

Synthese, Konstitution und Röntgenstrukturanalyse von 4,4-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylmethyl)- 1-methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin

Tony Debaerdemaeker^{*)}, Hans Henning Pohl^{**)} und Karl Dimroth^{**)*)}

Fachbereich Geowissenschaften^{*)} und Fachbereich Chemie^{**)*)} der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg/L.

Eingegangen am 15. Juli 1976

Der Versuch, 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylcarbenium-tetrafluorborat (**2**) mittels Ethyldiisopropylamin zum Carben **1** oder dessen Folgeprodukte zu deprotonieren, führte zu Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)methan (**6**) und einer weiteren, aus 3 mol **2** entstandenen Verbindung. Ihre Konstitution konnte nur durch eine Röntgenstrukturanalyse als die Titelverbindung **9** erkannt werden. **6** und **9** entstehen durch Addition-Elimination analog einer aromatischen elektrophilen Substitution: das primär gebildete Additionsprodukt stabilisiert sich durch Abspaltung bei **6** von $\text{CH}_2\text{NR}_2^\oplus$ (aus **5**), bei **9** von CH_3^\oplus (aus **7**).

Synthesis, Constitution, and X-ray Analysis of 4,4-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylmethyl)-1-methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin

On experiments to synthesize the carbene **1** or a subsequent product of it by deprotonation of 1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylcarbenium tetrafluoroborate (**2**) with ethyldiisopropylamine, we isolated bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)methane (**6**) and another compound, formed from 3 mols of **2**. Its constitution as the title compound **9** could be determined only by X-ray analysis. **6** and **9** are formed by addition-elimination in analogy to an aromatic electrophilic substitution: the primary addition product is stabilized by splitting off in case **6** of $\text{CH}_2\text{NR}_2^\oplus$ (from **5**), in case **9** of CH_3^\oplus (from **7**).

Im Rahmen unserer Arbeiten über Phosphorine¹⁾ wollten wir aus 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylcarbenium-tetrafluorborat (**2**)²⁾ durch Deprotonieren mit Ethyldiisopropylamin in Acetonitril das Carben **1** oder Folgeprodukte dieses Carbens herstellen. Die Reaktion verlief jedoch in einer ganz anderen Weise.

Im ersten Teil dieser Arbeit berichten wir über die Synthese, die physikalischen und die chemischen Eigenschaften sowie über den Bindungs- und Zerfallsmechanismus einer dabei isolierten unerwarteten Substanz, im zweiten Teil über deren Röntgenstrukturanalyse.

1. Chemische Versuche

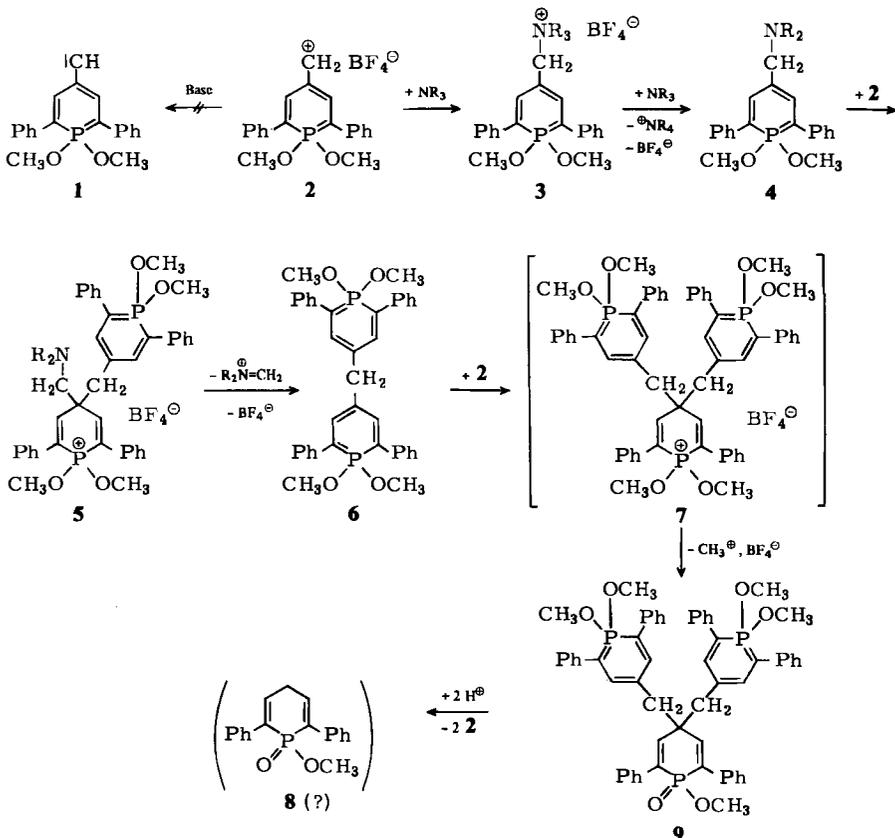
Tropft man eine Lösung des λ^5 -Phosphorinylcarbeniumsalzes **2** in Acetonitril zu einem großen Überschuß Ethyldiisopropylamin, so tritt augenblicklich die intensive,

¹⁾ Zusammenfassung: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. (engl.) **38**, 1 (1973).

²⁾ ^{2a)} K. Dimroth, W. Schäfer und H. H. Pohl, Tetrahedron Lett. **1972**, 839. — ^{2b)} W. Schäfer und K. Dimroth, ebenda **1972**, 843.

gelbgrüne, für 1,1-Dialkoxy- λ^5 -phosphorine charakteristische Fluoreszenz auf. Bei der dünn-schichtchromatographischen Trennung an Kieselgel werden zwei kristallisierte Verbindungen isoliert. Die eine ist mit dem bereits bekannten Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)methan (**6**) identisch, das schon früher von uns aus einer Acetonitrillösung von **2** beim Zugeben von etwas Wasser unter Abspalten von Formaldehyd in 87% Ausbeute erhalten worden war^{2b)}.

Die zweite Verbindung fluoresziert in Lösung ebenfalls gelbgrün und kristallisiert aus Methanol oder Ethanol in langen gelbgrünen Nadeln vom Schmp. 210–212°C und muß aus 3 Molekülen **2** entstanden sein. Während bei der Massenspektroskopie als höchster m/e -Wert nur 631 (100%) gefunden wird, liefert die osmometrische Molekül-massebestimmung in Benzol einen Wert von 917, der noch in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus der Elementaranalyse der schwer verbrennbaren Substanz für $C_{58}H_{55}O_6P_3$ berechneten Wert von 941 steht. Nachdem durch die Röntgenstrukturanalyse die Konstitutionsformel **9** sichergestellt werden konnte, ließen sich auch die spektroskopischen Daten für das 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum klar zuordnen. Das gleiche gilt auch für die im experimentellen Teil aufgeführten UV-, IR- und Massenspektren.



Die Bildung der Verbindungen **6** und **9** aus **2** mit dem sterisch gehinderten Ethyl-diisopropylamin – ähnlich reagieren auch Dicyclohexylethylamin oder Trimethylamin³⁾ – ist überraschend. Man muß annehmen, daß sich zuerst das tert. Amin an das Carbenium-Ion von **2** zur quartären Ammoniumbase **3** addiert. Diese wird dann durch das überschüssige Amin zum tert. Amin **4** abgebaut, das dann ein weiteres Kation **2** zu **5** addiert. Schließlich bildet sich unter Abspaltung eines Methylenammonium-Ions wieder der 6π -delokalisierte λ^5 -Phosphorin-Ring von **6** zurück.

Dieser Mechanismus entspricht im Prinzip der Darstellung von **6** aus **2** durch Zugeben von Wasser zur Acetonitrillösung, bei der ein Formaldehyd-Kation (anstelle des hier nicht nachgewiesenen Methylenammonium-Ions) abgespalten wird.

Die Bildung von **9** erfolgt durch erneute elektrophile Addition von **2** an bereits gebildetes **6** und nachfolgende Abspaltung eines Methyl-Kations aus dem Zwischenprodukt **7** durch tert. Amin. Dies läßt sich durch folgenden Versuch belegen: Gibt man zu dem in Acetonitril gelösten Salz **2** die grünfluoreszierende Lösung von **6** ohne Zusatz einer Base, dann erhält man eine rote Lösung, die das Kation **7** enthält. Fügt man Natriumiodid hinzu, dann bildet sich erneut eine stark grünfluoreszierende Lösung, aus der dann **9** nach der chromatographischen Aufarbeitung in 72% Ausbeute isoliert wird. Das Iod-Ion dient in diesem Fall – anstelle des tert.amins – als Acceptor für das Methyl-Kation der Methoxygruppe²⁾ am Phosponium-Ion von **7**.

6 und **9** entstehen auch, wenn man das Kation **2** in Benzol mit Wasser in einem Zweiphasensystem mehrere Tage bei Raumtemperatur rührt⁴⁾. Der Mechanismus der Bildung ist dem hier angegebenen analog.

Von Interesse scheint uns auch der Abbau von **9** mit Trifluoressigsäure zu sein. Läßt man die Acetonitril/Benzollösung von **9** 5 h nach Zugeben von einigen Tropfen Trifluoressigsäure stehen und fügt danach festes Natriumborant hinzu, so läßt sich präparativ 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin in mäßiger Ausbeute isolieren. Die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergab, daß 1 mol **9** mit einer Halbwertszeit von etwa 30 min unter Bildung von 1.7 mol **2** zerfällt. Die Versuche zeigen, daß *beide* λ^5 -Phosphorin-4-ylmethyl-Kationen **2** von C-4 durch Protonen elektrophil wieder verdrängt werden können.

Die Isolierung des zu erwartenden, stark polaren 1-Methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorins (**8**) ist uns allerdings nicht gelungen. Versuche, das leicht zugängliche Kation von **6** mit sterisch anspruchsvollen Basen in ein Carben überzuführen, ergaben keine Anzeichen für dessen Bildung. In 41% Ausbeute wurde nur das bereits bekannte²⁾ 1,1-Dimethoxy-4-(1-methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin-4-ylidenmethyl)-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin isoliert: auch hier wirkt also die Base nicht als Acceptor für ein Proton sondern als Acceptor für ein Methyl-Kation aus einer der Methoxygruppen an einem der positiv geladenen Phosphoratome.

2. Röntgenstrukturanalyse von **9**

Die Messung von 8993 unabhängigen Reflexen erfolgte auf einem automatischen Philips-Vierkreis-Diffraktometer PW 1100 mit Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator, ω - 2θ -scan), 1890 Reflexe mit $F^2 < 1.5 \cdot \sigma(F^2)$ wurden als unbeobachtet gekennzeichnet. In Tab. 1

³⁾ H. Pitz, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1972.

⁴⁾ P. Kieselack, unveröffentlichte Versuche, Univ. Marburg 1975.

Tab. 1. Kristalldaten von 9

Formel $C_{58}H_{55}O_6P_3$, Raumgruppe $P2_1/c$
 $a = 16.975(5) \text{ \AA}$ $b = 15.730(5) \text{ \AA}$ $c = 19.785(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 110.63^\circ(2)$ $V = 4944.2 \text{ \AA}^3$ $Z = 4$

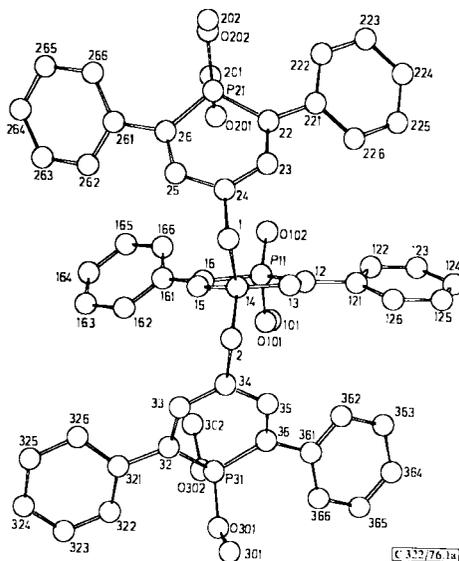


Abb. 1a. Das Molekül von 4,4-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylmethyl)-1-methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin (9)

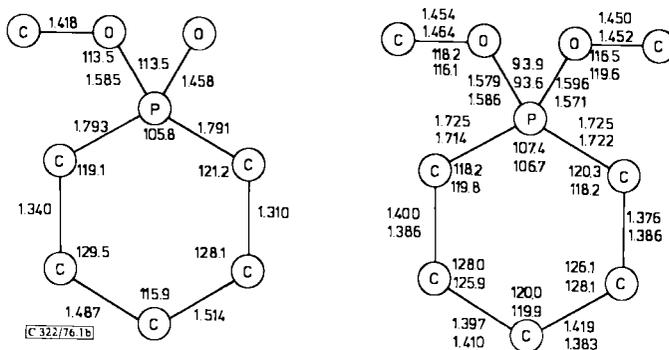


Abb. 1b. Atomabstände in \AA und Bindungswinkel in Grad im 1,4-Dihydro- λ^5 -phosphorin-Ring und in den λ^5 -Phosphorin-Ringen von 9

sind die Kristalldaten zusammengefaßt. Die Strukturbestimmung gelang ohne Schwierigkeiten nach der statistischen Methode mit Hilfe des MULTAN-Programmes⁵⁾. Einige fehlende C-Atome wurden einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Die Strukturverfeinerung

⁵⁾ J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 29, 231 (1973).

erfolgte nach einem Blockdiagonalverfahren⁶⁾, erst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren. Aufgrund der Anzahl der Parameter und der Dauer der Rechnungen wurde darauf verzichtet, die Lage der Wasserstoffatome zu bestimmen. Der endgültige *R*-Wert ist 0.093 (mit allen Reflexen). In Tab. 2 sind die Atomparameter angegeben und in Tab. 3 die Atomabstände sowie die Bindungswinkel. In Abb. 1a wird ein Molekül und die Numerierung dargestellt, in Abb. 1b sind die wichtigsten Abstände im 1,4-Dihydro- λ^5 -phosphorin-Ring und in den λ^5 -Phosphorin-Ringen schematisch gezeichnet.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und mittlere Temperaturfaktoren ($\bar{B} = \frac{1}{3}(B_{11} + B_{22} + B_{33})$, σ in Klammern)

Atom	x	y	z	\bar{B}	Atom	x	y	z	\bar{B}
P11	2599.6(5)	881.2(5)	2188.3(4)	3.23(2)	C261	3963 (2)	-1978 (2)	4114 (1)	3.6 (1)
C12	2093 (2)	213 (2)	2660 (1)	3.0 (1)	C262	4598 (3)	-2509 (3)	4533 (2)	4.7 (1)
C13	1642 (2)	-456 (2)	2368 (1)	2.9 (1)	C263	4739 (3)	-2621 (3)	5273 (2)	6.1 (2)
C14	1425 (2)	-790 (2)	1806 (1)	2.8 (1)	C264	4227 (3)	-2161 (3)	5568 (2)	6.4 (2)
C15	1715 (2)	-264 (2)	1115 (1)	2.8 (1)	C265	3585 (3)	-1643 (3)	5155 (2)	5.9 (1)
C16	2150 (2)	465 (2)	1247 (1)	2.8 (1)	C266	3466 (2)	-1548 (2)	4433 (2)	4.6 (1)
O101	2030 (2)	1746 (1)	2090 (1)	5.1 (1)	P31	-958.6(6)	1502.8(5)	1589.0(4)	3.99(2)
O101	2460 (5)	2515 (3)	2363 (5)	11.7 (3)	C32	-419 (2)	1401 (2)	1000 (2)	3.4 (1)
O102	3441 (2)	981 (2)	2458 (1)	5.0 (1)	C33	-40 (2)	644 (2)	948 (2)	3.1 (1)
C121	2288 (2)	442 (2)	3434 (2)	3.6 (1)	C34	-20 (2)	-101 (2)	1399 (1)	2.9 (1)
C122	1675 (3)	338 (2)	3737 (2)	4.9 (1)	C35	-453 (2)	-114 (2)	1857 (2)	3.1 (1)
C123	1868 (3)	519 (3)	4877 (2)	6.4 (2)	C36	-896 (2)	539 (2)	2021 (2)	3.5 (1)
C124	2690 (4)	820 (3)	4876 (2)	6.3 (2)	C321	-333 (2)	2155 (2)	569 (2)	3.7 (1)
C125	3253 (3)	624 (3)	4582 (2)	5.3 (1)	C322	-946 (3)	2762 (2)	340 (2)	5.4 (1)
C126	3076 (2)	747 (2)	3852 (2)	4.2 (1)	C323	-870 (4)	3444 (3)	-120 (3)	6.7 (2)
C161	2360 (2)	935 (2)	683 (1)	3.0 (1)	C324	-267 (3)	3492 (3)	302 (2)	5.8 (2)
C162	2980 (2)	1566 (2)	847 (2)	4.0 (1)	C325	474 (3)	2886 (3)	-98 (2)	6.4 (2)
C163	3164 (3)	2002 (3)	324 (2)	4.9 (1)	C326	383 (3)	2237 (2)	390 (2)	4.7 (1)
C164	2729 (3)	1834 (3)	-393 (2)	5.3 (1)	C361	-1311 (2)	407 (2)	2552 (2)	4.1 (1)
C165	2119 (3)	1223 (3)	-575 (2)	5.9 (2)	C362	-1944 (3)	-233 (3)	3278 (2)	6.1 (2)
C166	1930 (3)	780 (2)	-90 (2)	4.6 (1)	C363	-1491 (4)	-390 (3)	3548 (2)	7.9 (2)
C1	1815 (2)	-1707 (2)	1654 (1)	2.9 (1)	C364	-2159 (3)	119 (3)	3526 (2)	7.0 (2)
C2	447 (2)	-882 (2)	1258 (2)	3.2 (1)	C365	-2383 (3)	773 (3)	3086 (2)	7.3 (2)
P21	4623.9(5)	-1709.2(5)	3038.8(4)	3.08(2)	C366	-1961 (3)	923 (3)	2571 (2)	6.6 (2)
P22	4193 (2)	-1377 (2)	2151 (1)	3.2 (1)	O301	-639 (2)	2298 (1)	2137 (1)	5.2 (1)
P23	3333 (2)	-1469 (2)	1800 (1)	3.0 (1)	O302	232 (3)	2252 (3)	2617 (3)	7.0 (2)
P24	2738 (2)	-1722 (2)	2090 (1)	2.8 (1)	O302	-1882 (2)	1865 (2)	1239 (1)	5.2 (1)
P25	2982 (2)	-1885 (2)	2836 (2)	3.1 (1)	O302	-2494 (3)	1370 (3)	675 (3)	6.2 (2)
P26	3800 (2)	-1881 (2)	3328 (1)	3.2 (1)					
O201	5325 (1)	-1108 (2)	3538 (1)	4.3 (1)					
O201	5126 (3)	-226 (3)	3624 (2)	5.6 (2)					
O202	5242 (1)	-2496 (2)	3150 (1)	4.2 (1)					
O202	4871 (3)	-3280 (3)	2772 (2)	5.1 (1)					
C221	4735 (2)	-972 (2)	1791 (2)	3.4 (1)					
C222	4381 (2)	-393 (2)	1236 (2)	4.2 (1)					
C223	4883 (3)	-15 (3)	893 (2)	5.3 (1)					
C224	5741 (3)	-170 (3)	1120 (2)	6.3 (2)					
C225	6108 (3)	-735 (3)	1690 (2)	6.1 (2)					
C226	5595 (2)	-1116 (3)	2015 (2)	5.0 (1)					

C 322/76, Tab. 2

Aus Abb. 1a ist deutlich zu ersehen, daß das Molekül aus drei fast parallel zueinander laufenden Schichten besteht. Die erste und dritte Schicht besteht aus 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin mit den Phenylringen fast in einer gleichen Ebene, während die zweite Schicht sich aus 1-Methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin zusammensetzt und senkrecht zu dieser Ebene steht.

Die Bindungsparameter in den λ^5 -Phosphorin stimmen untereinander gut überein und entsprechen den Werten, die bei früheren Untersuchungen gefunden wurden⁷⁾. Der mittlere P—C-Abstand ist 1.722 Å (Lit. 1.72), der mittlere C—C-Abstand ist 1.388; er gleicht der C—C-Bindungslänge in Benzol. Die beiden λ^5 -Phosphorin-Ringe sind fast planar und die O—P—O-Ebenen stehen senkrecht darauf.

⁶⁾ F. R. Ahmed, S. R. Hall, M. G. Pippy und C. P. Huber, NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System, Ottawa 1966.

⁷⁾ U. Thewalt, Angew. Chem. 81, 783 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 769 (1969).

Der P-C-Abstand im 1-Methoxy-1-oxo-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin-Ring beträgt 1.792 Å und entspricht fast der P-C-sp³-Bindungslänge im 9-Hydroxy-9,10-dihydro-9-phosphaphenanthren-9-oxid⁸⁾. Die C12-C13- und C15-C16-Abstände haben eindeutig einen doppelbindigen Charakter erhalten (< 1.325 A >), wohingegen die übrigen C-C-Abstände (< 1.500 A >) gekurzte Einfachbindungen sind. Der 1,4-Dihydro- λ^5 -phosphorin-Ring ist ebenfalls planar und die O-P-OCH₃-Ebene steht fast senkrecht darauf. Der O-P-OCH₃-Winkel ist um 20° größer als der O-P-O-Winkel im λ^5 -Phosphorin, jedoch hat sich der C-P-C-Winkel kaum geändert. Die C-C-Abstände in den Phenylringen entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen normalen aromatischen Bindungslängen.

Tab. 3. a) Atomabstände in A, Standardabweichungen: (P-C, O) = 0.005 A, (C-C, O) = 0.006 A und b) Bindungswinkel in Grad

P11-O101	1.585	C26-C261	1.489	O101-P11-O102	113.5	P11-O101-C101	120.9
P11-O102	1.458	C261-C262	1.394	C16-P11-O101	104.2	P11-O101-C102	119.6
P11-C12	1.791	C262-C263	1.408	C16-P11-O102	114.5	P11-O102-C102	116.1
C12-C13	1.310	C263-C264	1.377	C12-P11-O101	103.2	P11-O102-C101	116.5
C13-C14	1.514	C264-C265	1.375	C12-P11-O102	114.5	P11-O102-C102	116.5
C14-C1	1.377	C265-C266	1.378	C16-P11-O12	105.8	P11-O102-C102	116.2
C14-C2	1.555	C266-C261	1.393	P11-C12-O13	121.2	P11-O102-C102	116.9
C14-C13	1.087			P11-C12-O121	115.9		
C15-C16	1.340	P31-O301	1.596	C13-C12-C121	122.0	C12-C121-C122	119.2
C16-P11	1.793	P31-O302	1.579	C12-C13-C121	128.1	C12-C121-C126	120.9
		P31-C32	1.725	C12-C13-C122	128.1	C126-C121-C122	119.9
C12-C121	1.493	C32-C33	1.376	C13-C14-C15	115.9	C121-C122-C123	119.4
C121-C122	1.380	C33-C34	1.419	C13-C14-C12	107.8	C122-C123-C124	119.4
C122-C123	1.413	C34-C35	1.397	C1-C14-C12	106.6	C123-C124-C125	121.4
C123-C124	1.367	C34-C2	1.511	C1-C14-C11	107.6	C124-C125-C126	120.1
C124-C125	1.353	C35-C36	1.400	C15-C14-C1	108.5	C125-C126-C121	119.8
C125-C126	1.396	C36-P31	1.725	C15-C14-C2	108.1		
C126-C121	1.387			C14-C15-C16	129.5	C16-C15-C166	122.6
		C32-C321	1.497	C15-C16-C161	122.8	C16-C15-C162	122.2
C16-C161	1.483	C321-C322	1.388	P11-C16-C161	118.0	C16-C162-C163	122.4
C161-C162	1.399	C322-C323	1.405			C162-C163-C164	120.0
C162-C163	1.366	C323-C324	1.376	O201-P21-O202	95.6	C163-C164-C165	119.4
C163-C164	1.375	C324-C325	1.397	O20-P21-O201	114.0	C164-C165-C166	120.8
C164-C165	1.364	C325-C326	1.397	O22-P21-O202	113.9	C165-C166-C161	121.2
C165-C166	1.380	C326-C321	1.385	O22-P21-O201	114.7		
C166-C161	1.395			O22-P21-O202	113.9	O22-C221-C222	119.4
		C36-C361	1.471	O20-P21-O202	114.0	O22-C221-C226	122.3
P21-O201	1.571	C361-C362	1.402	O20-P21-O201	106.7	O22-C221-C222	118.3
P21-O202	1.586	C362-C363	1.416	P21-O20-C23	118.2	O22-C222-C223	119.7
P21-C22	1.722	C363-C364	1.375	P21-C22-C221	120.2	O22-C223-C224	121.1
C22-C23	1.386	C364-C365	1.377	O23-C23-C24	128.1	O22-C224-C225	119.6
C23-C24	1.383	C365-C366	1.408	O23-C23-C25	119.9	O22-C225-C226	118.3
C24-C1	1.499	C366-C361	1.383	O23-C24-C1	121.7	O225-C226-C221	122.9
C25-C25	1.410			O24-C24-C1	117.8		
C26-C26	1.386	O101-C101	1.418	O24-C25-C26	125.9	C26-C261-C262	120.4
C27-121	1.714	O101-C102	1.452	O25-C26-P21	119.8	C26-C261-C266	120.3
		O202-C202	1.464	O25-C26-C23	120.3	C262-C261-C265	119.3
O21-C221	1.440	O301-C301	1.450	O25-C26-C261	119.8	C261-C262-C263	119.3
O221-C222	1.389	O302-C302	1.454			C262-C263-C264	119.6
O222-C223	1.397			O301-P31-O302	93.9	C263-C264-C265	121.7
O223-C224	1.387			C36-P31-O301	112.9	C264-C265-C266	118.5
O224-C225	1.398			C36-P31-O302	114.3	C265-C266-C261	121.7
O225-C226	1.387			C32-P31-O301	113.3		
O226-C226	1.387			C32-P31-O302	114.7	O32-C321-C322	122.4
O227-C226	1.387			O36-P31-C32	107.4	O32-C321-C326	119.3
O228-C221	1.387			P31-C32-C33	120.3	C326-C321-C322	118.3
				P31-C32-C321	119.6	C321-C322-C323	120.5
				C33-C32-C321	120.1	C322-C323-C324	119.8
				C32-C33-C34	126.1	C323-C324-C325	120.9
				C33-C34-C35	120.0	C324-C325-C326	118.1
				C33-C34-C2	120.2	C325-C326-C321	122.3
				C35-C34-C2	119.7		
				C34-C35-C36	128.0	C36-C361-C362	121.4
				C35-C36-P31	118.2	C36-C361-C366	121.6
				C35-C36-C361	120.7	C362-C361-C362	117.0
				P31-C36-C361	121.2	C361-C362-C363	120.4
						C362-C363-C364	120.3
						C363-C364-C365	119.8
						C364-C365-C366	120.7
						C365-C366-C361	121.6
				C14-C1-C2	112.5		
				C14-C2-C34	112.9		

[C 312/76, Tab. 3a, b]

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft fur ein Stipendium fur H. H. Pohl und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

⁸⁾ P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. 1962, 3733.

Experimenteller Teil

4,4-Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylmethyl)-1-methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin (9)

a) Eine Lösung von 490 mg (1.2 mmol) 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-ylcarbenium-tetrafluoroborat (2) in 30 ml trockenem Acetonitril wird langsam in 4.0 g (31 mmol) Ethyldiisopropylamin in 30 ml Acetonitril bei -35°C eingerührt. Danach läßt man auf Raumtemp. erwärmen, nimmt mit Benzol auf, schüttelt mit verd. Schwefelsäure und dann mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und trennt auf präparativen Dünnschichtplatten mit Kieselgel und Cyclohexan/Essigester. Neben 100 mg (26%) 6 vom Schmp. $141-142^\circ\text{C}^{2b)}$ werden 125 mg (33%) 9 vom Schmp. $210-212^\circ\text{C}$ erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.0-7.8$ (30H, m); 7.51 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 36.0$ Hz)^{*)}; 7.37 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 36.0$ Hz)^{*)}; 6.11 (2H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 35.0$ Hz); 3.39 (6H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 13.8$ Hz); 3.00 (6H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 13.8$ Hz); 2.68 (3H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 11.0$ Hz); 2.65 ppm (4H, s). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 gegen 85proz. H_3PO_4): $\delta = -64.0$; -63.7 ; -17.8 ppm. — UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 404$ ($\epsilon = 34200$); 237 nm (54000). — IR (KBr): 1240; 1040; 1640 cm^{-1} (schwach). — MS: $m/e = 631$ (100%); 616 (20); 615 (37); 324 (65); 323 (43); 316 (23); 310 (24); 309 (10); 308 (36).

$\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{O}_6\text{P}_3$ (940.9) Ber. C 74.03 H 5.89 P 10.02

Gef. C 73.70 H 5.74 P 10.29 Mol.-Masse 917 (osmometr. in Benzol)**)

b) Zu 158 mg (0.25 mmol) Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)methan (6) in 20 ml trockenem Acetonitril wird bei Raumtemp. eine Lösung von 102 mg (0.25 mmol) 2 in 20 ml Acetonitril getropft. Nach beendeter Zugabe gibt man zu der roten Lösung einen Überschuß von festem Kaliumiodid, wobei sich die Lösung aufhellt und grün fluoresziert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen, filtriert und wie oben chromatographisch getrennt: 170 mg (72%) 9. Schmp. $210-212^\circ\text{C}$.

Abbau von 9 mit Trifluoressigsäure: 135 mg (0.14 mmol) 9 werden in 15 ml Acetonitril und 5 ml Benzol gelöst, mit 10–15 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt und 5 h stehengelassen. Dann fügt man unter Rühren überschüssiges, festes NaBH_4 zu und arbeitet auf, indem man das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und an Kieselgel-Dünnschichtplatten mit Benzol/Petrolether ($60-70^\circ\text{C}$) (2:1) chromatographiert. Hierbei werden 25 mg (27%) reines 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin isoliert. Es ist identisch mit der aus 4-Methyl-2,6-diphenylphosphorin in 78% Ausb. analog Lit.⁹⁾ erhaltenen Verbindung. Schmp. $141-142^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.77$ (1H); 7.7–7.1 (11H, m); 3.37 (6H, d, $^3J_{\text{P-H}} = 14$ Hz); 2.18 ppm (3H, s). — UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 416$ ($\epsilon = 15840$), 238 nm (19800).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.52 Gef. C 73.9 H 6.45

570 mg (0.8 mmol) Bis(1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin-4-yl)carbenium-tetrafluoroborat (Kation von 6) in 55 ml Acetonitril werden zu 10 g Ethyldiisopropylamin in 100 ml Benzol gegeben und 6 d bei Raumtemp. gerührt. Bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Eisessig/Essigester (15:2:1) werden nach Umfällen aus Methanol/Wasser 200 mg (41%) 1,1-Dimethoxy-4-(1-methoxy-1-oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro- λ^5 -phosphorin-4-ylidenmethyl)-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin vom Schmp. $110-111^\circ\text{C}$, identisch mit der in Lit.¹⁰⁾ beschriebenen Verbindung, isoliert.

*) Werte aus dem in den Benzolringen perdeutierten 9.

***) Ausgeführt vom Mikroanalyt. Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

9) K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 881 (1968).

10) W. Schäfer und K. Dimroth, Tetrahedron Lett. **1972**, 843.