

Beiträge zur Synthese und Struktur der Tris(phosphonium)-methanid-Salze und ihrer Vorstufen

Hubert Schmidbaur*, Sven Strunk und Christian E. Zybill

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

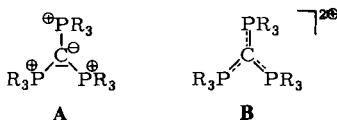
Eingegangen am 18. Februar 1983

Das aus Hexaphenylcarbodiphosphoran (**1**) und Chlordiphenylphosphan erhaltene Produkt $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CPPh}_2]^+ \text{Cl}^-$ (**7**) besitzt in Lösung bei tiefen Temperaturen ^{31}P -NMR-spektroskopisch inäquivalente Ph_3P -Gruppen, was auf eine gehinderte Rotation der PPh_2 -Gruppe zurückzuführen ist. Dem Grundzustand entspricht eine Konformation mit dem freien Elektronenpaar am P^{III} -Atom in der P_3C -Ebene. – Im Dikation $[(\text{MePh}_2\text{P})_3\text{C}]^{2+}$, als Diiodid **10** aus $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}_2$, Ph_2PCl und CH_3I zugänglich, sind die drei MePh_2P -Gruppen äquivalent (C_{3h} -Symmetrie). Aus **7** und CH_3I wird $[(\text{MePh}_2\text{P})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}]^{2+} 2 \text{I}^-$ (**11**) erhalten, und aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**8**) entsprechend $[(\text{MePh}_2\text{P})(\text{Ph}_2\text{P})(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}]^+ \text{I}^-$ (**13**) und $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{C}]^{2+} 2 \text{I}^-$ (**12**). – Cyclische Tris(phosphonium)-methanid-Salze **14**–**16** entstehen aus **8** und 1,3-Dibrompropan, 1,4-Dibrombutan und 1,2-Bis(chlormethyl)benzol. Die analoge Reaktion von **8** mit 1,4-Dibrom-2-buten ergibt ein Produkt mit *vinyl*-substituiertem 1,3-Diphospholansystem **17**.

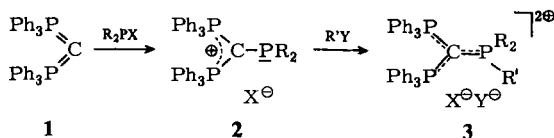
Contributions to the Synthesis and Structure of Tris(phosphonium) Methanide Salts and Their Precursors

The addition product of hexaphenylcarbodiphosphorane (**1**) and chlorodiphenylphosphane of the formula $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CPPh}_2]^+ \text{Cl}^-$ (**7**) was found to have inequivalent Ph_3P groups by ^{31}P NMR spectroscopy in solution at low temperatures, due to restricted rotation of the Ph_2P group. The ground state corresponds to a conformation with the lone pair of electrons at P^{III} in the P_3C plane. – The dication $[(\text{MePh}_2\text{P})_3\text{C}]^{2+}$ is obtained, as the diiodide **10**, from $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}_2$ and Ph_2PCl followed by CH_3I . In **10** all three MePh_2P groups are equivalent (C_{3h} -symmetry). $[(\text{MePh}_2\text{P})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}]^{2+} 2 \text{I}^-$ (**11**) is prepared through CH_3I addition to **7**, $[(\text{MePh}_2\text{P})(\text{Ph}_2\text{P})(\text{Ph}_3\text{P})\text{C}]^+ \text{I}^-$ (**13**) and $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{MePh}_2\text{P})_2\text{C}]^{2+} 2 \text{I}^-$ (**12**) from **8** and CH_3I . – Cyclic tris(phosphonium) methanides **14**–**16** are formed from **8** and 1,3-dibromopropane, 1,4-dibromobutane, and 1,2-bis(chloromethyl)benzene, respectively. The analogous process with **8** and 1,4-dibromo-2-butene yields a product **17** with a *vinyl*-substituted 1,3-diphospholane system.

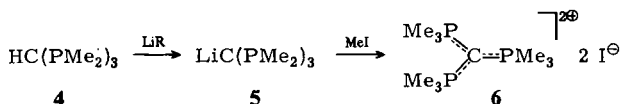
In der umfangreichen Systematik denkbarer Mehrfach-Ylide des Phosphors nehmen die Tris(phosphonium)methanid-Dikationen **A** einen besonderen Platz ein. Ihre zentrale Carbanion-Funktion ist von drei Onium-Zentren umgeben, was einem Maximum an Ylid-Stabilisierung entsprechen sollte. In der Tat ist die Bildungstendenz solcher Species enorm hoch und die chemischen Verhaltensweisen sowie die strukturellen Befunde deuten auf eine weitgehende Delokalisierung der Carbanion-Ladung hin (**B**).



Die klassische Synthese¹⁻³⁾ für Salze $(R_3P)_3C^{2\oplus} 2 X^\ominus$ ging aus vom Hexaphenylcarbodiphosphoran (**1**), das mit Diorganohalogenphosphanen die Semi-ylid-Salze **2** ergibt, welche ihrerseits mit Alkylhalogeniden an der P^{III}-Funktion zu den Produkten **3** reagieren⁴⁻⁶⁾. Da die letzte Stufe (**2** → **3**) bisher mit Arylierungsmitteln nicht zu verwirklichen ist, können nach diesem Verfahren prinzipiell nur unsymmetrische Kationen erhalten werden.

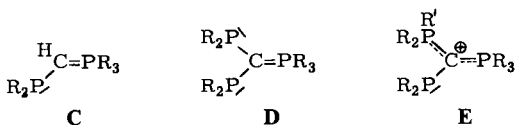


Eine später gefundene Synthesealternative benützt als Ausgangsmaterial das Tris(dimethylphosphino)methan (**4**), das bei der erschöpfenden Alkylierung mit CH_3I neben anderen Produkten auch das symmetrische Salz **6** ergibt^{7,8)}. Die Röntgenbeugungsanalyse von **6** bewies erstmals die erwartete Planarität des CP_3 -Gerüsts⁸⁾. (Das Resultat wurde kürzlich an einem Beispiel für **3** ($\text{R} = n\text{-Bu}$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Y} = \text{Br}$) bestätigt⁶⁾.)



Obwohl das Verfahren nach **4** → **6** wohl auch für andere Reste als $\text{R} = \text{Me}$ anwendbar sein sollte, ist diese Variante bis heute nicht überprüft worden. Erwähnung verdient schließlich die Synthese eines verwandten cyclischen Systems $[\text{R}_3\text{PC}(\text{PR}_2)_2\text{CPR}_3]^{2\oplus}$, das aus Chlor(diphenylphosphino)(triphenylphosphoranyliden)methan erhalten wird. Sein PCP_2CP -Gerüst ist ebenfalls planar⁹⁾.

In eigenen Arbeiten über Mehrfach-Ylide¹⁰⁻¹²⁾ sollten nun allgemeiner anwendbare Synthesen ausgearbeitet werden, die wahlweise z. B. auch die Darstellung gemischt-substituierter, aber symmetrischer Systeme oder cyclischer Dikationen usw. erlauben. Dafür bot sich der Einsatz phosphinobstituierter Ylide **C**, **D** an, die mit fast jeder Substituentenkombination leicht zugänglich sind¹³⁻²⁶⁾.



Die Einführung einer weiteren Phosphinogruppe in **C** (zu **D**) und die doppelte Quartärisierung von **D** (zu **E** und **A/B**) ergeben Produkte, deren Reste R auf jeder Stufe in der geeigneten Zusammensetzung gewählt werden können. In der vorliegenden Arbeit wird über einige typische Beispiele berichtet, die so ausgewählt worden sind, daß auch das jüngst gefundene Phänomen der eingeschränkten innermolekularen Beweglichkeit²⁵⁾ weiter verfolgt werden konnte. Eine Untersuchung über verwandte Verbindungen $\text{R}_3\text{P} = \text{C}(\text{SeR})\text{SR}$ ²⁷⁾ und $\text{R}_3\text{P} = \text{C}(\text{PR}_2)\text{SR}$ diente ähnlicher Zielsetzung²⁸⁾.

I. Die Temperaturabhängigkeit des ³¹P-NMR-Spektrums von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{\oplus} \text{Cl}^\ominus$ (**7**)

Das Addukt von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})$ an **1** besitzt nach übereinstimmenden Literaturangaben im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur das Triplet/Dublett-Muster eines A_2X -Systems, woraus auf eine Äquivalenz der beiden P^V-Atome zu schließen

ist^{1-3,4,6}). Nach unseren Befunden²⁵) an $(C_6H_5)_3P=C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**8**) war aber zu erwarten, daß die Rotation der $P(C_6H_5)_2$ -Gruppe um die P–C-Achse eine erhebliche Aktivierungsbarriere besitzen sollte und daß das Energieminimum dem Rotameren zukommen mußte, bei dem das freie Elektronenpaar am P^{III}-Atom in der CP₃-Ebene zu liegen kommt. Die C_s-Symmetrie dieses Grundzustands würde aber für 7 eine Nicht-äquivalenz der P^V-Atome bedeuten.

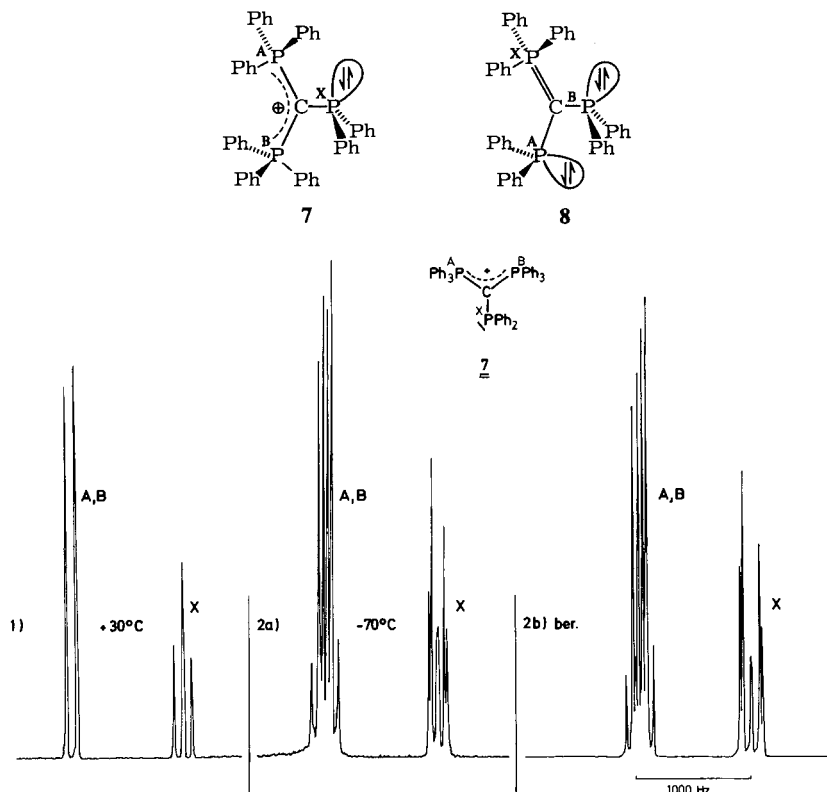


Abb. 1. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 7 bei Raumtemperatur (in CD₂Cl₂): $\delta^{A,B}P = 27.8$, $\delta^{XP} = -1.3$; $^2J^{(A,B)P^{XP}} = 80.1$ Hz

Abb. 2. ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 7 bei -70°C (in CD₂Cl₂). a) Experimentelles Spektrum, b) Simuliertes Spektrum; ABX-Typ, $\delta^{AP} = 28.87$, $\delta^{BP} = 28.86$, $\delta^{XP} = -0.10$; $^2J^{(AP)XP} = 157.3$, $^2J^{(BP)XP} = -4.3$, $^2J^{(AP)BP} = 62.8$ Hz

Lit.: R. A. Hofmann, S. Forsen und B. Gestblom, in NMR, Grundlagen und Fortschritte, Vol. 5, S. 65 ff., Springer-Verlag, Berlin 1971.

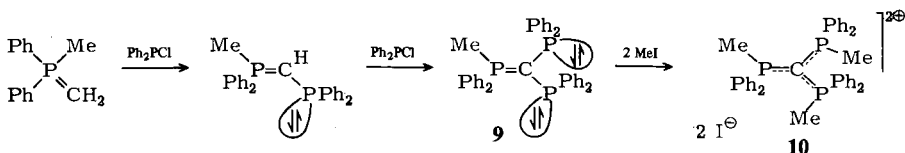
In der Tat wird an Lösungen von 7 in CD₂Cl₂ bei -70°C die erwartete Aufspaltung der Signale des Raumtemperatur-Spektrums gefunden (Abb. 1, 2). Mit diesem ABX-Spektrum ist gezeigt, daß auch bei Kationen des Typs E generell eine der Formel 7 analoge Konformation anzunehmen ist.

Das experimentelle Spektrum (Abb. 2) wurde durch Simulation gesichert. Der erhaltene Parametersatz zeigt wieder²⁵) die enorme Winkelabhängigkeit der $J(PP)$ -Werte

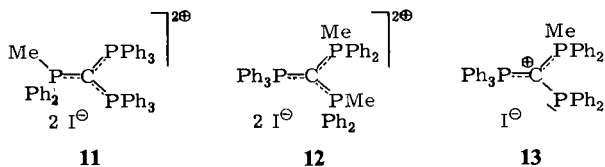
von der Konformation: ${}^2J(^A\text{P}^X\text{P})$ beträgt ± 157.3 Hz, ${}^2J(^B\text{P}^X\text{P})$ ∓ 4.3 Hz für die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung des freien Elektronenpaares relativ zur Semi-ylid-Bindung (${}^A\text{P} \cdots \text{C}$, ${}^B\text{P} \cdots \text{C}$ in Formel 7). Die Kopplung im Hochtemperaturspektrum (Abb. 1) stellt das arithmetische Mittel aus diesen Grenzwerten des Tieftemperaturspektrums dar: ${}^2J(^{A,B}\text{P}^X\text{P}) = 80 \pm 2$ Hz. ${}^2J(^A\text{P}^B\text{P})$ wird zu 62.8 Hz gefunden (Abb. 2b).

II. Synthese des symmetrischen Dikations $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_3\text{C}^{2+}$

Ein symmetrisches Dikation **A/B** mit drei äquivalenten R_3P -Gruppen ist nur für $\text{R} = \text{CH}_3$ bekannt^{7,8)}. Zum Studium konformativer Präferenzen waren jedoch u. a. gerade solche Beispiele notwendig, bei denen an jedem P-Atom gemischte Substitution vorliegt. Aus diesem Grund wurde nach folgendem Schema das oben genannte Dikation synthetisiert (Salz **10**).



Für Vergleichszwecke konnten über analoge Reaktionen auch die Salze **11** – **13** erhalten werden.



Ersteres entsteht durch CH_3I -Addition an **7** (und Cl/I -Austausch), **12** aus **8** und zwei Äquivalenten CH_3I . Wird **8** nur mit einem Äquivalent CH_3I quartärisiert, so entsteht **13**, das aber schwer von **12** trennbar ist. Das Produkt wurde nur über seine NMR-Spektren charakterisiert.

In der Ylid-Vorstufe **9**, die direkt aus einer Eintopf-Reaktion von $\text{Ph}_2\text{MeP}=\text{CH}_2$ mit Ph_2PCl im Molverhältnis 3:2 entsteht, sind die beiden P^{III} -Atome im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht äquivalent, analog der Situation in **8**. Für **10** wird dagegen die völlige Äquivalenz der drei P-Atome gefunden. Vermutlich trifft im Grundzustand die gezeichnete Rotamereneinstellung mit C_{3h} -Symmetrie zu. Für **11** und **12** werden jeweils AB_2 -Spektren (${}^{31}\text{P}$) gefunden, so daß offenbar die beiden Ph_3P - (**11**) bzw. Ph_2MeP -Gruppen (**12**) in Lösung äquivalent sind. Daraus ist zu schließen, daß die erhöhten Rotationsbarrieren in **7**, **8** und **9** primär auf die Anwesenheit der freien Elektronenpaare zurückgehen, während die quartären P^\oplus -Zentren diesen Effekt nicht mehr zeigen.

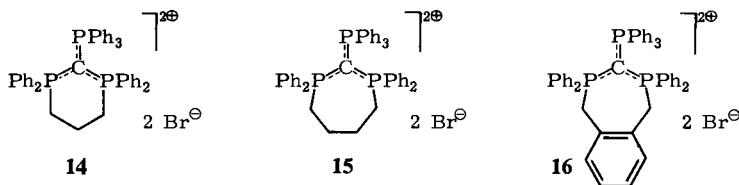
Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **10** wurde erstmals auch das Signal des zentralen C-Atoms eines Dikations **A/B** lokalisiert. Es erscheint als 1:3:3:1-Quartett mit ${}^1J(\text{PC}) = 82$ Hz. Das CH_3 -Signal ist als $\text{AXX}'\text{X}''$ -System zu interpretieren; gleiches

gilt für C-1 der Phenylgruppen. Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von **10** zeigt das erwartete $(\text{A}_3\text{X})_3$ -Multiplet der CH_3 -Gruppen und das stark aufgespaltene Aromatensignal.

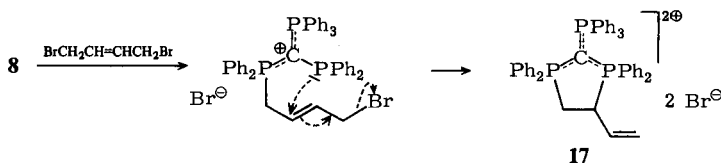
Die Reaktionen von **8** mit Ethylbromid oder Isopropylbromid führten überraschend *nicht* zu den analogen Verbindungen. Unter Eliminierung entsteht vielmehr vor allem $\text{Ph}_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_2 - \text{PPh}_2 \text{Br}^\ominus$, also das Produkt einer P-C-Spaltung. Auch Umsetzungen mit *tert*-Butylbromid und Benzylbromid verlaufen unübersichtlich, und sogar (Trimethylsilyl)methylchlorid ergibt nur $\text{Ph}_3\text{P}^\oplus - \text{CH}_2 - \text{PPh}_2 \text{Cl}^\ominus$. Die Gründe hierfür wurden noch nicht aufgeklärt. Mit Dibrommethan wurde keine Quartärisierung beobachtet, und 1,2-Dibromethan lieferte wieder nur Spaltprodukte.

III. Synthese und Charakterisierung cyclischer Verbindungen

Eine cyclisierende Di-Quartärisierung von **8** gelingt mit 1,3-Dibrompropan (zu **14**), 1,4-Dibrombutan (zu **15**), 1,2-Bis(brommethyl)benzol (zu **16**) und 1,4-Dibrom-2-buten (überraschend zu **17**).



Während die drei erstgenannten Reaktionen dem obigen Schema entsprechend im Sinne einfacher nucleophiler Substitutionen verlaufen, muß für $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{17}$ ein spezieller Mechanismus angenommen werden.



Hierfür können auch Präzedenzfälle angegeben werden²⁹⁾. Die in **17** formal enthaltene 1-Vinyl-1,2-diphosphinoethan-Einheit wurde kürzlich auch auf ganz anderem Wege erhalten³⁰⁾. Die **14**, **15** und **16** zugrundeliegenden cyclischen Doppel-ylide sind ebenfalls bekannt, so daß sie für einen alternativen Syntheseweg zur Verfügung stehen³¹⁻³³⁾. Das System **17** ohne Vinylsubstituenten ist bisher nicht zugänglich, da die Reaktion von **8** mit $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ einen anderen Verlauf nimmt (s. o.) und das fünfgliedrig-cyclische Carbodiphosphoran instabil ist³³⁾. Auch das Benzohomologe ist nur unterhalb von -30°C beständig³⁴⁾.

Die Festlegung der Identität der Heterocyclen **14** – **17** bereitet keine Schwierigkeit, da aussagekräftige ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren erhalten werden können (vgl. Exp. Teil). Bei den Reaktionen von **8** mit den α,ω -Dihalogenalkanen muß es offensichtlich zur Rotation einer PPh_2 -Gruppe um die P-C-Achse kommen, die erst die Cyclisierung ermöglicht. Diese Bewegung bedeutet demnach für die Umsetzung energetisch

kein Problem, da die P-P-Verknüpfung über eine C₃- oder C₄-Kette die konformativen Spannungen erleichtert.

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

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: Perkin-Elmer 577 (IR); Jeol C 60 HL, Jeol FX 60, Bruker XL 90 (NMR).

(*Diphenylphosphino*)(*triphenylphosphonio*)(*triphenylphosphoranyliden*)methan-chlorid (**7**) wurde nach Literaturangaben hergestellt^{1,4}), ebenso *Bis*(*diphenylphosphino*)(*triphenylphosphoranyliden*)methan (**8**)^{13,14,24,25}). (Bezüglich des ³¹P-NMR-Spektrums von **7** siehe die Legende von Abb. 1, 2.) (*Diphenylphosphino*)(*methyldiphenylphosphoranyliden*)methan ist ebenfalls beschrieben¹⁶).

Bis(*diphenylphosphino*)(*methyldiphenylphosphoranyliden*)methan (**9**): 15.5 g (72.3 mmol) Methylmethylendiphenylphosphoran³⁵) werden in 250 ml Benzol gelöst. Zur siedenden Lösung werden 11.9 g (72.3 mmol) Chlordiphenylphosphan langsam zugegeben. Man erhitzt noch 4 h unter Rückfluß, filtriert die heiße Lösung vom Niederschlag ab, zieht das Solvens vom Filtrat ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 193 °C (Zers.), Ausb. 3.6 g (27%). – ¹H-NMR (C₆D₆, 30 °C): δ = 0.86, br. d, CH₃; 6.2 bis 7.3, m, C₆H₅. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 30 °C): δ = 14.1, dt, ¹J(PC) = 79.95, ³J(PC) = 8.7 Hz. – ³¹P-NMR (C₆D₆/THF, 35 °C): δ = 28.85, t; –2.59, d; J(PP) = 67.6 Hz.

C₃₈H₃₃P₃ (582.6) Ber. C 78.34 H 5.71 Gef. C 78.64 H 5.74

Bis(*methyldiphenylphosphonio*)(*methyldiphenylphosphoranyliden*)methan-diiodid (**10**): 1.53 g (2.6 mmol) **9** werden in 50 ml THF gelöst und mit 0.74 g (5.2 mmol) CH₃I versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei 20 °C gerührt, dann das ausgefallene farblose Salz abfiltriert und aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Farbloses Pulver, Schmp. 311 °C (Zers.); Ausb. 2.1 g (95%). – ¹H-NMR (CDCl₃/CF₃CO₂H, 20 °C): δ = 2.62, Virtual-d, N = 19.2 Hz, CH₃; 7.56, m, C₆H₅. – ¹³C-NMR (wie ¹H): δ = 10.8, q, ¹J(PC) = 82.0 Hz, CP₃; 19.46, Virtual-t, N = 89.8 Hz, CH₃; 126.2, „t“, N = 89.8 Hz, C-1; 133.7, m, C-2,6; 136.0, m, C-3,5; 138.6, s, C-4. – ³¹P-NMR (wie ¹H): δ = 19.9, s.

C₄₀H₃₉I₂P₃ (866.5) Ber. C 55.45 H 4.54 Gef. C 54.27 H 4.74

(*Methyldiphenylphosphoranyliden*)*bis*(*triphenylphosphonio*)methan-diiodid (**11**) ist nach der Literatur erhältlich^{1,4}). Sein ³¹P-NMR-Spektrum, früher nur als bestehend aus zwei Singulett angegeben¹), hat folgende Parameter: δ P = 27.0, d, und 23.4, t; ²J(PP) = 21.0 Hz.

Bis(*methyldiphenylphosphonio*)(*triphenylphosphoranyliden*)methan-diiodid (**12**): 2.0 g (3.1 mmol) **8** werden in 50 ml THF gelöst und 0.9 g (6.2 mmol) CH₃I zugegeben. Nach 24 h Rühren bei 20 °C wird der farblose Niederschlag abfiltriert und aus *n*-Propanol/Ethylacetat kristallisiert. Farbloses Pulver, Schmp. über 300 °C; Ausb. 2.8 g (97%). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H, 30 °C): δ = 2.15, „d“, N = 22.2 Hz, CH₃; 7.6, m, C₆H₅. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 30 °C): δ = 17.3, „t“, N = 66.4 Hz, CH₃; 126.4 bis 135.4, m, C₆H₅ (C-2 bis C-6); 122.8, „t“, N = 73.2 Hz, C-1. – ³¹P-NMR (CF₃CO₂H, 30 °C): δ = 24.9, t; 20.1, d; ²J(PP) = 21.5 Hz.

C₄₅H₄₁I₂P₃ (928.6) Ber. C 58.21 H 4.45 Gef. C 56.39 H 4.52

(Diphenylphosphino)(methylphenylphosphonio)(triphenylphosphonio)methan-iodid (13): Wie bei **12** beschrieben, wird aus 2.0 g (3.1 mmol) **8** und 0.44 g (3.1 mol) CH_3I das Salz **13** erhalten, das noch **12** als Verunreinigung enthält. Eine vollständige Trennung gelang nicht. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.96$, d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 10$ Hz, CH_3 ; 6.93 bis 7.83, m, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): AMX-System, Linien bei 30.4, 28.8, 27.0, 26.5, 24.8, 24.3, 22.6, 22.0, –1.3, –3.0, –3.5 und –5.2.

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-1,3-diphosphoniacyclohexan- (14) und -cycloheptan-dibromid (15): 2.6 g (4.0 mmol) **8** werden in 50 ml Toluol suspendiert und mit 0.45 ml (4.0 mmol) 1,3-Dibrompropan versetzt. Anschließend wird 4 h bei 20°C gerührt und weitere 6 h unter Rückfluß gekocht, der Niederschlag noch heiß abfiltriert, i. Vak. getrocknet und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Farbloses Pulver, Schmp. über 300°C , Ausb. 1.8 g (52%) **14**. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 20°C): $\delta = 1.86$ bis 3.30, m, CH_2 ; 6.86 bis 7.60, m, C_6H_5 . – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 25.1$, s, CH_2 ; 36.5 bis 39.5, AXX', PCH₂; zahlreiche Aromatensignale von 123.5 bis 138.3, m. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 23.9$, t; 18.0, d; $^2\text{J}(\text{PP}) = 12.2$ Hz.

$\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{P}_3$ (846.6) Ber. C 65.26 H 4.88 Gef. C 64.38 H 5.17

Analog entstehen aus 2.2 g (3.4 mmol) **8** und 0.4 ml (3.4 mmol) 1,4-Dibrombutan 2.3 g (78%) **15**, Schmp. oberhalb 300°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.7$ bis 4.6 und 1.6 bis 2.4, m, CH_2 ; 7.03 bis 8.16, m, C_6H_5 . – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 19.5$, s, CH_2 ; 30.8, AXX', $N = 65.4$ Hz, PCH₂; zahlreiche Aromatensignale von 121.6 bis 138.5. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.9$, d; 26.9, d, $^2\text{J}(\text{PP}) = 15.3$ Hz.

$\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{P}_3$ (860.6) Ber. C 65.59 H 5.04 Gef. C 65.54 H 5.19

6,7,8,9-Tetrahydro-6,6,8,8-tetraphenyl-7-(triphenylphosphoranyliden)-5H-6,8-diphosphoniabenzocyclohepten-dibromid (16): 1.0 g (1.55 mmol) **8** werden in 70 ml Toluol zum Sieden erhitzt, bis alles Ylid gelöst ist. Dann wird 0.40 g (1.55 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol zugegeben. Nach 20 min ist die Lösung unter Niederschlagsbildung entfärbt. Es wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt, dann das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Pentan gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Farbloses Pulver, Schmp. 278°C (Zers.), Ausb. 1.35 g (95%). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 4.33$, br.d, $N = 24$ Hz, CH_2 ; 6.6 bis 7.5, m, C_6H_5 . – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OH): $\delta = 37.9$, AXX', $N = 46.6$ Hz, CH_2 ; zahlreiche Aromatensignale von 104.8 bis 135.5. – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 26.13$, t; 15.91, d; $^2\text{J}(\text{PP}) = 12.2$ Hz.

$\text{C}_{51}\text{H}_{43}\text{Br}_2\text{P}_3$ (908.6) Ber. C 67.41 H 4.77 Gef. C 66.86 H 4.87

1,1,3,3-Tetraphenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)-4-vinyl-1,3-diphosphoniacyclopentan-dibromid (17): 2.08 g (3.22 mmol) **8** werden in 70 ml Toluol suspendiert, 0.88 g (3.22 mmol) 1,4-Dibrom-2-buten (*cis/trans*) zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, mit Pentan gewaschen und aus CH_2Cl_2 kristallisiert. Farbloses Pulver, Schmp. oberhalb 300°C ; Ausb. 1.0 g (36%). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.5$ bis 5.4, m, C_4H_6 ; 7.8 bis 8.3, m, C_6H_5 . – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 41.5$, d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 53.7$ Hz, CH_2P ; 55.7, d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 55.6$, PCH; 117.0 und 123.2, je s, C_2H_3 ; zahlreiche Aromatensignale von 129.3 bis 135.4. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): AMX-System mit Linien bei 23.2, 23.6, 24.1, 37.4, 37.9, 39.1, 39.5, 46.7, 47.1, 48.3 und 48.8.

$\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{Br}_2\text{P}_3$ (858.6) Ber. C 65.75 H 4.81 Gef. C 65.31 H 4.98

- 1) G. H. Birum und C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4198 (1966).
- 2) C. N. Matthews und G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **2**, 373 (1969).
- 3) G. H. Birum und C. N. Matthews, *Chem. Commun.* **1967**, 137.
- 4) T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, V. A. Svoren, P. V. Petrovskii und M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 2449 (1977); **47**, 2454 (1977) [*Chem. Abstr.* **88**, 74435j (1978); **88**, 88887v (1978)].
- 5) T. A. Mastryukova, I. V. Leont'eva, I. M. Aladzheva, V. A. Svoren, P. V. Petrovskii, A. I. Lutsenko und M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.* **48**, 991 (1978) [*Chem. Abstr.* **89**, 109749q (1978)].
- 6) T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin und M. I. Kabachnik, *Pure Appl. Chem.* **52**, 945 (1980).
- 7) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1178 (1979).
- 8) H. H. Karsch, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert, *Angew. Chem.* **91**, 519 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 484 (1979); B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert und H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1267 (1979).
- 9) R. Appel, F. Knoll und H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **89**, 415 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 402 (1977). J. Weiß und B. Nuber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 101 (1981).
- 10) H. Schmidbaur, ACS Symposium Series Nr. 171, Washington **1981**, 87.
- 11) H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **52**, 1057 (1980); **50**, 19 (1978).
- 12) H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Techn. Labor.* **27**, 620 (1979).
- 13) K. Issleib und R. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **699**, 40 (1966).
- 14) K. Issleib und H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **312**, 456 (1970).
- 15) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 3545 (1968).
- 16) M. S. Hussain und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 721 (1976).
- 17) H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **112**, 510 (1979).
- 18) R. Appel und G. Erbelding, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2689.
- 19) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1171 (1979).
- 20) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser und D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **113**, 902 (1980).
- 21) H. Schmidbaur und U. Deschler, *Chem. Ber.* **114**, 2491 (1981).
- 22) N. Holy, U. Deschler und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **115**, 1379 (1982).
- 23) H. Schmidbaur und Th. Costa, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 677 (1982).
- 24) H. Schmidbaur und U. Deschler, *Chem. Ber.* **116**, 1386 (1983).
- 25) H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **116**, 1393 (1983).
- 26) H. J. Bestmann und R. Zimmermann, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. E1, S. 616, Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1982.
- 27) H. Schmidbaur, Ch. Zybill, C. Krüger und H.-J. Kraus, *Chem. Ber.* **116**, 1955 (1983).
- 28) H. Schmidbaur und Ch. E. Zybill, unveröffentlicht.
- 29) W. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organisch-chemischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 30) W. J. Richter, *Angew. Chem.* **94**, 932 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 919 (1982).
- 31) H. Schmidbaur, Th. Costa, B. Milewski-Mahrla und U. Schubert, *Angew. Chem.* **92**, 557 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 555 (1980).
- 32) H. Schmidbaur, Th. Costa und B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **114**, 1428 (1981).
- 33) H. Schmidbaur und Th. Costa, *Chem. Ber.* **114**, 3063 (1981); U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla und H. Schmidbaur, ebenda **114**, 3070 (1981).
- 34) G. A. Bowmaker, R. Herr und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **116**, 3567 (1983), nachstehend.
- 35) H. Schmidbaur und M. Heimann, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 485 (1974).

[48/83]