Chem. Ber. 111, 2054 – 2055 (1978)

(Chlordiphenylphosphoranyliden)(triphenylphosphoranyliden)methan, $Ph_3P = C = PPh_2Cl^{1}$

Rolf Appel* und Horst-Dieter Wihler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 14. Oktober 1977

$(Chlorodiphenylphosphoranylidene)(triphenylphosphoranylidene)methane, Ph_3P = C = PPh_2Cl^{1}$

Dechlorination of chloro[chloro(triphenylphosphoranylidene)methyl]diphenylphosphonium chloride (1) by tris(dimethylamino)phosphine gives 1,1,3,3-tetraphenyl-2,4-bis(triphenylphosphonio)- $1\lambda^5$,3 λ^5 -diphosphacyclobutadiene dichloride (4) ²⁾ via the chloropentaphenylcarbodiphosphorane 3, which could be isolated. Some reactions of this first *P*-chloro-substituted carbodiphosphorane are reported.

Bei der Dechlorierung von Chlor[chlor(triphenylphosphoranyliden)methyl]diphenylphosphonium-chlorid (1) mit Tris(dimethylamino)phosphin oder Trimorpholinophosphin entsteht über eine thermisch instabile Zwischenstuse das 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,4-bis(triphenylphosphonio)- $1\lambda^5$,3 λ^5 -diphosphacyclobutadien-dichlorid (4) 2).

Durch Variation der Reaktionsführung gelang uns jetzt die Isolierung des zwischengelagerten monomeren Dechlorierungsproduktes, das entgegen unserer früheren Annahme nicht in der Konstitution 2 sondern als *P*-chlor-substituiertes Carbodiphosphoran 3 vorliegt.

$$\begin{bmatrix} \text{C1} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{--C}(\text{C1})\text{---}P\text{Ph}_{2} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{--C}(\text{C1})\text{---}P\text{Ph}_{2} \\ \text{--R}_{3}\text{PCI}_{2} \end{bmatrix}^{2+} \\ \text{C1} \\ \begin{bmatrix} \text{Ph}_{3}\text{P}\text{---}\text{C}\text{---}P\text{Ph}_{2} \\ \text{Ph}_{2}\text{P}\text{---}\text{C}\text{---}P\text{Ph}_{3} \end{bmatrix}^{2+} \\ \text{2} \\ \text{C1} \\ \text{R} = -\text{N}(\text{CH}_{3})_{2} \\ \text{--N} \\ \text{0} \\ \textbf{3} \\ \text{+-H}_{2}\text{O} \\ \textbf{--} \\ \textbf{N} \\ \textbf{5} \end{bmatrix} + \text{C1} \\ \begin{bmatrix} \text{Ph}_{3}\text{P}\text{---}\text{C}\text{H}\text{---}P\text{Ph}_{2} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{---}\text{C}\text{H}\text{---}P\text{Ph}_{2} \end{bmatrix}}^{2+} \\ \text{C1} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{---}\text{C}\text{----}P\text{Ph}_{3} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{----}\text{C}\text{----}P\text{Ph}_{3} \\ \text{C1} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{----}\text{C}\text{H}\text{----}P\text{Ph}_{2} \\ \text{C1} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{----}\text{C}\text{H}\text{----}P\text{Ph}_{2} \\ \text{C2} \\ \text{Ph}_{3}\text{P}\text{----}\text{C}\text{H}\text{------}P\text{Ph}_{2} \\ \text{C3} \\ \text{C4} \\ \text{C4} \\ \text{C5} \\ \text{C6} \\ \text{C7} \\ \text{C6} \\ \text{C6} \\ \text{C7} \\ \text{C6} \\ \text{C7} \\ \text{C6} \\ \text{C8} \\ \text$$

 ^{9.} Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 8. Mitteil.: R. Appel und W. Morbach, Synthesis, 1977, 699.

²⁾ R. Appel, F. Knoll und H. D. Wihler, Angew. Chem. 89, 415 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 402 (1977).

[©] Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1978

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) [(CH₃)₂N]₃P zugegeben. Zur Erhöhung der Löslichkeit von 1 gibt man noch 20 ml CH₂Cl₂ 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 [(CH₃)₂N]₃PCl₂ 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 eingeengt, 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 °C.

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (Toluol, $H_{3}PO_{4}$ ext.): $\delta = +2.5$ (d, $^{2}J(PP) = 41.5$ Hz, PPh_{3}), +8.7 (d, $^{2}J(PP)$ s. o., $PPh_{2}Cl$).

[(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°C. Ausb. 2.80 g (92%); Schmp. 246°C.

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (CH₂Cl₂): $\delta = +19.9$ (d, $^{2}J(PP) = 13.5$ Hz, P(O)Ph₂), +21.8 (d, $^{2}J(PP)$ s. o., PPh₃).

Chlorf (triphenylphosphoranyliden)methyl Jdiphenylphosphonium-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° 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°C.

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (CH₂Cl₂): $\delta = +17.6$ (d, $^{2}J(PP) = 10.0$ Hz, PPh₃), +56.7 (d, $^{2}J(PP)$ s. o., PPh₂Cl).

[(Diphenylphosphino)methylen]triphenylphosphoran (7) durch Dechlorierung von 6: Zu 1.00 g (2.80 mmol) 6 in 10 ml CH₂Cl₂ gibt man 0.21 g (2.80 mmol) (CH₃)₃P. Nach kurzer Zeit fällt (CH₃)₃PCl₂ aus, das abfiltriert wird. Aus dem Filtrat lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels 1.20 g (93%) 7 isolieren; Schmp. 112–114°C (Lit. 3) 113–115°C).

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (CH₂Cl₂) $\delta = +24.6$ (d, $^{2}J(PP) = 149$ Hz, PPh₃), -17.8 (d, $^{2}J(PP)$ s. o., PPh₂), Lit. $^{3)}$: $\delta = +23.0$ (d, $^{2}J(PP) = 150$ Hz, PPh₃), -19.5 (d, PPh₂).

[346/77]

³⁾ K. Issleib und R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. 699, 40 (1966).