

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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** (in  $\text{CDCl}_3$ ) 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  $\text{N}_2$  und in getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln. — Massenspektren: Varian MAT 711 A. — IR-Spektren: Perkin Elmer IR 598 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. —  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - 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/ $\text{D}_2\text{O}$ ). — 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)  $\text{ArPCl}_2^{5)}$  in 30 ml THF tropft man innerhalb 3 h bei 20°C eine Lösung von 0.81 g (2.6 mmol)  $\text{ArSK}$  (durch reduktive Spaltung von  $\text{Ar-S-S-Ar}$  mit  $\text{K}[\text{HB}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_3]$  erhalten<sup>6)</sup> in 100 ml THF. Nach 24 h Rühren entfernt man das Solvens i. Vak., nimmt den Rückstand in 100 ml *n*-Pentan 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  $\text{cm}^{-1}$ , m  $[\nu(\text{P-S})$  und  $\nu(\text{P-Cl})]$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 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,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ). —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):  $\delta = 139.1$  (s). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 588$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{ClPS}$  (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-phosphindolium-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)  $\text{AgSbF}_6$  in 200 ml Ether. Nach 1 h Rühren entfernt man das Solvens i. Vak. Aus dem Rückstand wird **2** dreimal mit 50 ml *n*-Pentan 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  $\text{cm}^{-1}$ , m  $[\nu(\text{P}\cdots\text{S})]$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 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,  $\text{CH}_2$ ), 7.35–7.80 (m; 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.76 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 560$  Hz; 1H, PH). — MS (FD, 8 kV):  $m/z = 788$  ( $\text{M}^+$ , bez. auf  $^{121}\text{Sb}$ ), 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)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>PCl<sub>2</sub>: 79074-00-3 / 2,4,6-(*t*-Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SK:  
104091-68-1

<sup>1)</sup> A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **17**, 386 (1984).

<sup>2)</sup> 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).

<sup>3)</sup> 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).

<sup>5)</sup> M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587 (1981).

<sup>6)</sup> G. A. Weiß, Dissertation, Universität Tübingen 1986.

[105/86]