

Die Atomsequenz PCPCP als Grundstrukturelement für Phosphoniumsalze, Ylide und deren Alkalikomplexe¹⁾

Hubert Schmidbaur* und Ulrich Deschler²⁾

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

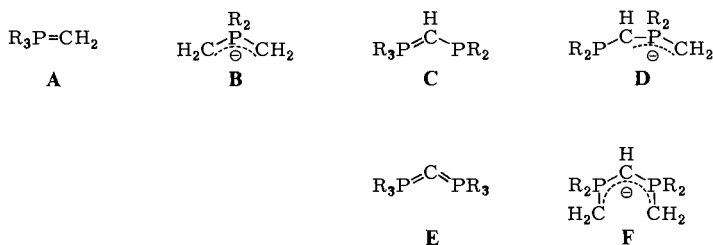
Eingegangen am 16. Juli 1982

Bis(diphenylphosphino)methan (**1**) bildet mit CH_3I das Phosphoniumsalz $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{I}^{\ominus}$ (**2**) und dieses wird durch Umylidierung mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in das Ylid $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{P}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**3**) übergeführt. **3** ist mit LiCH_3 , NaNH_2 oder KH an der Methylgruppe metallierbar, wobei die teilweise solvathaltigen Produkte $\text{MCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{P}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ (**4a–c**) gebildet werden. Deren Umsetzung mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ ergibt Gemische von **3** mit den neuen Yliden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**6**) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (**7**). Reines **6** ist aus **4a** und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ in Gegenwart von Tetramethylethylenediamin zugänglich, oder über das korrespondierende Phosphoniumsalz $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \text{Cl}^{\ominus}$ (**5**). **6** liefert bei der Umsetzung mit LiCH_3 den Alkali-Ylidkomplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^{\ominus} \text{Li}^{\oplus}$ (**8**), und aus **7** erhält man mit NaNH_2 oder KH analog die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$, $\text{M} = \text{Na, K}$ (**9a, b**). Von **4** leitet sich ein Nickel(II)-Komplex **10** ab. Ein Silber(I)-Komplex **11** entsteht aus **9a, b** und $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$.

The Sequence PCPCP as a Basic Structural Moiety for Phosphonium Salts, Ylides, and Their Alkali Complexes¹⁾

Bis(diphenylphosphino)methane (**1**) reacts with CH_3I to yield the phosphonium salt $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{I}^{\ominus}$ (**2**) which is transformed into the ylide $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{P}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**3**) by transylidation using $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$. **3** can be metallated at the CH_3 group by LiCH_3 , NaNH_2 , or KH to give partially solvated products $\text{MCH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{P}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ (**4a–c**). The reaction of the latter with $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ leads to mixtures of **3** with the new ylides $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**6**) and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (**7**). Pure **6** is obtained from **4a** and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ in the presence of tetramethylethylenediamine, or via the corresponding phosphonium salt $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2 \text{Cl}^{\ominus}$ (**5**). **6** affords the alkali ylide complex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^{\ominus} \text{Li}^{\oplus}$ (**8**) in the reaction with LiCH_3 , and **7** is converted into the analogous compounds $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{C}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2^{\ominus} \text{M}^{\oplus}$, $\text{M} = \text{Na, K}$ (**9a, b**) with NaNH_2 or KH , respectively. A nickel(II) complex **10** is derived from **4**. A silver(I) complex **11** originates from **9a, b** and $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$.

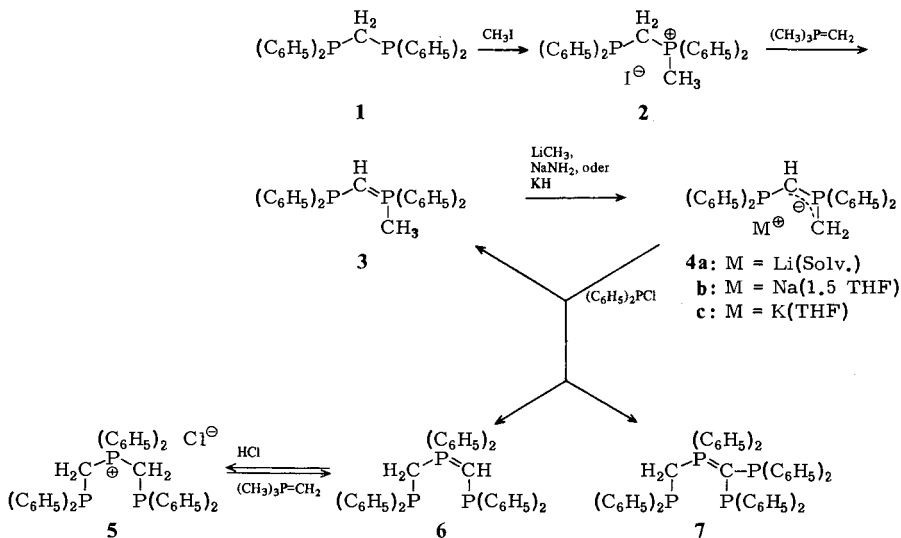
Die derzeitige Kenntnis von Struktur und Reaktivität von Yliden beschränkt sich fast vollständig auf einfache Gebilde mit den Struktureinheiten PC, CPC, PCP, PCPC oder CPCPC. Nur die sich davon ableitenden mono-, di- oder trifunktionellen Ylide sind als Reagenzien in einschlägigen Syntheseverfahren der Organischen Chemie³⁾ und als Komplexliganden⁴⁾ für metallorganische Verbindungen erprobt worden. Typische Beispiele sind durch die Formeln **A** bis **F** repräsentiert.



Im Rahmen von systematischen Studien über Struktur und Eigenschaften von Yliden mit längeren offenkettigen oder cyclischen Sequenzen alternierender Phosphonium- und Carbanionladungen, insbesondere auch des noch unbekanntenen Tri- λ^5 -phosphabenzols, haben wir nun Versuche zum Aufbau des PCPCP-Gerüsts unternommen, über deren erste Ergebnisse hier berichtet wird. Die ausgewählten Modellverbindungen tragen fast ausschließlich Phenylsubstituenten. Auf eine Arbeit über Methylanaloga sei besonders hingewiesen⁵⁾.

Synthesen und Produkte

Einfachstes Ausgangsmaterial für den Sequenzaufbau ist Bis(diphenylphosphino)methan (**1**)⁶⁾, das mit äquivalenten Mengen Methyljodid leicht und quantitativ in das Monoquartärsalz **2** übergeführt werden kann. Umylidierung dieses Salzes mit Trimethylmethylenphosphoran⁷⁾ ergibt in ebenfalls fast quantitativen Ausbeuten das tief gelbe Ylid **3**^{8,9)}.



Das Ylid **3** ist mit Methylolithium in Tetrahydrofuran/Diethylether oder mit NaNH₂ oder KH in Tetrahydrofuran an der Methylgruppe metallierbar, wobei die ebenfalls gelben Alkaliderivate **4a** – **c** entstehen, die gut charakterisierbar sind (s. u.). Für die Re-

aktion mit Chlordiphenylphosphan brauchen die Alkali-Komplexe **4a–c** aber nicht isoliert zu werden, da auch ein in-situ-Verfahren vergleichbare Ergebnisse liefert.

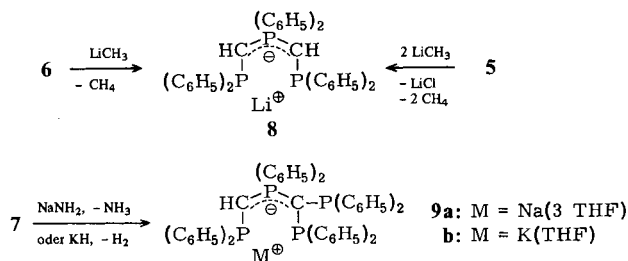
Die Umsetzungen von **4a–c** mit $(C_6H_5)_2PCl$ ergeben auch bei in weiten Grenzen variierten Reaktionsbedingungen und Komponenten nur Produktgemische aus den Yliden **3**, **6** und **7** neben Alkalihalogeniden und Phosphoniumsalzen. Der Reaktionsverlauf ist z. B. wenig abhängig von der Natur des Alkalimetalls, von der Temperatur und von der Stöchiometrie. Nur durch die Komplexierung des Lithium-Kations von **4a** durch Tetramethylethylendiamin (TMEDA) kann eine selektive Bildung des angestrebten Ylids **6** erreicht werden¹⁰⁾.

Ylid **6** ist thermisch beständig und erstaunlicherweise praktisch oxidationsunempfindlich. Seine NMR-spektroskopischen Daten sind zweifelsfrei zuzuordnen, und es gelingt auch eine weitere Identifizierung durch die Quartärsalzbildung mit etherischem Chlorwasserstoff zum symmetrischen Phosphoniumsalz **5**, dessen spektroskopische Parameter naturgemäß noch einfacher zu interpretieren sind. Während primär aus **4a** und $(C_6H_5)_2PCl$ unter TMEDA-Zusatz nur ein TMEDA-haltiges Material erhalten wird, kann über die Umsetzung von **5** mit Methylolithium dann auch ein reines Ylid **6** isoliert werden.

Das Ylid **7** ist wie **6** kaum luftempfindlich und bis über $200^\circ C$ beständig. Seine komplexen temperaturabhängigen NMR-Spektren sind widerspruchsfrei zu interpretieren^{2,11)}.

Aus **6** oder **5** kann mit überschüssigem CH_3Li in THF/ Et_2O ein Lithium-Komplex **8** erhalten werden, dessen NMR-Spektren wieder die gleichen Symmetriekriterien zeigen wie die des Oniumsalses **5**. Die dem Lithium-Komplex **8** entsprechenden Natrium- und Kaliumverbindungen sind vermutlich auch Zwischenstufen in der Umsetzung von **4b, c** mit $(C_6H_5)_2PCl$, bei der **6** und **7** entstehen. Sie wurden jedoch nicht isoliert.

Aus **7** werden mit $NaNH_2$ oder KH die Alkali-Komplexe **9a, b** gebildet, die beide als THF-Solvate anfallen.



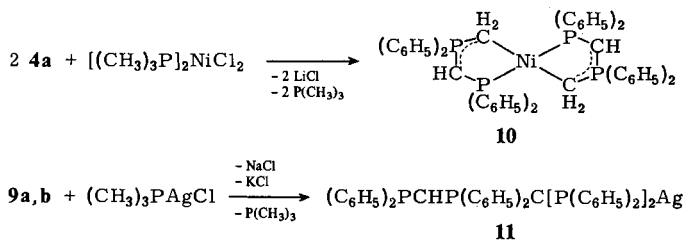
Die Alkali-Komplexe **9a, b** sind gelbe hochschmelzende Materialien großer Empfindlichkeit gegen Hydrolyse und Oxidation. Ihre ^{31}P -NMR-Spektren sind wie die von **7** stark temperaturabhängig²⁾, worin eine Hinderung der innermolekularen Beweglichkeit zum Ausdruck kommt¹¹⁾.

Weitere Komplexverbindungen mit anderen Metallen

Es ist offensichtlich, daß sich von den Yliden **3**, **4** und **6–9** zahlreiche Metallkomplexe ableiten lassen. Diese Möglichkeiten wurden bisher kaum genutzt. Lediglich ein

Nickel(II)-Komplex mit dem Anion von **4** sowie ein Silber(I)-Komplex des Anions von **9** sind im Detail dokumentiert^{2,12}. Sie haben die Zusammensetzungen $[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Ni}$ (**10**) bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{Ag}$ (**11**), aber nur von ersterem ist die Struktur **10** auch röntgenographisch belegt¹².

11 entsteht aus **9a, b** bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{PAgCl}$ in Tetrahydrofuran als gelber, hochschmelzender Feststoff, der in Toluol oder Tetrahydrofuran nur noch wenig löslich ist. Das Material ist lichtempfindlich. Sein IR-Spektrum gleicht weithin dem von **9a, b**. Für NMR-Spektren ist die Löslichkeit zu gering. Eine oligomere Struktur ist nicht auszuschließen.



Diese Substanz und einige Analoga sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie* – und von der Firma *Hoechst AG*, Frankfurt und Knapsack.

Experimenteller Teil

Arbeitstechnik und Spektren: Die Arbeiten wurden durchwegs unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die Analysen entstammen dem Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 577 (Nujol). – NMR-Spektren: Jeol C 60 HL, Jeol FX 60, Bruker XL 90, Bruker CXP 200. – Massenspektren: Atlas CH 4.

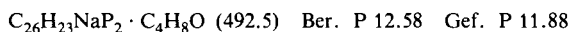
(Diphenylphosphinomethyl)methyldiphenylphosphonium-iodid (**2**): Das Salz fällt beim Erwärmen einer Lösung von 5.8 g Bis(diphenylphosphino)methan (**1**) (15 mmol) und 2.0 ml Methyl-iodid (17 mmol, Überschuß) in 50 ml Toluol auf 80 °C als farbloser Niederschlag. Nach 4 h erhält man durch Filtration und Trocknen i. Vak. 7.7 g Produkt (97.5%), Schmp. 184 °C. Das Material hält hartnäckig Toluol fest. Analyse des Chlorids vgl. Lit.⁹. – ¹H-NMR (in CF₃CO₂H): δ = 3.1, d, ²J(PH) = 13.5 Hz, CH₃; 5.5, t, ²J(PH) = 16.0 Hz, CH₂; 7.8–8.6, m, C₆H₅. – ³¹P-NMR (CF₃CO₂H/D₂O): δ = 20.7 und –30.6, je d, ²J(PP) = 64.2 Hz.

Methyldiphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid) (= *(Diphenylphosphinomethylen)methyldiphenylphosphoran*) (**3**): Eine Suspension von 1.58 g **2** (3.0 mmol) in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.36 ml Trimethylphosphoniummethylid (3.0 mmol) versetzt. Die Lösung färbt sich beim Rühren rasch gelb. Nach 1 h bei 25 °C wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und durch 25 ml Benzol ersetzt. Filtration vom ausgefallenen Tetramethylphosphonium-chlorid und Eindampfen des Filtrats ergibt das Produkt als gelben Feststoff, Schmp. 93 °C, Ausb. 1.15 g (96.5%). Die Analyse erfolgt über das Hydrochlorid⁹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.6, dd, ²J(PH) = 2.0 und 12.0 Hz, CH; 1.9, d, ²J(PH) = 13.0 Hz, CH₃; 7.1–8.4, m, C₆H₅. – ³¹P-NMR

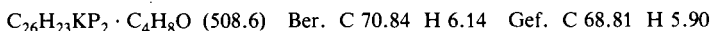
(C₆D₆): $\delta = 14.7$ und -20.9 , je d, $^2J(\text{PP}) = 158.6$ Hz. $-^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = 8.4$, dd, $^1J(\text{PC}) = 11.3$ und 116.2 Hz, PCP; 14.3 , dd, $^3,^1J(\text{PC}) = 12.3$ bzw. 66.4 Hz, CH₃, C₆H₅P^V: 137.5 , d, $^1J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, C-1 (vermutlich nur ein Signalteil eines teilweise verdeckten dd); 131.9 , d, $^2J(\text{PC}) = 9.7$ Hz, C-2/-6; 128.4 , d, $^3J(\text{PC}) = 11.7$ Hz, C-3/-5; 130.9 , d, $^4J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, C-4. C₆H₅P^{III}: 148.1 , „t“, $J(\text{PC}) = 9.7$ Hz, C-1; 132.3 , d, $^2J(\text{PC}) = 18.6$ Hz, C-2/-6; 128.1 , s, C-3/-5; 128.6 , s, C-4.

Lithium(I)-[diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid)(methylid)] (4a): 1.99 g **3** (5.0 mmol) werden in 25 ml Tetrahydrofuran gelöst und im Laufe von 30 min mit einem Gemisch von 3.1 ml einer 1.6 M Methylolithium-Lösung in Diethylether (5.0 mmol) und 25 ml THF versetzt. Es setzt sofort Gasentwicklung ein und die anfangs hellgelbe Lösung wird tiefgelb. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt vollständigen Umsatz an. Das Produkt wurde nicht isoliert. $-^{31}\text{P-NMR}$ (C₆D₆/THF): $\delta = 32.3$ und -17.7 , je d, $^2J(\text{PP}) = 137.3$ Hz.

Natrium(I)-[diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid)(methylid)]-Tetrahydrofuran (4b): 3.98 g **3** (10.0 mmol) werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und langsam 0.7 g Natriumamid zugegeben (18 mmol, Überschuß). Die Reaktion ist erst nach 4 d bei Rückflußtemperatur abgeschlossen. Anschließend wird vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und durch Zusatz von Toluol das Produkt gefällt. Es bildet sich ein orangegelber Festkörper, der ein Moläquivalent THF enthält. Schmp. ab 75°C , Ausb. 4.63 g (94%), extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. $- \text{IR}$ (Nujol): $1580, 1433, 1156, 1100, 1065, 1000, 973, 880, 737, 694, 502$ cm⁻¹. $-^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = -0.3$, d, $^2J(\text{PH}) = 8.0$ Hz, CH₂; 1.6 , t, $^2J(\text{PH}) = 13.0$ Hz, PCHP; 1.2 , m, und 3.3 , m, THF; $6.9-8.3$, m, C₆H₅. $-^{31}\text{P-NMR}$ (C₆D₆/THF): $\delta = 31.7$ und -16.3 , je d, $^2J(\text{PP}) = 128.2$ Hz. $-^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆/THF): $\delta = -2.4$, dd, $^3,^1J(\text{PC}) = 25.4$ bzw. 65.4 Hz, CH₂; 14.7 , dd, $^1J(\text{PC}) = 13.6$ und 134.8 Hz, PCHP; 25.9 und 68.0 , je s, THF. C₆H₅P^V: 147.0 , d, $^1J(\text{PC}) = 66.4$ Hz, C-1; 131.0 , d, $^2J(\text{PC}) = 8.8$ Hz, C-2/-6; 127.3 , d, $^3J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, C-3/-5; C-4 verdeckt. C₆H₅P^{III}: 150.2 , dd, $^3,^1J(\text{PC}) = 5.8$ und 7.8 Hz, C-1; 132.2 , d, $^2J(\text{PC}) = 16.6$ Hz, C-2/-6; 127.8 , s, C-3/-5; 126.0 , s, C-4.



Kalium(I)-[diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylid)(methylid)]-Tetrahydrofuran (4c): Die Synthese verläuft wie für **4b** beschrieben mit 5.97 g **3** (15 mmol) und 1.0 g KH (25 mmol, Überschuß). Nach 3 h erhält man 7.09 g Produkt (93%), Schmp. 82°C , als rotbraunen, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoff. $- \text{IR}$ (Nujol): $1575, 1470, 1428, 1152, 1100, 1063, 999, 970, 912, 885, 740, 700, 504$ cm⁻¹. $-^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆): $\delta = -0.4$, d, $^2J(\text{PH}) = 2.0$ Hz, CH₂; 1.6 , t, $^2J(\text{PH}) = 13.5$ Hz, PCHP; 1.3 und 3.4 , je m, THF; $6.9-8.4$, m, C₆H₅. $-^{31}\text{P-NMR}$ (C₆D₆/THF): $\delta = 26.3$ und -18.4 , je d, $^2J(\text{PP}) = 122.1$ Hz. $-^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆/THF): $\delta = 2.6$, dd, $^3,^1J(\text{PC}) = 16.6$ bzw. 76.2 Hz, CH₂; 15.2 , dd, $^1J(\text{PC}) = 4.9$ und 126.9 Hz, PCHP; 25.9 und 68.0 , je s, THF. C₆H₅P^V: 147.2 , d, $^1J(\text{PC}) = 66.4$ Hz, C-1; 130.8 , d, $^2J(\text{PC}) = 8.8$ Hz, C-2/-6; 127.7 , s, C-3/-5; C-4 verdeckt. C₆H₅P^{III}: 150.4 , „t“, $J(\text{PC}) = 8.8$ Hz, C-1; 132.2 , d, $^2J(\text{PC}) = 17.6$ Hz, C-2/-6; 128.1 , s, C-3/-5; 126.6 , s, C-4.



Diphenyl(diphenylphosphinomethyl)phosphonium(diphenylphosphinomethylid) (= (Diphenylphosphinomethyl)(diphenylphosphinomethylen)diphenylphosphoran) (6): Eine aus 1.99 g **3** (5.00 mmol) und einem Äquivalent LiCH₃ in THF erzeugte Lösung von **4a** wird i. Vak. vom THF befreit und der Rückstand in 25 ml Toluol aufgenommen. Nach Zugabe von 1.49 ml Tetramethylethyldiamin (10 mmol) wird auf -78°C gekühlt und eine Lösung von 0.92 ml Chlordiphenylphosphan (5.0 mmol) in 20 ml Toluol im Laufe von 30 min zugetropft. Das aufgetaute Reaktionsgemisch wird durch Filtration vom LiCl befreit und das Filtrat i. Vak. eingengt, wobei ein

Addukt von **6** mit 1/2 Äquivalent TMEDA verbleibt, das über das Hydrochlorid **5** gereinigt wird. Ausb. an Addukt 3.0 g (92%), zitronengelber Feststoff.

Bis(diphenylphosphinomethyl)diphenylphosphonium-chlorid (5): Eine Lösung von 3.0 g des Addukts **6** · 1/2 TMEDA (s. o.) (4.6 mmol) in 25 ml Toluol wird bei 20 °C tropfenweise mit etherischer HCl-Lösung versetzt, bis Entfärbung eintritt. Der farblose Niederschlag wird filtriert, mit Diethylether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.82 g (97%), Schmp. 128 °C. IR (Nujol): 1482, 1438, 1159, 1113, 1027, 998, 812, 789, 738, 693, 494 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.3, d, ²J(PH) = 14.3 Hz, CH₂; 7.0–8.1, m, C₆H₅. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 25.8, t, ²J(PP) = 62.6 Hz, P^V; –27.1, d, P^{III}.

Eine Suspension dieses Salzes (**5**) in Tetrahydrofuran kann mit einem Äquivalent LiCH₃ in das Ylid **6** zurückverwandelt werden, Schmp. 123 °C, Ausb. nicht bestimmt, zitronengelber Feststoff. – IR (Nujol): 1477, 1432, 1100, 977, 958, 802, 774, 743, 737, 722, 693, 518, 496 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 1.6, dd, ²J(PC) = 2.0 und 12.0 Hz, PCHP; 3.3, d, ²J(PH) = 12.5 Hz, CH₂; 6.8–8.1, m, C₆H₅. – ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 19.2, dd, ²J(PP) = 154.1 und 57.5 Hz, P^V; –20.4, dd, ⁴J(PP) = 8.6 Hz, PC = P; –28.2, dd, PC – P. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.0, ddd, J(PC) = 4.9, 9.7 und 118.1 Hz, PCHP; 29.0, ddd, J(PC) = 9.7, 32.2 und 59.6 Hz, CH₂. Die Aromatensignale wurden nicht zugeordnet.

C₃₈H₃₃P₃ (582.6) Ber. C 78.34 H 5.71 P 15.95 Gef. C 77.01 H 5.75 P 16.13

(Diphenylphosphinomethyl)diphenylphosphonium[bis(diphenylphosphino)methylid] (= [Bis(diphenylphosphino)methylen](diphenylphosphinomethyl)diphenylphosphoran) (7): Eine Lösung von 5.0 mmol **4a**, **4b** oder **4c** in 25 ml Tetrahydrofuran wird bei –40 °C im Laufe von 30 min mit einer Lösung von 0.92 ml Chlordiphenylphosphan (5.0 mmol) in 25 ml THF versetzt. Das Reaktionsgemisch hellt sich dabei deutlich auf. Nach dem Auftauen auf 20 °C wird vom Alkalihalogenid filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Das so erhaltene Gemisch aus **3**, **6** und **7** (³¹P-NMR-Spektrum) wird in 20 ml Toluol, gegebenenfalls unter Erwärmen, aufgenommen und langsam auf –15 °C gekühlt. Dabei fällt **7** als schwerstlöslicher Anteil aus. Ausb. ca. 1.0 g (ca. 30%), hellgelber Feststoff, Schmp. 202 °C. – IR (Nujol): 1582, 1480, 1433, 1137, 1099, 1027, 981, 889, 742, 696, 515, 493 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆, 60 °C): δ = 3.4, br. d, ²J(PH) = 11.5 Hz, CH₂; 6.8–7.4, m, und 7.6–8.3, m, C₆H₅. – ³¹P-NMR (THF/C₆D₆, 60 °C): δ = 25.2, dt, ²J(PP) = 52.0 und 70.2 Hz, P^V; –3.1, dd, P = CP, ⁴J(PP) = 9.2 Hz; –26.8, dt, PCH₂P. Über die Tieftemperaturspektren siehe die nachstehende Arbeit¹¹⁾.

C₅₀H₄₂P₄ (766.8) Ber. C 78.32 H 5.52 Gef. C 77.09 H 5.63

Lithium(I)-[diphenylphosphoniumbis(diphenylphosphinomethylid)] (8): Zu einer Lösung von 1.58 g **5** (2.5 mmol) in 25 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 20 °C tropfenweise ein Gemisch aus 3.1 ml einer 1.6 M Methyllithium-Lösung in Diethylether mit 25 ml THF (5.0 mmol). Die anfangs farblose Lösung wird tiefgelb. Vom gebildeten LiCl kann abfiltriert werden. **8** wurde nicht isoliert, sondern in Lösung weiterverwendet. – ³¹P-NMR (THF/C₆D₆): δ = 29.3, t, ²J(PP) = 112.9 Hz, P^V; –17.4, d, P^{III}.

Natrium(I)-[diphenylphosphonium[bis(diphenylphosphino)methylid](diphenylphosphinomethylid)]-Tris(tetrahydrofuran) (9a): Der Komplex entsteht durch Umsetzung von 1.15 g **7** (1.5 mmol) und 0.2 g NaNH₂ (5.1 mmol, Überschuß) in 25 ml THF wie bei **4b** beschrieben. Ausb. 1.39 g (92%), gelber Feststoff, Schmp. 236 °C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 2.1, t, ²J(PH) = 3.5 Hz, PCHP; 1.4 und 3.3, je m, THF; 6.8–7.4 und 7.5–8.2, je m, C₆H₅. – ³¹P-NMR ([D₈]Toluol, 80 °C): δ = 37.7, dt, ²J(PP) = 70.2 und 106.8 Hz, P^V; 3.2, d, P = CP; –16.7, d, PCHP. Über die Tieftemperaturspektren siehe die nachstehende Arbeit¹¹⁾. – ²³Na-NMR-Spektrum (Toluol): δ = –6.0, Halbwertsbreite Δ = 6300 Hz.

C₅₀H₄₁NaP₄ · 3 C₄H₈O (1005.1) Ber. P 12.32 Gef. P 12.45

Kalium(I)-[diphenylphosphonium{bis(diphenylphosphino)methylid}(diphenylphosphinomethylid)]-Tetrahydrofuran (9b): Der Komplex entsteht aus 0.92 g **7** (1.2 mmol) und 0.2 g KH (5 mmol, Überschuß) in 20 ml THF wie bei **4c** beschrieben. Ausb. 1.0 g (95%), gelber Feststoff, Schmp. 222°C. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.5, m, PCHP; 1.4 und 3.5, je m, THF; 6.6–8.1, m, C₆H₅. – ³¹P-NMR (THF/C₆D₆): δ = 35.3, quint, „J(PP)“ = 65.6 Hz, P^V; 3.6, br, PCP; –14.2, dd, J(PP) = 9.2 und 131.2 Hz, PCHP. Über weitere Details siehe Lit.¹¹⁾.

C₅₀H₄₁KP₄ · C₄H₈O (877.0) Ber. P 14.13 Gef. P 14.03

Silber(I)-[diphenylphosphonium{bis(diphenylphosphino)methylid}(diphenylphosphinomethylid)] (11): In einer lichtgeschützten Glasapparatur wird bei 20°C zu einer Lösung von 0.22 g (Trimethylphosphan)silber(I)-chlorid (1.0 mmol) in 25 ml Benzol innerhalb von 30 min eine Lösung von 0.88 g **9b** (1.0 mmol) in 30 ml THF zugegeben. Man erhitzt anschließend für 4 h auf 60°C, filtriert nach dem Abkühlen vom gebildeten KCl und zieht das Lösungsmittel vom Filtrat i. Vak. ab. **11** verbleibt als lichtempfindlicher orangegelber Feststoff, Ausb. 0.83 g (95%), Schmp. 119°C. – IR (Nujol): 1582, 1434, 1262, 1153, 1090, 1024, 955, 888, 805, 737, 692, 506 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₈]Dioxan): δ = 0.9, d, ²J(PH) = 6.0 Hz, CHP; 6.3–8.2, m, C₆H₅. – ³¹P-NMR ([D₈]Dioxan): δ = 34.4, br. m, P^V; 15.1, 3.3 und –2.9, alle br. m; das Spektrum ist wegen der geringen Löslichkeit von **11** wenig aussagekräftig.

C₅₀H₄₁AgP₄ (873.7) Ber. C 68.74 H 4.73 P 14.18 Gef. C 68.18 H 5.04 P 13.59

- 1) Ylid-Komplexe von Alkali- und Erdalkalimetallen, VII; VI. Mitteil.: *H. Schmidbaur, U. Deschler und D. Seyferth, Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 950 (1982).
- 2) Dissertation *U. Deschler*, Techn. Univ. München 1981.
- 3) *H.-J. Bestmann und R. Zimmermann*, in *G. M. Kosolapoff und L. Maier*, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 3, S. 1 ff., Wiley-Interscience, New York 1972.
- 4) *H. Schmidbaur*, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975); Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978); **52**, 1057 (1980); Phosphorus Chemistry, *L. D. Quin und J. G. Verkade*, Herausg., ACS Symp. Series Nr. 171, S. 29; Washington 1981; Transition Metal Chemistry, S. 107, *A. Müller und E. Diekmann*, Herausg., Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 5) *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **115**, 1956 (1982); Z. Naturforsch., Teil B **37**, 284 (1982).
- 6) *K. Issleib und D.-W. Müller*, Chem. Ber. **92**, 3175 (1959); *W. Hewertson und H. R. Watson*, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.
- 7) *H. Schmidbaur und W. Tronich*, Chem. Ber. **101**, 595 (1968); *R. Köster, D. Simić und N. A. Graßberger*, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).
- 8) *K. Issleib und H. P. Abicht*, J. Prakt. Chem. **312**, 456 (1970).
- 9) *M. S. Hussain und H. Schmidbaur*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 721 (1976).
- 10) Wir danken Herrn Dr. *H. H. Karsch* für diesen Hinweis.
- 11) *H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla*, Chem. Ber. **116**, 1393 (1983), nach stehend.
- 12) *H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla*, Angew. Chem. **93**, 598 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 586 (1981).

[225/82]