

Phosphonium-benzylide und Alkali-[phosphoniumbis(benzylide)]: Beispiele für salzfreie Ylide und korrespondierende Alkalikomplexe

Hubert Schmidbauer*, Ulrich Deschler, Beatrix Milewski-Mahrla und
Beate Zimmer-Gasser

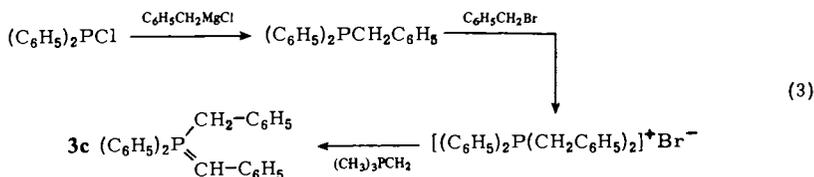
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 16. Juni 1980

Aus Phosphanvorstufen wurden mit Benzylbromid die Phosphoniumsalze $R_2P(CH_2C_6H_5)_2^+ Br^-$ (mit $R = CH_3, CH_2C_6H_5$ oder C_6H_5) hergestellt und in die korrespondierenden Benzyl(benzyliden)phosphorane $R_2P(CH_2C_6H_5)=CHC_6H_5$ (**3a–c**) übergeführt. Diese Ylide ergeben mit Lithiumalkylen Metallierungsprodukte des Typs $R_2P(CHC_6H_5)_2Li$ (**4a–c**), mit $NaNH_2$ die analogen Natriumkomplexe $R_2P(CHC_6H_5)_2Na$ (**5a–c**). Spektroskopische Untersuchungen zeigen eine koordinative Wechselwirkung der Metallionen mit je zwei äquivalenten Benzylidfunktionen an. Die Delokalisierung der Carbanionladung auf die *o*- und *p*-Positionen des Phenylrings begünstigt die Komplexierung des größeren Natriumions. Auch entsprechende Ylidkomplexe des Kaliums sind zugänglich. – Das Kaliumderivat von $(CH_3)_2P(CH_2C_6H_5)=CHC_6H_5$ (**6a**) kristallisiert solvolfrei, seine Struktur wurde durch eine Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Das Gitter enthält keine diskreten Komplexmoleküle, sondern ist als Koordinationspolymeres zu beschreiben, in dem die Metallatome vorzugsweise Nahordnungswechselwirkungen mit den ylidischen Carbanionen sowie mit den negativierten *o*- und *p*-C-Atomen der Benzylidringe eingehen. Leitfähigkeitsmessungen zeigen jedoch, daß das Metall in Lösung an den Ylidliganden gebunden bleibt und keine nennenswerte elektrolytische Dissoziation eintritt.

Phosphonium Benzylides and Alkali [Phosphoniumbis(benzylides)]: Salt-free Ylides and Their Corresponding Alkali Complexes

Phosphonium salts $R_2P(CH_2C_6H_5)_2^+ Br^-$ (with $R = CH_3, CH_2C_6H_5,$ or C_6H_5) were prepared from phosphane precursors with benzyl bromide and converted into the corresponding ylides $R_2P(CH_2C_6H_5)=CHC_6H_5$ (**3a–c**). These ylides react with lithiumalkyls to form metalation products $R_2P(CHC_6H_5)_2Li$ (**4a–c**), and with $NaNH_2$ to form the analogous sodium complexes $R_2P(CHC_6H_5)_2Na$ (**5a–c**). In spectroscopic investigations a coordinative interaction of the metal with two equivalent benzylide functions is detected. Delocalization of the carbanionic charge onto the *ortho* and *para* positions of the phenyl rings favours the complexation of the larger sodium cation. The corresponding ylide complexes of potassium are also available. – The crystal structure of the solvent-free potassium derivative of $(CH_3)_2P(CH_2C_6H_5)=CHC_6H_5$ (**6a**) could be determined by X-ray diffraction. The lattice does not contain discrete complex molecules, but is rather to be described as a coordination polymer with the metals interacting preferentially with ylidic carbanions and the negativated *ortho* and *para* carbon atoms of the benzylide rings. Conductivity measurements are showing, however, that the metal remains attached to the ylide ligand in solution, and that no significant electrolytical dissociation occurs.



Die Produkte **3a**–**c** besitzen in Abhängigkeit des Restes R bei Raumtemperatur verschiedene Konsistenz und Farbe: **3a** fällt als orangebraunes, hochviskoses Öl an, **3b** als hellgelbes Kristallpulver, und **3c** bildet tieforangefarbene Kristalle. **3a**–**c** sind erwartungsgemäß stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und werden bei Luftzutritt farblos. Die Substanzen sind in aprotischen Solventien gut löslich und kristallisieren aus Benzol, Toluol oder deren Gemischen mit wenig Tetrahydrofuran. Die Differentialcalorimetrie zeigt für **3b** und **3c** reversible und kongruente Schmelzpunkte an.

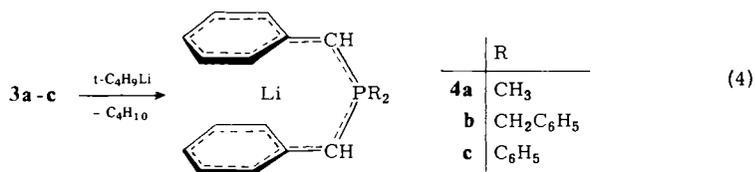
Die ^1H -, $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind mit den vorgeschlagenen Formeln in Einklang und liefern wichtige Vergleichsdaten für die Spektren der Alkaliderivate (s. u.). Bemerkenswert ist das typische, fluktuierende Verhalten in benzolischer Lösung, das besonders bei erhöhter Temperatur sowohl zu einer Äquilibrierung der Benzyl- und Benzylidengruppen als auch zum Kollaps der zugehörigen ^1H - ^{31}P -Kopplungen führt:



Das Phänomen ist im Prinzip bekannt⁷⁾. Infolge der Aciditätsabstufung der Benzylprotonen liegen die Aufspaltungstemperaturen für **3c** am niedrigsten (ca. -25°C in Toluol), für **3b** bei ca. 45°C (Benzol) und für **3a** oberhalb von $+80^\circ\text{C}$ (Benzolsiedepunkt). Bei **3b** sind alle drei Benzylgruppen in den Prozeß miteinbezogen. Die bandenreichen IR-Spektren wurden nicht zugeordnet. Die $\nu(\text{P}=\text{C})$ -Valenzschwingung tritt zwischen 950 und 1000 cm^{-1} auf.

II. Lithium-[diorganophosphoniumbis(benzylide)], $[\text{R}_2\text{P}(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2]\text{Li}$ (**4**)

Die Ylide **3a**–**c** reagieren mit Lithiumalkylen in Pentan oder Ether unter Bildung von Alkan und den Lithium[phosphoniumbis(benzyliden)] **4a**–**c**. Schon bei **3b** reicht die Basizität von CH_3Li oder $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ nicht aus, und es muß $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ verwendet werden⁸⁾.



Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten der Benzylidfunktionen der Verbindungen **3a** - **c** (in C₆D₆), **4a** - **c**, **5a** - **c** und **6a** (in THF). Die δ - und J -Werte der Reste R werden im Anhang zur Tabelle zusammengestellt. δ in ppm, J in Hz

	3a	4a	5a	6a	3b	4b	5b	3c	4c	5c
¹ H										
δ CH, d	1.97	2.48	2.63	2.23	1.67	2.33	2.20	2.53	2.36	2.70
² J(PH)	19.0	15.0	18.0	21.0	17.0	15.8	15.0	19.0	18.0	18.0
δ 4-H, t	-	6.50	6.65	5.98	-	6.48	6.63	-	5.84	6.24
³ J(HH)	-	7.0	6.8	7.5	-	7.5	7.0	-	7.3	br.
δ H(aromat.), m	6.6-7.6	7.1-7.5	7.1-7.6	6.6-7.0	6.7-7.4	7.0-8.0	7.0-7.7	6.6-8.0	6.5-6.8 ^{a)}	6.7-7.6
¹³ C										
δ CH, d	28.00	38.43	36.94	38.83	24.84	36.64	33.50	23.79	36.64	32.45
¹ J(PC)	121.0	110.3	110.3	116.2	123.7	117.1	110.4	129.9	125.0	124.0
δ C-1, d	148.2	151.7	150.5	151.6	147.1	152.4	150.5	147.3	153.0	150.0
² J(PC)	7.8	5.9	6.8	8.7	8.7	7.8	5.8	8.7	7.8	7.8
δ C-2,6, d	120.2	119.1	117.6	117.8	120.9	119.9	118.7	121.3	120.8	118.6
³ J(PC)	14.0	12.7	12.7	12.7	13.6	13.6	11.7	13.7	11.7	12.6
δ C-3,5, s	129.0	128.1	129.0	129.0	130.7	128.4	129.0	128.8	128.5	129.0
δ C-4, s	114.0	109.8	110.6	108.3	115.2	110.1	111.6	115.0	110.3	111.4
³¹ P δ P	-4.5	-15.5	-16.6	-17.3	5.5	-1.7	-1.1	6.0	0.7	-3.0

a) Bei einem Magnetfeld von 46000 Gauß (200 MHz) gilt folgende Zuordnung: δ 2,6-H = 6.82, d, ³J(HH) = 7.3; δ 3,5-H = 6.50, t, ³J(HH) = 7.3.

Anhang zu Tab. 1: NMR-Daten der Reste R.

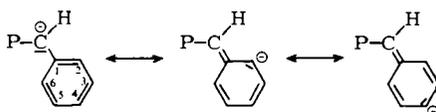
- 3a:** $\delta\text{CH}_3 = 1.50$, d, $^2J(\text{PH}) = 13.0$; $\delta\text{CH}_2 = 2.93$, d, $^2J(\text{PH}) = 13.5$; $\delta\text{CH}_3 = 11.24$, d, $^1J(\text{PC}) = 62.5$; $\delta\text{CH}_2 = 35.12$, d, $^1J(\text{PC}) = 43.9$; $\delta\text{C}-1 = 133.2$, d, $^2J(\text{PC}) = 7.8$; $\delta\text{C}-2,6 = 130.12$, d, $^3J(\text{PC}) = 4.9$; $\delta\text{C}-3,5 = 128.6$, s; $\delta\text{C}-4 = 126.6$, s.
- 4a:** $\delta\text{CH}_3 = 1.80$, d, $^2J(\text{PH}) = 12.0$; $\delta\text{CH}_3 = 15.59$, d, $^1J(\text{PC}) = 54.7$.
- 5a:** $\delta\text{CH}_3 = 1.95$, d, $^2J(\text{PH}) = 12.5$; $\delta\text{CH}_3 = 15.37$, d, $^1J(\text{PC}) = 57.7$.
- 6a:** $\delta\text{CH}_3 = 1.45$, d, $^2J(\text{PH}) = 12.0$; $\delta\text{CH}_3 = 16.28$, d, $^1J(\text{PC}) = 61.5$.
- 3b:** $\delta\text{CH}_2 = 2.77$, d, $^2J(\text{PH}) = 13.5$; $\delta\text{CH}_2 = 30.96$, d, $^1J(\text{PC}) = 49.8$; $\delta\text{C}-1 = 132.4$, d, $^2J(\text{PC}) = 6.8$; $\delta\text{C}-2,6 = 128.5$, s; $\delta\text{C}-3,5 = 130.3$, s; $\delta\text{C}-4 = 126.7$, s.
- 4b:** $\delta\text{CH}_2 = 3.40$, d, $^2J(\text{PH}) = 13.5$; $\delta\text{CH}_2 = 33.91$, d, $^1J(\text{PC}) = 46.9$; $\delta\text{C}-1 = 137.9$, d, $^2J(\text{PC}) = 3.9$; $\delta\text{C}-2,6 = 131.5$, d, $^3J(\text{PC}) = 3.9$; $\delta\text{C}-3,5 = 128.0$, s; $\delta\text{C}-4 = 125.5$, s.
- 5b:** $\delta\text{CH}_2 = 3.40$, d, $^2J(\text{PH}) = 13.0$; $\delta\text{CH}_2 = 32.42$, d, $^1J(\text{PC}) = 46.8$; $\delta\text{C}-1 = 136.3$, d, $^2J(\text{PC}) = 6.9$; $\delta\text{C}-2,6 = 130.8$, d, $^3J(\text{PC}) = 4.9$; $\delta\text{C}-3,5 = 127.9$, s; $\delta\text{C}-4 = 125.5$, d, $^5J(\text{PC}) = 2.0$.
- 3c:** $\delta\text{CH}_2 = 3.50$, d, $^2J(\text{PH}) = 13.5$; $\delta\text{H}(\text{aromat.}) = 6.7-8.0$, m; $\delta\text{CH}_2 = 32.50$, d, $^1J(\text{PC}) = 49.8$; $\delta\text{C}(\text{aromat.}) = 125.6-133.8$, nicht einzeln zuzuordnen.
- 4c:** $\delta\text{H}(\text{aromat.}) = 7.1-7.8$, m; $\delta\text{C}-1 = 136.3$, d, $^1J(\text{PC}) = 74.2$; $\delta\text{C}-2,6 = 128.3$, d, $^2J(\text{PC}) = 5.9$; $\delta\text{C}-3,5 = 132.9$, d, $^2J(\text{PC}) = 7.8$; $\delta\text{C}-4 = 127.7$.
- 5c:** $\delta\text{H}(\text{aromat.}) = 7.7-8.4$, m; $\delta\text{C}-1 = 137.1$, d, $^1J(\text{PC}) = 78.1$; $\delta\text{C}-2,6 = 128.9$, d, $^2J(\text{PC}) = 4.8$; $\delta\text{C}-3,5 = 131.7$, d, $^3J(\text{PC}) = 8.7$; $\delta\text{C}-4 = 128.0$, s.

Die Produkte fallen in Pentan als schwerlöslicher Niederschlag an und können durch Filtration des Reaktionsgemisches als solvatfreie Festkörper in hohen Ausbeuten isoliert werden.

Bei der Deprotonierung in Ether erhält man **4a-c** in gelöster Form, doch läßt sich der gesamte Ether bei 10^{-1} Torr/60°C verflüchtigen. Die Produkte lösen sich vorzüglich unter beträchtlicher Farbvertiefung in THF und sind darin der NMR-Untersuchung zugänglich. In aromatischen Solventien tritt Zersetzung ein, wobei **3a-c** zurückgebildet werden. Als Nebenprodukt wird für Benzol Phenyllithium vermutet.

Die NMR-Analyse der Lösungen in $[\text{D}_8]\text{THF}$ beweist, daß die Benzylgruppe in **3a, c** bei der Reaktion mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ebenfalls in eine Benzylidengruppe umgewandelt wurde, die mit der schon vorhandenen (in Lösung) strukturäquivalent ist. Bei **4b** treten entsprechend die Signale von nur mehr 2 Benzyl- und 2 Benzylidengruppen auf. Die ^{31}P -Resonanz reagiert mit einer deutlichen Shiftveränderung zu höherem Feld auf die Metallierung.

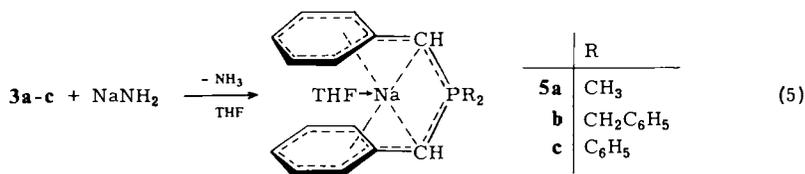
Von besonderem Interesse ist die starke Hochfeldverschiebung der Signale von C-2, C-4 und C-6 der Benzylidenreste und der an diese C-Atome gebundenen H-Atome. $\delta\text{C}-2,4,6$ und $\delta\text{H}-2,4,6$ treten dadurch klar aus dem üblichen Aromatenbereich heraus und kennzeichnen die erhöhte Ladungsdichte an diesen Zentren³⁾. Die herkömmlichen VB-Formeln genügen zur Deutung dieses Befundes. Der Effekt ist wesentlich deutlicher als in den zugehörigen Yliden.



Formel **4** macht keine Aussage über die Art der Bindung zwischen Metall und Ylid-Anion, da keine diesbezüglichen Ergebnisse vorliegen. Siehe dazu aber bei **5** und **6**.

III. Natrium-[diorganophosphoniumbis(benzylide)], $[\text{R}_2\text{P}(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2]\text{Na}$ (**5**)

Bei Ansätzen nach Gl. (1) wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß das Ylid **3c** mit überschüssigem NaNH_2 rasch zu einem Natriumsalz **5c** weiterreagieren kann, während zur Lithiierung nur besonders starke Basen wie $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ausreichen. Dieses Verhalten konnte auch bei **3a** und **3b** bestätigt werden:



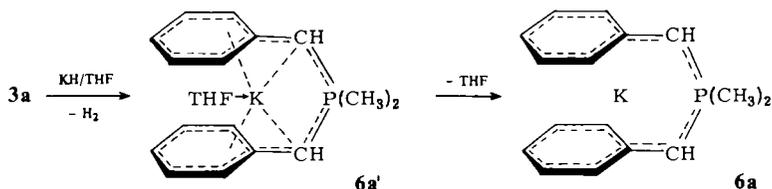
Die Produkte bilden in THF tief farbige Lösungen, deren NMR-Spektren denen von **4a–c** entsprechen, ohne aber identisch zu sein.

5a und **5c** bilden beim Ausfällen aus THF-Lösungen mit Benzol Monoaddukte $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2\text{Na} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ (**5a'**) bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2\text{Na} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ (**5c'**). **5b** fällt unter diesen Bedingungen solvatfrei an. **5a'** kann bei 10^{-4} Torr/60°C vom anhaftenden THF vollständig befreit werden. **5a–c** sind in Benzol nur sehr wenig löslich. Eine Zersetzung zu **3a–c** konnte aber nicht beobachtet werden. Der Strukturvorschlag **5** gründet sich auf die bei **1** gemachten Erfahrungen³⁾, muß im Detail aber als vorläufig gewertet werden.

IV. Synthese und Kristallstruktur von Kalium-[dimethylphosphoniumbis(benzylid)], $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2]\text{K}$ (**6a**)

Das Ylid **3a** reagiert in THF schon bei gelindem Erwärmen auch mit Kaliumhydrid, wobei unter H_2 -Entwicklung und auffallender Farbänderung von Orangebraun nach Tiefblaugrün das Produkt **6a** entsteht. Aus THF/Toluol/Pentan-Lösungen kristallisiert die Verbindung in tiefgelben Rauten, die sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Die Lösungen in THF zeigen bei 25°C mit $\Lambda_M = 0.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ praktisch keine elektrische Leitfähigkeit, so daß zumindest eine starke Assoziation zu Ionenpaaren angenommen werden muß.

Der reversible Farbwechsel Blaugrün = Gelb für Lösung bzw. Festkörper zeigt deutlich eine unterschiedliche Bindung des Kaliums an das Anion an, die in Lösung durch die Solvation offensichtlich stark mitbestimmt wird. In Anlehnung an die strukturellen Befunde bei einer verwandten Natriumverbindung (**1**)³⁾ kann man von einer Koordination von mindestens zwei THF-Molekülen ausgehen, die erst im Vakuum oder bei sorgfältiger Kristallisation vollständig entfällt:



Der Bindungszustand im THF-freien Festkörper war wegen der zu erwartenden mangelhaften koordinativen Absättigung des Kaliums schwer vorherzusagen, daher wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

6a kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc ($Z = 4$), $a = 1796(1)$, $b = 928.9(3)$, $c = 1260.2(6)$ pm, $\beta = 135.22(3)^\circ$, $V = 1480.9$ pm³, $d_{\text{ber.}} = 1.26$ gcm⁻³. (Summenformel C₁₆H₁₈KP, Molmasse 280.40). Das Ergebnis der Strukturbestimmung ($R = 0.049$, $R_w = 0.047$) ist in Abb. 1 sowie in den Tab. 2 und 3 zusammengefaßt.

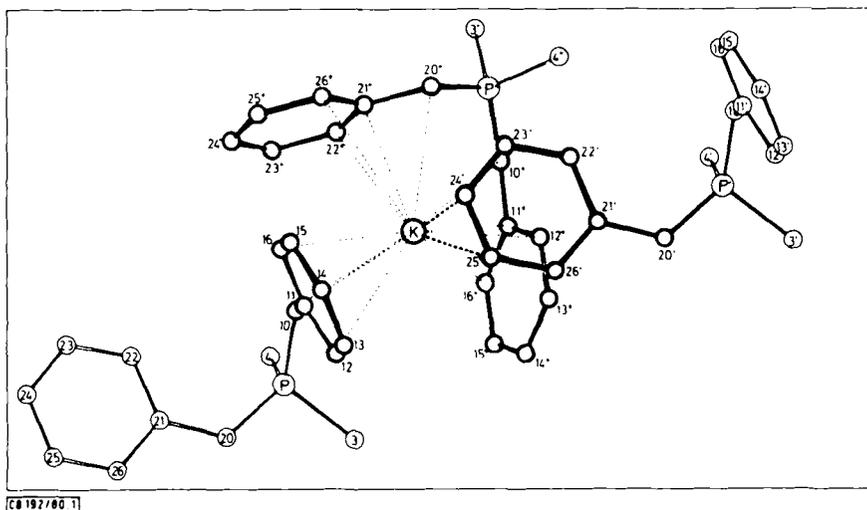


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Kristallgitter von Komplex **6a**. Die das Kaliumatom unmittelbar umgebenden Benzylidengruppen sind hervorgehoben. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle umfaßt ein Anion und ein Kation. Zwei Kaliumatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Bezüglich der Abstände vgl. Tab. 3. (Zeichnerische Projektion auf die xy -Ebene mit 30° -Drehung um die x -Achse.)

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände und Winkel des Dimethylphosphoniumbis(benzylid)-Anions in Komplex **6a**. (Abstände in pm, Standardabweichungen in Klammern; zur Atomnumerierung vgl. Abb.1)

P - C10	172.3(6)	C10 - P - C20	118.10(39)
P - C20	172.8(9)	C3 - P - C4	102.83(40)
P - C3	180.3(10)	C3 - P - C10	116.39(40)
P - C4	180.0(7)	C4 - P - C10	101.55(39)
		C4 - P - C20	115.87(40)
C10 - C11	144.6(8)	P - C10 - C11	123.59(58)
C20 - C21	143.2(14)	P - C20 - C21	126.34(58)
C11 - C12	140.5(9)	C21 - C22	140.6(9)
C11 - C16	141.8(9)	C21 - C26	141.4(11)
C12 - C13	136.4(8)	C22 - C23	137.6(15)
C13 - C14	137.9(10)	C23 - C24	137.9(13)
C14 - C15	137.0(12)	C24 - C25	136.1(12)
C15 - C16	137.0(9)	C25 - C26	136.4(17)

Tab. 3. Nahordnungskontakte des Kaliumkations zu den umgebenden Anionen im Gitter von **6a**. (Abstände in pm, Standardabweichungen in Klammern; zur Atomnummerierung vgl. Abb. 1)

K...C10	295.7(9)	K...C10''	406.4(8)
K...C11	323.2(8)	K...C11''	335.4(8)
K...C12	390.0(7)	K...C12''	300.4(9)
K...C16	364.2(9)	K...C13''	321.4(10)
		K...C14''	372.1(10)
K...C24'	315.2(8)	K...C15''	397.9(8)
K...C23'	357.5(8)	K...C16''	381.9(7)
K...C25'	339.3(9)	K...C20''	317.3(6)
		K...C21''	301.3(6)
		K...C22''	351.7(7)
		K...C26''	324.5(8)

Die *Kristallstruktur* läßt sich zunächst weitgehend als Ionengitter beschreiben. Neben den Kaliumkationen liegen in der Elementarzelle vier gleich aufgebaute Anionen vor (Abb. 1, z. B. links unten). Innerhalb dieser Anionen ist die Bindungsbeziehung der quasi-tetraedrisch konfigurierten P-Atome zu den beiden Benzylidgruppen fast ideal gleich: Die untereinander praktisch gleichen Abstände P – C10 (172.3(6)) und P – C20 (172.8(9)) unterscheiden sich jedoch stark von den Abständen des P-Atoms von den beiden Methylgruppen mit P – C3 = 180.3(10) und P – C4 = 180.0(7) pm. Erstere besitzen demnach noch deutlich ylidischen Mehrfachbindungscharakter⁹⁾.

Die Abstände der Methin-C-Atome von ihren Phenylresten sind mit C10 – C11 = 144.6(8) und C20 – C21 = 143.2(14) ebenfalls keine Einfachbindungsängen, sondern liegen nur wenig über den C – C-Abständen der Phenylringe. Diese Daten rechtfertigen zusammen mit den Valenzwinkeln P – C10 – C11 = 123.59(58)° und P – C20 – C21 = 126.34(58)° die in den Formeln **4** – **6** gewählte Beschreibung mit erheblicher Delokalisation der carbanionischen Ladungen.

Die Phenylringe selbst sind trotz unterschiedlicher Orientierung im Raum gleichartig verzerrt, denn sowohl die Abstände C11 – C12 und C11 – C16 als auch C21 – C22 und C21 – C26 sind mit 140.5(9), 141.8(9), 140.6(9) bzw. 141.4(11) pm deutlich länger als die übrigen Kanten der Benzolkerne (Mittelwert 137.0 pm). Dieses Abrücken der *ortho*-C-Atome von C11 bzw. C21 hat sicher elektrostatische Gründe, wie aus den oben angegebenen mesomeren Formeln plausibel wird (Tab. 2).

Die *Kaliumatome* haben unmittelbaren Kontakt mit drei verschiedenen Anionen, von denen eines nur über ein negativiertes *para*-C-Atom (C24'), die übrigen zwei über die Methin- und *ortho*-C-Atom-Ladungszentren Nahordnungswechselwirkungen aufweisen (Abb. 1). Die dabei auftretenden kürzesten Kontakte betragen 295.7(9) pm (zu C10) und 300.4(9) pm (zu C12''). Obwohl also eines der Anionen tatsächlich im Sinne der Formel **6a** mit seinen beiden Benzylidenfunktionen am Metall koordiniert ist (in Abb. 1 die Atome C10'' – C12'', C16'', C20'' – C22'' und C26''), erfolgt diese Wechselwirkung im Kristall nicht symmetrisch, und die Koordinationssphäre wird durch weitere Anion-Kontakte ergänzt (in Abb. 1 die Atome C10 – C12, C16, C24' und C25'). Es ist anzunehmen, daß die letzteren in Donorsolventien aufgegeben werden und nur die Beziehung zum doppelt fixierten Anion erhalten bleibt. Die NMR-Experimente bestätigen (zumindest für das zeitliche Mittel) die Strukturäquivalenz der beiden Benzylgrup-

pen des Anions, und die Leitfähigkeitsmessungen beweisen die feste Ionenpaarbildung im Solvenskäfig. Hierin findet die Schreibweise der Formeln 3–6 ihre vorläufige Berechtigung.

V. Diskussion der Ergebnisse

Die Bindung von Alkalikationen in Komplexen mehrzähliger organischer Chelatliganden ist in den letzten Jahren ein extrem schnell wachsendes Forschungsgebiet geworden¹⁰. In nahezu allen Fällen dienen dabei jedoch *Sauerstoff-* oder *Stickstoff-*Funktionen als Donorzentren der Ligandmatrix. Die hier und in der vorangehenden Arbeit³) vorgestellten Poly-Ylide bringen demgegenüber erste Beispiele, in denen *Carbanion-*Zentren als Donorfunktionen auftreten. Die Eigenschaften der Substanzen zeigen, daß diese Art der Komplexbildung ebenfalls zu erstaunlich begünstigten Verhältnissen führen kann. Die Systeme sind daher auch leicht zugänglich und können in Lösung und im festen Zustand problemlos gehandhabt werden. Es erscheint denkbar, daß durch Variation der Ligandgeometrie optimale Gegebenheiten erarbeitet werden können. Entsprechende Versuche sind im Gange.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, sowie durch Chemikalienspenden von der Fa. *Hoechst AG, Werk Knapsack*.

Experimenteller Teil

Wegen der zum Teil extremen Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen 3–6 müssen alle Umsetzungen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt werden. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer, Modell 577 (Nujolverreibungen zwischen KBr-Fenstern). ¹H-NMR: Jeol C 60 HL (60 MHz); Bruker CXP 200 (200 MHz); ³¹P-NMR: Bruker XL 90 (36.43 MHz); ¹³C-NMR: Jeol FX-60 (15.03 MHz).

Benzylbenzylidendimethylphosphoran (3a): Zu einer auf 60 °C erhitzten Suspension von 3.3 g Dibenzylidimethylphosphonium-bromid (10.2 mmol) in 30 ml THF gibt man aus einer Feststoffbirne 0.4 g NaNH₂ (10.2 mmol). Das Reaktionsgemisch wird 3 d unter Rückfluß gerührt. Vom anfallenden, braun gefärbten Reaktionsgemisch wird das THF abgezogen und durch 25 ml Benzol ersetzt. Aus dem Benzolextrakt lassen sich nach Abfiltrieren von NaBr und Einengen des Lösungsmittels 2.3 g **3a** isolieren (94%). Orangebraune, hochviskose Flüssigkeit. – IR: ν(P=C) 985; δ(P=CH) 1180; ν(C=C) in CHC₆H₅ 1590/1485 cm⁻¹.

C₁₆H₁₉P (242.3) Ber. C 79.31 H 7.90 Gef. C 78.99 H 7.85

Tribenzylbenzylidenphosphoran (3b) und Benzylbenzylidendiphenylphosphoran (3c): Zu einer Suspension von 3.2 mmol Tetrabenzyl- bzw. Dibenzylidiphenylphosphonium-bromid in 15 ml THF wird innerhalb von 30 min eine Lösung von 0.28 g Me₃P=CH₂ (3.1 mmol) in 15 ml THF getropft. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp., zieht das THF vom anfallenden, gefärbten Reaktionsgemisch ab und versetzt mit 25 ml Benzol. Der Benzolextrakt wird über eine Fritte gegeben und das Filtrat eingeengt. **3b:** Ausb. 1.15 g (92%), hellgelber Feststoff, Schmp. 117 °C (DSC). – IR: ν(P=C) 965; δ(P=CH) 1180; ν(C=C) von CHC₆H₅ 1590/1490/1455 cm⁻¹.

C₂₈H₂₇P (394.5) Ber. C 85.25 H 6.90 Gef. C 84.32 H 7.00

3c: Ausb. 1.05 g (91%), orangefarbener Feststoff, Schmp. 114–128 °C, max. 125 °C (DSC). – IR: ν(P=C) 950; δ(P=CH) 1185; ν(C=C) von CHC₆H₅ 1590/1490/1440 cm⁻¹.

C₃₆H₂₃P (366.5) Ber. C 85.22 H 6.33 Gef. C 84.25 H 6.40

Lithium(I)-[dimethylphosphoniumbis(benzylid)] (4a) und Lithium(I)-[diphenylphosphoniumbis(benzylid)] (4c): Zu der auf -40°C abgekühlten Lösung von 4.5 mmol **3a** bzw. **3c** in 25 ml Et_2O werden 2.8 ml einer 1.6 M Lösung von t-BuLi in Hexan zupipettiert (4.5 mmol). Man läßt das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 h auf Raumtemp. auftauen und zieht das Lösungsmittel bei 10^{-1} Torr ab. Der erhaltene Feststoff wird dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen.

4a: Ausb. 1.0 g (89%). Orangegrüner Feststoff, Schmp. 95°C (Kupferblock). – IR: $\nu(\text{P}=\text{C})$ 990/950; $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1180; $\nu(\text{C}=\text{C})$ in CHC_6H_5 1590/1485 cm^{-1} .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{LiP}$ (248.2) Ber. C 77.42 H 7.31 Li 2.79 Gef. C 76.45 H 7.73 Li 3.20

4c: Ausb. 1.55 g (90%), gelborangefarbener Feststoff, Schmp. 241°C (Kupferblock). – IR: $\nu(\text{P}=\text{C})$ 990/925; $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1180; $\nu(\text{C}=\text{C})$ in CHC_6H_5 1590/1490 cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{LiP}$ (372.4) Ber. C 83.86 H 5.95 Gef. C 80.18 H 5.61

Lithium(I)-[dibenzylphosphoniumbis(benzylid)] (4b): Zur Suspension von 1.2 g **3b** (3 mmol) in 25 ml Pentan werden 2.5 ml einer 1.6 M Lösung von t-BuLi in Hexan zupipettiert (4 mmol, Überschuß). Das Reaktionsgemisch wird 4 d bei 5°C gerührt und erfährt dabei eine Farbintensivierung nach Tiefgelb. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert und dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Ausb. 1.15 g (94%), gelber Feststoff, Schmp. 118°C (Kupferblock). – IR: $\nu(\text{P}=\text{C})$ 990/935; $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1175; $\nu(\text{C}=\text{C})$ von CHC_6H_5 1585/1495/1455 cm^{-1} .

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{LiP}$ (400.4) Ber. C 83.99 H 6.54 Li 1.73 Gef. C 82.22 H 6.78 Li 1.78

Tetrahydrofuran-natrium(I)-[dimethylphosphoniumbis(benzylid)] (5a'), Natrium(I)-[dibenzylphosphoniumbis(benzylid)] (5b), Tetrahydrofuran-natrium(I)-[diphenylphosphoniumbis(benzylid)] (5c'): Zur Lösung von 4.5 mmol **3a**, **3b** bzw. **3c** in 40 ml THF gibt man aus einer Feststoffbirne 0.5 g NaNH_2 (12.8 mmol, Überschuß). Das Reaktionsgemisch wird 6 h bei 55°C gerührt. Man beobachtet NH_3 -Entwicklung sowie eine deutliche Farbvertiefung. Nach Einengen der Reaktionslösung auf ca. 10 ml wird langsam Benzol zugetropft, bis **5a** – **c** als Niederschlag ausfallen. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und 5 min bei 10^{-1} Torr evakuiert. **5a** und **5c** fallen so als farbige Kristallpulver mit genau einem Kristall-THF an, **5b** jedoch solvatrei.

5a': Ausb. 1.4 g (94%), gelbgrüner Feststoff, Schmp. 114°C (Kupferblock). – IR: $\nu(\text{P}=\text{C})$ 985/950; $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1175; $\nu(\text{C}=\text{C})$ von CHC_6H_5 1585/1480 cm^{-1} . Molare Leitfähigkeit in THF: $\Lambda_{\text{M}} = 2.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ (25°C).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NaOP}$ (336.4) Ber. C 71.41 H 7.79 Gef. C 71.06 H 7.72

5b: Ausb. 2.0 g (93.5%), tieforangefarbener Feststoff, Schmp. 110°C (Kupferblock). – IR: $\nu(\text{P}=\text{C})$ 985/930; $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1180; $\nu(\text{C}=\text{C})$ von CHC_6H_5 1590/1495/1455 cm^{-1} .

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NaP}$ (416.5) Ber. P 7.44 Gef. P 6.90

5c': Ausb. 1.84 g (89%), orangeroter Feststoff, Schmp. 193°C (Kupferblock). – IR: $\nu(\text{P}=\text{C})$ 990/935; $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1180; $\nu(\text{C}=\text{C})$ von CHC_6H_5 1585/1490 cm^{-1} .

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{NaOP}$ (460.6) Ber. P 6.73 Gef. P 6.48

Kalium(I)-[dimethylphosphoniumbis(benzylid)] (6a): Zur Lösung von 1.2 g **3a** (5 mmol) in 40 ml THF gibt man aus einer Feststoffbirne 0.4 g KH (10 mmol, Überschuß). Das Reaktionsgemisch wird 10 h bei 55°C gerührt. Man beobachtet H_2 -Entwicklung sowie eine starke Farbvertiefung von Orangebraun nach Tiefblaugrün. Die Isolierung von **6a** erfolgt in Analogie zu **5a**, wobei man ein solvatfreies, grünes Kristallpulver erhält. Kristallisation aus THF/Toluol/Pentan-Gemischen liefert tiefgelbe, rautenförmige Einkristalle. Ausb. 1.53 g (91.5%), gelbgrüner Feststoff, Schmp. 217°C (DSC am Einkristall). – IR: $\nu(\text{P}=\text{C})$ 985/955; $\delta(\text{P}=\text{CH})$ 1180; $\nu(\text{C}=\text{C})$ von CHC_6H_5 1580/1485 cm^{-1} . Molare Leitfähigkeit in THF: $\Lambda_{\text{M}} = 0.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2$ (25°C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{KP}$ (280.4) Ber. P 11.05 Gef. P 11.21

Strukturlösung von **6a**

Von einem rautenförmigen Einkristall wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁) bei 0 °C 1554 unabhängige Reflexe ($2^\circ < 2\theta < 48^\circ$) vermessen (Mo-K α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm). Davon wurden 1308 Strukturaktoren mit $F_o \geq 3.90 \sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur nach der Schweratommethode (Syntex-XTL) herangezogen. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix konvergierte gegen $R = 0.049$ bzw. $R_w = 0.047$. Dabei wurden die schweren Atome anisotrop verfeinert, die Parameter der Wasserstoffatome wurden konstant gehalten. Die Raumgruppe Cc wurde der Raumgruppe $C2/c$ auf Grund des Anteils an beobachteten Reflexen (89%) sowie der E -Statistik vorgezogen.

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Atomkoordinaten und B_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren der Atome außer Wasserstoff im Komplex **6a**. (Die Daten der H-Atome sind auf Wunsch bei den Autoren erhältlich.) Der anisotrope Temperaturfaktor berechnet sich aus $T = \exp[-1/4 (h^2 a^2 B_{11} + k^2 b^2 B_{22} + l^2 c^2 B_{33} + 2hka \cdot b \cdot B_{12} + 2hla \cdot c \cdot B_{13} + 2klb \cdot c \cdot B_{23})]$; B_{ij} in 10^4pm^2

Atom	G	X	Y	Z
P	1.00	0.4021(2)	0.2667(2)	0.3567(24)
K	1.00	0.5	0.5945(14)	0.25
C10	1.00	0.4146(5)	0.4503(6)	0.3544(7)
C4	1.00	0.2943(5)	0.2278(8)	0.1590(7)
C3	1.00	0.5080(5)	0.1584(7)	0.4109(7)
C20	1.00	0.3904(5)	0.1985(6)	0.4718(7)
C11	1.00	0.4865(5)	0.5374(6)	0.4890(7)
C12	1.00	0.5864(5)	0.4908(6)	0.6245(6)
C13	1.00	0.6531(5)	0.5791(7)	0.7466(7)
C14	1.00	0.6264(6)	0.7189(7)	0.7448(7)
C15	1.00	0.5296(6)	0.7677(7)	0.6140(8)
C16	1.00	0.4607(5)	0.6816(7)	0.4893(7)
C21	1.00	0.3146(5)	0.2417(6)	0.4734(7)
C22	1.00	0.2434(5)	0.3568(6)	0.3893(7)
C23	1.00	0.1760(5)	0.3956(7)	0.4024(8)
C24	1.00	0.1732(6)	0.3196(8)	0.4944(9)
C25	1.00	0.2415(6)	0.2077(8)	0.5764(8)
C26	1.00	0.3109(5)	0.1700(7)	0.5684(7)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
P	2.96(6)	3.24(7)	3.55(7)	0.06(6)	2.39(6)	-0.13(6)
K	5.25(7)	4.55(7)	4.43(6)	0.88(6)	3.96(6)	1.17(6)
C10	4.5	3.2	4.0	0.4	3.33	0.54
C4	4.0	6.1	4.0	-0.4	2.6	-1.3
C3	3.5	5.0	4.9	0.5	2.9	-0.7
C20	3.6	3.0	4.1	0.8	2.6	0.9
C11	3.5	3.3	3.3	0.6	2.9	0.5
C12	3.9	3.0	3.4	0.2	2.9	0.2
C13	4.0	4.6	3.1	0.4	2.5	0.6
C14	6.3	3.5	2.8	0.2	2.8	-0.1
C15	7.5	3.4	4.2	1.2	4.1	0.2
C16	4.8	3.9	3.7	1.3	2.9	1.2
C21	3.5	2.3	3.1	-0.7	2.5	-0.4
C22	3.4	3.2	3.5	0.3	2.5	0.5
C23	3.8	3.9	5.3	0.5	3.3	0.1
C24	5.2	5.3	6.0	-1.5	4.7	-1.7
C25	5.6	5.1	4.4	-2.1	4.1	-1.4
C26	3.7	3.5	3.3	-1.0	2.1	0.1

[C8 197 / 00.100.0]

- ¹⁾ *A. W. Johnson*, Ylid Chemistry, Acad. Press, New York 1966; *H. J. Bestmann* und *R. Zimmermann* in *G. M. Kosolapoff* und *L. Maier*, Organophosphorus Compounds, Vol. III, S. 1 ff., Wiley, New York 1972.
- ²⁾ *T. A. Albright* und *E. E. Schweizer*, *J. Org. Chem.* **41**, 1168 (1976); *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 3556 (1968); *M. Schlosser* und *K. F. Christmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 4 (1967).
- ³⁾ *H. Schmidbaur*, *U. Deschler*, *B. Zimmer-Gasser*, *D. Neugebauer* und *U. Schubert*, *Chem. Ber.* **113**, 902 (1980).
- ⁴⁾ *A. W. Herriott*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2547; *B. Ross* und *K. P. Reetz*, *Chem. Ber.* **107**, 2720 (1974).
- ⁵⁾ *R. Köster*, *D. Simic* und *M. A. Grassberger*, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).
- ⁶⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
- ⁷⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 604 (1968).
- ⁸⁾ Vgl. dazu *G. Wittig* und *R. Polster*, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 1 (1956).
- ⁹⁾ *D. H. Rankin*, *E. A. V. Ebsworth*, *B. Zimmer-Gasser* und *H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **113**, 1637 (1980); *E. A. V. Ebsworth*, *T. E. Fraser*, *D. W. H. Rankin*, *O. Gasser* und *H. Schmidbaur*, ebenda **110**, 3508 (1977).
- ¹⁰⁾ *J.-M. Lehn*, *Acc. Chem. Res.* **11**, 49 (1978).

[192/80]