Dicyanophosphid-Reaktionen [1]

Dicyanophosphide Reactions [1]

Alfred Schmidpeter* und Günther Burget

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Professor Dr. Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **40b**, 1306–1313 (1985); eingegangen am 26. April 1985

Nucleophilic Displacement at Two-coordinate Phosphorus, Sulfuration and Selenation, ^{77}Se NMR Spectra, ^{31}P NMR Spectra

^{31}P (and, as applicably, ^{77}Se) NMR spectra show $\text{P}(\text{CN})_2^-$ to take up one or two atoms of sulfur or selenium and to react with a variety of anionic phosphorus nucleophiles. Displacement of the first cyanide gives cyanodiphosphides, cyanophosphinidene-phosphates, -phosphinates, -thiophosphinates and -iminophosphinates, respectively. Displacement of the second cyanide gives triphosphates and triphosphinates which are otherwise known as products from the nucleophilic P_4 degradation.

Das Anion $\text{P}(\text{CN})_2^-$ läßt sich einerseits im Sinne des Cyanverschiebungssatzes als Pseudohalogenid ansehen [2, 3], andererseits in komplexchemischer Betrachtung als Cyanidkomplex des Phosphor(I)-Ions [4]. Es sollte damit ein – wenn auch im Vergleich zu anderen Phosphiden schwächeres – Nucleophil darstellen, und es sollte andererseits einer nucleophilen Substitution der Cyanreste zugänglich sein, komplexchemisch gesprochen also einem Austausch der Cyanid-Liganden gegen andere [5].

Beide Reaktionsmöglichkeiten sind bereits durch einige Beispiele belegt, so die Nucleophilie von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ durch seine Alkylierung zu Dicyan-alkylphosphanen [2, 6], durch seine Halogenierung zu Dicyan-halogenphosphanen und Dicyan-dihalogenphosphiten [7, 8] und durch die Bildung von Dicyanphosphido-carbonylmetallaten [6]. Mit CS_2 reagiert $\text{P}(\text{CN})_2^-$ (etwa im Gegensatz zu PPh_2^- [9]) jedoch nicht [10]. Weitere Beispiele, in denen $\text{P}(\text{CN})_2^-$ einfach und sogar zweifach als Donor fungiert, liefert seine Umsetzung mit Schwefel [10] und Selen, über deren ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung wir im folgenden berichten.

Ein Beispiel für die zweite Reaktionsmöglichkeit bietet die Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit Phenyl- und *n*-Butyllithium LiR . Sie führt unter Substitution eines Cyanidrestes zum Phenyl-cyanphosphid, das im Rahmen eines Gleichgewichts, bzw. zum *n*-Butyl-

cyanphosphid, das vollständig in das Cyclophosphan und Cyanid zerfällt [11]:

Offenbar ist das Substitutionsprodukt RPCN^- gegen diese Dissoziation um so stabiler, je besser der Rest R die phosphidische Ladung mit übernehmen (und damit die Lewis-Acidität des Phosphinidens RP anheben) kann. Mit Silyl- und Stannylresten als R sind sie dementsprechend beständig [12]. Das gilt auch für die Produkte mit einem Phosphino-, Phosphinoyl- und Phosphorylrest als R.

Als Ausgangsmaterial diente bei den spektroskopischen Untersuchungen das [18]Krone-6-Kaliumdicyanphosphid, das durch den Cyanidabbau von weißem Phosphor gut zugänglich geworden ist [13]. Für die Gewinnung des Dicyan-dithiophosphats **2** wurde [18]Krone-6-Natriumdicyanphosphid verwendet [2].

Dicyan-thio- und -selenophosphite und -phosphate

Mit der doppelt molaren Menge Schwefel reagiert $\text{P}(\text{CN})_2^-$ vollständig zum bereits bekannten [14] Dicyan-dithiophosphat **2** ab [10]. Die Reaktion läuft über das Dicyan-thiophosphit **1** als Zwischenstufe. **1** kann aber nicht einfach durch eine Umsetzung mit der äquimolaren Menge Schwefel erhalten werden. Vielmehr beobachtet man bei diesem Reaktandenverhältnis sowie beim Verhältnis 0,5 und 1,5 jeweils ein Gleichgewichtsgemisch, an dem **1** neben Ausgangs- und Endstufe beteiligt ist:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmidpeter.
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/85/1000–1306/\$ 01.00/0

Die Konstante dieses Disproportionierungsgleichgewichts liegt etwas über dem statistischen Wert 0,25.

Ein solches Gleichgewichtsgemisch setzt sich mit überschüssigem Selen so um, daß aus **1** das Dicyanthioselenophosphat **3** entsteht, während der Anteil an **2** erhalten bleibt und der $\text{P}(\text{CN})_2^-$ -Anteil in **5** (s. u.) übergeht.

Mit überschüssigem Selen reagiert $\text{P}(\text{CN})_2^-$ ausschließlich zum Dicyan-diselenophosphat **5**, mit weniger als zwei Äquivalenten dagegen wieder zu einem Gleichgewichtsgemisch, das neben **5** und $\text{P}(\text{CN})_2^-$ das Dicyan-selenophosphit **4** enthält:

Das Gleichgewicht liegt stärker auf der linken Seite als das der Schwefelungsprodukte (Gleichgewichtskonstante etwa 0,1). Ein Gleichgewichtsgemisch mit dem P:Se-Verhältnis 1 setzt sich mit überschüssigem Schwefel vollständig zum Thioselenophosphat **3** um; Schwefel reagiert also offenbar bevorzugt mit **4** ab. Das Selenophosphit **4** wird außerdem von molekularem Sauerstoff rasch oxidiert, so daß bei unvollständigem Luftausschluß in den ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektren des Gleichgewichtsgemisches zusätzlich das Signal des Dicyan-selenophosphats **6** auftritt (Tab. I). Durch Zugabe von Sauerstoff kann **4** vollständig in **6** übergeführt werden.

Die NMR-Spektren (Tab. I) belegen die Produkte **1–6** anhand von $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^{77}\text{Se}$, $^1J_{\text{PSe}}$ und der Satellitenintensität des ^{31}P -Signals. Der S/Se-Austausch führt regelmäßig zu einer Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals um 35 bis 50. Für die Verbindung des

Tab. I. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (in THF) der Dicyanphosphite $\text{PY}(\text{CN})_2^-$ und Dicyanphosphate $\text{PY}_2(\text{CN})_2^-$.

	Y^1	Y^2	$\delta^{31}\text{P}$	I^a	$\delta^{77}\text{Se}^b$	$^1J_{\text{PSe}}$ [Hz]
1	S		+ 8,0			
4	Se		−42,3	0,04	−239,7	530
2	S	S	− 8,0			
6	O	Se	−39,8	0,04	+ 71,7	814
3	S	Se	−42,8	0,04	+158,6	781
5	Se	Se	−84,8	0,08	+171,5	774

^a Intensität eines ^{77}Se -Satelliten relativ zum ^{31}P -Hauptsignal;

^b bezogen auf Me_2Se .

tetrakoordinierten Phosphors liegt $^1J_{\text{PSe}}$ im üblichen Bereich um 800 Hz und nimmt mit steigender Elektronegativität des zweiten Chalkogens zu. Für das Phosphit **4** ist die Kopplung dagegen deutlich niedriger, wie das aufgrund des geringeren s-Anteils der PSe-Bindung zu erwarten ist. Aus der relativen Intensität der ^{77}Se -Satelliten läßt sich die Zahl der an einen Phosphor gebundenen Selenatome ablesen (berechnet aufgrund der natürlichen ^{77}Se -Häufigkeit von 7,58%: 0,041 für ein, 0,082 für zwei Selenatome).

Cyanidphosphide und -diphosphate

Diphenylphosphid **7** substituiert in $\text{P}(\text{CN})_2^-$ nach Maßgabe des Reaktandenverhältnisses augenblicklich einen oder beide Cyanreste. Es entstehen das 1-Cyan-2,2-diphenyldiphosphid **8** bzw. das 1,1,3,3-Tetraphenyltriphosphid **9** (Tab. II). **9** wurde auch bei der Einwirkung von **7** auf weißen Phosphor erhalten [15].

8 reagiert (wie $\text{P}(\text{CN})_2^-$ [2, 6] und PhPCN^- [11]) mit Alkylhalogeniden ausschließlich am Phosphidzentrum zu den 1-Cyan-1-alkyl-2,2-diphenyldiposphanen **10–12** (Tab. II). Zum größeren Teil unterliegt **8** dabei allerdings einem Redoxzerfall, wobei aus dem als $\text{P}(\text{CN})_2^-$ eingebrachten Phosphor ein Cyclophosphan, aus dem als Diphenylphosphid **7** eingebrachten Anteil Cyan-diphenylphosphan, untergeordnet auch Tetraphenyldiposphan, entsteht [16]:

Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß die Substitution von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **7** zu **8** eine gewisse latente Reduktion beinhaltet, die in der Weiterreaktion z. T. manifest wird. Noch deutlicher wird das bei der oben erwähnten Substitution von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit Stannid [12].

Cyanphosphinidenphosphinate und -phosphate

Auch mit Diphenylphosphinit **13** und den Phosphiten **14** und **15** setzt sich $\text{P}(\text{CN})_2^-$ momentan je nach Reaktandenverhältnis ein- oder zweistufig um [4].

Die Endstufen **19**, **20**, **21** sind aus den Umsetzungen von **13**, **14**, **15** mit weißem Phosphor bekannt [19]. Die Produkte der einfachen Substitution **16**, **17**, **18** können je nach Grenzformel als Phosphinoyl- bzw. Phosphoryl-cyanphosphid oder als Cyanphosphinidenphosphinat bzw. -phosphat angesprochen werden. Insbesondere bei der Substitution mit **14** und **15** ändert sich die chemische Verschiebung des zweifachkoordinierten Phosphors (Tab. II) kaum, was auf die mit $\text{P}(\text{CN})_2^-$ vergleichbare Bindungssi-

tuation hinweist. Während sich das Signal des tetrakoordinierten Phosphors δ_B in der Reihenfolge $\text{R} = \text{Ph}$, OEt , NMe_2 zu tiefem Feld verschiebt, geht δ_A in der gleichen Reihenfolge und in etwa dem gleichen Maß zu hohem Feld.

Während in den voranstehenden Fällen die erste und die zweite Cyanidsubstitution rasch und ohne erkennbare Geschwindigkeitsabstufung ablaufen, wird in anderen Fällen zwar die erste Stufe ebenfalls rasch, die zweite Stufe aber deutlich langsamer oder gar nicht erreicht. Erwartungsgemäß nimmt also der im ersten Schritt anstelle von Cyanid eingeführte Ligand Einfluß auf die Substitutionsgeschwindigkeit.

So beobachtet man mit Diphenylthiophosphinit **22** bei Raumtemperatur sofort nach dem Zusammengeben mit $\text{P}(\text{CN})_2^-$, aber auch noch nach 3 d nur das Monosubstitutionsprodukt **23**. Bei 60 °C tritt statt der erwarteten Zweitsubstitution zum Teil eine Entschwefelung des Cyandiphosphiden-thio-phosphinats **23** zum Cyandiphosphid **8** hinzu. Das Thiophosphinit **22** geht dabei in das Dithiophosphinat Ph_2PS_2^- $\delta^{31}\text{P} = +60,0$ [20] über. **23** ist nun offenbar wieder leichter einer Substitution zugänglich, so daß außerdem das Thiotriphosphinat **24** entsteht (Tab. II). Daneben beobachtet man noch die Bildung von Tetraphenyldiposphan.

Auch mit Diphenylphosphinoanilid **25** bleibt bei Raumtemperatur die Reaktion auf der ersten Substitutionsstufe **26** stehen, bei 60 °C wird aber die zweite Substitutionsstufe **27** [21] erreicht (Tab. II).

Tab. II. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (in THF) der Phosphide XPCN^- (AB), PX_2^- (AB_2) und X'PX (ABC) und der Biphosphane Ph_2PPRCN (AB). A bezeichnet immer den aus $\text{P}(\text{CN})_2^-$ stammenden Phosphor. M^+ bezeichnet das als MX eingebrachte Gegenion neben $[\text{18}]\text{Krone-6-K}^+$.

X	M/R		δ_{A}	δ_{B}	J_{AB} [Hz]		δ_{A}	$\delta_{\text{B,C}}$	$J_{\text{AB,C}}$ [Hz]
Ph ₂ P	K	8	−168,5	+ 0,3	301,5	9 [15]	−101,5	+12,2	323,3
	Me	10	− 72,8	−15,1	198,8				
	Et	11	− 54,1	−21,0	204,0				
	PhCH ₂	12	− 55,2	−18,0	212,9				
Ph ₂ PO	Na	16	−161,4	+55,7	362,5	19 [19]	−114,2	+51,7	391,2
(EtO) ₂ PO	Na	17	−202,8	+68,5	392,5		20	−182,9	+67,5
(Me ₂ N) ₂ PO	Li	18	−205,0	+73,6	347,9	21	−199,0	+75,4	403,9
Ph ₂ PS	Li	23	−142,0	+54,2	398,2				
Ph ₂ P } Ph ₂ PS }	Li					24	− 91,7	{ − 7,9 +57,5	280,7 ^b 481,0
Ph ₂ PNPh		Li	26	−180,0	+22,8			379,5	27 [21]
PhPN ₃ MeCPh	MgBr	30	−178,1	+97,0	404,3	31	−156,6	+91,9	444,3
Ph ₂ PCHPh	Li	34	−163,0	+57,8	365,7				
Ph ₂ PCHPPH ₂	Li	36 ^a	−174,1	+34,7	353,0				

^a ABC: $\delta_{\text{C}} = -14,7$, $J_{\text{AC}} = 48,3$, $J_{\text{BC}} = 165,2$ Hz; ^b $J_{\text{BC}} = 97,5$ Hz.

Gleiches gilt für die Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit dem Anion **29**, das aus dem Triazaphosphol **28** [22, 23] mit Phenylmagnesiumbromid erzeugt wird [24].

Die ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. II) belegen, daß auch **29** in beiden Stufen unter PP-Verknüpfung reagiert [25]; die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von **30** und **31** schließen sich eng denen von **26** bzw. **27** an, die Kopplungskonstanten $^1J_{\text{PP}}$ sind dagegen deutlich größer. Das steht im Einklang mit einem durch den Fünfring bedingten größeren s-Anteil der exocyclischen Bindungen am tetraedrischen Phosphor P_{B} und wird in vergleichbarem Maß auch für die PH-Kopplung in Fünfring-Phosphiniminen beobachtet [26].

Während bei den ambidenten Anionen Ph_2PY^- mit $\text{Y} = \text{O}$ (**13**), S (**22**) und NPh (**25**) gegenüber

$\text{P}(\text{CN})_2^-$ stets der Phosphor als Nucleophil wirkt, wird ihm bei **32** mit $\text{Y} = \text{CHPh}$ diese Rolle vom Kohlenstoff streitig gemacht. Nur bei tiefer Temperatur (-78°C) erhält man in der ersten Substitutionsstufe noch das Produkt **34** mit PP-Verknüpfung (Tab. II). Daneben und bei Raumtemperatur ausschließlich beobachtet man ein zweites Produkt, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (THF): AB, $\delta_{\text{A}} = -97,4$, $\delta_{\text{B}} = +2,0$, $J_{\text{AB}} =$

126,8 Hz, das der Substitution durch das Carbanion zuzuordnen ist (**33**) und das dementsprechend (wie *n*-BuPCN[−], s. o.) nicht beständig ist, sondern innerhalb weniger Stunden (in nicht geklärter Weise) zerfällt.

Mit **35** entsteht bei Raumtemperatur unter PP-Verknüpfung das Substitutionsprodukt **36**, das sich durch sein ³¹P-ABC-Spinsystem (Tab. II) klar zu erkennen gibt, aber bereits innerhalb von 2 h wieder vollständig zerfallen ist. Wegen der Unbeständigkeit der Produkte der Erstsitution sind mit **32** und **35** keine Zweitsubstitutionen möglich [27].

Ganz allgemein und erwartungsgemäß gelingt die Substitution an P(CN)₂[−] nur mit einer im Vergleich zum Cyanid stärkeren Base [5]. Neutrale Phosphane wirken dementsprechend nicht ein [28]. Immerhin erschien uns eine Substitution von Cyanid durch ein Phosphan im zweiten Schritt bei intramolekularer Begünstigung noch möglich. Wir setzten deshalb P(CN)₂[−] bei tiefer Temperatur mit dem zu **32** isomeren *o*-Lithiobenzyl-diphenylphosphan **37** [29] um und erwarteten im ersten Schritt eine der Reaktion mit Phenyllithium [11] entsprechende Substitution zu **38** und erhofften im zweiten Schritt eine intramolekulare Substitution und damit einen Ringschluß zum cyclischen λ³,λ⁵-Diphosphen **39**.

Für beide zeigte das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung bei −33 °C die passenden AB-Signale; für die zweite Stufe belegt insbesondere eine PP-Kopplung von 407 Hz die direkte Verknüpfung der beiden Phosphoratome. Dem Erwärmen auf Raumtemperatur halten die Systeme jedoch nicht stand.

Beim zweifachkoordinierten Phosphor sind die δ³¹P-Substituentenbeiträge in der Regel angenähert additiv [11]. Das bestätigt sich auch in allen hier neu hinzugekommenen Fällen, in denen die Substitutionsreihe P(CN)₂[−] (δ³¹P = −193), XPCN[−], PX₂[−] (Tab. II) zur Verfügung steht. Das Signal des Mittiglieds liegt dabei stets ein wenig zu höherem Feld als es dem Mittelwert der Endglieder entspricht. Die Kopplungskonstanten ¹J_{PP} sind für XPCN[−] und X₂P[−] ähnlich abgestuft und im zweiten Fall stets deutlich größer.

Experimenteller Teil

Ausgangsverbindungen

Die Dicyanophosphide [18]Krone-6-NaP(CN)₂ [2] und -KP(CN)₂ [13], sowie die Nucleophile KPPH₂ (K-7) [30], NaOPPh₂ (Na-13) [31], NaOP(OEt)₂ (Na-14) [10], LiSPPH₂ (Li-22) [32], 2-Methyl-3,5-diphenyl-2H-3,4-dihydro-1,2,4,3-triazaphospholylmagnesiumbromid (BrMg-29) [23], LiCH(PPh₂)₂ (Li-35) [33], LiC₆H₄CH₂PPh₂-2 (**37**) [29] wurden in der beschriebenen Weise dargestellt. LiOP(NMe₂)₂ (Li-15) wurde analog LiSPPH₂ [32] aus HPO(NMe₂)₂ [34] und *n*-BuLi in THF bei 0 °C erhalten; ³¹P-NMR: δ = +136,2.

LiNPhPPh₂ (Li-25) wurde aus PhNHPPH₂ und *n*-BuLi [35] unter Zusatz von TMEDA dargestellt: Zu 11,1 g (40,0 mmol) PhNHPPH₂ in 100 ml Benzol und 7 ml (46,4 mmol) TMEDA werden 28,0 ml einer 1,43 M Lösung (40,0 mmol) *n*-BuLi in *n*-Hexan langsam zugetropft. Die Lösung färbt sich bereits nach den ersten Tropfen gelb und ist nach beendeter Zugabe orange. Für die weitere Umsetzung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in THF aufgenommen; ³¹P-NMR: δ = +36,6.

LiCHPhPPH_2 (**Li-32**) wurde nach der für $\text{LiCH}(\text{PPh}_2)_2$ angegebenen Vorschrift [33] aus Benzyldiphenylphosphan und *n*-BuLi erhalten; ^{31}P -NMR (Benzol, TMEDA): $\delta = -19,1$.

[18]Krone-6-Natrium-dicyanodithiophosphat

Die Lösung von 3,17 g (8,56 mmol) [18]Krone-6- $\text{NaP}(\text{CN})_2$ in 20 ml THF und 0,55 g (17,15 mmol) Schwefelblüte in 70 ml THF wurden zusammengegeben und bei Raumtemperatur bis zur beginnenden Trübung eingeeengt. Über Nacht schieden sich 2,40 g (65%) farblose Kristalle ab; Schmp. 146–149 °C.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NaO}_6]\text{C}_2\text{N}_2\text{PS}_2$ (443,5)

Ber. C 38,69 H 5,57 N 6,45,

Gef. C 39,14 H 5,58 N 6,41.

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 119,0$, d, $^1J_{\text{PC}} = 64,8$ Hz (CN).

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit Schwefel (und Selen)

Entsprechend den Molverhältnissen 0,5, 1,0 und 1,5 wurden 316 mg (0,82 mmol), 291 mg (0,75 mmol) bzw. 251 mg (0,65 mmol) [18]Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ in 2 ml THF mit 13 mg (0,41 mmol), 24 mg (0,75 mmol) bzw. 31 mg (0,97 mmol) Schwefel geschüttelt bis dieser gelöst war. Die nach jeweils etwa 4 h aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die Singulets von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ ($\delta = -193,3$), **1** und **2** (Tab. I) in der Intensitätsverteilung 55:35:10, 30:40:30 bzw. 10:35:55.

Die Reaktionslösung aus der 1:1-Umsetzung wurde mit überschüssigem (100 mg) Schwefel geschüttelt. Das nach 1 h aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte ausschließlich das Singulett von **2**.

Eine weitere Probe gleicher Art aus 312 mg (0,81 mmol) [18]Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ und 26 mg (0,81 mmol) Schwefel wurde mit überschüssigem (718 mg) schwarzem Selen geschüttelt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte die Signale von **2**, **3** und **5** (Tab. I) im Intensitätsverhältnis 30:40:30.

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit Selen (und Schwefel bzw. Sauerstoff)

318 mg (0,82 mmol) [18]Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ in 2 ml THF wurden mit einem Überschuß an schwarzem Selen geschüttelt und von der überstehenden Lösung nach 5 min ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte nur das Signal von **5** (Tab. I).

405 mg (1,05 mmol) [18]Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ in 2 ml THF wurden mit 83 mg (1,05 mmol) schwarzem Selen versetzt. Die entstandene gelbgrüne Lösung zeigte im ^{31}P -Spektrum die Signale von $\text{P}(\text{CN})_2^-$, **4** und **5** im Verhältnis 20:60:20.

Zur Reaktionslösung wurde ein Überschuß an

Schwefel gegeben, der sich in leicht exothermer Reaktion z. T. löste. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte nur das Signal von **3** (Tab. I).

427 mg (1,11 mmol) [18]Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ und 131 mg (1,66 mmol) schwarzes Selen wurden in 2 ml THF umgesetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigte die Signale von **4** und **5** in gleicher Intensität.

Die Reaktionslösung wurde mit Sauerstoff durchgeschüttelt. Nach 1 d hatte sich ein kristalliner Niederschlag von **5** und **6** gebildet. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigte die Signale von **5** und **6** im Verhältnis 1:3.

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **7** (und Alkylhalogeniden)

Beim Zugeben von 1,88 mg (4,87 mmol) [18]Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ zu 18 ml einer roten, 0,27 M THF-Lösung von KPPH_2 (4,87 mmol) bildet sich ein feiner farbloser Niederschlag. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung zeigte nur das AB-Signal von **8** (Tab. II).

Jeweils 2 ml der Lösung wurden auf 0 °C gekühlt und 0,034 ml Methyljodid, 0,040 ml Ethylbromid bzw. 0,062 ml Benzylchlorid (d.i. die äquimolare Menge) zugegeben. Dabei verblaßte die orangerote Farbe und es setzte sich ein farbloser Niederschlag ab. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigten neue AB-Signale (Tab. II), die den Diphosphanen **10**, **11** und **12** zuzuordnen sind, und folgende Singulets (in Klammern sind die relativen Intensitäten angegeben; für die Diphosphane beziehen sie sich auf den A- oder B-Teil): Neben **10** (10): $\delta = +21,9$ (30), $(\text{PMe})_5$, Vergleichswert +21 [36]; $-34,0$ (30), Ph_2PCN , Vergleichswert $-33,8$ [37]; $-62,9$ (30), $(\text{PMe})_4$, Zuordnung in Anlehnung an $(\text{PET})_4$. Neben **11** (30): $\delta = +11,6$ (10); $-15,7$ (5), Ph_4P_2 , Vergleichswert $-15,2$ [38]; $-33,0$ (10); $-34,0$ (30), Ph_2PCN ; $-67,7$ (15), $(\text{PET})_4$, Vergleichswert $-68,0$ [39]. Neben **12** (10): $\delta = +11,8$ (5); $-15,7$ (5), Ph_4P_2 ; $-34,0$ (40), Ph_2PCN ; $-56,0$ (40), $(\text{PhCH}_2\text{P})_4$, in Analogie zugeordnet.

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **13**, **14**, **15**

Je 309 mg (0,80 mmol) [18]Krone-6- $\text{KP}(\text{CN})_2$ in 1,5 ml THF und 1,45 ml einer 0,55-M- NaOPPh_2 -Lösung, 0,80 ml einer 1,00 M $\text{NaOP}(\text{OEt})_2$ -Lösung bzw. 1,38 ml einer 0,58 M $\text{LiOP}(\text{NMe}_2)_2$ -Lösung (0,80 mmol) in THF wurden zusammengegeben. Dabei schied sich ein feiner Niederschlag ab. Das unmittelbar danach aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte nur das AB-Signal von **16**, **17** bzw. **18** (Tab. II).

Die Reaktionslösungen wurden auf 1,5 ml eingeeengt und die gleichen Mengen noch einmal zugege-

ben. Das unmittelbar danach aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte das A_2B -Signal von **19**, **20** bzw. **21** (Tab. II).

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **25** und **29**

Die wie vorstehend mit 0,83 ml einer 0,96 M LiPhNPPH_2 -Lösung bzw. 1,23 ml einer 0,65 M Lösung von BrMg-29 in THF (0,80 mmol) durchgeführten 1:1-Umsetzungen ergaben sofort die AB-Signale von **26** bzw. **29**, die auf Zugabe des zweiten Äquivalents erst nach 24 h bei 60 °C vollständig in die AB-Signale von **27** bzw. **31** übergingen.

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **22**

Beim Zusammengeben von 268 mg (0,69 mmol) $[\text{18}]\text{Krone-6-KP}(\text{CN})_2$ in 1 ml THF und von 1,97 ml einer 0,35 M LiSPPH_2 -Lösung in THF (0,69 mmol) entstand ein feiner farbloser Niederschlag. Das sofort aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum der überstehenden gelben Lösung zeigte das AB-Signal von **23** (Tab. II) und war nach 3 d unverändert.

Die Lösung wurde auf 1,5 ml eingeeengt, nochmals mit dem gleichen Volumen LiSPPH_2 -Lösung versetzt und 1 d auf 60 °C gehalten. Ihr ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte danach die AB-Signale von **23** und **8**, das ABC-Signal von **24**, sowie Singulets bei $\delta = +60,0$ (Ph_2PS_2^-), $+48,8$ (Ph_2PS^-) und $-15,6$ (Ph_2PPH_2). Ihr Verhältnis (jeweils auf den Phosphor einer bestimmten Umgebung bezogen) betrug etwa 23:5:9:18:18:18.

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **32**

386 mg (1,00 mmol) $[\text{18}]\text{Krone-6-KP}(\text{CN})_2$ wurden mit 1,54 ml einer 0,65 M $\text{LiPhCH}(\text{PPh}_2)_2$ -Lösung in THF (1,00 mmol) versetzt. Aus der roten Lösung setzte sich ein farbloser Niederschlag ab. Das nach 10 min aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte neben einem schwachen Singulett für unverändertes **32** das AB-Signal von **33** mit verhältnismäßig breiten Linien (Tab. II). Seine Intensität war nach 1,5 h deutlich, nach 1 d auf Null zurückgegangen. Statt dessen nahm die Intensität eines breiten Multi-

plets bei $\delta = -4$ zu. Dieses kann versuchsweise einem Cyclopentaphosphan (komplexes Multipllett, Verschiebungsbereich $+20$ bis -10 [40]) zugeordnet werden.

In einem weiteren Versuch wurden die Komponenten beim Zusammengeben auf -78 °C gekühlt und rasch danach das ^{31}P -NMR-Spektrum bei -33 °C aufgenommen. Es zeigte neben dem AB-Signal von **33** mit etwa 1/10 Intensität ein zweites von **34**, das im Gegensatz zu ersterem auch nach 1 d noch erhalten war.

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **35**

657 mg (1,70 mmol) $[\text{18}]\text{Krone-6-KP}(\text{CN})_2$ und 3,78 ml einer 0,45 M $\text{LiCH}(\text{PPh}_2)_2$ -Lösung in THF wurden zusammengegeben und davon nach 15 min ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt neben einem Singulett bei $\delta = -22,7$ ($\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$) und einem Multipllett bei $\delta = +2$ (Cyclopentaphosphan?, s. o.) das ABC-Signal von **36** (Tab. II), das nach 2 h zugunsten der beiden anderen Signale verschwunden war.

Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit **37**

282 mg (0,73 mmol) $[\text{18}]\text{Krone-6-KP}(\text{CN})_2$ wurden mit 260 mg **37**· Et_2O in 2 ml THF geschüttelt und auf -78 °C gekühlt. Das bei -33 °C aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte Singulets (relative Intensität in Klammern) bei $\delta = -10,5$ (25), $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{Ph}$; $-14,9$ (5), **37**; $-193,9$ (30), $\text{P}(\text{CN})_2^-$; und AB-Signale bei $\delta_{\text{A}} = +42,3$, $\delta_{\text{B}} = -113,6$ (je 5), $J_{\text{AB}} = 406,4$ Hz, **39**; $\delta_{\text{A}} = +17,6$, $\delta_{\text{B}} = -185,4$ (je 25), $J_{\text{AB}} = 365,4$ Hz; $\delta_{\text{A}} = -18,9$, $\delta_{\text{B}} = -122,0$ (je 10), $J_{\text{AB}} = 23,5$ Hz, **38**. Unmittelbar nach dem Erwärmen auf RT waren keine AB-Signale mehr zu erkennen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Konstantin Karaghiosoff für die Aufnahme der ^{77}Se -NMR-Spektren. $[\text{18}]\text{Krone-6-NaPS}_2(\text{CN})_2$ wurde von Herrn Dr. Franz Zwaschka dargestellt.

- [1] 11. Mitteilung über Cyanphosphorverbindungen. – 10. Mitteilung [6].
- [2] A. Schmidpeter und F. Zwaschka, *Angew. Chem.* **89**, 747 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 704 (1977).
- [3] A. Schmidpeter, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, *ACS Symposium Series* **171**, 419 (1981).
- [4] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, G. Burget und W. S. Sheldrick, *Phosphorus and Sulfur* **18**, 23 (1983).

- [5] Zum Mechanismus der nucleophilen Substitution am zweifachkoordinierten Phosphor vgl. S. Lochschmidt und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 765 (1985).
- [6] A. Schmidpeter und F. Zwaschka, *Z. Chem.* **24**, 376 (1984).
- [7] A. Schmidpeter und F. Zwaschka, *Angew. Chem.* **91**, 441 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 411 (1979).
- [8] W. S. Sheldrick, F. Zwaschka und A. Schmidpeter.

- Angew. Chem. **91**, 1000 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 935 (1979).
- [9] J. Kopf, R. Lenck, S. N. Olafson und R. Kramolowsky, Angew. Chem. **88**, 811 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 768 (1976).
- [10] F. Zwaschka, Dissertation, München 1982.
- [11] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, G. Burget, G. Huttner und I. Jibril, Chem. Ber. **117**, 1695 (1984).
- [12] A. Schmidpeter und G. Burget, unveröffentlicht.
- [13] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka und W. S. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem. **527**, 17 (1985).
- [14] H. W. Roesky, Chem. Ber. **100**, 2138 (1967).
- [15] A. Schmidpeter und G. Burget, Phosphorus and Sulfur **22**, 323 (1985).
- [16] Dabei ist noch zu klären, ob dieser Zerfall über die Diphosphane **10–12** verläuft oder einen unabhängigen Weg nimmt. Von Halogendiphosphanen ist ein disproportionierender Zerfall in Cyclophosphan und Halogenphosphan an einigen Beispielen bekannt [17, 18].
- [17] H. Vetter und H. Nöth, Chem. Ber. **96**, 1816 (1963).
- [18] A. Hinke, W. Kuchen und J. Kutter, Angew. Chem. **93**, 1112 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1060 (1981).
- [19] A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering und D. Weber, Angew. Chem. **96**, 795 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 816 (1984).
- [20] Vgl. $\text{Ph}_2\text{PS}_2\text{H}$, $\delta^{31}\text{P} = +52,3$; W. Kuchen und H. Mayatepec, Chem. Ber. **101**, 3454 (1968).
- [21] A. Schmidpeter und G. Burget, Angew. Chem. **97**, 602 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 580 (1985).
- [22] Y. Charbonnel und J. Barrans, Tetrahedron **32**, 2039 (1976).
- [23] A. Schmidpeter, J. Lubert und H. Tautz, Angew. Chem. **89**, 554 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 546 (1977).
- [24] M. Haddad, Th. N'Gando M'Pondo, L. Malavaud, L. Lopez und J. Barrans, Phosphorus and Sulfur **20**, 333 (1984).
- [25] Auch Schwefel reagiert mit dem ambidenten Anion **29** am Phosphor, während dessen Methylierung am 4-Stickstoff erfolgt [23].
- [26] A. Schmidpeter, H. Roßknecht und K. Schumann, Z. Naturforsch. **25b**, 1182 (1970).
- [27] Bezüglich der Substitution von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ mit Lithio-bis(diphenylphosphino)-acetonitril (**29**, CN statt H) vgl. [21].
- [28] Die auf diesem Weg nicht erhaltenen Substitutionsprodukte R_3PPCN sind gleichwohl auf einem anderen Weg zugänglich, A. Schmidpeter und S. Lochschmidt, unveröffentlicht.
- [29] H.-P. Abicht und K. Issleib, Z. Anorg. Allg. Chem. **447**, 53 (1978); Z. Chem. **21**, 341 (1981).
- [30] K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **92**, 1118 (1959).
- [31] K. Issleib, B. Walther und E. Fluck, Z. Chem. **8**, 67 (1968).
- [32] T. Emoto, H. Gomi, M. Yoshifuji, R. Okaraki und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 2449 (1974).
- [33] R. Appel, M. Wander und F. Knoll, Chem. Ber. **112**, 1093 (1979).
- [34] D. Houalla, These, Toulouse 1968, S. 51; A. Zwierzak, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **13**, 609 (1965).
- [35] J. A. Labinger und J. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. **104**, 6856 (1982).
- [36] W. A. Henderson, Jr., M. Epstein und F. S. Seichter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2462 (1963).
- [37] I. B. Johns, H. R. DiPietro, R. H. Nealey und J. V. Pustinger, J. Phys. Chem. **70**, 924 (1966).
- [38] W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).
- [39] M. Baudler, B. Carlson, W. Böhm und G. Reuschenbach, Z. Naturforsch. **31b**, 558 (1976).
- [40] L. R. Smith und J. L. Mills, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1974**, 808.