

Gerüstumlagerungen der Methyltrimesitylphosphonium- und Methylenbis(methyldimesitylphosphonium)-Kationen bei der Basenbehandlung

Hubert Schmidbaur* und Stefan Schnatterer¹⁾

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

Eingegangen am 13. September 1982

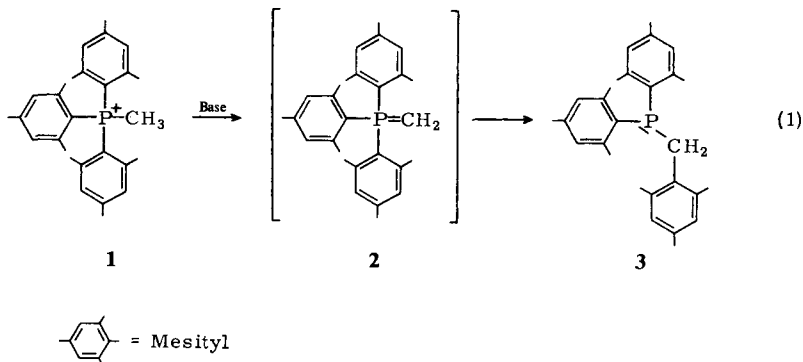
Die Behandlung von Methyltrimesitylphosphonium-iodid (**1**) mit Natriumamid oder Butyllithium führt weder zum korrespondierenden Phosphor-Ylid noch zum Produkt einer Stevens-Umlagerung, sondern ergibt [2,4-Dimethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzyl)phenyl]methylmesitylphosphan (**4**). Das vermutlich über eine Mesitylwanderung in einem 2-Methylenecyclohexadienylidenphosphoran (**2b**) entstehende Produkt ist durch eine detaillierte NMR-Analyse und Derivatisierung zum Hydrochlorid und Methoiodid strukturell gesichert. – Die analoge Basenbehandlung von Methylenbis(methyldimesitylphosphonium-iodid) (**10**) ergibt unter Mesitylenabspaltung ein Diastereomerenpaar eines cyclischen Carbodiphosphorans (**12a, b**), das durch HCl in die diastereomeren Diphosphoniumsalze **13a, b** übergeführt werden kann. Der Ringschluß zum Carbodiphosphoran wird wieder auf einen intramolekularen Prozeß aus einer 2-Methylenecyclohexadienylidenphosphoran-Vorstufe heraus gedeutet. Die Deprotonierung des Methylenbis(methyl-di-*o*-tolylphosphonium)-Kations (**17**) liefert das zugehörige Carbodiphosphoran **18** ohne Gerüstumlagerung.

Rearrangements of the Methyltrimesitylphosphonium and Methylenbis(methyldimesitylphosphonium) Cation Skeletons on Treatment with Base

The treatment of methyltrimesitylphosphonium iodide (**1**) with sodium amide or butyllithium leads neither to the corresponding phosphorus ylide nor to the product of a Stevens rearrangement, but affords instead [2,4-dimethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzyl)phenyl]methylmesitylphosphane (**4**). The product, which is probably formed via a mesityl migration in an 2-methylenecyclohexadienylidenephosphorane intermediate (**2b**), is structurally characterized by a detailed NMR analysis and through hydrochloride and methoiodide derivatives. – Analogous treatment of methylenbis(methyldimesitylphosphonium iodide) (**10**) with base leads to a pair of diastereomeric cyclic carbodiphosphoranes (**12a, b**), with elimination of mesitylene. The two carbodiphosphoranes are converted into the diastereomeric diphosphonium salts **13a, b** with HCl. The ring closure leading to carbodiphosphorane formation is again interpreted in terms of an intramolecular process involving an 2-methylenecyclohexadienylidene intermediate. Deprotonation of the methylenbis(methyl-di-*o*-tolylphosphonium) cation yields the corresponding carbodiphosphorane **18** without changes in the skeleton.

Phosphor-Ylide mit sterisch anspruchsvollen Liganden aus der Alkylreihe sind wenig beständig und unterliegen leicht dem Zerfall unter reduktiver Eliminierung von Olefin²⁻⁶⁾. Über Beispiele mit sperrigen Arylresten liegt demgegenüber kaum Material vor⁷⁾. Es wurde aber über einen Versuch zur Darstellung des Trimesitylphosphonium-

methylids (**2**) aus der korrespondierenden Salzvorstufe **1** berichtet, bei dem aber angeblich als Produkt einer Stevens-Umlagerung das tertiäre Phosphan **3** entstanden sein soll⁸⁾.



Wir haben diese Experimente wiederholt, weil in **2a** die innermolekulare Beweglichkeit reizvolle Phänomene zeigen sollte, und weil bei Phosphor-Yliden Stevens-Umlagerungen sonst nicht auftreten⁷⁻⁹⁾. Sollten sich letztere aber reproduzieren lassen, so wäre die Methode zuweilen präparativ wertvoll.

In der Reihe der Doppelylide („Carbodiphosphorane“)¹⁰⁾ wären extrem sterisch gehinderte Homologe aus strukturellen Gründen und zum Studieren der Reaktivität ebenfalls von Interesse. Bei Untersuchungen mit mesitylsubstituierten Ausgangsmaterialien haben wir auch dort teilweise Umlagerungen gefunden, über die hier berichtet wird.

Ergebnisse

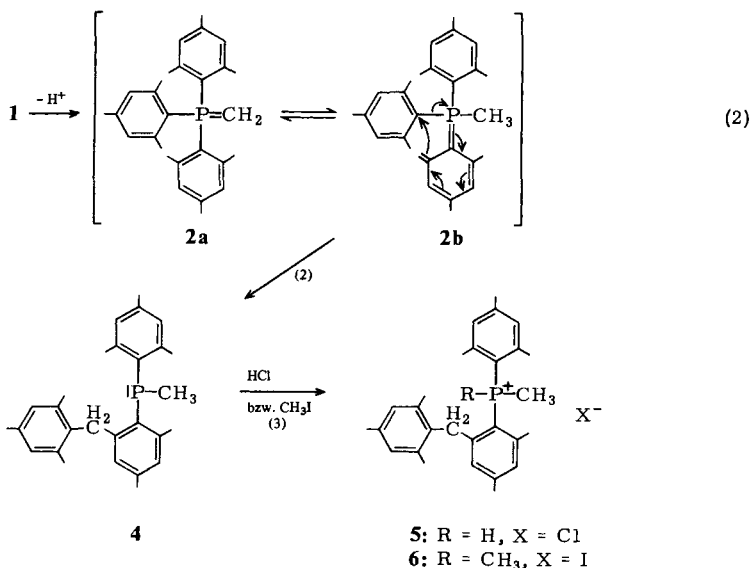
Die nach bekannten Methoden zugängliche Salzvorstufe **1**^{8,11,12)} liefert mit Natriumamid in Tetrahydrofuran mit über 90% Ausbeute eine farblose kristalline Substanz der schon früher festgestellten⁸⁾ Bruttozusammensetzung $C_{28}H_{35}P$. Daneben tritt ein sehr farbintensives Nebenprodukt auf, das das Hauptprodukt auch in Hexan oder Pentan hartnäckig in Lösung hält. Die Aufarbeitung erfolgt daher am besten über das Hydrochlorid von **4**, dessen Umsetzung mit Natriumcarbonatlösung die reine Verbindung ergibt.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Produkts entspricht bis in letzte Details der früher publizierten Abbildung⁸⁾. Durch ³¹P-Entkopplung kann die Linienzahl in charakteristischer Weise verändert werden, wodurch Zuordnungen erleichtert sind. Das ¹H-breitbandenkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum ist zwar (viel eher wie das genannte ¹H-Spektrum) mit der ursprünglich vorgeschlagenen Formel **3** vereinbar, schließt aber andere Formeln nicht aus (s.u.). Das ¹H-entkoppelte ³¹P-NMR-Spektrum deutet mit einem Singulett bei $\delta = -35.76$ unzweideutig ein tertiäres Phosphan an.

Die NMR-Daten (s. Exp. Teil) sind zwanglos mit einer neuen Konstitutionsformel in Einklang zu bringen, die am P-Atom ein Chiralitätszentrum besitzt. Aus diesem Kriterium erklärt sich unmittelbar die schon früher konstatierte Nichtäquivalenz der Protonen der einzigen im Molekül vorhandenen prochiralen CH₂-Gruppe, deren Signal bei $\delta = 3.6$ ein ABX-System darstellt. Diese Chiralität ist für Formel **3** nicht gegeben und wurde daher erst durch die Zusatzannahme einer gehinderten Rotation gedeutet, wofür

jedoch (z. B. über die Temperaturabhängigkeit der Signale) keine bestätigenden Befunde verfügbar waren.

Zur weiteren Struktursicherung, zu der weder ^{31}P - noch ^{13}C -NMR-Daten unmittelbar beitragen können, wurden von **4** noch die Derivate **5** und **6** hergestellt.



Das Hydrochlorid **5** ist nach wie vor ein chirales Produkt, dessen CH₂-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum eine nur wenig veränderte ABX-Charakteristik zeigt. Die PH-Einheit ist im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta = -22.7$, $^1J(\text{PH}) = 223.5$ Hz) und im IR-Spektrum ($\nu(\text{PH}) = 2300\text{ cm}^{-1}$) leicht festlegbar. Im Gegensatz dazu hat das Methiodid **6** kein Chiralitätszentrum mehr, so daß seine CH₂-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum nur noch ein verbreitertes Singulett ergibt. Zwei äquivalente *P*-ständige Methylgruppen geben sich als einfaches Dublett zu erkennen ($^2J(\text{PH}) = 13$ Hz).

Die spektroskopischen Daten von **5** und **6** wären mit den entsprechenden Derivaten von **3** nicht vereinbar.

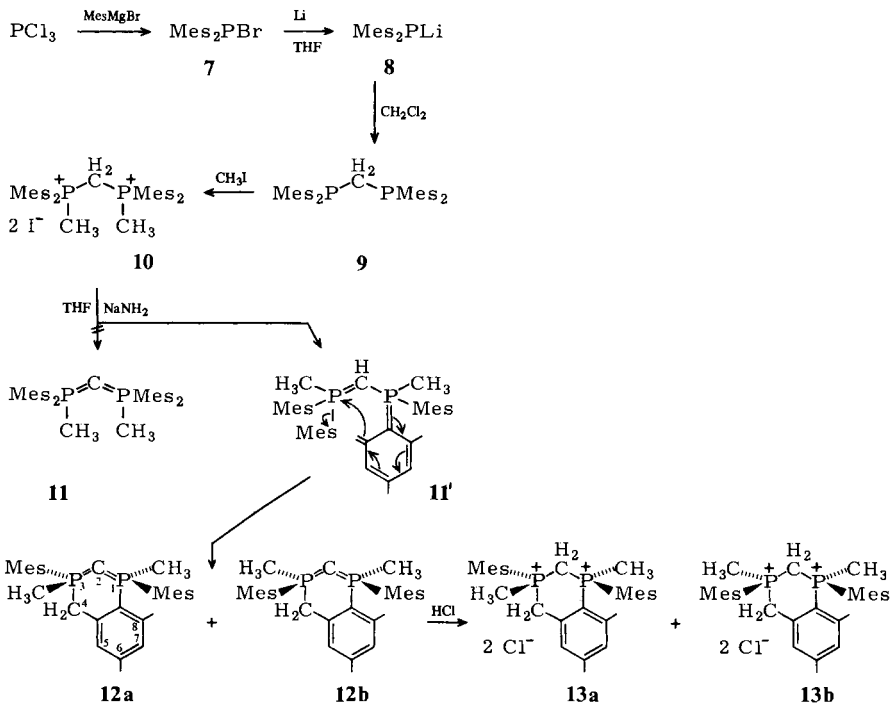
Für die Entstehung von **4** muß ein neuer Mechanismus vorgeschlagen werden, wofür Gl. (2) eine recht wahrscheinliche Möglichkeit angibt. Der skizzierte Ablauf kann auch eine bei Carbodiphosphanen gefundene Umlagerung plausibel machen¹⁾.

Die Ergebnisse zeigen, daß in Abwesenheit niederwertiger Übergangsmetallkatalysatoren⁸⁾ bei Phosphor-Yliden tatsächlich keine Stevens-Umlagerungen eintreten¹³⁾. Für die Umlagerung nach Gl. (2) ist als Base sowohl Natriumamid als auch Butyllithium geeignet, so daß die Natur des Alkalimetalls ebenfalls keine Rolle zu spielen scheint. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen vergleichbar.

Cyclisierung zum Carbodiphosphan

Als Vorstufe zur Synthese eines symmetrischen Dimethyltetramesitylcarbodiphosphan wurde zunächst aus PCl_3 und dem Grignard-Reagens aus Magnesium und Me-

sitylbromid das bisher u. W. nicht beschriebene Bromdimesitylphosphan **7** hergestellt. **7** kann mit metallischem Lithium in Tetrahydrofuran in eine dunkelrote Lösung des Lithium-dimesitylphosphids **8** umgewandelt werden, das mit CH_2Cl_2 in situ schließlich das Bis(dimesitylphosphino)methan **9** ergibt. **9** reagiert mit überschüssigem Iodmethan zum Doppelphosphoniumsalz **10**.



Die Umsetzung dieses Produkts mit Natriumamid in Tetrahydrofuran führt unter NH_3 -Entwicklung rasch zu einer Gelbfärbung der Reaktionsmischung, aus der ein orangegelbes kristallines Material erhältlich ist. Die Elementaranalyse und das Massenspektrum weisen für diese Substanz auf eine Zusammensetzung, die der Eliminierung eines Mols Mesitylen entspricht, bezogen auf die Carbodiphosphoranformel **11**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Produkts zeigt zwei AB-Systeme fast gleicher Kopplungskonstante, deren δ -Werte ylidische Zentren anzeigen. Die Kopplungskonstante beträgt 75 ± 1 Hz, was den sonst bei Carbodiphosphoranen gefundenen Daten gut entspricht. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält keine Signale für Wasserstoffatome an Ylid-Funktionen, so daß insgesamt die Diastereomeren-Formeln **12a**, **b** den experimentellen Resultaten am besten entsprechen.

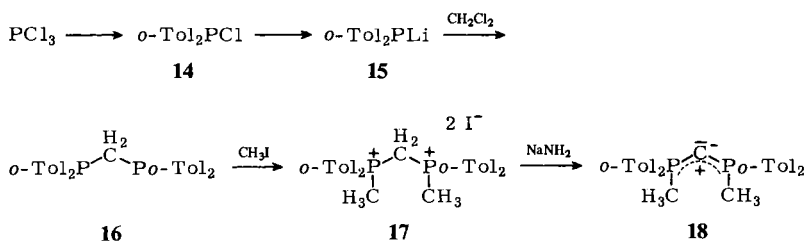
Im sonst wenig aufschlußreichen ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich deutlich abgesetzt zwei Doppeldoublets, die vermutlich den X-Teil zweier ABX-Systeme darstellen. Sie lassen sich den PCH_2C_6 -Atomen zuordnen, da ihre Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen den Erwartungen entsprechen.

Beim Einwirken von etherischem Chlorwasserstoff werden die gelben Ylid-Lösungen rasch entfärbt. Es entsteht ein farbloses Phosphoniumsalz, das der doppelten HCl-Addition entspricht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt für Lösungen des Salzes in Trifluoressigsäure wieder zwei AX-Systeme, die aber tieffeldverschoben sind und nur noch eine Kopplungskonstante von 18 ± 1 Hz aufweisen.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten bei $\delta = 4.03$ und 4.45 neue Signale auf, die einer PCH_2P -Brücke entsprechen können, so daß insgesamt die Formeln **13a, b** für die Hydrochlorid-Derivate plausibel erscheinen.

Für die Bildung von **12a, b** ist ein in **11'** formulierter Mechanismus denkbar, der wie in Gl. (2) eine Zwischenstufe mit 2-Methylencyclohexadienylidenphosphoran-Charakter vorsieht. Nucleophiler Angriff dieser Funktion am benachbarten Phosphoratom unter Verdrängung eines Mesityl-Anions führt zum Ringschluß. Abschließend kann das Mesityl-Anion die PCHP-Brücke deprotonieren, was direkt zu **12a, b** führt.

Das sterisch weit weniger gehinderte Bis(di-*o*-tolylphosphino)methan **16**⁽¹⁴⁾ kann wie **9** mit CH_3I leicht zu einem Doppelposphoniumsalz (**17**) quartärisiert werden. Die Basenbehandlung dieses Salzes (mit NaNH_2 in THF) liefert aber ohne Gerüstumlagerung das Carbodiphosphoran **18**, dessen Eigenschaften sich eng an die des Tetraphenylhomologen anschließen^(10d).



Die Identifizierung von **18** gelingt über Analysen und spektroskopische Daten.

Anmerkung bei der Korrektur (16. 3. 1983): Prof. G. Wilke, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr, hat uns inzwischen freundlicherweise darüber informiert, daß dortige weitere Untersuchungen zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

Wegen der Empfindlichkeit von Phosphor-Yliden gegen Luft und Feuchtigkeit wurden die Arbeiten unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. – *Geräte:* Massenspektrometer MAT 311 A; IR-Spektrometer Perkin-Elmer 577; NMR-Spektrometer Jeol C 60 HL, Jeol PMX 60, Jeol FX 60, Bruker HX 90. – *Elementaranalysen:* Mikrolaboratorium des Instituts. – *Schmelzpunkte* (Kupferblock): nicht korrigiert.

Methyltris(2,4,6-trimethylphenyl)phosphonium-iodid (**1**), dargestellt nach Lit.^{11,12,8)} (Ausb. 96%) hat den Schmp. $316 - 318^\circ\text{C}$ (Lit.¹¹⁾ $314 - 317^\circ\text{C}$).

[2,4-Dimethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzyl)phenyl]methyl(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**4**) wird nach Lit.⁸⁾ erhalten und über das Hydrochlorid **5** (s. u.) gereinigt. Farbloses Produkt, Schmp. 114°C (Lit.⁸⁾ 116°C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.30, d, CH₃P, ²J(PH) = 4 Hz; 1.55, 1.63, 1.83, alle s, CH₃; 3.6, unsymm. verbreitertes ABX-System, J(HH) = 17 Hz, J(AX, BX) klein, CH₂; 6.0, d, J(PH) = 2 Hz; 6.16, d, J(PH) = 2 Hz; 6.28, s, C₆H_n. Bei [³¹P]-Entkopplung wird das CH₃P-Signal zum Singulett vereinfacht, ABX wird zum AB-System, δ = 6.0 und 6.16 werden ebenfalls Singulets. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –35.76, s. – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 14.07, d, CH₃P, ¹J(PC) = 16.6 Hz; 19.9, s; 20.8, s; 21.0, s; 22.4, d, J(PC) = 12.7 Hz; 23.0, d, J(PC) = 14.6 Hz; alle CH₃C₆; 34.9, d, CH₂, J(PC) = 21.5 Hz.

C₂₈H₃₅P (402.6) Ber. C 83.54 H 8.76 Gef. C 82.39 H 8.94

[2,4-Dimethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzyl)phenyl]methyl(2,4,6-trimethylphenyl)phosphoniumchlorid (**5**) entsteht als farbloser Niederschlag beim Behandeln etherischer Lösungen von **4** mit etherischem Chlorwasserstoff im Überschuß. Ausb. quantitativ. – IR (Nujol): 2300 cm⁻¹, schwach, breit, ν(PH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.93, s, 6H; 2.18, s, 3H; 2.29, 2.33, 2.57, 2.67, 2.77, alle s, insgesamt 18H, CH₃; 3.96 AB, 2H, ²J(HH) = 17.2 Hz; 6.37 d, 1H, J(PH) = 4 Hz; 6.86 s, 2H; 7.03, d, 3H, J(PH) = 4 Hz; alle C₆H_n. Im [³¹P]-Experiment fallen zwei der CH₃-Signale (δ = 2.67) und die Dubletts bei 6.37 und 7.03 ppm zusammen. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –22.7, s. Im ¹H-gekoppelten Spektrum erscheint ein breites Dublett, ¹J(PH) = 223.5 Hz.

Beim Schütteln von Lösungen von **5** in Chloroform mit wäßriger Natriumcarbonatlösung entwickelt sich CO₂. Aus der organischen Phase kann nach Abdampfen des CHCl₃ und Hexanzugabe farbloses **4** erhalten werden, das aus Ethanol kristallisiert (s. o. bei **4**).

[2,4-Dimethyl-6-(2,4,6-trimethylbenzyl)phenyl]dimethyl(2,4,6-trimethylphenyl)phosphoniumiodid (**6**) entsteht aus Lösungen von **4** in Tetrahydrofuran auf Zugabe von überschüssigem Methyljodid als farblose Kristallmasse, die mit Benzol gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. fast quantitativ. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95, s, 6H; 2.2, s, 3H; 2.31, s, 3H; 2.36, s, 3H; 2.5, s, 6H; 2.69, s, 6H (alle CH₃C₆); 3.11, d, 6H, ²J(PH) = 13 Hz, CH₃P; 3.68, s, 2H, CH₂; 6.4, d, 1H, J(PH) = 4 Hz; 6.9, s, 2H; 7.1, d, 3H, J(PH) = 4 Hz, alle C₆H_n. Im [³¹P]-Experiment werden die Dublettsignale zu Singulets. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 18.76, s.

Brombis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**7**): Aus 23.6 g Bromesitylen (0.118 mol) und 3.36 g Magnesiumspänen (0.138 mol) wird in 120 ml Tetrahydrofuran das Grignard-Reagens hergestellt und nach Filtrieren über Glaswolle in eine Lösung von 7.64 g Phosphortrichlorid (55.6 mmol) in 100 ml THF eingetragen. Der Reaktionskolben wird dabei bei –50°C gehalten. Abdestillieren des Solvens, Extrahieren des Produkts aus dem Rückstand mit heißem Toluol und Kristallisieren durch Cyclohexanzugabe liefern 5.07 g eines farblosen Nebenprodukts, das abgetrennt wird. Abziehen des Cyclohexans und Vakuumdestillation ergibt 12.4 g eines gelben Öls (65%), das langsam kristallisiert, Schmp. 37–38°C, Sdp. 180–190°C/0.01 Torr. Das Präparat enthält laut ³¹P-NMR-Spektrum noch etwas Mes₂PCl und Mes₃P.

Beim Arbeiten mit PBr₃ anstelle von PCl₃ liegt die Ausb. nur bei 22%.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.20, s, 6H, CH₃-4; 2.33, d, J(PH) = 2.4 Hz, 12H, CH₃-2,6; 6.87, d, J(PH) = 3.2 Hz, 2H, C₆H₂. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 75.12, s; etwas Mes₂PCl bei δ = 85.67, Mes₃P bei –35.4.

Methylenbis[bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan] (**9**): 9.7 g **7** (27.8 mmol) werden in 100 ml THF mit 0.5 g Lithiumschneitzeln (72 mmol) durch 10 h Kochen unter Rückfluß in Lithium-bis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphid (**8**) verwandelt. Man filtriert und gibt bei 0–10°C zum Filtrat 1.18 g Dichlormethan (13.9 mmol). Nach Einengen und Zugabe von Methanol fällt das Produkt ölig aus. Der nach Trocknen i. Vak. verbleibende gelbe Schaum kristallisiert nach ei-

nigen Tagen aus 1-Propanol, Ausb. 5.42 g (71%), farblose Rauten (aus Ethanol/1-Propanol), Schmp. 141–142°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.53$, s, 12H, CH_3 -4; 1.80, s, 24H, CH_3 -2,6; 3.20, t, $J(\text{PH}) = 2.0$ Hz, 2H, CH_2 ; 6.10, s, 8H, C_6H_2 . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -30.82$, s.

$\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{P}_2$ (552.7) Ber. C 80.40 H 8.39 Gef. C 79.38 H 8.53

Methylenbis[methylbis(2,4,6-trimethylphenyl)phosphonium-iodid] (**10**): Die Lösung von 2.38 g **9** (4.31 mmol) in 6 ml Iodmethan (Überschuß) wird 30 d bei 20°C belassen. Abziehen des überschüssigen CH_3I und Waschen des Rückstands mit Aceton ergibt ein Rohprodukt, das in Chloroform löslich ist, daraus aber nur als Monosolvat erhalten wird. Ausb. 2.33 g (65%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.53$, s, breit, 36H, CH_3C ; 3.20, m, breit, 6H, CH_3P ; 5.6, t, $J(\text{PH}) = 15.0$ Hz, 2H, CH_2 ; 7.2, s, breit, 8H, C_6H_2 . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 22.53$, s.

$\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{I}_2\text{P}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ (956.0) Ber. C 50.26 H 5.59 Gef. C 51.07 H 5.56

1,1,3,3,3,4-Hexahydro-2,3-didehydro-1,3,6,8-tetramethyl-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-benzodiphosphorin (**12a, b**, Isomerenmischung): 1.80 g **10** (2.15 mmol) und 0.54 g Natriumamid (13.8 mmol, Überschuß) werden in 50 ml THF bei 20°C zur Reaktion gebracht und abschließend 4 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Benzol extrahiert und auch vom Extrakt das Lösungsmittel entfernt. Aus *n*-Hexan entstehen vom verbleibenden Material orangegelbe Kristalle, die bei 60–80°C i. Vak. getrocknet werden, Ausb. 0.53 g (54%), Schmp. 153–156°C (Zers. ab 180°C), Subl. 140–150°C/0.0003 mbar. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.25$, m; 0.66, m; 1.03, 1.17, 1.30, 1.50, 1.57, 1.75, 1.83, 2.10 und 2.17, alle s; 2.40, t, $J(\text{PH}) = 3.0$ Hz; 2.65, d, $J(\text{PH}) = 3.5$ Hz; 5.40, „t“, $J(\text{PH}) = 4.0$ Hz; 6.07, m. Zuordnungen sind nicht gesichert; auch ^{31}P -Entkopplung erlaubt keine zwingenden Aussagen. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.53$ und -11.06 , je d, $J(\text{PP}) = 74.8$ Hz; 3.43 und -13.07 , je d, $J(\text{PP}) = 74.8$ Hz. – MS: $m/e = 460$ (38%), 445 (47), 402 (5), 387 (11), 341 (68), 327 (12) u. a. 105 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{P}_2$ (460.6) Ber. C 78.23 H 8.32 P 13.45 Gef. C 77.51 H 8.94 P 12.63

Etherische Lösungen von **12a, b** ergeben auf Zugabe von überschüssigem Chlorwasserstoff in Ether unter Entfärbung einen farblosen, amorphen Niederschlag des *Phosphoniumsalzgemisches* **13a, b**, das in CHCl_3 , CH_2Cl_2 oder $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ löslich ist. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 13.61$ und 9.55, je d, $J(\text{PP}) = 18.3$ Hz; 12.90 und 8.76, je d, $J(\text{PP}) = 18.3$ Hz. – Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist wie das von **12a, b** sehr linienreich.

Chlorbis(2-methylphenyl)phosphan (**14**) wurde nach Lit.¹⁴⁾ hergestellt, Ausb. 65°C, Schmp. 57°C (Lit.¹⁴⁾ 57°C), Sdp. 174–178°C/3 Torr.

Methylenbis[bis(2-methylphenyl)phosphan] (**16**) wurde ebenfalls nach der Literatur¹⁴⁾ erhalten, Ausb. 56%, Schmp. 178–180°C (aus Ethanol/THF) (Lit.¹⁴⁾ 178°C).

Methylenbis[methylbis(2-methylphenyl)phosphonium-iodid] (**17**): 4.00 g **16** (9.1 mmol) werden in 12 ml Iodmethan gelöst (Überschuß). Nach einigen Tagen kann überschüssiges CH_3I i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen werden, Ausb. 6.38 g (97%), Schmp. 293°C (Braunfärbung). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 1.77$, s, 12H, CH_3C ; 2.17, d, $J(\text{PH}) = 12.6$ Hz, 6H, CH_3P ; 5.19, t, $J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, 2H, CH_2 ; 7.50, m, 16H, C_6H_4 . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 16.33$, s.

Bis[methylbis(2-methylphenyl)phosphoranylidene]methan (**18**): 3.3 g **17** (4.55 mmol) werden in 50 ml THF mit 0.60 g NaNH_2 (14.5 mmol) (Überschuß) bei 20°C 12 h gerührt. Anschließend wird noch 2 h unter Rückfluß gekocht und dann das Solvens i. Vak. entfernt. Extraktion des Rückstands mit Benzol und Abdampfen des Benzols gibt ein gelbes Rohprodukt, das aus Hexan kristallisiert, Ausb. 1.22 g (57%), Schmp. 110–111°C (Zers. ab 180°C unter Rotfärbung). – $^1\text{H-NMR}$

NMR (C_6D_6): $\delta = 1.0$, Virtualtriplett, $A_3XX'A'_3$ $N = 6.0$ Hz, 6H, CH_3P ; 1.47, s, 12H, CH_3C_6 ; 6.30–7.80, m, 16H, C_6H_4 . – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -14.82$, s.

$C_{31}H_{34}P_2$ (468.6) Ber. C 79.46 H 7.31 Gef. C 78.83 H 7.56

- 1) Diplomarbeit S. Schnatterer, Techn. Univ. München 1982.
- 2) H. Schmidbaur, G. Blaschke und F. H. Köhler, Z. Naturforsch., Teil B **13**, 757 (1957).
- 3) H. Schmidbaur und G. Blaschke, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1556 (1978).
- 4) H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, Chem. Ber. **113**, 1612 (1980).
- 5) H. Schmidbaur, G. Müller und G. Blaschke, Chem. Ber. **113**, 1480 (1980).
- 6) H. Schmidbaur und A. Schier, Chem. Ber. **114**, 3385 (1981).
- 7) H.-J. Bestmann und R. Zimmermann in Organic Phosphorus Compounds, G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausg., Bd. 3, S. 1 ff., Wiley Interscience, New York 1972.
- 8) F. Heydenreich, A. Molbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seerogel und W. Stempfle, Isr. J. Chem. **10**, 293 (1972).
- 9) H. Schmidbaur und S. Schnatterer, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 10) ^{10a)} H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Techn. Labor **27**, 620 (1979). – ^{10b)} F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961). – ^{10c)} H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein und A. Frank, Angew. Chem. **91**, 437 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 408 (1979). – ^{10d)} M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 721 (1976). – ^{10e)} H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, Chem. Ber. **110**, 3501 (1977). – ^{10f)} R. Appel, F. Knoll, H. Schöler und H.-D. Wihler, Angew. Chem. **88**, 769 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 701 (1976). – ^{10g)} R. Appel und K. Waid, Angew. Chem. **91**, 177 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 169 (1979). – ^{10h)} R. Appel und U. Baumeister, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 513 (1980). – ¹⁰ⁱ⁾ R. Appel und H.-D. Wihler, Chem. Ber. **111**, 2054 (1978). – ^{10j)} H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 510 (1979). – ^{10k)} R. Appel und G. Erbelding, Tetrahedron Lett. **1978**, 2689. – ^{10l)} H. Schmidbaur und T. Costa, Chem. Ber. **114**, 3063 (1981). – ^{10m)} R. Appel und K. Waid, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 131 (1981). – ¹⁰ⁿ⁾ H. Schmidbaur und U. Deschler, Chem. Ber. **114**, 2491 (1981). – ^{10o)} H. Schmidbaur und T. Costa, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 677 (1982).
- 11) B. I. Stepanov, E. N. Karpova und A. I. Bokanov, Zh. Obshch. Khim. **39**, 1544 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 113058 (1969)].
- 12) A. J. Bellamy, R. O. Gould und M. D. Walkinshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1981**, 1099.
- 13) G. Wittig und H. Laib, Liebigs Ann. Chem. **580**, 57 (1953).
- 14) P. W. Clark und B. J. Mulraney, J. Organomet. Chem. **217**, 51 (1981).

[279/82]