

Doppelylide, I¹⁾

Synthese und Eigenschaften von Hexamethyl- und *sym*-Tetramethyldiphenylcarbodiphosphoran

Hubert Schmidbaur*, Oswald Gasser und M. Sakhawat Hussain*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München

Eingegangen am 30. Dezember 1976

Hexamethylcarbodiphosphoran, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**1**), ist durch trockene Destillation der Mischung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHP}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ (**2a**) mit NaH oder aus **2a** und *n*-Butyllithium darstellbar. **2a** entsteht aus $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ mit den Yliden $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ unter Abspaltung von $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{F}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$. Auch $[(\text{CH}_3)_3\text{PCHP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ (**2b**) und $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}_2$ (**3b**) ergeben mit *n*-BuLi die Verbindung **1**. Nach spektroskopischen Daten besitzt **1** einen hohen Carbanioncharakter am zentralen C-Atom. Nichtkumulierte Isomere **1a**, **b** wurden nicht gefunden. Mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ entsteht unter Umylidierung das Seitenkettenderivat $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ (**4**). – $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**6**) wurde aus dem korrespondierenden Dibromid **5** mit NaNH_2 im THF dargestellt. Das gelbe Doppelylid ist im Gegensatz zu **1** leicht zersetzlich.

Double Ylides, I¹⁾

Synthesis and Some Properties of Hexamethyl- and *sym*-Tetramethyldiphenylcarbodiphosphorane

Hexamethylcarbodiphosphorane, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (**1**), can be prepared by heating of a mixture of $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHP}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ (**2a**) with NaH, or from **2a** with *n*-BuLi. **2a** is obtained by the reaction of $(\text{CH}_3)_3\text{PF}_2$ with the ylides $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ or $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ with elimination of $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{F}$ or $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$, resp. The reaction of the chlorides $[(\text{CH}_3)_3\text{PCHP}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ (**2b**) and $[(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}_2$ (**3b**) with *n*-BuLi yields also **1**. Spectroscopic data indicate a high carbanionic character for the central carbon in **1**. No non-cumulated isomers (**1a**, **b**) have been detected. With $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, a side-chain derivative $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{CH}_3)_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ (**4**) is formed in a transylidation reaction. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**6**) was prepared from the corresponding dibromide **5** with NaNH_2 in THF. Contrary to compound **1**, this yellow double ylide is a very labile compound.

Bis(phosphoranyliden)methane („Carbodiphosphorane“) der Formel $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$ finden als Reagentien in der Organischen Synthese²⁻⁴⁾, als vorzügliche Liganden in der

* Humboldt-Stipendiat. Gegenwärtige Adresse: Dept. of Chemistry, Univ. of Peshawar, Pakistan.

¹⁾ Frühere Mitteilungen dieser Reihe: ^{1a)} O. Gasser und H. Schmidbaur, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6281 (1975); Angew. Chem. **88**, 542 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 502 (1976). –

^{1b)} M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 721 (1976). – ^{1c)} A. Wohlleben und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **89**, 428 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 417 (1977).

²⁾ H. J. Bestmann und R. Zimmermann in Organic Phosphorus Compounds, G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausg., Vol. III, S. 1 ff. Wiley-Interscience, New York 1972.

³⁾ F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961).

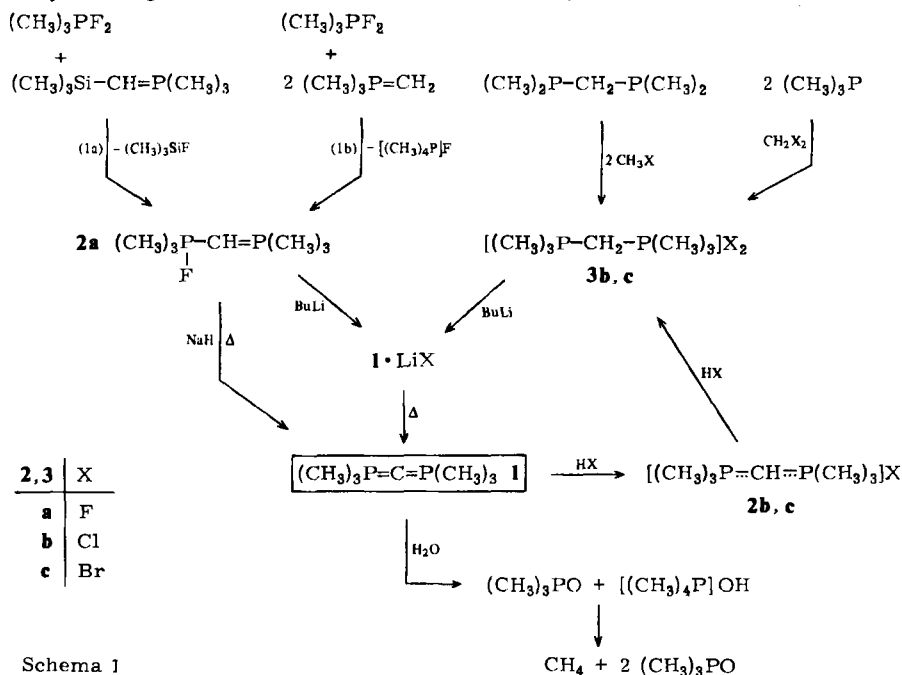
⁴⁾ G. H. Birum und C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4198 (1966); J. S. Driscoll, D. W. Grisley, J. V. Pustinger, J. E. Harris und C. N. Matthews, J. Org. Chem. **29**, 2427 (1964).

Komplexchemie^{1,5)} sowie wegen einiger bemerkenswerter physikalisch-chemischer Phänomene^{6,7)} in verschiedenen Laboratorien unter ganz unterschiedlichen Gesichtspunkten erhebliches Interesse⁸⁾. Einschlägige Untersuchungen waren bisher stark eingeschränkt durch die Tatsache, daß bis vor kurzem nur eine einzige Verbindung dieses Typs, nämlich das Hexaphenylderivat, bekannt war. Wir beschreiben nun in Ergänzung vorläufiger Mitteilungen¹⁾ die Synthese der Hexamethylverbindung^{1a)} sowie eines weiteren^{1b)} gemischt methyl/phenyl-substituierten Homologen und ihre wichtigsten Eigenschaften. In zwei nachstehenden Arbeiten wird über die Strukturbestimmung der ersteren durch Elektronenbeugungsanalyse und über die Koordinationschemie dieser Verbindung berichtet⁹⁾.

I. Hexamethylcarbodiphosphoran (1)

1. Synthesen

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, in Anlehnung an die Darstellung der Phenylhomologen³⁾ zum Ziele zu kommen oder Entsilierungsmethoden einzusetzen,



Schema 1

⁵⁾ W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2847 (1974); W. C. Kaska, D. K. Mitchell und R. E. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. **47**, 391 (1973).

⁶⁾ A. T. Vincent und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 617.

⁷⁾ J. I. Zink und W. C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7510 (1973).

⁸⁾ R. Appel, F. Knoll, H. Schöler und H.-D. Wihler, Angew. Chem. **88**, 769 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 701 (1976).

^{9a)} H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977). — ^{9b)} E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser und H. Schmidbaur, ebenda **110**, 3508 (1977), nachstehend.

die sich bei Mono-yliden bewährt hatten¹⁰⁾, gelang die Synthese von **1** durch Übergang auf Fluorphosphoran-Vorstufen^{1a)} (s. Schema 1).

Nach (1a) oder (1b) wird zunächst das Mono-ylid **2a** erhalten, das dann nur durch Erhitzen mit extrem starken Basen weiter dehydrofluoriert werden kann. Die Ausbeuten an **1** sind trotz der dabei notwendigen Temperaturen bis 160°C noch erstaunlich gut.

Die Übertragung der Reaktionen (1a, b) auf das entsprechende Chlorid oder Bromid stieß zunächst deshalb auf Schwierigkeiten, weil solche Salze noch nicht bekannt und schwer rein darstellbar waren. So liefert die Umsetzung von Methylchlorid mit Trimethylphosphin nur (Chlormethyl)trimethylphosphoniumchlorid, während mit Methylbromid dabei auch Tetramethylphosphoniumbromid gebildet wird. Über das kürzlich erstmals dargestellte Bis(dimethylphosphino)methan¹¹⁾ sind aber die Salze **3b, c** zugänglich. Ihre Dehydrohalogenierung mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und die anschließende Pyrolyse ergeben ebenfalls **1**.

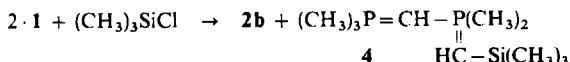
2. Eigenschaften und Derivate

1 ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit, die ohne Zersetzung destillierbar ist. Die Substanz ist außerordentlich aggressiv und übertrifft in ihrer Empfindlichkeit gegen Oxidation und Hydrolyse praktisch alle anderen Ylidverbindungen. In feiner Verteilung tritt an Luft Selbstentzündung ein, ungenügend gereinigtes Schutzgas führt zu heftiger Qualmbildung. Schliffdichtungsmittel, auch PTFE, werden in kürzester Zeit zersetzt. Die Reaktion mit Wasser, die zu stark alkalischen Lösungen führt, verläuft explosionsartig. Hauptprodukte sind $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{OH}$.

Mit einem Äquivalent Halogenwasserstoff entstehen die Ylid-Salze **2a–c**, mit einem weiteren Äquivalent die Phosphonium-Salze **3b, c** (s. Schema 1).

1 reagiert heftig mit Halogenkohlenwasserstoffen. Mit CH_2Cl_2 und CHCl_3 entsteht dabei unter anderem **2b**. Auch **2a** wird von CH_2Cl_2 in **2b** verwandelt, wobei Chlorfluormethane als Nebenprodukte beobachtet werden.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Reaktion mit *Trimethylchlorsilan*. Sie führt nämlich unerwartet zu einer formalen Substitution in der Seitenkette, weil durch ein zweites Mol des Ylids **1** die Möglichkeit zur Umylidierung¹⁰⁾ gegeben ist. Als alleinige Produkte werden **2b** und **4** erhalten.



Das Vorprodukt **2a** ist wie **1** sehr schwer zu handhaben, da es zusätzlich zu einer erheblichen Reaktivität gegen Luft und Feuchtigkeit auch Glasgefäße angreift. Es ist nicht gelungen, Kristalle zu erhalten, die eine röntgenographische Strukturanalyse zugelassen hätten, und auch analytische Untersuchungen waren sehr erschwert. Demgegenüber sind **2b, c** wesentlich weniger reaktionsfähig. Während **2a** noch deutliche Anzeichen für einen partiell kovalenten Charakter hat (sublimierbar, Molekül-Ion im Massenspektrum, tiefer Schmp., Löslichkeit), sind **2b, c** offensichtlich ionisch aufgebaut. Dies erinnert daran, daß auch „Tetraethylphosphoniumfluorid“ die Eigenschaften

¹⁰⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).

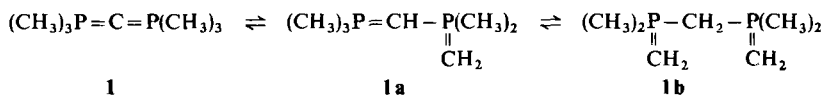
¹¹⁾ H. H. Karsch und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. **B 32**, 762 (1977).

eines Fluortetraethylphosphorans zeigt, wogegen das zugehörige Chlorid und Bromid Ionenkristalle sind¹²⁾.

3. Spektren und Struktur

1 zeigt im *Massenspektrum* das Molekül-Ion bei $m/e = 164$ mit großer Intensität. Ionen kleinerer Massen resultieren vor allem durch Abspaltung von Methylgruppen oder Ethan, wie es die einfache Molekülformel erwarten läßt. Das *Infrarotspektrum* ist sehr bandenarm, was auf eine hohe Symmetrie schließen läßt. Keines der Spektren war von so guter Qualität, daß eine weitere Auswertung möglich gewesen wäre, da praktisch alle Trägermaterialien von der Substanz angegriffen werden. Bei *Raman-Aufnahmen* wurde auch bei Laseranregung starke Fluoreszenz beobachtet. Das *UV-Photoelektronen-Spektrum* ergab durch eine erste Bande geringster vertikaler Ionisierungsenergie von nur 6,45 eV einen eindrucksvollen Beweis dafür, daß die Elektronen der Ylidfunktion in **1** auf einem besonders energiereichen Niveau angetroffen werden. Das Monoylid $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ zeigt die niedrigste Ionisierungsenergie bei 6,78 eV¹³⁾. Dies läßt für **1** auf eine kumulierte Doppelylid-Struktur hoher Polarität $\overset{\delta+}{\text{P}}=\overset{\delta-}{\text{C}}=\overset{\delta+}{\text{P}}$ schließen.

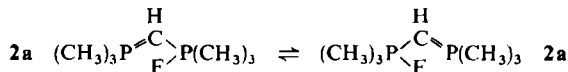
Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren bestätigen die symmetrische Molekülformel. Ihre chemischen Verschiebungen für das ylidische C-Atom und die P-Atome in den ¹³C- bzw. ³¹P-Spektren deuten ebenfalls an, daß für die PCP-Brücke hohe Polarität im vorstehend formulierten Sinne anzunehmen ist. Reine Proben der Verbindung zeigen auch bei höherer Temperatur die ¹H-C-³¹P- und ¹H-¹³C-Kopplungen, die bei rascher Prototropie (z. B. **1** \rightleftharpoons **1a** \rightleftharpoons **1b**) verschwinden oder sich erheblich verändern müßten. Daraus ist zu schließen, daß Isomere **1a** oder **1b** mit **1** höchstens in sehr kleinen Konzentrationen im Gleichgewicht liegen und daß die möglichen Isomerisierungsvorgänge in Abwesenheit von (vor allem protischen) Verunreinigungen relativ langsam ablaufen.



Erst bei Gegenwart von Komplexbildnern scheinen sich die Verhältnisse zu ändern, da dann Derivate von **1a** und **1b** beobachtet werden, so daß **1** ambidenten Reaktionsverhalten zeigt¹⁴⁾.

Weitere Information über die Molekülstruktur von **1** ergab erst die Elektronenbeugungsanalyse^{9b)}.

Das Vorprodukt **2a** wird durch seine NMR-Spektren als fluktuierende Verbindung charakterisiert. Seine benzolischen Lösungen weisen für ¹H auch bei -80°C ein symmetrisches A₉XX'A₉-Multipllett auf und für ³¹P-¹H wird entsprechend ein Singulett registriert. Ein ¹⁹F-Signal wird dagegen überhaupt nicht gefunden, und weder ¹H- noch ³¹P-Signale zeigen eine Kopplung mit ¹⁹F-Kernen. Diese Befunde sind insgesamt bisher nur durch einen raschen F-Platzwechsel im Sinne von



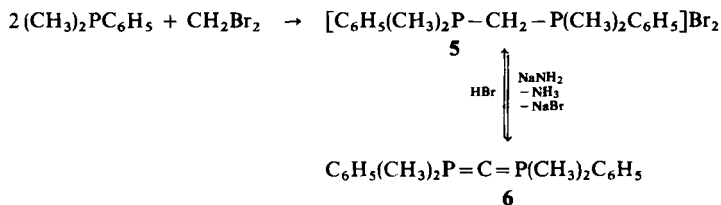
¹²⁾ H. Schmidbaur, K. H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler und J. Weidlein, Chem. Ber. **106**, 1226 (1973).

¹³⁾ K. A. Ostoja-Starzewski, Dissertation, Univ. Frankfurt 1977; K. A. Ostoja-Starzewski, W. Richter und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **109**, 473 (1976). Dort weitere Literatur.

zu erklären. Durch einen solchen Prozeß, der auch intermolekular denkbar wäre, wird auch die 1:2:1-Aufspaltung des HC-Signals gewährleistet und die unerwartete Hochfeldverschiebung des ^{31}P -Signals ($-32,8$ ppm) plausibel gemacht. Der Erwartungswert für letztere wäre das arithmetische Mittel der δ -Werte eines pentakordinierten P-Atoms (ca. -85 ppm)¹²⁾ und eines Ylid-P-Atoms (ca. $+5$ ppm), also ca. -40 ppm. Die Übereinstimmung ist demnach zufriedenstellend.

II. *sym*-Tetramethyldiphenylcarbodiphosphan (6)

Das in der Reihe der vier symmetrischen Methyl-/Phenylcarbodiphosphorane fehlende Glied **6** wurde nach den schon für die Hexaphenyl- und Dimethyltetraphenylhomologen erfolgreich angewendeten Verfahren dargestellt. Die Isolierung erwies sich jedoch wegen der geringen Stabilität des Produkts als schwierig und die Identifizierung gelang nur über ein Derivat und spektroskopische Daten.



6 ist eine kristalline Verbindung, die sich bei Raumtemperatur rasch zersetzt. Auf Zusatz etherischer HBr wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das für ein $(\text{A}_6\text{X})_n$ -System erwartete Pseudotriplett im Bereich der aliphatischen Protonen und ein Phenylmultiplett (6:5). Das $\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment führt zu einem Singulett der CH_3 -Protonen bei nur geringer Vereinfachung des C_6H_5 -Signals.

Das $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ergibt entsprechend für die Methyl-C-Atome ein AXX'-Quintett, das nur bei Zusatz eines paramagnetischen Relaxationspromotors ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) von einem intensitätsschwachen Triplett des Ylid-C-Atoms begleitet wird (vgl. in Lit.^{1b)}). Die Signalgruppe der Phenyl-C-Atome ist klar getrennt in das AXX'-Quintett der C¹-Position und das Multiplett der *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatome. Die einzelnen Parameter passen sich gut in die Vergleichswerte der Homologen ein^{1b)}.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Verband der Chemischen Industrie* sowie – durch Chemikalienspenden – von den Firmen *Hoechst AG* und *Bayer AG*. M. S. Hussain dankt der *Humboldt-Stiftung* für ein Forschungsstipendium. Herrn Univ. Doz. Dr. F. H. Köhler verdanken wir die ^{13}C -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Fluortrimethyl[(trimethylphosphoranyliden)methyl]phosphoran (**2a**)

a) Zu 23.9 g Difluortrimethylphosphoran¹⁴⁾ (209 mmol) in 100 ml Benzol wird bei Rückflußtemp. eine Lösung von 33.4 g Trimethyl(trimethylsilylmethylen)phosphoran¹⁰⁾ (206 mmol) in 50 ml Benzol getropft. Anschließend wird weitere 8 h unter Rückfluß gehalten, bis die Bildung des gasförmigen Trimethylfluorsilans beendet ist. Nach Rühren über Nacht wird zur Zerstörung von Trimethylphosphinoxid mit etwas NaH 2 h erhitzt, das Lösungsmittel dann i. Vak. entfernt und der gelbe Rückstand bei ca. 60°C/0.1 Torr sublimiert. Ausb. 33.0 g (87%), farblose Kristalle, Schmp. 78°C. Mit Benzol wird eine zweite, schwerere flüssige Phase gebildet. — MS (30 eV, 30°C): $m/e = 184$ (M^+). — ¹H-NMR ([D₈]Toluol, TMS ext., +30°C): CH₃ δ = 0.93 (A₉XX'A₉, N = 11.3 Hz), CH -0.14 (t, J(HCP) = 21.5 Hz). — ¹⁹F-NMR (wie ¹H): Kein Signal. — ³¹P-{¹H}-NMR (wie ¹H, H₃PO₄ ext.): δ = -32.8 (s).

C₇H₁₉FP₂ (184.2) Ber. C 45.65 H 10.40 Gef. C 45.31 H 10.57

b) 4.0 g Trimethylmethylenphosphoran¹⁰⁾ (44 mmol) und 2.5 g (CH₃)₃PF₂¹⁴⁾ (22 mmol) werden zusammenpipettiert und die Reaktionsmischung vorsichtig auf 60–65°C erhitzt, bis unter Gasentwicklung die Umsetzung beginnt. Nach dem Ende der Reaktion wird das gebildete Tetramethylphosphoniumfluorid¹²⁾ absublimiert (20–40°C/0.1 Torr). Die Sublimation des Rückstands bei 60°C/0.1 Torr ergibt 3.2 g **2a** (79%).

Bis(trimethylphosphoranyliden)methan (**1**)

a) Die Suspension von 16.0 g **2a** (87 mmol) in 30 ml Benzol wird unter Rühren bei -20°C zu 43.7 ml einer 2 M n-BuLi-Lösung in Hexan getropft. Anschließend läßt man erwärmen und über Nacht bei 20°C weiterrühren. Nach Abziehen der Lösungsmittel i. Vak. ergibt die trockene Destillation bei 90–160°C/0.1 Torr ein fast farbloses Rohprodukt, das über etwas NaH redestilliert werden sollte. Sdp. 41°C/0.1 Torr, Ausb. 13.1 g (92%), Schmp. 0°C. Farblose, stark rauchende Flüssigkeit. — MS (70 eV, 25°C): $m/e = 164$ (M^+), 149 ($M^+ - CH_3$), 134 ($M^+ - 2CH_3$), etc. — ¹H-NMR (Benzol, 35°C, TMS ext.): CH₃ δ = 1.21 (A₉XX'A₉, N = 11.3 Hz). — ¹³C-{¹H}-NMR (wie ¹H): CH₃ δ = 23.9 (AXX', N = 136.6 Hz), C 10.8 (t, J(PC) = 78.1 Hz). — ³¹P-{¹H}-NMR (wie ¹H): δ = -29.6 (s). — IR (zwischen KBr): 2970 s, 2989 m, 2800 sw, 1422 m, 1301 s, 1280 s, 1255 ss, 1190 m, 1153 m, 1002 s, 985 m, 930 ss, 850 m, 802 sw, 756 m, 720 m, 700 m, 660 Sch, 646 m, 585 cm⁻¹.

C₇H₁₈P₂ (164.2) Ber. C 51.21 H 11.05 Gef. C 50.84 H 11.02

b) Die Mischung aus 5.40 g **2a** (29.4 mmol) und einem Überschuß von 1.3 g (43 mmol) 80 proz. fein gepulvertem NaH wird langsam auf 90°C erhitzt und 1 h bei dieser Temp. belassen. Nach Abkühlen auf 60°C wird das Produkt bei 10⁻¹ Torr abkondensiert. Redestillation über etwas NaH ergibt reines **1**. Ausb. 3.0 g (62%).

c) Die Umsetzungen von **2b**, **3b** und **3c** mit n-BuLi in Ether führen bei nachfolgender Pyrolyse ebenfalls zu **1** (siehe bei **2a** → **1**). Die Pyrolysetemperaturen liegen bei 100–170°C, die Ausbeuten schwanken je nach Pulverisierungsgrad und Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 50 und 85%.

Reaktionen: Die Umsetzung von **2a** mit CH₂Cl₂ oder von **1** mit stöchiometrischen Mengen HCl ergeben Trimethyl[(trimethylphosphoranyliden)methyl]phosphoniumchlorid¹⁵⁾ (**2b**), Schmp. 168°C, Ausb. nicht bestimmt. — ¹H-NMR (CH₂Cl₂, 30°C, TMS ext.): CH₃ δ = 2.0 („t“, 18 H, N = 12.8 Hz), CH 0.65 (t, 1H, J(HCP) = 5.0 Hz). — ³¹P-NMR (wie ¹H): δ = 10.5 (s).

C₇H₁₉ClP₂ (200.6) Ber. C 41.91 H 9.55 Gef. C 42.37 H 9.79

¹⁴⁾ A. J. Downs und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta Part A **23**, 683 (1967).

¹⁵⁾ Das Iodid ist bereits bekannt: H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3556 (1968).

Aus 0.60 g **1** (3.7 mmol), gelöst in 20 ml Ether, entsteht beim Einleiten von trockenem HCl-Gas ein Niederschlag von *Methylenbis(trimethylphosphoniumchlorid)* (**3b**), Ausb. nach Umfällen aus Ethanol mit Benzol 0.50 g (57%), Schmp. 280°C (Zers.). – ¹H-NMR (in CF₃CO₂H, 30°C, TMS ext.): CH₃ δ = 2.43 (s, d⁴, 18H, *N* = 14.0 Hz), CH₂ 4.20 (t, 2H, *J*(HCP) = 18.0 Hz).

C₇H₂₀Cl₂P₂ (237.1) Ber. C 35.46 H 8.50 Gef. C 35.63 H 8.74

Mit HBr entsteht analog das *Dibromid* **3c**, Schmp. 290°C (Zers.). Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht dem von **3b**.

C₇H₂₀Br₂P₂ (326.0) Ber. C 25.79 H 6.18 Gef. C 25.18 H 6.21

Das gleiche Salz **3c** wird aus 4.35 g CH₂Br₂ (25 mmol) und 3.8 g (CH₃)₃P (50 mmol) in 20 ml Ether unter Rückfluß erhalten. Nach 10 h Ausb. 1.8 g (22%). Bei längerer Reaktionszeit oder beim Erhitzen im Bombenrohr steigt die Ausb. an. Es entstehen auch Nebenprodukte, vor allem [(CH₃)₄P]Br. Letzteres ist durch Ausfällen von **3c** aus Ethanol mit CH₂Cl₂ abzutrennen.

Dimethyl[(trimethylphosphoranylid)methyl](trimethylsilylmethylen)phosphoran (**4**): 1.6 g **1** (9.76 mmol) in 10 ml Benzol werden unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.53 g (CH₃)₃SiCl (4.88 mmol) in 5 ml Benzol versetzt. Nach 2 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit Benzol gewaschen und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Destillation Ausb. 0.65 g (56%), Sdp. 78°C/0.1 Torr. Der Niederschlag besteht aus **2b** (IR, NMR). – ¹H-NMR (Benzol, 35°C): (CH₃)₃P δ = 0.66 (d, 9H, *J*(HCP) = 12.8 Hz), (CH₃)₂P 0.98 (d, 6H, *J*(HCP) 10.9 Hz), PCHP – 0.22 (m, 1H), CHSi – 0.56 (d, 1H, *J*(HCP) = 9.0 Hz), CH₃Si 0.43 (s, 9H). – ³¹P-NMR (wie ¹H): δ = 1.17 und 2.44 (AB, *J*(PCP) = 27 Hz).

C₁₀H₂₆P₂Si (236.3) Ber. C 50.82 H 11.09 Gef. C 50.01 H 11.02

sym-Tetramethyldiphenylcarbodiphosphoran (**6**): 10.54 g Dimethylphenylphosphin (76.4 mmol) werden mit 1.75 ml (6.64 g, 38.2 mmol) Dibrommethan 24 h in einem Ölbad von 180°C unter Rückfluß erhitzt. Das so erhaltene harte kristalline Produkt wurde 24 h in 50 ml Diethylether gerührt, um lösliche Verunreinigungen zu entfernen, dann filtriert und mit 10 ml Benzol und 3 × 10 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. Ausb. 12.2 g (71%) **5**. Zur weiteren Reinigung wurde aus wenig heißem Ethanol auf Zusatz von Methylenchlorid und Kühlen auf –18°C kristallisiert. – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, 35°C, TMS ext.): CH₃ δ = 2.43 (d, 6H, *J*(HCP) = 13.5 Hz), CH₂ 4.75 (t, 1H, *J*(HCP) = 16.5 Hz), C₆H₅ 7.87 (m, 5H). – ³¹P-¹H-NMR (wie oben, H₃PO₄ ext.): δ = 22.37 (s).

C₁₇H₂₄Br₂P₂ (450.1) Ber. C 45.36 H 5.37 Gef. C 44.85 H 5.52

2.18 g des Dibromids **5** (4.9 mmol) werden in 50 ml Tetrahydrofuran suspendiert und nach Zusatz von 0.73 g Natriumamid (18.7 mmol, Überschuß) **4d** bei 25°C und abschließend 4 h bei 55°C gerührt. Nach Filtrieren wird das tiefgelbe Filtrat i. Vak. bei 20°C eingedampft und der Rückstand mit Diethylether aufgenommen. Das bei –78°C erhaltene gelbe kristalline Material zersetzt sich oberhalb 0°C bald zu einer klebrigen Masse. In Lösung bei –18°C ist **6** gut lagerfähig. – ¹H-NMR (C₆D₆, 10°C, TMS ext.): CH₃ δ = 1.25 (d, 6H, *J*(HCP) = 12.3 Hz), C₆H₅ 7.80 (m, 6H). – {³¹P}-¹H: CH₃ δ = 1.25 (s). – ¹³C-¹H-NMR (C₆D₆, 10°C, gegen C₆D₆, Δδ = 127.8): CH₃ δ = 21.5 (AXX', quin, *J*(CP) – *J*(CP') = 35.3 Hz), =C= 5.8 (t, *J*(PC) = 73.2 Hz), C¹ 139.8 (AXX', „*J*“ = 42.7 Hz), C_{o,m,p} 128.5 (m).

Aus THF-Lösungen von **6** fällt auf Zusatz etherischer HBr das farblose Phosphoniumsalz **5** aus (IR- und NMR-Vergleich).

[549/76]