

Synthesen unsymmetrischer Methyl/Phenylcarbodiphosphorane durch Aufbau oder Umlagerung

Hubert Schmidbaur*, Rudolf Herr und Christian E. Zybill

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

Eingegangen am 6. Dezember 1983

Das durch doppelte Quartärsalz-Bildung aus $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ und 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (**6**) erhaltene 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2\text{Me}^+\text{SO}_3\text{F}^-)_2$ (**8**) ergibt bei der Umylidierung mit überschüssigem $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ als unerwartetes Umlagerungsprodukt Methylpentaphenylcarbodiphosphoran, $\text{MePh}_2\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**1**). Für diese Isomerisierung eines Doppelylids **5** in das Carbodiphosphoran **1** (das auch durch gezielte Synthese aus $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{PPh}_3$ (**2**) über $[\text{MePh}_2\text{PCHPPh}_3]^+\text{I}^-$ (**3**) zugänglich ist), wird ein Mechanismus vorgeschlagen. – Die beiden übrigen unsymmetrischen Methyl/Phenylcarbodiphosphorane $\text{Me}_2\text{PhP}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**11**) und $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**13**) sind aus $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]^+\text{Br}^-$ (**9**) und PPhMe_2 bzw. PMe_3 und nachfolgende Dehydrohalogenierung der Doppelquartärsalze (**10** bzw. **12**) erhältlich. Ihre NMR-Daten sind stetig nach dem Me/Ph-Substitutionsgrad abgestuft.

Preparation of Unsymmetrical Methyl/Phenylcarbodiphosphoranes Through Stepwise Synthesis or Rearrangement

The bis-phosphonium salt 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2\text{Me}^+\text{SO}_3\text{F}^-)_2$ (**8**), obtained from the double quaternisation of 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene (**6**) using $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$, yields on transylidation with excess $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ as an unexpected rearrangement product methylpentaphenylcarbodiphosphorane, $\text{MePh}_2\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**1**). A mechanism is proposed for this isomerisation of a double-ylide **5** into the carbodiphosphorane. **1** is also accessible in a step-wise synthesis from $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{PPh}_3$ (**2**) via the salt intermediate $[\text{MePh}_2\text{PCHPPh}_3]^+\text{I}^-$ (**3**). – The two remaining unsymmetrical methyl/phenylcarbodiphosphoranes $\text{Me}_2\text{PhP}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**11**) and $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**13**) are available starting from $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]^+\text{Br}^-$ (**9**) and PPhMe_2 or PMe_3 , respectively, followed by dehydrohalogenation of the resulting double quaternary salts (**10**, **12**). Their NMR data show a regular dependence on the degree of Me/Ph substitution.

Carbodiphosphorane $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$ sind trotz ihrer zahlreichen interessanten Eigenschaften immer noch eine wenig untersuchte Verbindungsklasse¹⁾. Die Palette der isolierten und wohlcharakterisierten Homologen ist nicht sonderlich reichhaltig, so daß für präparative Arbeiten nur eine schmale Ausgangsbasis besteht. In Tab. 1 sind die u. W. bisher beschriebenen Einzelbeispiele mit den Quellenangaben zusammengestellt.

Im Rahmen eigener Untersuchungen über Bildung, Reaktivität und Komplexbildung von Carbodiphosphoranen (eigene Zitate siehe ebenfalls in Tab. 1) haben wir jüngst eine weitere kleine homologe Reihe von gemischt methyl/phenyl-substituierten Verbindungen hergestellt, da zur Identifizierung eines unerwarteten Umlagerungsprodukts

auch die gezielte unabhängige Synthese wünschenswert war. Die auf diese Weise gleichzeitig verfügbar werdenden spektroskopischen Daten konnten bei weiteren Studien allgemein nützlich sein.

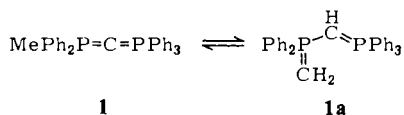
Tab. 1. Aufstellung aller bisher und hier beschriebener Hexaorganocarbodiphosphorane
 $R_3P = C = PR_3$

Formel	Literatur
$Me_3P = C = PMe_3$	2-7)
$Me_2PhP = C = PPhMe_2$	8)
$MePh_2P = C = PPh_2Me$	8-11)
$Ph_3P = C = PPh_3$	12-21)
$MePh_2P = C = PPh_3$ (1)	diese Arbeit
$Me_2PhP = C = PPh_3$ (11)	diese Arbeit
$Me_3P = C = PPh_3$ (13)	diese Arbeit
$Et_3P = C = PPh_3$	22)
$(n-Pr)_3P = C = PPh_3$	22)
$(n-Bu)_3P = C = PPh_3$	22)
$MePh_2P = C = PPh_2(i-Pr)$	23, 24)
$Ph_2P = C = PPh_2 - [CH_2]_2$	25)
$Ph_2P = C = PPh_2 - [CH_2]_3$	25, 9, 11)
$Ph_2P = C = PPh_2 - [CH_2]_4$	25, 9, 11)
$MePh_2P = C = PPh_2CH_2Mes$	26)
$(MesCH_2)Ph_2P = C = PPh_2(CH_2Mes)$	26)
$Me(Mes)P = C = P(Mes)(Me)-1,3,5-C_6H_2Me_2CH_2$ (2 Isomere)	27)
$MePhP = C = PPhMe-1,2-C_6H_4$	28)
$Ph_2P = C = PPh_2-1,2-C_6H_4$	28)
$(FcCH_2)Ph_2P = C = PPh_2(CH_2Fc)$	29)
$[MePh_2P = C = PPh_2CH_2CH_2]_2$	30)

Über einige symmetrische Beispiele mit gleicher Substituentenauswahl haben wir schon früher berichtet: $Me_3P = C = PMe_3$ ²⁻⁷⁾, $Me_2PhP = C = PPhMe_2$ ^{8,9)}, $MePh_2P = C = PPh_2Me$ ⁸⁻¹¹⁾, $Ph_3P = C = PPh_3$ ¹²⁻²¹⁾. Für drei dieser vier Substanzen liegen auch Strukturanalysen durch Elektronen-⁵⁾ oder Röntgenbeugung vor^{10,11,16)}.

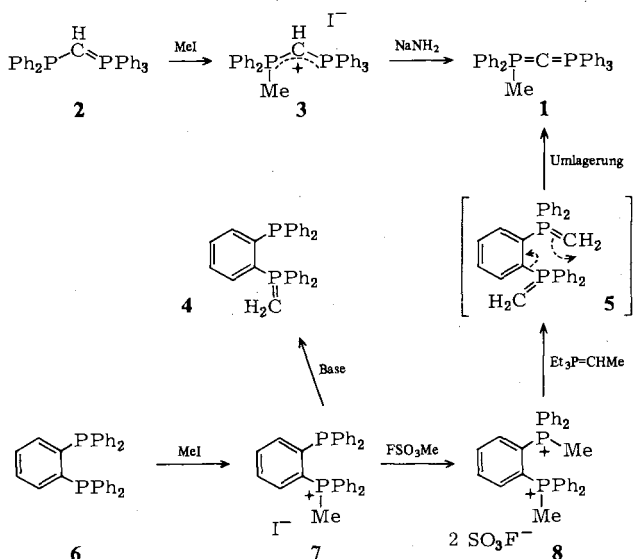
Methylpentaphenylcarbodiphosphoran, $MePh_2P = C = PPh_3$ (**1**)

1 ist als potentiell seitenkettenfunktionelles Carbodiphosphoran von großem Interesse, denn vom Grundkörper $Me_3P = C = PMe_3$ ist bekannt, daß die Ylidfunktion auch auf die Methylgruppen verschoben werden kann^{3,4,6,7)}. Gleiches Verhalten wurde bei $MePh_2P = C = PPh_2Me$ beobachtet^{8,9)}. In **1** wäre für solche Vorgänge nur eine Position im Molekül vorgegeben (**1a**).



Die Synthese von **1** durch gezielten Aufbau kann bei [(Diphenylphosphino)methylen]-triphenylphosphoran (**2**) beginnen, das aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und Ph_2PCl leicht zugänglich ist^{31,32}. Seine Quartärisierung mit CH_3I ergibt das Semi-ylid-Quartärsalz **3**, das sich in seinen allgemeinen und spektroskopischen Eigenschaften eng an vorbeschriebene Homologe anschließt^{8,9} (vgl. Exp. Teil). Seine Dehydrohalogenierung mit NaNH_2 in flüssigem NH_3 bei -70°C ergibt das Carbodiphosphoran **1**.

Eine weitere Bildungsweise *durch Umlagerung* wurde beim Versuch der Darstellung des *o*-Phenylenbis(methylendiphenylphosphoran) gefunden. Ausgehend von *o*-Phenylenbis(diphenylphosphan) (**6**) können zwar durch einfache bzw. doppelte Quartärisierung die Phosphoniumsalze **7** und **8** erhalten werden, doch ist von diesen nur ersteres in ein Ylid **4** mit erhaltenem Molekülgerüst überführbar²⁸. **8** erfährt bei der Umylidierung mit $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ ³³ eine Gerüstumlagerung, die selektiv zum Carbodiphosphoran **1** führt.

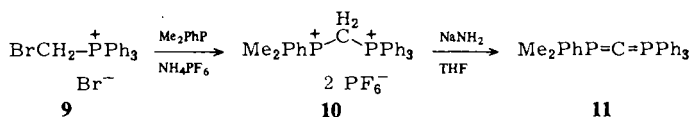


Das Doppelylid **5** isomerisiert vermutlich spontan im Sinne des in der Formel ange deuteten Mechanismus zu **1**. Die beiden notwendigen Protonenverschiebungen von einer CH_2 -Gruppe zur anderen bzw. zur Phenylengruppe schließen den Prozess ab.

Die Isomerisierung **5** \rightarrow **1** ist bereits der dritte Umlagerungstyp, bei dem spontan Carbodiphosphorane gebildet werden^{23,24,27}. Diese Vorgänge sind ein überzeugendes Indiz für die hohe Bildungstendenz des $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$ -Gerüsts, zumal sogar cyclische Varianten möglich sind^{9,11,25,27,28}.

1,1-Dimethyl-1,3,3,3-tetraphenylcarbodiphosphoran, $\text{Me}_2\text{PhP}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**11**)

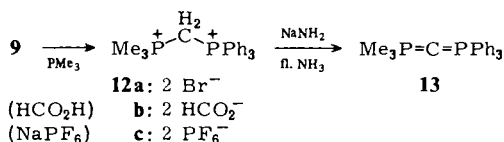
Die Synthese der unsymmetrisch doppelt methylierten Spezies **11** gelingt auf klassischem Wege^{12,13} aus (Brommethyl)triphenylphosphonium-bromid (**9**) durch Quartärisierung mit Me_2PhP und nachfolgende Dehydrohalogenierung des Hexafluorophosphats **10**.



Der alternative Weg über $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2/\text{MePhPCI}/\text{CH}_3\text{I}/\text{Base}$ analog zum Aufbau von **1** wurde nicht beschrieben, sollte aber gleichermaßen gangbar sein.

1,1,1-Trimethyl-3,3,3-triphenylcarbodiphosphoran, $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (**13**)

Carbodiphosphoran **13** ist wie **11** leicht aus **9** und PMe_3 (gefolgt von der Behandlung der Phosphoniumsalze **12** mit NaNH_2 in flüssigem NH_3) erhältlich. Es löst sich vorzüglich in aromatischen Kohlenwasserstoffen.



Die Salzvorstufe **12a** ist von zahlreichen Nebenprodukten begleitet, die erst durch fraktionierte Kristallisation des Formiats **12b** bzw. Hexafluorophosphats **12c** abtrennbar sind.

NMR-Spektren der Carbodiphosphorane

Die ^{31}P -NMR-Daten der drei Homologen **1**, **11** und **13** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Chemischen Verschiebungen werden mit zunehmender Methylsubstitution wie erwartet nach höheren Feldstärken verlagert. Alle Werte liegen im negativen Verschiebungsbereich relativ zum H_3PO_4 -Standard, was für Ylide und insbesondere auch für Carbodiphosphorane typisch ist. $^2J(\text{PP})$ nimmt mit der Zahl der Methylgruppen schrittweise ab. Die Kopplungskonstante von **13** ist dabei mit nur 67.20 Hz schon überraschend klein und weicht beträchtlich von bekannten Werten anderer Carbodiphosphorane ab. Daraus wird ersichtlich, daß bei $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Struktureinheiten nicht immer große $^2J(\text{PP})$ -Werte von ca. 90–120 Hz erwartet werden dürfen. Insbesondere kann aus kleineren Werten nicht auf das Vorliegen eines anderen Gerüsts geschlossen werden.

Tab. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Carbodiphosphorane (30°C, Solvens C_6D_6)

Formel	δP^1	δP^2	$^2J(\text{P}^1\text{P}^2)$
$\text{MePh}_2\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (1)	-5.56	-13.27	82.40
$\text{Me}_2\text{PhP}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (11)	-7.54	-18.27	76.25
$\text{Me}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ (13)	-10.10	-21.31	67.20

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie – durch Chemikalienspenden – von der *Hoechst AG*, Frankfurt und Knapsack. Herrn Dr. F. R. Kreißl und Herrn B. Grimberger danken wir für Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Restickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. — NMR-Spektrometer: Jeol C-60 HL (^1H), Jeol FX 60 (^{13}C), Bruker XL 90 (^{31}P). — Massenspektrometer: Varian MAT 311 A (EI, FD). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts.

[(Methyldiphenylphosphoranyliden)methyl]triphenylphosphonium-iodid (3): Zu einer Lösung von 96.7 g [(Diphenylphosphino)methylen]triphenylphosphoran (**2**) (210 mmol) in 500 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam im Verlauf von 2 h eine Mischung von 68.4 g Iodmethan (30 ml, 482 mmol, Überschuß) und 100 ml THF. Es bildet sich ein bräunlicher Niederschlag, der abfiltriert, aus Ethylacetat/Dichlormethan umgefällt und aus Methanol kristallisiert wird. Ausb. 41.4 g (33%), Schmp. 233 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.76$, t, 1H, $^2J(\text{PH}) = 5.0$ Hz, CH; 2.11, d, 3H, $^2J(\text{PH}) = 12.0$ Hz, CH_3 ; 7.6, m, 25H, C_6H_5 . — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.46$, t, $^1J(\text{PC}) = 121.1$ Hz, CH; 15.42, dd, $^1J(\text{PC}) = 61.1$, $^3J(\text{PC}) = 3.9$ Hz, CH_3 ; 122.0–132.6, m, C_6H_5 .
 $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{IP}_2$ (602.4) Ber. C 63.80 H 4.85 Gef. C 63.60 H 4.81

o-Phenylenbis(methyldiphenylphosphonium-fluorosulfat) (8): Die Lösung von 19.55 g 1,2-Bis-(diphenylphosphino)benzol (**6**) (43.8 mmol) in 120 ml CH_2Cl_2 wird unter Eiskühlung mit 42.6 g (30 ml, 373 mmol, Überschuß) Fluoroschwefelsäure-methylester versetzt. Nach 2 d Rühren bei 20 °C wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abziehen von Solvens und Reagens verbleibende farblose Pulver nimmt man in 100 ml CHCl_3 auf, kocht 1 h unter Rückfluß, läßt abkühlen und filtriert. Nach Trocknen i. Vak. Ausb. 14.4 g (49%), Schmp. 255 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 2.43$, d, 6H, $^2J(\text{PH}) = 13.0$ Hz, CH_3 ; 7.56, m, 24H, $\text{C}_6\text{H}_4/5$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 10.3$, d, $^1J(\text{PC}) = 57.6$ Hz, CH_3 ; 118.4, d, $^1J(\text{PC}) = 88.9$ Hz, C-1; 129.9, „t“, $N = 6.84$ Hz, C-2; 132.7, „t“, $N = 5.9$, C-3; 135.7, s, C-4 (alle C_6H_3); 123.25, dd, $^1J(\text{PC}) = 76.2$, $^3J(\text{PC}) = 7.82$ Hz, C-1'; 134.5, „t“, $N = 8.31$, C-2'; 141.2, „t“, $N = 9.76$, C-3' (alle C_6H_4). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): $\delta = 25.71$, s.

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (674.7) Ber. C 56.97 H 4.48 Gef. C 56.76 H 4.32

Über die Monoquartärisierung (zu **7**) siehe Lit.²⁸⁾.

Methylpentaphenylcarbodiphosphoran [Methyldiphenyl(triphenylphosphoranylidenmethyl)phosphoran] (1)

a) 17.6 g **3** (29.1 mmol) werden zusammen mit 8.35 g Natriumamid (214 mmol, Überschuß) in 150 ml flüssigem Ammoniak suspendiert, und die Suspension wird 3 h bei -70°C gerührt. Anschließend gibt man 100 ml gekühltes THF zu, läßt das Ammoniak abdampfen, filtriert und läßt das gelbe Filtrat 1 d bei -15°C stehen. Es fällt ein gelber feinkristalliner Niederschlag, Ausb. 6.35 g (46%), Schmp. 91 °C. Die Kristalle enthalten ein Moläquivalent THF. — MS (EI, 70 eV): $m/e = 474$ (62%), M^+ ; 473 (100), $\text{M}^+ - \text{H}$; 459 (21), $\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 397 (14), $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$; 275 (18), $\text{M}^+ - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 1.11$, d, 3H, $^2J(\text{PH}) = 12$ Hz, CH_3 ; 6.43–7.66, m, 25H, C_6H_5 . — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 19.9$, dd, $^1J(\text{PC}) = 55.7$, $^3J(\text{PC}) = 5.9$ Hz, CH_3 ; 126.4–143.1, m, C_6H_5 ; $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ war nicht lokalisierbar.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{P}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (546.6) Ber. C 79.10 H 6.64 Gef. C 78.45 H 6.18

b) Man suspendiert 6.79 g **8** (10.1 mmol) in 50 ml THF und gibt bei -70°C langsam ein Gemisch von 2.85 g Triethylethylidenphosphoran³³⁾ (19.5 mmol, 3 ml) und weiteren 10 ml THF zu. Nach Erwärmen auf 20 °C wird filtriert und vom Filtrat das Solvens abgezogen. Es verbleibt ein gelber Feststoff, Ausb. 2.07 g (44%), Schmp. 91 °C, Eigenschaften siehe unter a).

Dimethyldiphenyl[(triphenylphosphonio)methyl]phosphonium-bis(hexafluorophosphat) (10): Eine Suspension von 13.10 g (Brommethyl)triphenylphosphonium-bromid (**9**, 30.0 mmol) in

150 ml THF wird mit 6.21 g Dimethylphenylphosphan (45 mmol) versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, i. Vak. getrocknet und in 200 ml Methanol aufgenommen. Auf Zusatz einer Lösung von 13.0 g NH_4PF_6 (60 mmol, Überschuß) in 150 ml Methanol scheidet sich **10** als farbloser Niederschlag ab, Ausb. 8.70 g (41%), Schmp. 231 °C nach Trocknen i. Vak. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.03$, dd, $^2J(\text{PH}) = 13.8$, $^4J(\text{PH}) = 6.4$ Hz, 6H, CH_3 ; 5.0, t, $^2J(\text{PH}) = 14.0$ Hz, 2H, CH_2 ; 7.2–7.8, m, 20H, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 25.15$, d; 18.85, d; $^2J(\text{PP}) = 17.0$ Hz.

$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{P}_2$ (704.4) Ber. C 46.04 H 4.01 P 17.59 Gef. C 46.52 H 4.09 P 16.98

Dimethylphenyl(triphenylphosphoranylidemethylen)phosphoran (**11**): Die Suspension von 8.7 g **10** (12.4 mmol) und 1.9 g NaNH_2 (49.4 mmol, Überschuß) in 250 ml THF wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die entstehende gelbe Lösung wird abfiltriert, das Solvens vom Filtrat abgezogen und das verbleibende gelbe Pulver aus THF/Toluol (1:1) kristallisiert. Ausb. 3.4 g (67%), gelbe wachsige Plättchen, luftempfindlich, Schmp. 150 °C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.73$, d, $^2J(\text{PH}) = 12.2$ Hz, 6H, CH_3 ; 6.43–6.73, m, 12H, *m,p*-H; 7.17–7.67, m, 8H, *o*-H. – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 21.64$, dd, $^1J(\text{PC}) = 50.79$, $^3J(\text{PC}) = 5.9$ Hz, CH_3 ; zahlreiche überlagerte Phenylsignale; klar getrennt ist $\delta = 136.1$, dd, $^1J(\text{PC}) = 84.95$, $^3J(\text{PC}) = 9.77$ Hz, C-1 von PPh_3 ; das Signal von $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ wird nicht beobachtet. – MS: $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{P}_2$ (412.45) Molmasse gef. 412, gefolgt von Ionen *m/e* = 411, 397, 381, 335, 277, 262, 201 und 139 (alle Intensitäten unter 10%, mit *m/e* = 72 für THF^+ als Basis-Peak).

Die Charakterisierung von **11** erfolgte über das *Methodid* [$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)=\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$] $^{\ominus}$ 1^{\ominus} , das in beigen Würfeln aus THF/Pentan (1:1) kristallisiert. Schmp. 220–222 °C, Ausb. 86%. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93$, t, $^3J(\text{PH}) = 14.6$ Hz, 3H, CH_3 ; 1.95, d, $^2J(\text{PH}) = 12.2$ Hz, 6H, CH_2P ; 7.5–8.0, m, 20H, C_6H_5 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.08$ und 18.68, je d, $^2J(\text{PP}) = 54.93$ Hz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{IP}_2$ (554.4) Ber. C 60.66 H 5.27 Gef. C 59.62 H 5.12

Triphenyl(trimethylphosphonio)methyl]phosphonium-dibromid, -diformiat und -bis(hexafluorophosphat) (**12a–c**): Eine Suspension von 10.0 g (22.9 mmol) (Brommethyl)triphenylphosphonium-bromid (**9**) in 100 ml THF wird bei 0 °C mit 2.6 g Trimethylphosphan (34.3 mmol) versetzt und 6 d bei 5 °C intensiv gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. kann das unreine Produkt **12a** in CH_2Cl_2 $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert werden: $\delta = 18.7$ und 30.6, je d, $^2J(\text{PP}) = 18.3$ Hz. Die Reinigung erfolgt über das besser kristallisierbare Formiat oder Hexafluorophosphat. Dazu wird das Dibromid in CH_2Cl_2 mit 1.5 Moläquivalenten NaPF_6 behandelt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach Abfiltrieren mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 7.4 g (50%), Schmp. 212–214 °C, **12c**. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$, d, 9H, $^2J(\text{PH}) = 14.2$ Hz, CH_3 ; 4.1, t, 2H, $^2J(\text{PH}) = 16.0$ Hz, CH_2 ; 7.2–7.8, m, 15H, C_6H_5 . – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.1$, d, $^1J(\text{PC}) = 54.7$ Hz, CH_3 ; 119.4, d, $^1J(\text{PC}) = 88.9$ Hz, C-1; 134.6, d, $^2J(\text{PC}) = 12.7$ Hz, C-2; 136.6, d, $^3J(\text{PC}) = 11.7$ Hz, C-3; 140.2, s, C-4. CH_2 war (vermutlich wegen Quadrupolverbreiterung nach H/D-Austausch) nicht lokalisierbar. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.7$ und 30.6, je d, $^2J(\text{PP}) = 18.3$ Hz.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{F}_{12}\text{P}_4$ (642.3) Ber. C 41.14 H 4.08 P 19.29 Gef. C 39.44 H 3.94 P 18.39

Bei Behandlung der Lösung des Dibromids in CH_2Cl_2 mit 50 ml eines Gemisches aus 5% Ameisensäure, 45% *n*-Propanol und 50% Methanol fällt das *Diformiat* als farbloser Niederschlag aus. Filtrieren, Waschen mit Diethylether und Trocknen i. Vak. ergibt 4.6 g (45%) **12b**, Schmp. 222 °C. Die NMR-Daten entsprechen denen von **12a**, c.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}_2$ (442.4) Ber. C 65.15 H 6.38 P 14.00 Gef. C 63.98 H 6.36 P 14.71

Triphenyl(trimethylphosphoranylidemethylen)phosphoran (**13**): Auf 6.0 g (9.3 mmol) des rohen Dibromids **12a** werden bei –50 °C ca. 50 ml trockenes NH_3 kondensiert. Dazu gibt man

aus einer Einwurfbirne 975 mg (25.0 mmol, Überschuß) NaNH_2 und rührt 2 h. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Durch langsame Zugabe von 30 ml THF (0°C) wird dann das Ammoniak vertrieben. Man läßt auf 20°C erwärmen, filtriert und überschichtet das Filtrat mit Pentan. In der Kälte (0°C) bilden sich würfelförmige gelbe Kristalle, Ausb. 2.35 g (72%). Beim Erwärmen tritt vor dem Schmelzen Zersetzung ein. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ = 0.5, d, 9H, $^2J(\text{PH})$ = 12.0 Hz, CH_3 ; 6.5–7.3, m, 15H, C_6H_5 . – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol): δ = 20.1, dd, $^1J(\text{PC})$ = 61.6, $^3J(\text{PC})$ = 12.6 Hz, CH_3 ; 127.6, d, $^2J(\text{PC})$ = 11.7 Hz, C-2; 128.9, s, C-4; 130.9, d, $^3J(\text{PC})$ = 9.8 Hz, C-3; 140.1, d, $^1J(\text{PC})$ = 96.7 Hz, C-1. P=C=P war nicht lokalisierbar.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{P}_2$ (350.4) Ber. C 75.42 H 6.90 P 17.68 Gef. C 75.02 H 6.88 P 16.71

- 1) H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Techn. Labor. **27**, 620 (2979).
- 2) H. Schmidbaur und O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6281 (1975).
- 3) H. Schmidbaur und O. Gasser, Angew. Chem. **88**, 542 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 502 (1976).
- 4) H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, Chem. Ber. **110**, 3501 (1977).
- 5) E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **110**, 3508 (1977).
- 6) H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977).
- 7) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H.-J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, Isr. J. Chem. **15**, 149 (1976/77).
- 8) M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 721 (1976).
- 9) H. Schmidbaur und T. Costa, Chem. Ber. **114**, 3063 (1981).
- 10) 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).
- 11) U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **114**, 3070 (1981).
- 12) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961).
- 13) C. N. Mathews und G. H. Birum, Acc. Chem. Res. **2**, 373 (1969).
- 14) H. J. Bestmann, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 349 (1977).
- 15) J. I. Zink, Acc. Chem. Res. **11**, 289 (1978).
- 16) A. T. Vincent und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 617.
- 17) G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska und J. C. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. **100**, 8001 (1978).
- 18) H. Schmidbaur, C. E. Zybill und D. Neugebauer, Angew. Chem. **94**, 321 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 310 (1982).
- 19) H. Schmidbaur, C. E. Zybill, G. Müller und C. Krüger, Angew. Chem. **95**, 753 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, (1983).
- 20) R. Appel, F. Knoll, H. Schöler und H.-D. Wihler, Angew. Chem. **88**, 769 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 701 (1976).
- 21) R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.-D. Wihler und H. Veltmann, Chem. Ber. **109**, 58 (1979).
- 22) R. Appel und G. Erbeling, Tetrahedron Lett. **1978**, 2689.
- 23) A. Wohlleben und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **89**, 428 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 417 (1977).
- 24) H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 510 (1979).
- 25) H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla und U. Schubert, Angew. Chem. **92**, 557 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 550 (1980).
- 26) H. Schmidbaur und U. Deschler, Chem. Ber. **114**, 2491 (1981).
- 27) H. Schmidbaur und S. Schnatterer, Chem. Ber. **116**, 1947 (1983).
- 28) G. A. Bowmaker, R. Herr und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **116**, 3567 (1983).
- 29) H. Schmidbaur, U. Deschler und D. Seyferth, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 950 (1982).
- 30) H. Schmidbaur und T. Costa, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 677 (1982).
- 31) K. Issleib und R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. **699**, 40 (1966); Z. Anorg. Allg. Chem. **699**, 40 (1966).
- 32) K. Issleib und H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. **312**, 456 (1970).
- 33) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968).

[394/83]