

Darstellung und Molekülstruktur aminosubstituierter Carbodiphosphorane¹⁾

Rolf Appel*, Ulrich Baumeister und Falk Knoch

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

Eingegangen am 26. Oktober 1982

Synthese und Eigenschaften neuer aminosubstituierter Carbodiphosphorane vom Typ $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NR}_2)_2$ (**4a, b**), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NR}_2)_3$ (**9a – d**), $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{C}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**4c**) und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{C}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (**9e**) werden mitgeteilt. Die Strukturbestimmung von Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran (**9e**) zeigt erstmalig eine lineare Anordnung am zentralen C-Atom.

Synthesis and Molecular Structure of Amino Substituted Carbodiphosphoranes¹⁾

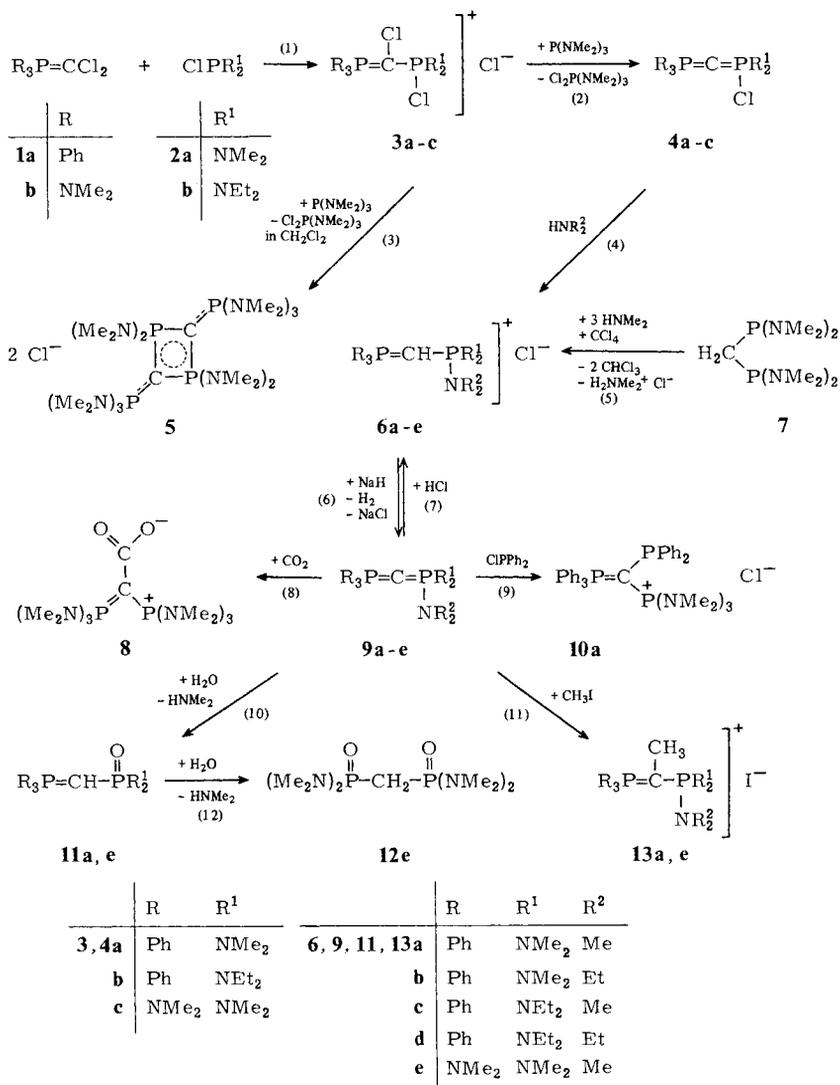
Synthesis and properties of new amino substituted carbodiphosphoranes of the type $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NR}_2)_2$ (**4a, b**), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{NR}_2)_3$ (**9a – d**), $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{C}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**4c**), and $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}=\text{C}=\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (**9e**) are presented. The X-ray structure determination of hexakis(dimethylamino)carbodiphosphorane (**9e**) shows a linear arrangement at the central C-atom for the first time.

Carbodiphosphorane mit Aryl- und Alkyl-Substituenten sind in den letzten Jahren wegen der daran auftretenden Bindungsprobleme und ihrer Eignung als Komplexbildner viel untersucht worden^{2,3)}. Nachdem uns kürzlich die Darstellung erster Diorganylamino-substituierter Carbodiphosphorane gelang^{4,5)}, berichten wir jetzt über die Synthese weiterer Verbindungen dieser Substanzklassen, darunter das vollständig aminosubstituierte Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran (**9e**).

Als besonders geeignetes Ausgangsmaterial dienten die inzwischen leicht zugänglichen (Dichlormethylen)triorganylphosphorane **1a, b**⁶⁾. Sie reagieren mit den Bis(dialkylamino)chlorphosphanen **2a, b** praktisch quantitativ zu den Salzen **3a, b**, die sich mit Tris(dimethylamino)phosphan leicht zu den (Triphenylphosphoranyliden)[bis(dialkylamino)chlorphosphoranyliden]methanen **4a, b** dechlorieren lassen. Bei der Substitution des letzten Chloratoms durch den Aminrest werden aufgrund der stark basischen Natur des ylidischen C-Atoms stets die Phosphoniumsalze **6** erhalten. Diese können mit starken Basen wie Natriumhydrid oder *n*-Butyllithium in die neutralen Carbodiphosphorane **9a – e** übergeführt werden. Alternativ kann **9e** auch aus dem über die Dreikomponentenreaktion Bis[bis(dimethylamino)phosphino]methan (**7**)/ CCl_4 /Dimethylamin bequem zugänglichen Salz **6e** gewonnen werden.

Wird die Dechlorierung von **3c** nicht in Chlorbenzol, sondern in Dichlormethan vorgenommen, so entsteht das Diphosphacyclobutadien-Derivat **5**. Erste Vertreter dieses Strukturtyps waren bereits früher bei der Umsetzung von Chlor[chlor(triphenylphos-

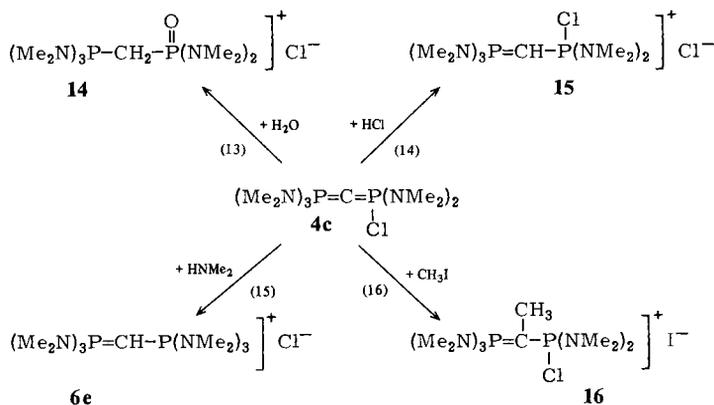
phoraniden)methyl]diphenylphosphoniumchlorid mit Tris(dimethylamino)phosphan erhalten und in einem Falle auch röntgenographisch untersucht worden^{7,8)}.



Eigenschaften und Reaktionen

Mit Ausnahme des Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphorans (**9e**) fallen die anderen neu dargestellten Carbodiphosphorane überwiegend als kristalline, intensiv gelbgrün leuchtende Substanzen an. **9e** läßt sich destillieren und erstarrt dann zu einer farblosen Kristallmasse.

Chlorpentakis(dimethylamino)carbodiphosphoran (**4c**), das nur als Öl isoliert werden konnte, wurde zur Absicherung der Struktur zu **14** hydrolysiert, mit HCl in das Salz **15** übergeführt und von Methyljodid in der C-Brücke zu **16** methyliert. Umsetzung mit Dimethylamin lieferte das Phosphoniumsalz **6e**, das als Vorstufe von **9e** dient. Dieses ist auch direkt aus **4c** mit Lithium-dimethylamid erhältlich.



Das Reaktionsverhalten von **4c** ist auch auf die anderen Verbindungen übertragbar. Es geht stets von dem nucleophilen Brücken-C-Atom aus. Auch mit Chlordiphenylphosphan und CO_2 findet Umsetzung von **9a** bzw. **9e** am mittleren C-Atom zu den Verbindungen **10a** bzw. **8** statt. Versuche, das CO_2 -Additionsprodukt **8** in Analogie zu den früheren Untersuchungen von *Birum* und *Matthews*^{9,10} mit Hexaphenylcarbodiphosphoran durch Thermolyse in ein Tris(dimethylamino)phosphoran-ketenyliden zu überführen, schlugen fehl.

Übereinstimmung mit Hexaphenylcarbodiphosphoran zeigte **9e** bei der Hydrolyse. Wie dort¹¹ wird einer der *P*-gebundenen Substituenten abgespalten. Primär entsteht {[Bis(dimethylamino)phosphinyl]methylen}tris(dimethylamino)phosphoran (**11e**), das mit einem weiteren H_2O zum symmetrischen Methylenbis[bis(dimethylamino)phosphanoxid] (**12e**) reagiert.

Molekülstruktur von Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran (**9e**)*

In **9e** ist unseres Wissens erstmalig die 1,3-Diphospha-analoge Allenstruktur mit linearer (PCP)-Triade in einem Carbodiphosphoran verwirklicht. In Blickrichtung auf den (PCP)-Vektor stehen die terminalen PN_3 -Einheiten auf Lücke, d. h. das Molekül besitzt D_{3d} -Symmetrie (Abb. 1).

Der formale (PC)-Doppelbindungsabstand ist mit 158.4 pm extrem kurz und nur noch mit dem im Hexamethylderivat¹² aufgefundenen (159.4 pm) zu vergleichen.

Eine vergleichbare lineare Anordnung wurde bislang in Sonderfällen nur für die valenz-isoelektronische Struktureinheit des $(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3)$ -Kations¹³ aufgefunden.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50273, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

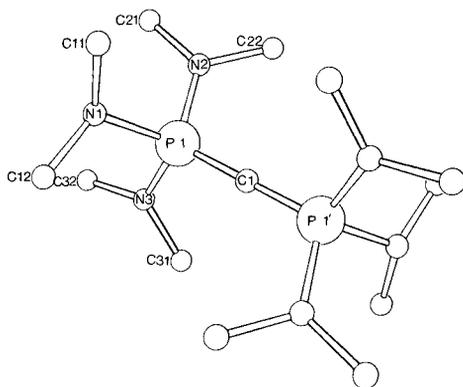


Abb. 1. Molekülstruktur von Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran (**9e**)

Die P–N-Bindungslängen sind alle etwas kürzer als der Einfachbindungsabstand (162–173 pm) im Vergleich zu 176 pm nach Schomaker¹⁴.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. G. M. Sheldrick (Göttingen) für die ausführliche Strukturdiskussion.

Experimenteller Teil

Wegen der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Operationen unter getrocknetem Spezialargon durchgeführt. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher in Bonn. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Analysen und ³¹P-NMR-Daten s. Tab. 1, 2.

Chlor[chlor(triphenylphosphoranyliden)methyl]bis(dimethylamino)phosphonium-chlorid (3a) und *Chlor[chlor(triphenylphosphoranyliden)methyl]bis(diethylamino)phosphonium-chlorid (3b)*: Eine Lösung von 6.9 g (20 mmol) (Dichlormethylen)triphenylphosphoran (**1a**)⁶ in ca. 100 ml absol. Toluol wird tropfenweise unter Eiskühlung mit 20 mmol des entsprechenden Chlorphosphans **2a** bzw. **2b** versetzt. Nach beendetem Zutropfen wird noch 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene Salz wird mit einer geschlossenen Fritte abfiltriert, mit Toluol und Ether gewaschen und bei 40°C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Chlorbis(dimethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methylen]phosphoran (4a) und *Chlorbis(diethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methylen]phosphoran (4b)*: Zur Suspension von 20 mmol **3a** bzw. **b** in ca. 100 ml wasserfreiem Chlorbenzol gibt man 3.3 g (20 mmol) Tris(dimethylamino)phosphoran. Es wird 6 h bei Raumtemp. gerührt, das entstandene Dichlortris(dimethylamino)phosphoran abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Zum Rückstand gibt man ca. 60 ml absol. Hexan, erwärmt unter Rühren zum Sieden, wobei sich ein Großteil des entstandenen Carbodiphosphorans löst und filtriert mittels einer vorher aufgesetzten Fritte die heiße Lösung ab. Beim Erkalten des Filtrats fällt das entstandene Carbodiphosphoran im allgemeinen kristallin an. Durch allmähliches Abkühlen der Hexanlösung bis auf –78°C wird schließlich das entstandene Produkt mit 65–75% Ausb. erhalten. Der gelbe kristalline Niederschlag wird abfiltriert und bei 40°C 2 h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Tab. 1. Präparative und analytische Daten der dargestellten Verbindungen

	Ausb. [g]	Schmp. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse Ber. (Gef.)		Analyse				
						C	H	Cl	N	P
3a	7.9	79	168							
3b	9.2	83	184	$C_{27}H_{35}Cl_3N_2P_2$ 555.9	Ber. Gef.	58.34 58.51	6.35 6.48	19.13 18.25	5.04 5.02	11.14 10.96
3c	18.0	87	96	$C_{11}H_{30}Cl_3N_5P_2$ 400.7	Ber. Gef.	32.97 32.64	7.55 7.53	25.54 26.20	17.48 17.26	15.46 15.5
4a	5.7	66	114	$C_{21}H_{27}ClN_2P_3$ 428.9 (412.7)	Ber. Gef.	64.41 64.60	6.35 6.43	8.27 8.06	6.53 6.65	14.44 14.69
4b	7.0	72	123	$C_{27}H_{35}ClN_2P_2$ 485.0 (473.7)	Ber. Gef.	66.87 66.73	7.27 7.40	7.31 7.18	5.78 5.79	12.77 12.64
4c	12.9	87	Öl	$C_{11}H_{30}ClN_5P_2$ 329.8 (310.0)						
6a	7.4	78	202	$C_{25}H_{34}ClN_3P_2$ 474.0	Ber. Gef.			7.48 7.42		
6b	7.3	73	186	$C_{27}H_{38}ClN_3P_2$ 502.1	Ber. Gef.			7.06 6.89		
6c	8.8	83	213	$C_{29}H_{42}ClN_3P_2$ 530.1	Ber. Gef.	65.71 65.17	7.99 7.99	6.69 6.60	7.93 7.78	11.69 11.9
6d	7.9	71	Öl	$C_{31}H_{46}ClN_3P_2$ 558.1	Ber. Gef.			6.35 6.14		
6e	13.3	91	177	$C_{13}H_{37}ClN_6P_2$ 374.9	Ber. Gef.	41.65 41.59	9.95 9.91	9.46 9.76	22.42 22.27	16.52 16.8
9a	6.2	71	91	$C_{25}H_{33}N_3P_2$ 437.5 (427.0)	Ber. Gef.	68.63 67.99	7.60 7.61		9.60 9.57	14.16 14.1
9b	8.0	86	Öl	$C_{27}H_{37}N_3P_2$ 465.6 (448.2)						
9c	8.2	83	103	$C_{29}H_{41}N_3P_2$ 493.6 (478.9)	Ber. Gef.	70.56 70.48	8.37 8.44		8.51 8.31	12.55 12.5
9d	7.2	69	Öl	$C_{31}H_{45}N_3P_2$ 521.6 (497.7)						
9e	6.4	86	51	$C_{13}H_{36}N_6P_2$ 338.4 (322.4)	Ber. Gef.	46.14 45.81	10.72 10.67		24.83 24.62	18.31 18.3
11a	4.1	100	Öl	$C_{23}H_{28}N_2OP_2$ 410.7						
11e	3.1	100	Öl	$C_{11}H_{31}N_5OP_2$ 311.4						
13e	8.9	94	291	$C_{14}H_{39}IN_6P_2$ 470.3	Ber. Gef.			24.86*) 24.68*)		
12e	2.8	100	Öl	$C_9H_{26}N_4O_2P_2$ 284.2						
10a	10.6	84	219	$C_{37}H_{43}ClN_3P_3$ 658.1	Ber. Gef.				5.39 5.36	
8e	5.5	72	155	$C_{14}H_{36}N_6O_2P_2$ 382.4						
5	0.7	22	280	$C_{22}H_{60}Cl_2N_{10}P_4$ 659.6	Ber. Gef.				10.75 10.67	
14	5.3	100	Öl	$C_{11}H_{32}ClN_5OP_2$ 347.8						
15	5.2	94	Öl	$C_{11}H_{31}Cl_2N_5P_2$ 366.2						
16	3.7	100	217	$C_{12}H_{33}ClIN_5P_2$ 471.6						

*) % I-Gehalt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphoniumsalze **6a–d**

Tris(dimethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methyl]phosphonium-chlorid (**6a**), (Diethylamino)bis(dimethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methyl]phosphonium-chlorid (**6b**), Bis-(diethylamino)(dimethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methyl]phosphonium-chlorid (**6c**) und Tris(diethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methyl]phosphonium-chlorid (**6d**): Zur Lösung von 20 mmol **4a** bzw. **b** in wasserfreiem Toluol tropft man 1.5 g (20 mmol) Diethylamin, welches mit ca. 20 ml Toluol verdünnt wird. (Zur Synthese von **6a** und **c** kondensiert man einen Überschuß von Dimethylamin ein und tropft eine Lösung von 20 mmol **4a** bzw. **b** – gelöst in 100 ml wasserfreiem Toluol – langsam zu. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemp. kommen.) Das entstandene Salz wird abfiltriert, mit Toluol und Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 40 °C getrocknet.

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen (J in Hz)

	δP^a	δP^b	$^2J(\text{P}^a\text{CP}^b)$	Deuterierungsmittel
3a	+65.16 d	+20.89 d	76.9	CDCl_3
3b	+65.11 d	+19.57 d	81.0	CDCl_3
3c	+65.50 d	+47.94 d	97.2	CDCl_3
4a	+31.60 d	-4.53 d	94.3	C_6D_6
4b	+26.18 d	-7.70 d	99.0	C_6D_6
4c	+39.52 d	+11.33 d	153.7	C_6D_6
6a	+54.08 d	+16.05 d	37.3	CDCl_3
6b	+52.99 d	+15.98 d	36.5	CDCl_3
6c	+53.25 d	+15.96 d	35.0	CDCl_3
6d	+53.68 d	+14.72 d	33.7	CDCl_3
6e	+54.16 s			CDCl_3
9a	+39.33 d	-20.68 d	144.7	C_6D_6
9b	+37.69 d	-22.21 d	147.1	C_6D_6
9c	+37.55 d	-23.65 d	150.5	C_6D_6
9d	+37.42 d	-23.81 d	152.6	C_6D_6
9e	+27.72 s			$[\text{D}_8]\text{THF}$
11a	+57.83 d	+25.03 d	31.2	CDCl_3
11e	+64.01 d	+40.49 d	50.3	$[\text{D}_8]\text{THF}$
13e	+60.28 s			CDCl_3
12e	+59.2 s			$[\text{D}_8]\text{THF}$
10a	$\text{Ph}_3\text{P}^b = \text{C}(\text{P}^a\text{Ph}_2)[\text{P}^c(\text{NMe}_2)_3]^{1+}\text{Cl}^-$ $\delta^a = +55.25$ dd, $J(\text{P}^a\text{CP}^b) = 64.7$, $J(\text{P}^a\text{CP}^c) = 40.5$ Hz; $\delta^b = +22.52$ dd, $J(\text{P}^b\text{CP}^c) = 110.2$, $J(\text{P}^b\text{CP}^a) = 64.7$ Hz; $\delta^c = -6.91$ dd, $J(\text{P}^c\text{CP}^b) = 110.2$, $J(\text{P}^c\text{CP}^a) = 40.5$ Hz			
8e	+59.90 s			CDCl_3
5	+42.59 t	+37.89 t	8.5	CDCl_3
14	+66.3 d	+50.1 d	52.2	C_6D_6
15	+65.8 d	+52.2 d	23.4	CDCl_3
16	+71.4 d	+54.1 d	83.6	CDCl_3

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Carbodiphosphorane **9a–d**

Tris(dimethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methylen]phosphoran (**9a**), (Diethylamino)-bis(dimethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methylen]phosphoran (**9b**), Bis(diethylamino)-(dimethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methylen]phosphoran (**9c**) und Tris(diethylamino)[(triphenylphosphoranyliden)methylen]phosphoran (**9d**): Zur Suspension von 20 mmol **6a–d** in ca. 100 ml trockenem THF gibt man 2.4 g (100 mmol) Natriumhydrid und läßt 12 h bei

Raumtemp. rühren. Der Reaktionskolben sollte mit einem Quecksilberüberdruckventil verbunden sein, um den entstehenden Wasserstoff entweichen zu lassen. Das entstandene Natriumchlorid und unumgesetztes Natriumhydrid werden anschließend abfiltriert, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus ca. 80 ml Hexan umkristallisiert. So erhält man in 70–80proz. Ausb. goldgelbe, grobkristalline Substanzen (**6d** nur als Öl).

Tris(dimethylamino){[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]methyl}phosphonium-chlorid (6e)

a) *Durch Reaktion des Dreikomponentensystems Methylenbis[bis(dimethylamino)phosphan] (7)/Dimethylamin/Tetrachlormethan:* Zu einer Lösung von 4.5 g (17.9 mmol) **7** in ca. 100 ml absol. THF, die auf 0°C abgekühlt worden ist, gibt man 2.4 g (53.7 mmol) Dimethylamin und anschließend 5.5 g (35.6 mmol) Tetrachlormethan. Es wird 12 h bei 0°C gerührt. Dann läßt man auf Raumtemp. kommen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und im Ölpumpenvakuum bei 40°C getrocknet. Das erhaltene **6e** wird aus THF umkristallisiert.

b) Zu einer Lösung von 5.0 ml CCl₄ (51.7 mmol) in 100 ml wasserfreiem Chlorbenzol tropft man unter Rühren bei –15°C eine Mischung aus 18.5 ml (103.4 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan und 50 ml Chlorbenzol und rührt noch 2 h nach. Anschließend werden 7.5 ml (51.7 mmol) Chlorbis(dimethylamino)phosphan zugetropft. Nach 1 weiteren Stunde Rühren werden nochmals 9.25 ml (51.7 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan hinzugefügt. Nach abgeschlossener Dechlorierung (2 h) wird das entstandene Dichlortris(dimethylamino)phosphoran abfiltriert und die Lösung zu ca. 50 ml einkondensiertem Dimethylamin getropft. Über Nacht läßt man das überschüssige Dimethylamin bei Raumtemp. entweichen, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert **6e** aus THF um. (Spektroskopische und physikalische Daten der isolierten Zwischenprodukte siehe Tab. 1 u. 2.)

Tris(dimethylamino){[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]methylen}phosphoran = Hexakis(dimethylamino)carbodiphosphoran (9e): Zu 8.2 g (20 mmol) **6e** werden in ca. 100 ml wasserfreiem THF 2.4 g (100 mmol) Natriumhydrid gegeben. Es wird solange bei Raumtemp. gerührt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr festzustellen ist (ca. 2 d). Das entstandene Natriumchlorid und unumgesetztes Natriumhydrid werden abfiltriert, vom Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Quecksilberdiffusionsvakuum destilliert. **9e** erstarrt in der Destillationsvorlage zu farblosen, hydrolyseempfindlichen Kristallen. – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, TMS int.): δ = –6.78 t (J_{PCP} = 304.7 Hz), +51.76 pseudo-t (J_{CNCPNC} = 1.65 Hz). – ¹H-NMR (C₆D₆, TMS int.): δ = +2.67 pseudo-t (J_{HCNCP} = 10.5 Hz). – MS (30 eV, Probetemp. 60°C, MS-Einheit 9000 S, LKB Produkter): m/e = 338 (15%, M⁺), 294 (3, M⁺ – N(CH₃)₂), 250 (100, M⁺ – 2 N(CH₃)₂), 163 (10, P(NMe₂)₃).

Hydrolyse von 9e zu {[Bis(dimethylamino)phosphinyl]methylen}tris(dimethylamino)phosphoran (11e): Zur Lösung von 3.4 g (10.0 mmol) **9e** in 50 ml THF gibt man 0.18 g Wasser. Anschließend wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

Hydrolyse von 9e mit überschüssigem Wasser zu Methylenbis[bis(dimethylamino)phosphanoxid] (12e): 3.1 g des nach obiger Vorschrift erhaltenen Öls werden mit ca. 50 ml THF gerührt. Hierzu gibt man einen Überschuß an Wasser. Nach 2 h wird das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende Öl i. Vak. getrocknet.

Hydrochlorierung von 9e zu 6e: In die Lösung von 6.8 g (20.1 mmol) **9e** in ca. 100 ml wasserfreiem THF leitet man bis zur Entfärbung trockenes HCl-Gas. Das ausgefallene Salz **6e** wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. bei 40°C getrocknet.

Tris(dimethylamino){1-[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]ethyl}phosphonium-iodid (13e): Zur Lösung von 6.8 g (20.1 mmol) **9e** in ca. 100 ml wasserfreiem THF tropft man 2.9 g (20.1 mmol) Methyljodid, welches mit ca. 50 ml wasserfreiem THF verdünnt ist. Nach beendetem Zutropfen wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, **13e** abfiltriert, zweimal mit Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 40°C getrocknet.

Tris(dimethylamino){(diphenylphosphino)(triphenylphosphoranyliden)methyl}phosphonium-chlorid (10a): Zur Lösung von 8.4 g (19.2 mmol) **9a** in ca. 150 ml absol. Toluol tropft man 4.2 g (19.2 mmol) Chlordiphenylphosphan, welches mit ca. 50 ml Toluol verdünnt ist. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag in einer geschlossenen Fritte abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. bei 40°C getrocknet. Die hydrolyseempfindliche Substanz kann aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert werden.

Umsetzung von 9e mit CO₂: Durch die Lösung von 6.8 g (20.1 mmol) **9e** in ca. 100 ml wasserfreiem THF leitet man trockenes Kohlendioxid. Es bildet sich bald ein Niederschlag. Der Kohlendioxidstrom wird abgestellt und der Ansatz noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das entstandene 2-[Tris(dimethylamino)phosphonio]-2-[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]acetat (**8**) abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Anteilen befreit.

1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-2,4-bis[tris(dimethylamino)phosphonio]-1λ⁵,3λ⁵-diphosphet-dichlorid (5): Zur Lösung von 4.0 g (10.0 mmol) **3c** in ca. 50 ml wasserfreiem Dichlormethan spritzt man 1.63 g (10.0 mmol) Tris(dimethylamino)phosphan. Es wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 1,2 Dichlorethan gelöst. Bei tropfenweiser Zugabe von Ether fällt **5** aus, das zweimal mit Ether gewaschen und bei 40°C im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

{[Bis(dimethylamino)phosphinyl]methyl}tris(dimethylamino)phosphonium-chlorid (14): 5.0 g (15.2 mmol) **4c** werden mit ca. 50 ml Chlorbenzol versetzt. Nach Zugabe von 0.30 g (16.7 mmol) Wasser wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels fällt quantitativ ein braunrotes Öl an.

Chlorbis(dimethylamino){[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]methyl}phosphonium-chlorid (15): In eine Lösung von 5.0 g (15.2 mmol) **4c** in ca. 50 ml Chlorbenzol leitet man unter Eiskühlung trockenes HCl-Gas. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 5.2 g (94%) eines goldgelben Öls.

Chlorbis(dimethylamino){1-[tris(dimethylamino)phosphoranyliden]ethyl}phosphonium-iodid (16): Zur Lösung von 2.6 g (8.0 mmol) **4c** in ca. 50 ml wasserfreiem Chlorbenzol tropft man unter Rühren eine äquimolare Menge Methyljodid. Nach beendetem Zutropfen wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 40°C getrocknet.

6e durch Umsetzung von **4c** mit Dimethylamin: Man tropft die Lösung von 5.0 g (15.2 mmol) **4c** in ca. 100 ml wasserfreiem Chlorbenzol schnell zu überschüssigem Dimethylamin. Anschließend wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, wobei ein Großteil des überschüssigenamins entweicht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das entstandene **6e** aus THF umkristallisiert.

Direkte Darstellung von 9e durch Reaktion von 4c mit Lithium-dimethylamid: Die Lösung von 10.0 g (30.3 mmol) **4c** in ca. 100 ml wasserfreiem Toluol wird mit 1.55 g (30.3 mmol) Lithiumdimethylamid versetzt. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Quecksilberdiffusionsvakuum destilliert.

*[Bis(dimethylamino)phosphinyl]methylen*triphenylphosphoran (**11a**): Zur Lösung von 4.4 g (10 mmol) **9a** in 50 ml Toluol gibt man 0.36 g (20 mmol) Wasser. Anschließend wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. getrocknet.

Hydrochlorierung von 9a zu 6a: In die Lösung von 8.7 g (20 mmol) **9a** in ca. 100 ml wasserfreiem Toluol leitet man bis zur Entfärbung trockenes HCl-Gas. Das ausgefallene Salz **6a** wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. bei 40°C getrocknet.

Röntgenstrukturanalyse von **9e**

Das Carbodiphosphoran kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 760.9$ (1), $b = 820.6$ (2), $c = 874.9$ (2) pm, $\alpha = 108.19^\circ$ (2), $\beta = 99.07^\circ$ (2), $\gamma = 95.33^\circ$ (2). Das Zellvolumen beträgt 506.6 (2) $\cdot 10^6$ pm³ und die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle $Z = 1$. Daraus errechnet sich eine Dichte von 1.11 g/cm³.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ < 2\theta < 64^\circ$ 3500 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 2694 Strukturfaktoren mit $F > 4\sigma(F)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom rotiert.

Der R -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 115 Parametern gegen 0.055 ($R_w = 0.048$, $w = 1/\sigma^2$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

Tab. 3. Atomparameter, Temperaturfaktoren, Bindungslängen (Å) und Winkel (°) der Verbindung **9e**. Die Temperaturfaktoren sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors der Formel $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

Atom	Bes.	x/a	y/b	z/c	U
C	1	0.5	0.5	0.5	0.063 (1)
P	1	1.0	0.6106 (1)	0.6539 (1)	0.6546 (1)
N	1	1.0	0.5045 (2)	0.8072 (2)	0.7679 (2)
C	11	1.0	0.4211 (4)	0.9185 (3)	0.6856 (3)
C	12	1.0	0.3832 (4)	0.7491 (3)	0.8589 (3)
N	2	1.0	0.7581 (2)	0.7833 (2)	0.6080 (2)
C	21	1.0	0.8639 (4)	0.9439 (3)	0.7225 (4)
C	22	1.0	0.8264 (4)	0.7225 (3)	0.4584 (3)
N	3	1.0	0.7134 (3)	0.5875 (2)	0.8013 (2)
C	31	1.0	0.7414 (5)	0.4104 (3)	0.7714 (3)
C	32	1.0	0.8198 (5)	0.7051 (4)	0.9580 (3)

Bindungslängen		Bindungswinkel	
C1 - P1	1.584 (1)	P1 - C1 - P1'	180°
C1 - P1'	1.584 (1)	C1 - P1 - N1	120.5° (1)
P1 - N1	1.696 (2)	C1 - P1 - N2	113.5° (1)
P1 - N2	1.658 (2)	N1 - P1 - N2	98.6° (1)
P1 - N3	1.660 (2)	C1 - P1 - N3	113.4° (1)
N1 - C11	1.459 (3)	N1 - P1 - N3	99.7° (1)
N1 - C12	1.449 (4)	N2 - P1 - N3	109.4° (1)
N2 - C21	1.454 (3)	P1 - N1 - C11	116.3° (1)
N2 - C22	1.445 (3)	P1 - N1 - C12	116.2° (1)
N3 - C31	1.437 (3)	C11 - N1 - C12	110.3° (2)
N3 - C32	1.465 (3)	P1 - N2 - C21	125.2° (2)
		P1 - N2 - C22	120.7° (1)
		C21 - N2 - C22	112.3° (2)
		P1 - N3 - C31	122.1° (1)
		P1 - N3 - C32	123.8° (2)
		C31 - N3 - C32	112.6° (2)

- ¹⁾ 32. Mitteil. über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 31. Mitteil.: R. Appel, M. Huppertz und A. Westerhaus, Chem. Ber. **116**, 114 (1983).
- ²⁾ W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2847 (1974).
- ³⁾ H. Schmidbaur und O. Grasser, Angew. Chem. **88**, 542 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 502 (1976); H. Schmidbaur und O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6281 (1975); H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977); H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1976); Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978).
- ⁴⁾ R. Appel und U. Baumeister, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 513 (1980).
- ⁵⁾ R. Appel und K. Waid, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 131 (1981).
- ⁶⁾ R. Appel und H. Veltmann, Tetrahedron Lett. **1977**, 399.
- ⁷⁾ R. Appel, F. Knoll und H. D. Wihler, Angew. Chem. **89**, 415 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 402 (1977).
- ⁸⁾ J. Weiss und B. Nuber, Z. Anorg. Allg. Chem. **473**, 101 (1981).
- ⁹⁾ C. N. Matthews und G. H. Birum, Tetrahedron Lett. **1966**, 5707; Acc. Chem. Res. **2**, 373 (1969).
- ¹⁰⁾ G. H. Birum und C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3842 (1968); Chem. Commun. **1966**, 736.
- ¹¹⁾ F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961).
- ¹²⁾ E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, P. W. H. Rankin, O. Grasser und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **110**, 3508 (1977).
- ¹³⁾ R. D. Wilson und R. Bau, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7601 (1974); R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones und G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 366.
- ¹⁴⁾ V. Schomaker und P. D. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 37 (1941).

[315/82]