

Über C,P-diphosphinosubstituierte Methylenphosphorane

Rolf Appel*, Manfred Wander und Fritz Knoll

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

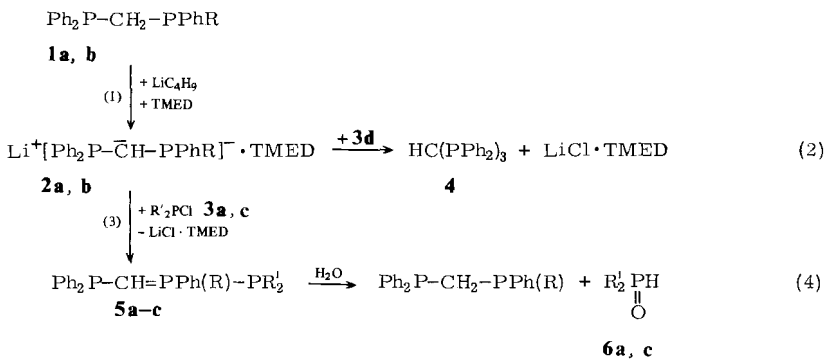
Eingegangen am 8. Juni 1978

Bei der Umsetzung von Lithium-bis(diorganylphosphino)methanid (**2a, c**) mit Dialkylchlorphosphanen reagiert nicht das C-, sondern ein P-Atom von **2** als nucleophiles Zentrum. Unter P–P-Verknüpfung entstehen die [(Diphenylphosphino)methylen](diorganylphosphino)diorganylphosphorane **5a–c**.

C,P-Phosphino Disubstituted Methylenphosphoranes

In the reaction of lithium bis(diorganylphosphino)methanide (**2a, c**) with chlorodialkylphosphanes not the C- but the P-atom of **2** is the nucleophilic center. P–P-coupling gives the [(diphenylphosphino)methylene](diorganylphosphino)diorganylphosphoranes **5a–c**.

Das aus Bis(diphenylphosphino)methan (**1b**) mit Butyllithium erhältliche Lithium-bis(diphenylphosphino)methanid (**2b**) reagiert mit Chlordiphenylphosphan unter P–C-Verknüpfung zu Tris(diphenylphosphino)methan (**4**)¹⁾. Wir beabsichtigten, diese Reaktion für die Synthese der Bis(diphenylphosphino)(diorganylphosphino)methane heranzuziehen, aus denen wir nach partieller Quartärisierung und anschließender Dehydrohalogenierung noch unbekannte [Bis(diphenylphosphino)methylen]triorganylphosphorane gewinnen wollten.



	a	b	c	d
R	CH ₃	Ph	Ph	
R'	tBu	tBu	C ₆ H ₁₁	Ph

TMED = (Me₂N)₂CH₂CH₂(NMe₂)₂

Wider Erwarten verlief nur die Reaktion von **3d** – wie bereits beschrieben¹⁾ – im Sinne von Gl. (2). In den anderen von uns untersuchten Fällen reagierte dagegen das Phosphoratom und nicht das Brücken-C-Atom als nucleophiles Zentrum unter Bildung der unseres Wissens noch unbekanntes [(Diphenylphosphino)methylen](diorganylphosphino)diorganylphosphorane **5a–c**. Zur Reaktionsbeschleunigung und Ausbeuteerhöhung fügten wir molare Mengen *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin (TMED) hinzu, dessen katalytische Wirkung²⁾ bei der Metallierung bekannt ist und das den weiteren Vorteil hat, die bei der Umsetzung anfallenden Salze komplex in Lösung zu halten.

Ebenso wie das Methanid **2b** reagiert auch das Lithiumsalz des unsymmetrischen Bisphosphans **1a** mit **3a**. Die P–P-Verknüpfung erfolgt dabei erwartungsgemäß an dem basischeren methylphenyl-substituierten P-Atom des Methanids **2a**.

Die Verbindungen **5a–c** weisen die gleiche Konstitution wie das von *Nöth* und *Meinel*³⁾ isolierte Tetraphenyldiphosphin-*N*-(diphenylphosphino)imid $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{PPh}_2$ auf, was durch analoge ³¹P-NMR-Spektren untermauert wird. In den Spektren von **5a–c** haben die Kopplungen $J(\text{P}_B\text{P}_C)$ Werte zwischen 250 und 300 Hz und $^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$ zwischen 110 bis 140 Hz. In den Spektren von **5a** und **b** taucht zusätzlich eine $^3J(\text{P}_A\text{P}_C)$ -Kopplung zwischen 5 und 6 Hz auf (s. Tab. 1).

Tab.: Präparative, analytische und spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen

Name	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	³¹ P-{ ¹ H}-NMR ^{a)} (ppm)	<i>J</i> (Hz)
Tris(diphenylphosphino)methan (4)	68	175–176 (Lit. ¹⁾ 176–178)	–11.8 (s)	
(Di- <i>tert</i> -butylphosphino)- [(diphenylphosphino)methylen]- methylphenylphosphoran (5a)			–19.9 (dd, P _A) + 7.6 (dd, P _B) + 39.3 (dd, P _C)	$^2J(\text{P}_A\text{P}_B) = 139.7$ $^3J(\text{P}_A\text{P}_C) = 5.1$ $J(\text{P}_B\text{P}_C) = 284.8$
(Di- <i>tert</i> -butylphosphino)- [(diphenylphosphino)methylen]- diphenylphosphoran (5b) ^{b)}	63	141–144 (Zers.)	–16.8 (dd, P _A) + 9.9 (dd, P _B) + 34.8 (dd, P _C)	$^2J(\text{P}_A\text{P}_B) = 110.0$ $^3J(\text{P}_A\text{P}_C) = 6.3$ $J(\text{P}_B\text{P}_C) = 301.3$
(Dicyclohexylphosphino)- [(diphenylphosphino)methylen]- diphenylphosphoran (5c) ^{c)}	70	121–125 (Zers.)	–22.1 (d, P _A) + 19.4 (dd, P _B) – 9.6 (d, P _C) ^{d)}	$^2J(\text{P}_A\text{P}_B) = 137.7$ $J(\text{P}_B\text{P}_C) = 250.7$

^{a)} Varian CFT 20, Phosphorkopf, 32 MHz, in konzentrierter CDCl₃-Lösung; bezogen auf die 85proz. H₃PO₄ als Standard für Tieffeld-Verschiebungen (Entschirmung) allgemein positive Vorzeichnung und umgekehrt; Indizierung der P-Atome nach $\text{Ph}_2\text{P}_A-\text{CH}=\text{P}_B\text{PhR}-\text{P}_C\text{R}'_2$.

^{b)} Analyse: C₃₃H₃₉P₃ (528.6, gef. 493, kryoskop. in CHBr₃)
Ber. C 75.00 H 7.39 P 17.61 Gef. C 74.70 H 7.41 P 17.67.

^{c)} Analyse: C₃₇H₄₃P₃ (580.6, gef. 546, kryoskop. in CHBr₃)
Ber. C 76.55 H 7.41 P 16.03 Gef. C 76.56 H 7.56 P 16.07.

^{d)} $^3J(\text{P}_A\text{P}_C)$ nicht zu beobachten.

Die thermische Stabilität der phosphinosubstituierten Ylide ist nur gering. Sie zersetzen sich bereits in benzolischer Lösung oberhalb 40°C zu einer Vielzahl noch nicht identifizierter Verbindungen. Daher konnten bisher nur **5b** und **c** in reiner Form isoliert und näher charakterisiert werden, die Identifizierung von **5a** erfolgte über das ³¹P-Spektrum.

Die Hydrolyse der neuen Substanzen erfolgt rasch, sie führt einheitlich zum Ausgangsbisphosphan und den betreffenden Diorganylphosphinigsäuren **6**, die über ihre NMR-Spektren, teilweise auch durch Mischungs-Schmelzpunkt mit authentischen Vergleichsproben identifiziert wurden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium F. Pascher, Bonn.

Ausgangsmaterialien und Arbeitsbedingungen: Die Bis(diorganylphosphino)methane **1a**⁴⁾ und **b**⁵⁾ sowie die Chlorphosphane **3a** und **c**⁶⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden zusätzlich nach den gebräuchlichen Verfahren getrocknet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4 und 5a–c: Zur Lösung von 50 mmol Bisphosphan **1a** bzw. **b** in 200 ml Benzol und 5.8 g (50 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin (TMED) gibt man langsam während 15 min 50 ml einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan und läßt dann 2 h rühren. Anschließend tropft man eine Lösung von 60 mmol Chlorphosphan **3a**, **c** bzw. **d** in 30 ml Benzol innerhalb 1 h zu und läßt noch 1 h rühren. Man kondensiert die Lösungsmittel i. Vak. vollständig ab, wobei darauf zu achten ist, daß der Kolbeninhalt nicht über 20–30°C erwärmt wird. Zum Rückstand gibt man 100 ml Toluol und nochmals 5.8 g TMED. Nach einiger Zeit beginnt das Produkt auszukristallisieren. Nach 2 d filtriert man die gelben Kristalle ab, wäscht mit Toluol/Heptan (1:1), nochmals mit Heptan und trocknet im Ölpumpenvak.

Hydrolyse von 5b und c: Die Lösung von 10 mmol **5b** bzw. **c** in 50 ml trockenem Chloroform wird mit 18 µl (10 mmol) Wasser versetzt. Nach 1 stdg. Rühren wird zur Trockne eingengt und mit 20 ml Ethanol versetzt. Hierbei fallen 2.5–3.0 g (65–78%) **1b** aus, die abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und getrocknet werden (Schmp. 140°C; Lit.⁵⁾ 142°C). Beim Einengen der Mutterlauge fällt noch etwas **1b** nach. Man zieht die Lösungsmittel wieder ab, nimmt mit etwas Benzol auf und fügt Petrolether bis zur beginnenden Trübung zu. Nach Stehenlassen im Kühlschrank kristallisieren 1.1 g (68%) **6a** vom Schmp. 50–53°C (Lit.⁷⁾ 55–57°C) bzw. 1.6 g (74%) **6c** vom Schmp. 75–76°C (Lit.⁸⁾ 76–77°C) aus, die abgesaugt, mit wenig Petrolether gewaschen und getrocknet werden.

Literatur

- ¹⁾ K. Issleib und H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. **312**, 456 (1970).
- ²⁾ M. D. Rausch und A. J. Sarnelli, Polyamine-Chelated Alkali Metal Compounds, A. W. Langer Ed., Advances in Chemistry Series, No. 130, Chapter 13, Am. Chem. Soc., Washington, D. C. 1974.
- ³⁾ H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967).
- ⁴⁾ R. Appel und H. Schöler, Chem. Ber. **111**, 2056 (1978).
- ⁵⁾ K. Sommer, Z. Anorg. Allg. Chem. **376**, 37 (1970).
- ⁶⁾ K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959); **3a** wurde analog erhalten.
- ⁷⁾ K. Meyer in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. XII/1, S. 197, Thieme, Stuttgart 1963.
- ⁸⁾ P. C. Crofts und D. M. Parker, J. Chem. Soc. C **1970**, 332.