



## Experimenteller Teil

(Chlordiphenylphosphoranyliden)(triphenylphosphoranyliden)methan (**3**): Zur Suspension von 10.0 g (17.7 mmol) **1** in 200 ml absol. Toluol werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter starkem Rühren auf einmal 2.90 g (17.7 mmol)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$  zugegeben. Zur Erhöhung der Löslichkeit von **1** gibt man noch 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu. Nach 10 min färbt sich die Mischung gelb, nach 12 h ist die Reaktion beendet. Um Erwärmung der Lösung zu vermeiden, filtriert man schnell ausgefallenes  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PCl}_2$  ab und zieht i. Hochvak. unter Beibehaltung der Kühlung das Toluol ab. Nach kurzer Zeit kann das Kühlbad entfernt werden, da die Verdunstungskälte zur Kühlung ausreicht. Die Lösung wird auf 50 ml eingeeengt, dann filtriert man den leuchtend gelben Feststoff ab und trocknet ihn i. Vak. unter Kühlung auf  $-78^{\circ}\text{C}$ . Ausb. 5.44 g (62%); Schmp.  $99^{\circ}\text{C}$ .

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = +2.5$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 41.5$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ),  $+8.7$  (d,  $^2J(\text{PP})$  s. o.,  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{ClP}_2$  (494.5) Ber. C 75.23 H 5.05 Cl 7.15 P 12.54  
Gef. C 75.07 H 5.49 Cl 7.22 P 12.31  
Molmasse 494 (massenspektrometr.)

[(Diphenylphosphoryl)methyl]triphenylphosphonium-chlorid (**5**) durch Hydrolyse von **3**: Aus der Lösung von 3.00 g (6.10 mmol) **3** in 50 ml absol. Toluol fällt nach Zugabe von 0.10 g Wasser nach wenigen min **5** aus. Man wäscht mit Toluol und trocknet bei  $40-50^{\circ}\text{C}$ . Ausb. 2.80 g (92%); Schmp.  $246^{\circ}\text{C}$ .

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +19.9$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 13.5$  Hz,  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ),  $+21.8$  (d,  $^2J(\text{PP})$  s. o.,  $\text{PPh}_3$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{OP}_2\text{Cl}$  (512.5) Ber. C 72.58 H 5.27 Cl 6.93 P 12.09  
Gef. C 72.29 H 5.27 Cl 7.36 P 11.75

Chlor[(triphenylphosphoranyliden)methyl]diphenylphosphonium-chlorid (**6**) durch Hydrochlorierung von **3**: In eine Lösung von 2.50 g (5.10 mmol) **3** in 20 ml Toluol leitet man bei  $-5^{\circ}\text{C}$  solange trockenes HCl-Gas ein, bis die gelbe Farbe verschwunden ist. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 2.60 g (100%) **6** zurück; Schmp.  $178-180^{\circ}\text{C}$ .

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +17.6$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 10.0$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ),  $+56.7$  (d,  $^2J(\text{PP})$  s. o.,  $\text{PPh}_2\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{ClP}_2\text{Cl}$  (531.0) Ber. Cl 13.37 Gef. Cl 12.92

[(Diphenylphosphino)methylen]triphenylphosphoran (**7**) durch Dechlorierung von **6**: Zu 1.00 g (2.80 mmol) **6** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man 0.21 g (2.80 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ . Nach kurzer Zeit fällt  $(\text{CH}_3)_3\text{PCl}_2$  aus, das abfiltriert wird. Aus dem Filtrat lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels 1.20 g (93%) **7** isolieren; Schmp.  $112-114^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>3)</sup>  $113-115^{\circ}\text{C}$ ).

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta = +24.6$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 149$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ),  $-17.8$  (d,  $^2J(\text{PP})$  s. o.,  $\text{PPh}_2$ ), Lit.<sup>3)</sup>:  $\delta = +23.0$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 150$  Hz,  $\text{PPh}_3$ ),  $-19.5$  (d,  $\text{PPh}_2$ ).

<sup>3)</sup> K. Issleib und R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. **699**, 40 (1966).