

## (2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenyliden)phosphan

Theodorus A. van der Knaap und Friedrich Bickelhaupt\*

Vakgroep Organische Chemie, Vrije Universiteit,  
De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, Niederlande

Eingegangen am 11. Mai 1983

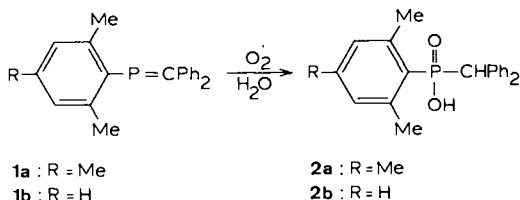
Eine bereits früher durch uns entwickelte Synthese von triarylsubstituierten Phosphaalkenen wurde in angepaßter Form zur Darstellung der beiden Phosphaalkene **6a**, **b** benützt. In einem Versuch, **6a** auf einem sehr direkten, kurzen Weg darzustellen, wurde nur ein stark verunreinigtes Produkt erhalten. Dagegen gelang die Synthese von **6b** auf folgendem Wege: Kopplung des Chlor(diethylamino)(2,6-dimethylphenyl)phosphans (**7**) mit 9-Fluorenyllithium lieferte das Aminophosphan **8**, das mit Phosphortribromid zu **10** umgesetzt wurde, worauf mit DBU Abspaltung von Bromwasserstoff zu **6b** erfolgte. Die NMR-Spektren von **6b** zeigen, daß **6b** im Vergleich zum nicht eingegebenen *C,C*-Diphenylanalogen **1b** eine durch die Konjugation stärker polarisierte  $P=C$ -Bindung hat. Im Vergleich zu **1b** zeigt **6b** eine erhöhte Reaktivität bei der Selbstaddition, bei der Addition von Wasser und bei der Reaktion mit Phenylazid unter Bildung des Iminomethylenphosphorans **12**. Alle Beobachtungen führen zu der Schlussfolgerung, daß in den triarylsubstituierten Phosphaalkenen die sterische Hinderung der  $P=C$ -Bindung von ausschlaggebender Bedeutung ist.

### (2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenylidene)phosphane

Our previously developed synthesis of triaryl-substituted phosphalkenes was adapted for the preparation of the phosphalkenes **6a**, **b**. In an attempt to prepare **6a** along a direct, short route, a strongly contaminated product was obtained. However, the preparation of **6b** was achieved as follows: chloro(diethylamino)(2,6-dimethylphenyl)phosphane (**7**) was coupled with 9-fluorenyllithium to give the aminophosphane **8** which with phosphorus tribromide afforded **10** from which hydrogen bromide was eliminated with DBU under formation of **6b**. The NMR spectra of **6b** indicate that in comparison to the non-planar *C,C*-diphenyl analogue **1b**, **6b** possesses a  $P=C$  bond which is more strongly polarized due to conjugation. Compared to **1b**, **6b** shows a higher reactivity in self-addition, in the addition of water, and in the reaction with phenyl azide under formation of the iminomethylenephosphorane **12**. All observations lead to the conclusion that it is steric hindrance which is of predominant influence on the stability of triaryl-substituted phosphalkenes.

Seit 1976 ist eine schnell zunehmende Zahl von thermisch stabilen Phosphaalkenen (Methylenphosphanen) bekannt geworden<sup>1-4</sup>. Soweit aus den experimentellen Befunden bis jetzt erkennbar ist, kann diese Stabilität vor allem auf zwei Wegen erreicht werden: Heteroatome als Substituenten direkt an der  $P=C$ -Bindung bewirken durch elektronische Effekte, vor allem durch Konjugation mit dem  $\pi$ -System, eine thermodynamische Stabilisierung<sup>1,2,4</sup>; sperrige Substituenten dagegen schützen das Phosphaalken dadurch, daß sie die sonst übliche Dimerisierung oder Polymerisierung verhindern, also durch kinetische Stabilisierung<sup>3,5</sup>.

Typische Vertreter der letzteren Kategorie sind (Diphenylmethyl)mesitylphosphan (**1a**) und (2,6-Dimethylphenyl)(diphenylmethyl)phosphan (**1b**), die unter Ausschluß von Luft thermisch bis gegen 200 °C stabil sind<sup>3)</sup>; in Kristallform ist **1b** selbst an der Luft mehrere Monate haltbar, während es, wie auch **1a**, in Lösung innerhalb einiger Tage zu der entsprechenden Phosphinsäure **2** umgesetzt wird.



Bei Raumtemperatur sind **1a** und **1b** ebenfalls gegen Wasser oder Ethanol stabil; in Lösung (Ethanol oder Benzol) werden sie durch Sauerstoff<sup>6)</sup>, Schwefel<sup>6)</sup> oder Selen<sup>7)</sup> erst bei 80 °C in zum Teil komplizierten Oxidationsprozessen angegriffen.

In einer früheren Arbeit<sup>5)</sup> haben wir ausführlich dargelegt, daß die Stabilität von **1** im wesentlichen nicht der Konjugation zwischen der P = C-Bindung und den drei Arylringen zuzuschreiben ist, sondern vor allem dem sterischen Schutz durch die beiden *ortho*-Methylgruppen. Es erschien daher reizvoll zu untersuchen, ob die erzwungene Einebnung der beiden Phenylringe durch *ortho*-Verknüpfung im Fluorenderivat **6** die Stabilität des Phosphaalkens noch weiter erhöhen würde. Wir berichten hier über die Synthese von **6**, insbesondere von (2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenyliden)phosphan (**6b**), und einige orientierende Studien zu seiner Stabilität und seinem chemischen Verhalten.

## Synthese von **6**

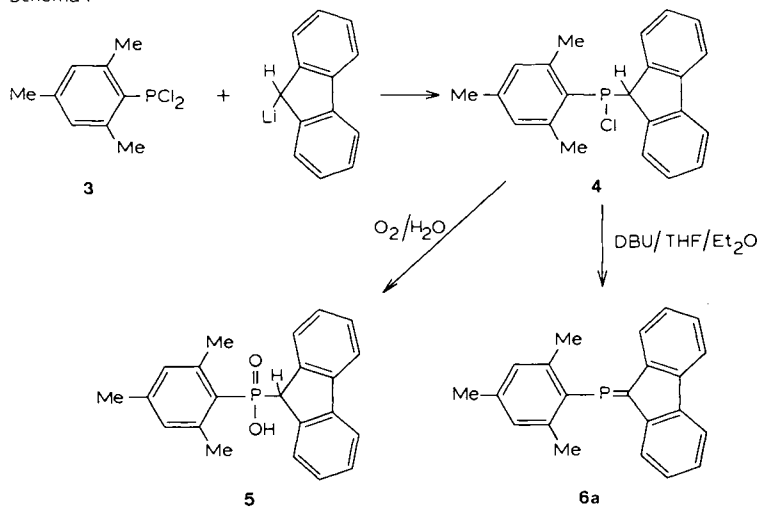
Zunächst nahmen wir die Synthese von **6a** in Angriff; sie war jedoch nur teilweise erfolgreich, da sie zu einem unreinen, nur spektroskopisch charakterisierten Produkt führte.

Dichlormesitylphosphan (**3**) ergab bei der Reaktion mit 9-Fluorenyllithium das Chlorphosphan **4** in ca. 75% Ausbeute. Leider konnte **4** auch durch Säulenchromatographie nicht gereinigt werden; es wurde daher, außer durch NMR-Spektroskopie, nur durch die exakte Masse seines Molekülions  $4^{+}$  sowie durch Umsetzung mit feuchter Luft zur Phosphinsäure **5** charakterisiert. Abspaltung von Chlorwasserstoff aus **4** mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) in Tetrahydrofuran/Diethylether führte nur in schlechter Ausbeute (ca. 20%) zu **6a**, das durch sein typisches<sup>3,4)</sup> <sup>31</sup>P-NMR-Signal bei  $\delta = 245$  leicht erkennbar ist; Hauptprodukt bei dieser Reaktion war ein Niederschlag, der laut <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum auch mehrere Phosphorverbindungen enthielt.

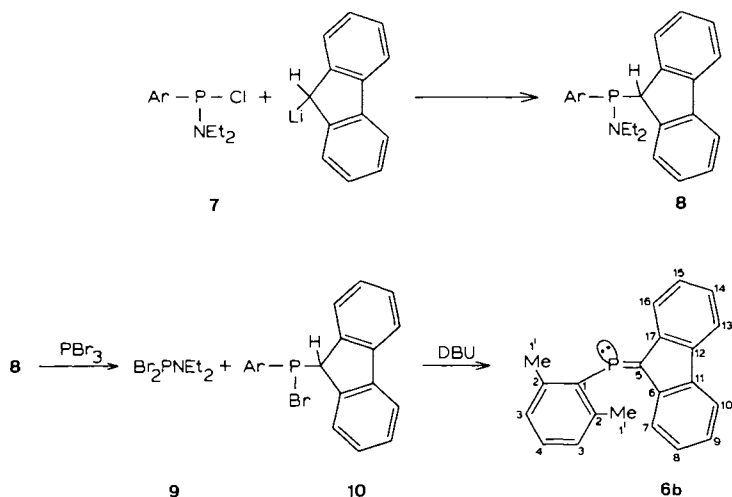
Um doch ein reines Produkt zu erhalten, mußten wir die synthetische Strategie in zwei wesentlichen Punkten anpassen. In anderem Zusammenhang<sup>8)</sup> hatten wir die Erfahrung gemacht, daß die Abspaltung von Bromwasserstoff wesentlich rascher verläuft als die von Chlorwasserstoff; sie führt auch zu reineren Phosphaalkenen. Außerdem hatte sich bei der Synthese von **1a** und **1b** ergeben<sup>5)</sup>, daß die Einführung des zweiten organischen Restes am Phosphor – in diesem Fall die Einführung des 9-Fluorenyl-

Restes – vorteilhaft auf dem etwas längeren Weg über ein Aminochlorphosphan vom Typ **7** erfolgen kann<sup>5)</sup>, da hier im Gegensatz zu **3** doppelte Substitution vermieden wird.

Schema 1



Schema 2 (Ar = 2,6 - Dimethylphenyl)



Das Aminochlorphosphan **7**<sup>5)</sup> wurde mit 9-Fluorenyllithium in 69% Ausbeute zu **8** umgesetzt. Das Aminophosphan **8** reagierte mit einem Äquivalent Phosphortribromid zu einem Gemisch aus **9** und dem Bromphosphan **10**. Dieses Gemisch konnte ohne weitere Trennung für die Bromwasserstoff-Abspaltung mit DBU eingesetzt werden, da **9**

mit DBU in Tetrahydrofuran unlösliche Produkte lieferte, während das aus **10** entstandene (2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenyliden)phosphan (**6b**) in Lösung blieb und in 52% Ausbeute isoliert werden konnte; nach Kristallisation aus Cyclohexan bildet es orange-farbene Kristalle vom Schmp. 156–160°C.

### Spektroskopische Eigenschaften von **6b**

Die Parameter des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **6b** (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) sind in Tab. 1 aufgeführt. Die 6 Protonen der *ortho*-Methylgruppen bilden ein Singulett; von den 11 aromatischen Protonen konnten durch Doppelresonanzexperimente 5 zugeordnet werden. Die Unterscheidung der *Z*- und der *E*-Hälfte des Fluorensystems ist etwas problematisch, kann aber erfolgen, wenn man davon ausgeht, daß der Xylylrest am Phosphor praktisch senkrecht zum übrigen Molekülgerüst orientiert ist, so daß die Kerne auf der *Z*-Seite (7-H–10-H) stärker abgeschirmt werden als die auf der *E*-Seite (13-H–16-H). Diese Zuordnung wird unterstützt durch die stärkere Kopplung mit Phosphor von 16-H ( $^4J_{\text{PH}} = 4.5$  Hz) im Vergleich zu 7-H ( $^4J_{\text{PH}} = 3$  Hz), da solche Kopplungen bei einem Torsionswinkel von  $0^\circ$  zwischen dem Proton und dem freien Elektronenpaar am Phosphor häufig größer sind als bei einem Winkel von  $180^\circ$ <sup>9)</sup>.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Parameter von **6b** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ [ppm]		Aufspaltung [Hz]	Integral	Zuordnung
2.37	s		6H	1'-H
6.50	dd	$^3J(\text{HH}) = 8, ^4J(\text{PH}) = 3$	1H	7-H
6.87	dt	$^4J(\text{HH}) = 1.2, ^3J(\text{HH}) = 8$	1H	8-H
7.12–7.42	m		6H	3-, 4-, 10-, 13-, 15-H
7.62	t	$^3J(\text{HH}) = 8$	2H	9-H, 14-H
8.20	dd	$^3J(\text{HH}) = 8, ^4J(\text{PH}) = 4.5$	1H	16-H

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6b** (Tab. 2) konnten fast alle Signale zugeordnet werden. Hierzu wurden außer den  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelten und den  $^1\text{H}$ -gekoppelten Spektren auch *spezifisch*  $^1\text{H}$ -entkoppelte Spektren zur Identifizierung von Kohlenstoffatomen verwendet; weiterhin wurde Gebrauch gemacht von der fehlenden Symmetrie im Fluorenteil des Moleküls, wodurch alle Signale die einfache Intensität besitzen und sich dadurch von denen der 2,6-Dimethylphenyl-Gruppe (C-2, C-3) unterscheiden, sowie von der bereits beim Protonenspektrum erwähnten stärkeren Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung auf der dem freien Elektronenpaar am Phosphor zugewandten Seite (*E*), wodurch C-16 ( $^3J(\text{PC}) = 22.4$  Hz) eine größere Kopplungskonstante hat als C-7 ( $^3J(\text{PC}) = 7.8$  Hz); übrigens wird am Beispiel dieser beiden Kohlenstoffatome deutlich, daß die beim Protonenspektrum hilfreiche stärkere Abschirmung der *Z*-Seite durch den *P*-Arylring sich nicht auf das Kohlenstoffspektrum erweitern läßt.

Interessant sind die verschiedenen Kopplungskonstanten im *P*-Arylring, da ihre Größe von der in Triarylphosphanen<sup>10,11)</sup> abweicht. Während zum Beispiel in Triphenylphosphan  $^1J(\text{PC}) = 12.5$  Hz kleiner ist als  $^2J(\text{PC}) = 19.7$  Hz, finden wir für **6b** die umgekehrte Reihenfolge:  $^1J(\text{PC}) = 58.7$  Hz,  $^2J(\text{PC}) = 5$  Hz und  $^3J(\text{PC}) =$

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter von **6b** (62.90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\delta$ [ppm]	Kopplungskonstanten [Hz]			Zuordnung
	$J(\text{PC})$	$^1J(\text{CH})$	$^3J(\text{CH})$	
22.3	$^3J = 8.0$	125.6		C-1'
119.2	0	159.6	7.8	} C-9, C-14
119.4	0	159.6	7.8	
120.8	$^3J = 22.4$	159.3	7.9	C-16
124.9	$^3J = 7.8$	159.4		C-7
127.3	$^3J = 11.1$	158.4		C-3
128.1	0	159.4	4.7	C-8, C-15
128.9	$^4J = 4.4$	160.8		} C-10, C-13
129.1	$^4J = 5.7$	158.8		
129.5	0	159.6	-	C-4
137.7	$^1J = 58.7$	-		C-1
137.9	0	-		C-11
138.6	$^2J = 16.9$	-		C-6
139.6	$^3J = 10.6$	-		C-12
140.3	$^2J = 5.0$	-		C-2
142.6	$^2J = 25.3$	-		C-17
177.6	$^1J = 42.8$	-		C-5

11.1 Hz. Die auffällige Größe von  $^1J$  kann mit dem relativ hohen s-Charakter des (annähernd)  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Phosphoratoms erklärt werden; daß  $^3J$  größer ist als  $^2J$ , ist nicht ohne weiteres zu verstehen, vor allem, da man im Fluorenyliden-Rest des Moleküls die normale Abnahme der Kopplung mit zunehmendem Abstand zum Phosphor findet. Die Kopplung des Alkenkohlenstoffatoms der  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung ( $^1J(\text{PC}) = 42.8$  Hz) ist der in **1b** ( $^1J(\text{PC}) = 43.5$  Hz) vergleichbar, aber seine chemische Verschiebung ( $\delta = 177.6$ ) liegt bei deutlich höherem Feld (**1b**:  $\delta = 193.6$ ). Die umgekehrte Tendenz findet man im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum: die Resonanz für **6b** ( $\delta = 242.5$ ) liegt bei tieferem Feld als für **1b** ( $\delta = 233$ ). Bei aller gebotenen Vorsicht gegenüber einer zu direkten Beziehung zwischen chemischer Verschiebung und Ladungspolarisation kann man doch feststellen, daß die  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung in **6b** noch stärker polarisiert ist als in **1b**. Außer dem allgemeinen Effekt der besseren Konjugation dürfte die Neigung des Fluorenylsystems zur Stabilisierung negativer Ladung hier eine wichtige Rolle spielen. In abgeschwächter Form zeigt sich diese Tendenz übrigens auch bei der (entgegengesetzt polarisierten)  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung beim Vergleich des Carbonylkohlenstoffatoms von Benzophenon ( $\delta = 196$ ) und Fluoren ( $\delta = 192.7$ ;  $\text{CDCl}_3$ ).

Die Banden im UV-Spektrum von **6b** haben im Vergleich zu **1b** einen größeren Absorptionskoeffizienten und sind bathochrom verschoben. Bemerkenswert ist vor allem die langwelligste Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 360$  nm (**1b**:  $\lambda_{\text{max}} = 324$  nm). Für **1b** (und **1a**) war diese Bande einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet worden<sup>3,5</sup>. Da auf Grund von Modellrechnungen angenommen werden muß, daß zwar das HOMO von **6b** das freie Elektronenpaar am Phosphor ist<sup>51</sup>, jedoch vom NHMO ( $\pi$ ) energetisch nur geringfügig getrennt ist<sup>5,12</sup>, kann ein  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang nicht völlig ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang ist das UV-Spektrum von 9-(Diphenylmethyl)fluoren von Interesse; seine langwellige Bande ( $\lambda_{\text{max}} = 335$  nm)<sup>13</sup> kann nur durch einen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang verursacht sein. Das IR-Spektrum von **6b** zeigt unter anderem eine schwache

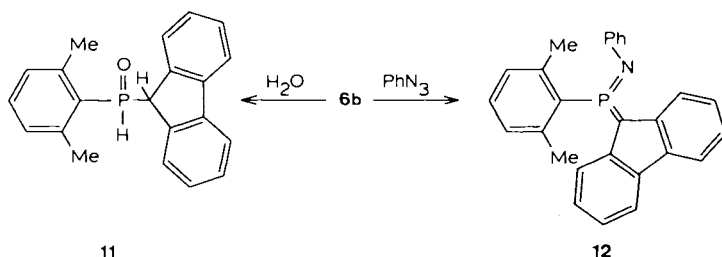
Bande bei  $937\text{ cm}^{-1}$ , die in Analogie zu **1b** ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) möglicherweise der P=C-Schwingung zugeordnet werden könnte.

### Reaktionen von **6b**

Im Vergleich zu **1b** ist **6b** thermisch deutlich weniger stabil. Während eine Lösung von **1b** in Deuteriochloroform bei Raumtemperatur auch nach längerer Zeit keine merkbare Veränderung zeigt, bildete sich aus **6b** während einiger Monate eine neue Verbindung (ca. 25%), die wir noch nicht rein erhalten bzw. voll charakterisiert haben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erkennt man die neue Verbindung an einem Signal bei 4.5 ppm. In Analogie zu  $\text{PhP}=\text{CPh}_2$ , das ein Kopf-Schwanz-Dimeres ( $\delta^{31}\text{P} = 3.7$ ) bildet<sup>14</sup>), nehmen wir auch im Fall der neuen Verbindung aus **6b** eine dimere Struktur an. In der geringeren Stabilität von **6b** bestätigt sich übrigens die schon früher ausgesprochene Feststellung<sup>3,5</sup>), daß sterische Gründe ausschlaggebend sind für die Stabilität von **1a** und **1b**. Wenn Konjugation mit den Arylsubstituenten entscheidend wäre, müßte die Stabilitätsreihenfolge nicht **1** > **6**, sondern gerade die umgekehrte sein.

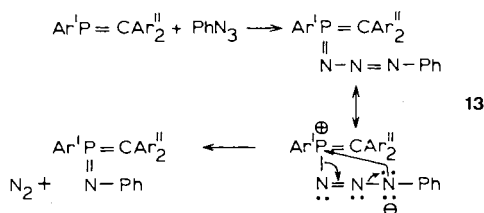
Mit Wasser reagiert **6b** deutlich schneller als **1b**. In siedendem Tetrahydrofuran, das 10% Wasser enthält, reagiert **1b** nur unter Säure- oder Basekatalyse<sup>6</sup>); dagegen addiert **6b** Wasser schon bei Raumtemperatur und ohne Katalyse glatt unter Bildung des sekundären Phosphanoxids **11** (Schema 3). Die erhöhte Reaktivität läßt sich zwanglos erklären mit der höheren Polarität seiner P=C-Bindung (s. oben).

Schema 3



Ähnlich wie **1a**<sup>15</sup>) – und in Analogie zu Aminomethylenphosphanen<sup>16</sup>) und Aminoiminophosphanen<sup>17</sup>) – reagiert **6b** mit Phenylazid zu einem Iminomethylenphosphoran (**12**, Schema 3). Während aus **1a** das *E*- und das *Z*-Isomere im Verhältnis 1:1 gebildet werden, entsteht aus **6b** nur ein Stereoisomeres; dies ist besonders leicht zu erkennen am charakteristischen Signal des Methylenkohlenstoffatoms von **12** ( $\delta^{13}\text{C} = 72.1$ ,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 152\text{ Hz}$ ). Offensichtlich macht die Einebnung der Phenylringe in **6b** die *Z*-Orientierung der *N*-Phenylgruppe sterisch unmöglich. Auffallend ist außerdem, daß diese Reaktion bereits bei Raumtemperatur zügig verläuft, während man bei **1a** auf ca.  $80^\circ\text{C}$  erhitzen muß. Für den Mechanismus der *Staudinger*-Reaktion (Schema 4) wird als erster Schritt der nucleophile Angriff des Phosphors auf das endständige Stickstoffatom des Phenylazids angenommen; als zweiter Schritt erfolgt die Ausstoßung von Distickstoff aus dem intermediären Phosphazid **13**, wobei der Phosphor eher die Rolle eines Elektrophils zu spielen scheint<sup>18</sup>). Da man aus den NMR-Daten schließen muß,

Schema 4



daß die Ladung auf dem Phosphor in **6b** positiver ist als in **1b**, ist es nicht wahrscheinlich, daß **6b** das stärkere Nucleophil ist. Man darf daher annehmen, daß bei der *Staudinger*-Reaktion von Phosphaalkenen nicht der erste, sondern der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, zumal bekannt ist, daß die Stabilität der Phosphazide wie **13** durch sperrige Substituenten am Phosphor erhöht wird<sup>18)</sup>. Wie bereits oben ausgeführt wurde, muß man den Fluorenyliden-Rest in **6b** wegen der Einebnung der beiden Phenylringe als „kleiner“ betrachten als den Diphenylmethylene-Rest in **1b**, dessen Phenylringe mehr oder weniger frei drehbar sind und in der stabilsten Konfiguration vermutlich um 30 bis 40° gegenüber der P=C-Ebene gedreht sind<sup>5)</sup>; entsprechend der allgemeinen Regel ist daher auch das intermediäre Phosphazid **13** im Fall von **6b** weniger stabil als das von **1b**.

Zusammenfassend ergibt sich für **6b** somit das Bild eines Phosphaalkens mit relativ stark polarisierter P=C-Bindung, in dem Konjugation eine größere und sterische Hinderung eine kleinere Rolle spielt als in **1b**. Es dürfte besonders interessant sein, die Auswirkung dieser Effekte auf das Komplexverhalten, z. B. gegenüber Platin(0)<sup>19)</sup>, zu untersuchen; diese Untersuchungen sind im Gange.

Wir danken Herrn Dr. *F. J. J. de Kanter* für seine Hilfe bei der NMR-Spektroskopie, sowie Herrn *E. A. I. M. Evers* für die Aufnahme der Massenspektren.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Gerät Bruker WH-90 oder WM-250; für <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR wurde Tetramethylsilan als interner Standard, für <sup>31</sup>P-NMR 85proz. wäßrige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard verwendet. – IR-Spektren: Gerät Beckman 580 B. – UV-Spektren: Gerät Beckman Acta C III. – Massenspektren: Gerät Varian CH5DF (70 eV).

Die Reaktionen bei größeren Ansätzen wurden unter Argon oder Stickstoff, bei kleineren Ansätzen in völlig evakuierter, abgeschmolzener Apparatur ausgeführt. Lösungsmittel wurden von Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden durch Organisch Chemisch Instituut TNO, Zeist, Niederlande, ausgeführt.

*Chlor(9-fluorenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (4)*: Zu einer Lösung von 4.65 g (28 mmol) Fluoren in 100 ml Tetrahydrofuran wurde eine Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (1.15 N, 27 ml, 31 mmol) getropft und 1/4 h gerührt. Danach wurde diese Lösung tropfenweise zu einer auf –70°C gekühlten Lösung von 6.2 g (28 mmol) Dichlor(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**3**) in 25 ml Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt, das Tetrahydrofuran abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft und lieferte ein gelbes, viskoses Öl (6.2 g); auf Grund des

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrums betrug die Ausbeute an 4 75%. Versuche zur Reinigung von 4 durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Diethylether) schlugen fehl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.33$  (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2.54 (d,  $^4J(\text{PH}) = 3$  Hz; 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 4.99 (d,  $^2J(\text{PH}) = 5$  Hz; 1H, Methin-H), 6.22–8.11 (m, 10H, Aromaten-H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 81.2$ . – MS:  $m/e = 350$  (6%,  $\text{M}^+$ ), 166 (67%,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}^+$ ), 165 (100%,  $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClP}$  Ber. 350.0991 Gef. 350.1004 (MS)

(9-Fluorenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)phosphinsäure (5): Durch eine Lösung von 4 (155 mg, 75% rein) in 10 ml Tetrahydrofuran wurde während 3 h Sauerstoff geleitet; danach wurde die Lösung eingedampft und einige Tage der Luft ausgesetzt. Das Produkt wurde in Diethylether aufgenommen, worauf 5 auskristallisierte (55 mg, 48%); es wurde einmal aus Ethanol und zweimal aus Methanol umkristallisiert und gab farblose Kristalle mit Schmp. 238°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.31$  (bs; 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s; 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 3.97 (bs; 1H, variabel, OH), 4.49 (d,  $^2J(\text{PH}) = 19$  Hz; 1H, Methin-H), 6.73–7.31 (m; 8H, Aromaten-H), 7.58–7.73 (m; 2H, Aromaten-H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.5$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$  (348.4) Ber. C 75.85 H 6.08 O 9.19 P 8.89  
Gef. C 75.82 H 6.05 O 8.90 P 8.84

(9-Fluorenylidene)(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (6a): Zu einer Lösung von 4 (310 mg des 75proz. Produkts, s. o., 0.66 mmol) in THF/Diethylether (2 ml/10 ml) wurden unter Rühren 100  $\mu\text{l}$  (0.66 mmol) DBU zugefügt. Es entstand ein farbloser Niederschlag ( $\text{DBU} \cdot \text{HCl}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ ), der abfiltriert wurde. Das Filtrat ergab beim Eindampfen ein gelbbraunes Öl (0.45 g), das auf Grund des  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrums ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) neben 15 nicht identifizierten Phosphorverbindungen 21% 6a enthielt ( $\delta^{31}\text{P} = 245$ ). Säulenchromatographie auf Kieselgel führte zur Zersetzung von 6a ( $^{31}\text{P-NMR}$ ).

(2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenylidene)phosphan (6b): Zu einer Lösung von 10 (3.6 g eines Gemisches, das 50% 9 enthielt; 7.1 mmol 10) in 50 ml Tetrahydrofuran wurde langsam und unter Rühren die Lösung von 2.49 g (16.4 mmol) DBU in 25 ml Pentan getropft. Nach 20stdg. Stehenlassen wurde der Niederschlag (4.65 g) abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand (2.3 g einer roten, festen Substanz) wurde mit Pentan (3  $\times$  100 ml) extrahiert. Die vereinigten Pentanextrakte wurden eingeengt, worauf 6b in orangefarbenen Würfeln vom Schmp. 145–158°C auskristallisierte (1.10 g, 52%). Eine Kristallisation aus Cyclohexan erhöhte den Schmp. auf 156–160°C. – IR (THF): 3050, 2970, 2910, 1600, 1582, 1453, 1443, 1438, 1378, 1350, 937 ( $\text{P}=\text{C}$ ?), 770  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 272 (4.8), 303 (3.96), 360 nm (4.43). –  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ : Siehe Tab. 1 und 2. –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 242.5$ . – MS:  $m/e = 300$  (70%,  $\text{M}^+$ ), 299 (100%,  $[\text{M} - \text{H}]^+$ ), 194 (25%,  $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_{10}]^+$ ), 165 (93%,  $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$ ), 105 (82%,  $\text{C}_8\text{H}_9^+$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{P}$  (300.3) Ber. C 83.98 H 5.71 P 10.31 Gef. C 83.70 H 6.23 P 9.96  
Ber. 300.1068 Gef. 300.1060 (MS)

(Diethylamino)(2,6-dimethylphenyl)(9-fluorenyl)phosphan (8): Aus 10.7 g (64.5 mmol) Fluoren in 100 ml Tetrahydrofuran und *n*-Butyllithium in Hexan (1.15 N, 60 ml, 69 mmol) wurde eine Lösung von 9-Fluorenyllithium hergestellt und bei –70°C langsam zur Lösung von 15.7 g (64.5 mmol) 7<sup>5</sup> in 50 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 20 h bei Raumtemp. wurde filtriert, das Filtrat eingedampft und der orangefarbene Rückstand nacheinander mit Cyclohexan (50 ml), Hexan (100 ml) und Pentan (200 ml und 2  $\times$  100 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte ergaben beim Eindampfen reines 8 als orangefarbenes Pulver mit Schmp. 108–112°C (16.65 g, 69%). Eine Kristallisation aus Pentan erhöhte den Schmp. auf 114.5–116°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96$  (t,  $J = 7$  Hz; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.67 (d,  $^4J(\text{PH}) = 2$  Hz; 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2.83–3.23 (m; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.38 (d,  $^2J(\text{PH}) = 6$  Hz; 1H, Methin-H); 6.69–7.60 (m, 9H, Aromaten-H),



7.67–7.89 (m, 2H, Aromaten-H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 58.4$ . – MS:  $m/e = 373$  (0.44%,  $\text{M}^{+}$ ), 3.01 (0.62%,  $[\text{M} - \text{NEt}_2]^+$ ), 209 (14%), 208 (100%,  $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_9]^+$ ), 165 (17%,  $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$ ), 137 (28%).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{NP}$  (373.5) Ber. C 80.40 H 7.60 N 3.80 P 8.30  
Gef. C 80.12 H 7.55 N 3.67 P 8.33  
Ber. 373.1960 Gef. 373.1955 (MS)

**Brom(2,6-dimethylphenyl)(9-fluorenyl)phosphan (10)**: Zu einer Lösung von 3.85 g (10.3 mmol) **8** in 50 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren eine Lösung von 1.0 ml (10.5 mmol) Phosphortribromid in 25 ml Diethylether getropft, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde nach 1 h abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Man erhielt ein rotes Öl (6.60 g), das mit 50 ml Pentan extrahiert wurde. Der Pentanextrakt ergab beim Eindampfen ein rotes Öl (6.15 g), das ein 1:1-Gemisch von Dibrom(diethylamino)phosphan (**9**) und **10** war. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): **9**:  $\delta = 1.21$  (t,  $J = 7.5$  Hz; 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.40 (dq,  $^3J(\text{PH}) = 13.5$  Hz,  $^3J(\text{HH}) = 7.5$  Hz; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); **10**:  $\delta = 2.61$  (d,  $^4J(\text{PH}) = 3$  Hz; 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 5.55 (d,  $^2J(\text{PH}) = 5$  Hz; 1H, Methin-H), 6.16 (m; 1H, Aromaten-H), 6.80–7.56 (m; 6H, Aromaten-H), 7.69–7.89 (m; 3H, Aromaten-H), 7.98–8.15 (m; 1H, Aromaten-H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): **9**:  $\delta = 169$ ; **10**:  $\delta = 72.2$ .

**(2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenyl)phosphanoxid (11)**: Zu einer Lösung von 143.5 mg (0.478 mmol) **6b** in 20 ml Tetrahydrofuran wurde Wasser gefügt (11  $\mu\text{l}$ , 0.6 mmol; durch Evakuieren entgast). Nach 1 h war noch keine Reaktion eingetreten ( $^1\text{H-NMR}$ ). Daraufhin wurde ein Überschuß Wasser (2 ml) zugefügt und 1.5 h gerührt, wonach **6b** vollständig umgesetzt war. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert; **11** kristallisierte in farblosen Kristallen vom Schmp. 185–188°C, Ausb. 50 mg (33%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.40$  (s; 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 4.84 (dd,  $^2J(\text{PH}) = 24$  Hz,  $^3J(\text{HH}) = 7$  Hz; 1H, Methin-H), 6.15–6.38 (m; 1H, Aromaten-H), 6.80 (dd,  $^1J(\text{PH}) = 491$  Hz,  $^3J(\text{HH}) = 7$  Hz; 1H, PH), 6.87–7.53 (m; 7H, Aromaten-H), 7.46–7.88 (m; 2H, Aromaten-H), 7.98–8.20 (m; 1H, Aromaten-H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.1$  (dd,  $^1J(\text{PH}) = 490 \pm 1$  Hz,  $^2J(\text{PH}) = 24$  Hz).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{OP}$  (318.3) Ber. C 79.23 H 6.02 O 5.03 P 9.73  
Gef. C 78.73 H 6.06 O 4.24 P 8.80

**(2,6-Dimethylphenyl)(9-fluorenyliden)(phenylimino)phosphoran (12)**: Zu einer Lösung von 47.5 mg (0.157 mmol) **6b** in 0.35 ml Benzol wurden 19 mg (0.16 mmol) Phenylazid gefügt. Unter leichter Gasentwicklung färbte sich die Lösung rot; die Umsetzung ( $^1\text{H-NMR}$ ) betrug 22% (10 min), 85% (2 h) bzw. 100% (20 h). Verbindung **12** kristallisierte aus der Reaktionslösung (56 mg; 91%) und ergab nach dem Umkristallisieren aus Chloroform gelbe Kristalle vom Schmp. 222.5–226°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.06$  (s; 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 6.64–7.44 (m; 14H, Aromaten-H), 7.89–8.08 (m; 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.9$  (s; *o*- $\text{CH}_3$ ), 72.1 (d,  $^1J(\text{PC}) = 152$ , P=C), 118–144 (m; Aromaten-C). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.6$ . – MS:  $m/e = 391$  (62%,  $\text{M}^{+}$ ), 328 (16%), 299 (10%,  $[\text{M} - \text{NPh} - \text{H}]^{+}$ ), 271 (34%), 255 (100%,  $[\text{M} - \text{C}_8\text{H}_9\text{P}]^{+}$ ) =  $[\text{9}-(\text{Phenylimino})\text{fluoren}]^{+}$ ), 212 (19%), 165 (17%,  $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{NP}$  (391.4) Ber. C 82.84 H 5.67 N 3.58 P 7.91  
Gef. C 83.00 H 5.67 N 3.39 P 7.77  
Ber. 391.1490 Gef. 391.1501 (MS)

<sup>1</sup>) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 242 (1976).

<sup>2</sup>) K. Issleib, H. Schmidt und H. Meijer, J. Organomet. Chem. **160**, 47 (1978).

<sup>3</sup>) Th. C. Klebach, R. Lourens und F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4886 (1978).

<sup>4</sup>) Übersichtsartikel: R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).

- <sup>5)</sup> Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, F. Bickelhaupt, P. Ros, E. J. Baerends, C. H. Stam und M. Konijn, *Tetrahedron*, im Druck.
- <sup>6)</sup> Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, R. Lourens, M. Vos und F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4026 (1983).
- <sup>7)</sup> Th. A. van der Knaap, M. Vos und F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **224**, 363 (1983).
- <sup>8)</sup> C. N. Smit, unveröffentlichte Ergebnisse. Ähnliche Beobachtungen hatten wir bereits früher bei der Abspaltung von Chlor- bzw. Bromwasserstoff aus 9-Halo-9,10-dihydro-9-arsaanthracenen gemacht; R. J. M. Weustink, Dissertation, Vrije Univ. Amsterdam 1977.
- <sup>9)</sup> Vgl. J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40, für den Fall der  $^2J(\text{PH})$ -Kopplungen.
- <sup>10)</sup> G. A. Gray und J. H. Nelson, *Org. Magn. Reson.* **14**, 14 (1980).
- <sup>11)</sup> C. Jongsma, J. P. de Kleijn und F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **30**, 3465 (1974).
- <sup>12)</sup> W. W. Schoeller und E. Niecke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569.
- <sup>13)</sup> UV-Atlas organischer Verbindungen, Vol. II, E7/T7, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- <sup>14)</sup> G. Becker, W. Uhl und H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479**, 41 (1981).
- <sup>15)</sup> Th. A. van der Knaap, Th. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt, in *Phosphorus Chemistry*, L. D. Quin und J. Verkade, Ed., ACS Symposium Series **171**, 401 (1981).
- <sup>16)</sup> R. J. Thoma, R. R. Ford und R. H. Neilson, Poster, vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry, Durham, N. C., 1981 (vgl. Ref.<sup>15)</sup>, S. 629).
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **86**, 128 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 134 (1974). — <sup>17b)</sup> O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107**, 2123 (1974).
- <sup>18)</sup> Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova und L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **37**, 437 (1981).
- <sup>19)</sup> Th. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, H. van der Poel, G. van Koten und C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1756 (1982).

[171/83]