

2,2-DIPHENYL-2 λ^5 -PHOSPHA-PHENALENYL- UND 2,2-DIMETHYL-2 λ^5 -PHOSPHA-INDENYL-LITHIUM

HUBERT SCHMIDBAUR* und ALBERT MÖRTL

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, D 8046 Garching
 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. November 1982)

Summary

From the reaction of 1,8-bis(bromomethyl)naphthalene with diphenyl(trimethylsilyl)phosphine a cyclic phosphonium salt IX is formed which can be rearranged with $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ to yield the cyclic ylide X. Its metallation with t-butyllithium gives 2,2-diphenyl-2 λ^5 -phospha-phenalenyl-lithium XI. The anion of XI cannot be seen as a delocalized phospha-phenalenyl π -system but rather as a phosphonium-bis-ylide similar to the diphenylphosphonium-bis-benzylide.

From 1,2-bis(chloromethyl)benzene and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$ or from 1,2-bis(chloromagnesiummethyl)benzene and CH_3PCl_2 , followed by quaternization using CH_3Br , cyclic phosphonium salts (XII and XV, respectively) can also be obtained, which may again be rearranged to form the ylides XIII or XVI. XVI gives with $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ 2,2-dimethyl-2 λ^5 -phospha-indenyl-lithium XVII, containing a dimethylphosphonium-bis-ylide anion ("isophosphindolyl-lithium").

Zusammenfassung

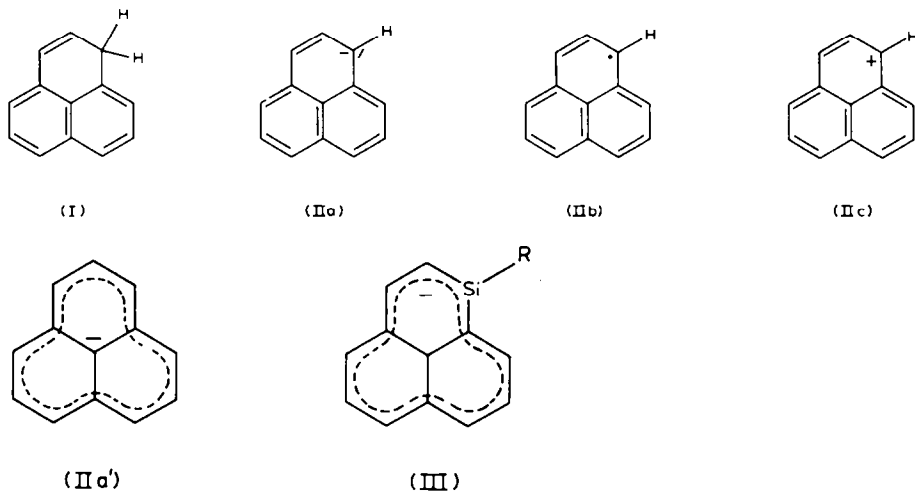
Durch die Umsetzung von 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin mit Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan entsteht ein cyclisches Phosphoniumsalz IX, das mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ zum korrespondierenden cyclischen Ylid X umylidiert werden kann. Die Metallierung mit t-Butyllithium liefert 2,2-Diphenyl-2 λ^5 -phospha-phenalenyl-lithium (XI), dessen Anion nicht als mesomeriestabilisiertes Phosphaphenalenyl- π -System zu betrachten ist, sondern als Phosphonium-bis-ylid, ähnlich dem Diphenylphosphonium-bis-benzylid-Anion.

Aus 1,2-Bis(chlormethyl)benzol und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$ oder aus 1,2-Bis(chloromagnesiummethyl)benzol und CH_3PCl_2 , gefolgt von Quaternierung mit CH_3Br , entstehen ebenfalls cyclische Phosphoniumsalze (XII bzw. XV), die wiederum mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in die Ylide (XIII bzw. XVI) übergeführt werden können. XVI ergibt mit $(\text{CH}_3)_3\text{CLi}$ das 2,2-Dimethyl-2 λ^5 -phospha-indenyl-lithium XVII mit Dimethylphosphonium-bis-ylid-Anion ("Isophosphindolyl-lithium").

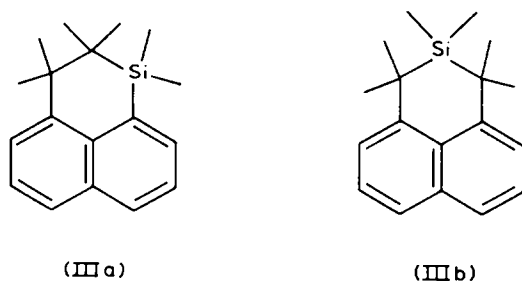
Einführung

Phenalen (I) ist ein ungewöhnlicher Kohlenwasserstoff, der in den letzten Jahren erhebliches Interesse auf sich zog [1]. Die Aufmerksamkeit richtet sich dabei vor allem auf die Tatsache, dass I bei der Abspaltung eines Protons, eines Wasserstoffatoms oder eines Hydridions das korrespondierende Carbanion, Radikal bzw. Carbonium-ion liefert (IIa, IIb, IIc), die alle vergleichbare Energie besitzen und auffallend stabil sind. Das Phänomen wird auf ein nichtbindendes HOMO zurückgeführt, das im MO-Schema doppelt (IIa), einfach (IIb) oder unbesetzt (IIc) sein kann [2–7].

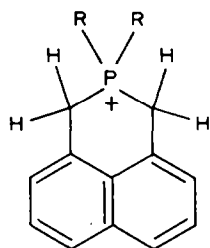
So fiel schon kurz nach der erstmaligen Darstellung von I [8] auf, dass der Kohlenwasserstoff mit starken Basen ein tief rot gefärbtes Anion ergibt [9]. Das gleiche Anion konnte wenig später durch Ringöffnung eines polycyclischen Systems erhalten [10] und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert werden [10,11; 7,12]. Die so und mit anderen Methoden gewonnenen Daten sind mit der Existenz eines delokalisierten π -Systems von dreizähliger Symmetrie (D_{3h}) vereinbar, wie sie von Formel IIa' wiedergegeben wird.



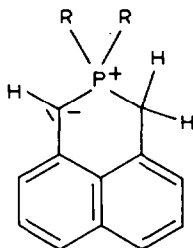
IIa' ist ein guter Komplexligand, der in verschiedener Art und Weise an Metalle gebunden werden kann [13]. Über Heterophenalene und die zugehörigen Anionen ist vergleichsweise wenig bekannt, doch gibt es z.B. Bestrebungen in Sila-phenalenen und Sila-phenalenyli-Anionen die Si=C-Bindung als Bestandteil eines aromatischen Systems (III) zu verwirklichen [14]. Dazu wird z.T. von gesättigten Perinaphthalin-Heterocyclen IIIa oder IIIb ausgegangen [15,16].



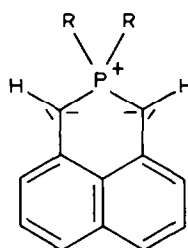
Analoge Verbindungen des Phosphors sind unseres Wissens nicht bekannt, da bis in jüngste Zeit geeignete Synthesemethoden fehlten. Wir berichten hier über Beispiele für die Typen IV, IVa und IVb, die im Rahmen breiter angelegter Studien [17-20] über ylidische Ligand-Systeme für uns von Bedeutung waren.



(IV)



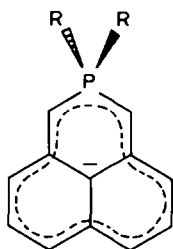
(IVa)



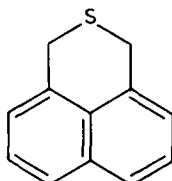
(IVb)

IVb lässt sich als teil- oder voll-konjugiertes System formulieren (IVb'), je nachdem, ob man das Phosphoratom als Konjugationssperre oder als -vermittler anspricht [21,22].

Die IIIb und IV entsprechenden Schwefelverbindungen V wurden erst kürzlich erneut im Detail untersucht [23,24].



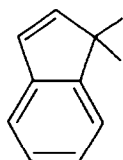
(IV b')



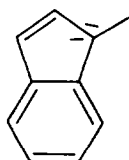
(V)

Inden (VI) ist wie Phenalen (I) ein acider Kohlenwasserstoff, der leicht in das korrespondierende Anion VIa übergeführt werden kann. Dieses Benzocyclopentadienyl-anion (VIa') ist ein guter Komplexbildner [25] und kann mit unterschiedlicher Zahl von Haftstellen an Metalle gebunden werden.

Phospha-indene und Phospha-indane mit fünfwertigem Phosphor waren wie die Phospha-phenalene nur in Einzelfällen bekannt. Die auch als "Isophosphindoline" bzw. "Isophosphindole" bezeichneten Systeme wurden erstmals von Mann et al. erhalten [26,27]. Dazu kamen später Synthesen von Märkl [28], Quin [29,30] und anderen [31,32].



(VI)



(VIa)



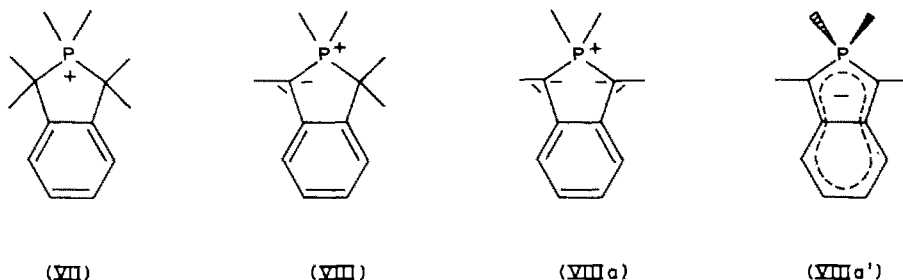
(VIa')



(VIa'')

Wir berichten nun über die Synthese von Verbindungen mit den Grundgerüsten VII, VIII und VIIIa, von denen nur VII vorher im Prinzip bekannt war [26–28]. Wieder interessierte hier die Bildung des (teil-)konjugierten Systems VIIIa', das dem aromatischen Grundkörper VIa'' an die Seite zu stellen ist. Für letzteren liegen aufschlussreiche NMR- und Röntgenstrukturdaten vor [33–35].

Sila-indane waren jüngst ebenfalls Gegenstand aktueller Untersuchungen [36].



2,2-Diphenyl-2λ⁵-phospha-phenalenyl-lithium und seine Vorstufen

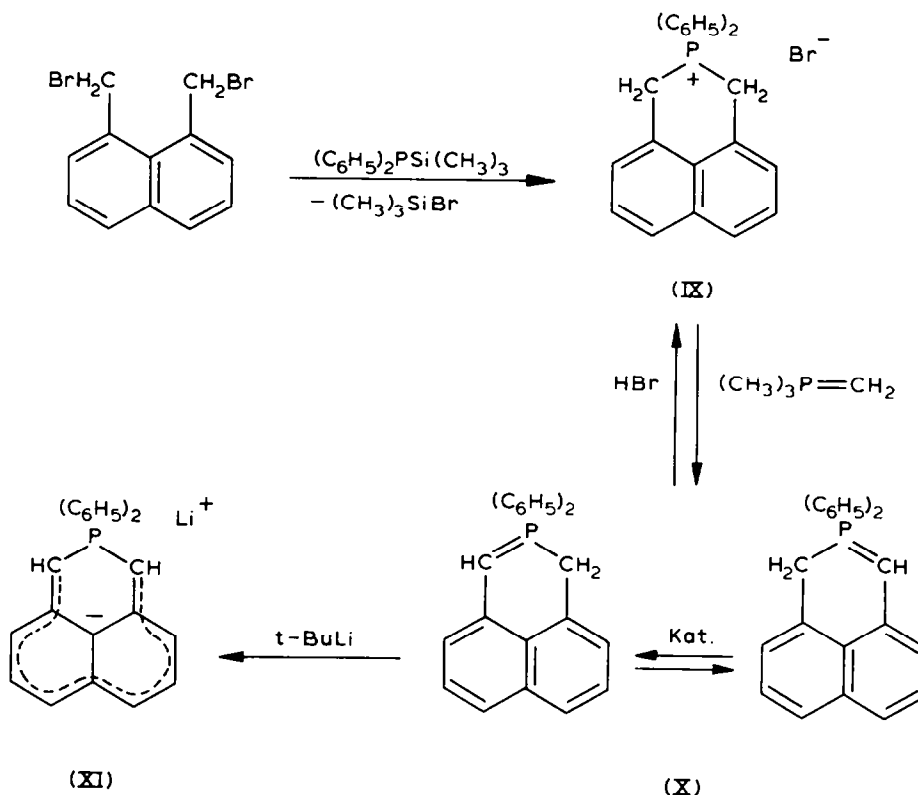
Nach einem im Prinzip in der Literatur vorgezeichneten Verfahren [37] kann aus 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin und Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan in Toluol direkt das Phosphoniumsalz IX erhalten werden. Es fällt als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 85% an. Seine Konstitution ist über die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren gesichert (s. Schema 1).

Wird in obiger Reaktion statt der Bromverbindung das Chlorhomologe eingesetzt, 1,8-Bis(chlormethyl)naphthalin, so entsteht neben dem Salz IX' (Cl⁻ statt Br⁻) ein weiteres Produkt in etwa 20% Ausbeute, das als farbloses Salz anfällt, Zers. temp. 250°C. Es resultiert aus einem nochmaligen Angriff des difunktionellen Naphthalinderivats auf das Primärprodukt.

Aus IX lässt sich durch Umylidierung mit Trimethylphosphoniummethyldid [38] das 2,2-Diphenyl-2λ⁵-phospha-phenalen X gewinnen, das aus Hexan in Form karminroter Kristalle anfällt (Ausbeute 60%). Das durch Elementaranalyse und NMR-Spektren identifizierte Produkt ist vor allem durch die beiden unterschiedlichen Bindungen P=CH und P-CH₂ gekennzeichnet: ¹J(P=C) 109.4, ¹J(P-C) 67.4 Hz. Die Kopplungskonstanten ²J(P=CH) und ²J(P-CH) sind zufällig gleich gross (14 Hz). Bei Zusatz von Spuren protischer Katalysatoren (Feuchtigkeit) kommt es zum raschen Protonenplatzwechsel, der für das Molekül eine scheinbare C_{2v}-Symmetrie vortäuscht: ¹J(PC) 86.9 Hz, ²J(PCH(2)) 0 Hz.

Die Behandlung von X mit t-Butyllithium in Pentan bei -40°C ergibt unter weiterer Deprotonierung des Ylids die gelborange lithiumorganische Verbindung XI in fast quantitativer Ausbeute (97%). XI kann mit HCl wieder in X und IX übergeführt werden (Schema 1). XI zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett-signal bei δ -2.2 ppm und im ¹H-NMR-Spektrum ein Dublett bei δ 2.57 ppm, ²J(PCH) 11.5 Hz. Dazu kommen Aromatensignale, nach denen die beiden Naphthalinhälften äquivalent sind. Im Gegensatz zu X besitzt daher das Anion in XI eine Spiegelebene durch das P-Atom und die beiden mittleren C-Atome des Naphthalins, was die getroffene Formulierung rechtfertigt. Die geringe Angleichung der δ-Werte der ylidischen CH-Gruppen (¹H, ¹³C) an die Werte der Signale des Naphthalinteils des

SCHEMA I



Anionen schliessen aber weitgehend aus, dass ein cyclische-konjugiertes π -System vorliegt wie im homocyclischen Phenalenyl-Anion IIa'. (Details sind im Experimententeil zusammengefasst). Die Werte deuten vielmehr auf ein typisches Phosphonium-bis-ylid hin. Trotzdem ist offensichtlich, dass ein erheblicher Teil der negativen Ladung auch auf das Naphthalingerüst verschoben wird. Die ^1H -Signale dieses Aromaten sind hochfeldverschoben und haben δ -Werte von 5 bis 6 ppm. Diese Beobachtung kann durch entsprechende mesomere Grenzformeln plausibel gemacht werden.

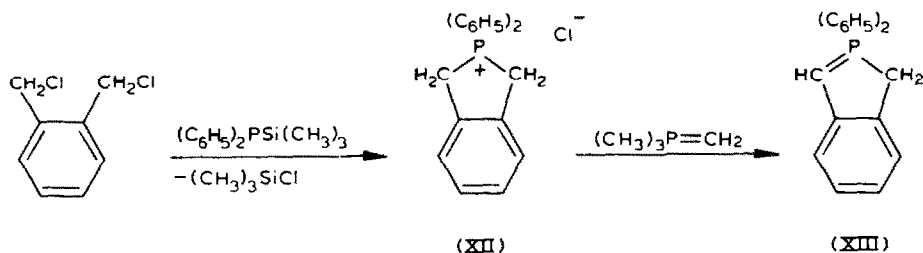
2,2-Diphenyl-2 λ^5 -phospha-inden (2,2-Diphenyl-isophosphindol)

Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan kann auch zum Ringschluss am 1,2-Bis(chloromethyl)benzol Verwendung finden. In über 90% Ausbeute entsteht hierbei das Phosphoniumsalz XII als hellgelbes Pulver, das wiederum leicht durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum charakterisiert werden kann (siehe Schema 2). Die Umylidierung mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ liefert hier etwas schlechtere Ausbeuten, da die Reinigung durch Kristallisation aus Hexan nur mit grossen Verlusten gelingt. Die Substanz (XIII) bildet rotbraune Kristalle, deren benzolische Lösungen eine ^{31}P -Resonanz zeigen, die nur 13.6 ppm zu höherem Feld liegt bezogen auf das Phosphoniumsalz XII. Diese Abstufung ist typisch für die Ylid-Bildung.

Die Deprotonierung des Ylids mit lithiumorganischen Reagenzien ergab nur

unreine Produkte, so dass über das Anion keine zuverlässigen Resultate verfügbar sind. Aus diesem Grund wurde die Synthese der homologen Methylverbindung unternommen.

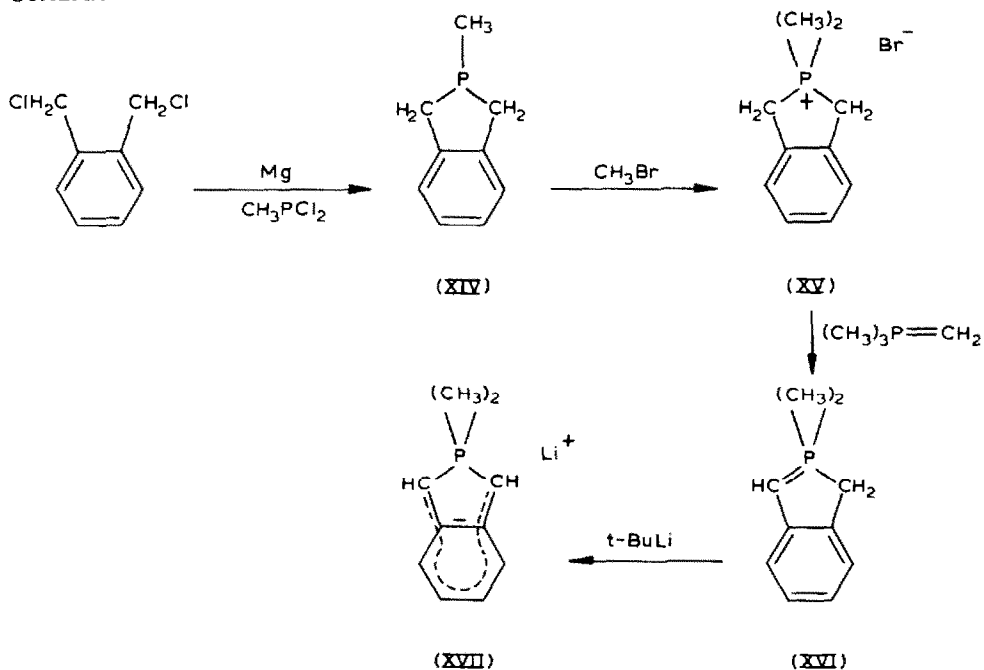
SCHEMA 2



2,2-Dimethyl-2λ⁵-phospha-indenyl-lithium und Vorstufen

Zur Darstellung des gesuchten Lithiumorganyls wurde die Synthesestrategie gewechselt, da inzwischen eine günstige Präparation für die Doppel-Grignard-Verbindung des 1,2-Bis(chlormethyl)benzols verfügbar wurde [39]. Dieses Reagens ergibt mit Dichlor(methyl)phosphan das 2-Methyl-isophosphindolin XIV in brauchbaren Ausbeuten (> 50%) (Schema 3). XIV kann mit Brommethan zum Phosphoniumsalz XV quaterniert werden, welches dann in üblicher Weise zum Ylid XVI umylidierbar ist (Ausbeute 92%).

SCHEMA 3



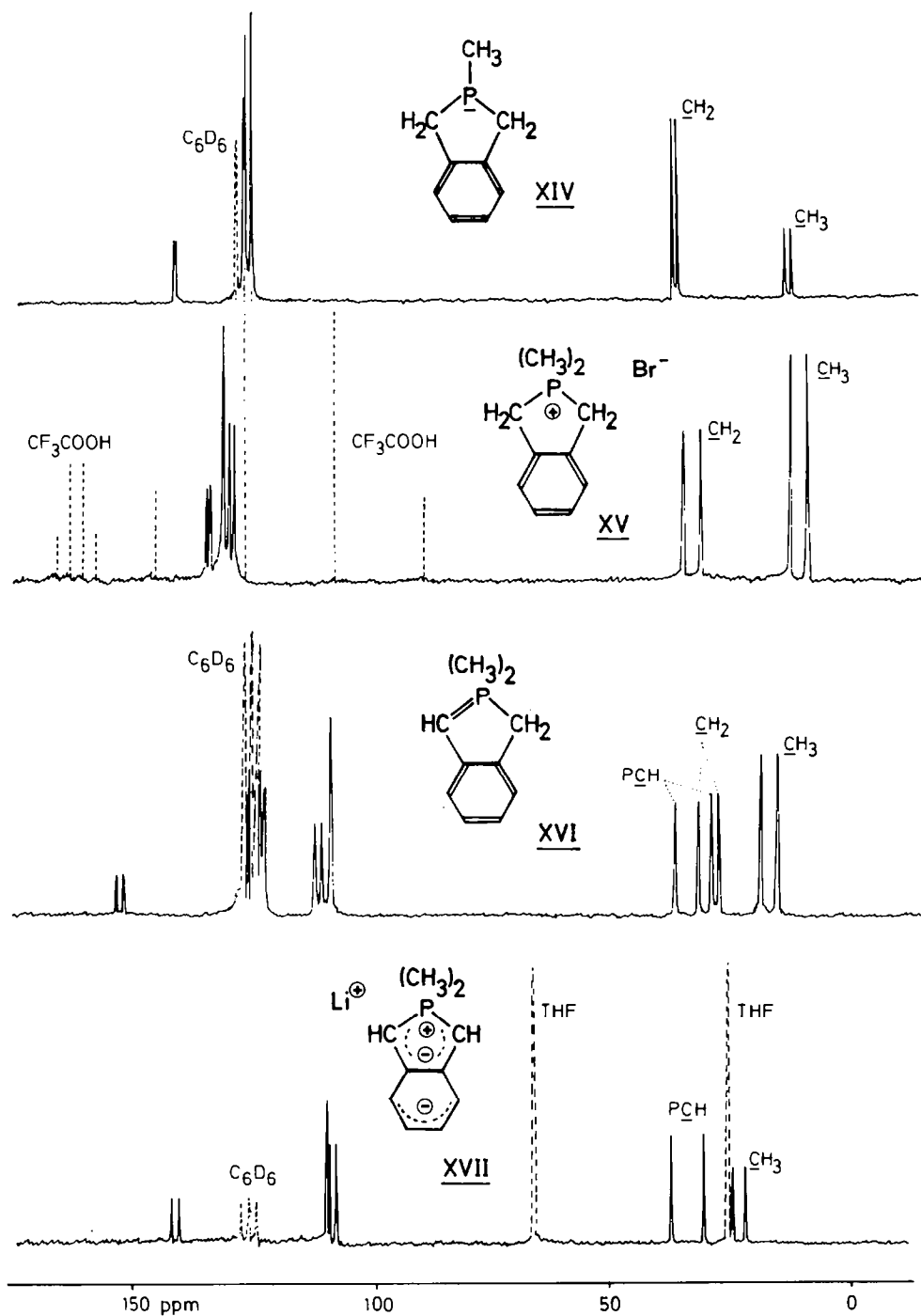
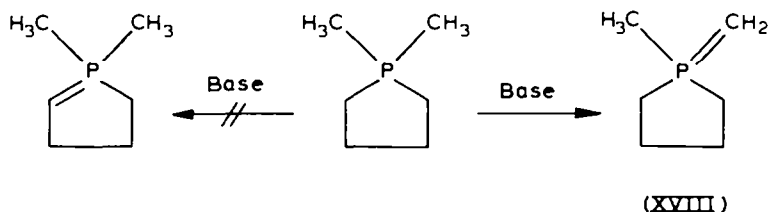


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen XIV–XVII. XIV und XVI waren gelöst in C_6D_6 , XV in CF_3COOH , XVII in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ gelöst. Die Zuordnung wurde durch ^1H -gekoppelte Aufnahmen gesichert. Die zusätzliche Multiplizität entsprach den Erwartungen.

XVI bildet hellgelbe Kristalle, die in Benzol sehr gut löslich sind. Die spektroskopische Charakterisierung bereitet daher keine Schwierigkeiten (vgl. Experimententeil). Insbesondere sind wieder P=CH- und P-CH₂-Einheiten gut unterscheidbar: ¹J(P=C) 114.3, ¹J(P-C) 51.8 Hz; ²J(P=CH) 30, ²J(PCH₂) 10.2 Hz. Damit ist die Ylid-Funktion eindeutig im Ring fixiert und nicht an einem der beiden Methyl-C-Atome gebildet worden, wie man dies aus den Verhältnissen am nicht benzo-kondensierten Grundkörper hätte erwarten können. Bei letzterem entsteht nämlich das (instabile) Ylid XVIII [40,41] (Schema 4).

SCHEMA 4



Das Ylid XVI kann mit *t*-Butyllithium in das Isophosphindolyl-lithium XVII übergeführt werden, das als hellgelber, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff anfällt. Lösungen in Tetrahydrofuran-*d*₈ ergeben NMR-Spektren, die bestens mit Formel XVII vereinbar sind. Die beiden P=CH-Bindungen sind (im Gegensatz zu XVI) äquivalent, so dass insgesamt für das Anion eine C_{2v}-Symmetrie zu konstatieren ist. ¹J(P=CH) beträgt 104.5 Hz, was den erwarteten Mehrfachbindungsanteil andeutet. Für ylidische Doppelbindungen werden generell Werte $J \geq 100$ Hz gefunden [42,43].

Wie bei XI sind jedoch die δ -Werte der ylidischen CH-Gruppen drastisch von denen des Benzolrings verschieden. Sie deuten eine besonders hohe Ladungsdichte in diesen Positionen an, was eine cyclische Konjugation in das π -System ausschließt. Das Phosphoratom scheint also hier (XVII) wie bei XI eher als Konjugationssperre zu wirken. Dies wird auch darin deutlich, dass die δ - und J -Werte der HC \cdots P \cdots CH-Brücke weitgehend denen gleichen, die beim offenkettigen Anion (CH₃)₂P(CHC₆H₅)₂⁻ gefunden werden [44,45]. Damit wird klar, dass zwar eine Phenylbeteiligung an der Mesomerie gegeben ist, nicht aber der Konjugationseffekt des peripheren Makrocyclus, der für das Phenalenyl- oder Indenyl-Anion typisch ist. Die neuen Ylide reihen sich damit ein in eine Serie heterocyclischer Phosphorverbindungen, die sich als vorzügliche Liganden für Metalle in Haupt- und Nebengruppen bewährt haben [17–20,40–49].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden zum Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. NMR-Geräte: Jeol FX 60 und C 60 HL; Bruker HX 90.

2,2-Diphenyl-1,2-dihydro-2 λ^5 -phosphonia-phenalen-bromid (IX)

4.0 g (12.7 mmol) 1,8-Bis(bromomethyl)naphthalin werden in 30 ml Toluol gelöst

und gleichzeitig mit einer Lösung von 3.3 g (12.7 mmol) Diphenyl(trimethylsilyl)-phosphan in 30 ml Toluol unter Rühren in 100 ml Toluol eingetropf. Nach 30 min beginnt sich aus der farblosen klaren Lösung ein farbloser Niederschlag abzuscheiden. Nach 4 d wird abfiltriert, der Niederschlag dreimal mit 5 ml Toluol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 4.55 g (85.6%), Zers. ab 260°C. Gef.: C, 67.47; H, 4.87. C₂₄H₂₀BrP (419.31) ber.: C, 68.75; H, 4.81%.

¹H-NMR (CF₃COOH): δ 4.07 ppm, d, ²J(PH) 15 Hz, CH₂; 6.7–7.7 m, CH. ³¹P-NMR (CF₃COOH): δ 3.4 ppm, s. ¹³C-NMR (CF₃COOH): δ 29.4 ppm, d, ¹J(PC) 52.7 Hz, CH₂; 119.6, d, ¹J(PC) 87.9 Hz, C(1) von C₆H₅; 126.0, 131.8, 134.1, 136.6: d, s, s, s; 133.3, d, *J* 1 Hz; 138.9, d, *J* 3.9 Hz; nicht zugeordnete, teilweise überlagerte Aromatensignale.

2,2-Diphenyl-2λ⁵-phospha-phenalen (X)

4.28 g (10.2 mmol) IX werden in 150 ml Toluol suspendiert und bei –40°C unter Rühren mit 0.92 g (10.2 mmol) Trimethylphosphoniummethyloid versetzt. Es bildet sich eine braunrote Suspension, die beim Aufwärmen auf Raumtemperatur weinrot und dünnflüssig wird. Man filtriert den Niederschlag, wäscht ihn zweimal mit 5 ml Toluol und engt Filtrat und Waschflüssigkeit i. Vak. auf 20 ml ein. Auf Zusatz von 10 ml Hexan bildet sich ein karminroter kristalliner Niederschlag, der mit 10 ml Hexan gewaschen und i.Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.90 g (59.4%), Schmp. 156°C Gef.: C, 84.74; H, 5.80. C₂₄H₁₉P(338.39) ber.: C, 85.19; H, 5.66%.

¹H-NMR (C₆D₆ mit geringen Zusätzen LiAlH₄): δ (ppm) 2.63, d, ²J(PH) 14 Hz, P=CH; δ 2.80, d, ²J(PH) 14 Hz, CH₂; 5.9–7.3, m, C_nH_n. ³¹P-NMR (C₆D₆): δ –9.5, s. ¹³C-NMR (C₆D₆): δ 29.3, d, ¹J(PC) 109.4 Hz, P=CH; 30.7, d, ¹J(PC) 67.4 Hz, CH₂. Aromatensignale wurden nicht zugeordnet.

Bei Gegenwart protischer Katalysatoren (H₂O, CH₃OH) kollabieren die Signale für P=CH und P–CH₂ zu einem Singulett bei δ 2.8 ppm, für P=CH und P–CH₂ zu einem Dublett bei δ 30.2 ppm, ¹J(PC) 86.9 Hz.

2,2-Diphenyl-2λ⁵-phospha-phenalenyl-lithium (XI)

0.50 g (1.5 mmol) X werden in 25 ml Pentan gelöst und bei –40°C mit 0.8 ml einer 1.87 M t-Butyllithium-Lösung in Hexan (1.5 mmol) versetzt. Erst beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzt langsame Verfärbung nach Gelborange ein. Man lässt über Nacht bei 20°C rühren, filtriert dann ab, wäscht den Niederschlag mit 2 ml Toluol und trocknet i.Vak. Ausb. 0.50 g (97%), gelboranges, hochreaktives Pulver.

¹H-NMR (Tetrahydrofuran-d₈): δ (ppm) 2.57, d, ²J(PCH) 11.5 Hz, P=CH; δ 5.42, t, 4H; 6.00, t, 2H (Phenalen); 6.3–7.8, m, C₆H₅. ³¹P-NMR (THF, D₂O-Kap.): δ –2.2, s.

2,2-Diphenyl-1,2-dihydro-2λ⁵-phosponia-inden-chlorid (XII)

9.27 g (35 mmol) Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan werden in 30 ml Toluol gelöst und synchron mit einer Lösung von 5.0 g (28.6 mmol) Bis(chlormethyl)benzol in 30 ml Toluol im Laufe von 45 min zu 100 ml siedendem Toluol getropft. Zuerst tritt nur Verfärbung nach Rotbraun auf, aber nach 1 h setzt Niederschlagsbildung ein. Nach 12 h wird der hellgelbe Feststoff abfiltriert, zweimal mit 5 ml Toluol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 7.5 g (91%).

¹H-NMR (CF₃COOH): δ (ppm) 3.96, d, ²J(PH) 11 Hz, CH₂; 6.4–7.8, m, C₆H_{4/5}.

^{31}P -NMR (CF_3COOH , D_2O): δ 41.2, s. Kleine Signale von Verunreinigungen bei 22.0 und 45.4 ppm.

2,2-Diphenyl-2 λ^5 -phospha-inden (XIII)

3.4 g XII (10.5 mmol) werden in 100 ml Toluol suspendiert und bei -40°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.95 g (10.5 mmol) Trimethylphosphonium-methylid versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrotbraun. Man lässt auf 20°C kommen, filtriert vom Niederschlag und wäscht diesen dreimal mit 5 ml Toluol nach. Nach Abziehen des Solvens von Filtrat und Waschlösung verbleibt ein rotbraunes Öl, Ausb. 2.5 g (83%). Umkristallisation aus 20 ml Hexan bei -20°C liefert nur 0.8 g kristallines Produkt (26%).

^1H -NMR (C_6H_6 mit Zusatz von wenig LiAlH_4): δ (ppm) 2.43, d, $^2J(\text{PH})$ 28 Hz, $\text{P}=\text{CH}$; δ 2.58, d, $^2J(\text{PH})$ 10 Hz, CH_2 ; 5.9–7.3, m, $\text{C}_6\text{H}_{5/4}$. Bei Gegenwart protischer Katalysatoren (H_2O , CH_3OH) kollabieren die Signale für $\text{P}=\text{CH}$ und CH_2 zu einem Singulett bei δ 2.55 ppm. ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ 27.6, s.

2-Methyl-isophosphindolin (XIV)

500 ml einer 0.072 M Lösung von Bis(chloromagnesiummethyl)benzol in Tetrahydrofuran (36 mmol) und eine Lösung von 4.2 g (36 mmol) Dichlormethylphosphan in 100 ml THF werden in 90 min bei 20°C unter Rühren simultan zu 100 ml THF getropft. Man lässt 3 h bei 20°C weiterrühren und hydrolysiert dann mit 300 ml kalt gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Die THF-Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 150 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der THF/Ether-Lösung über festem KOH wird das Solvens i.Vak. entfernt und der Rückstand destilliert, Sdp. $65\text{--}67^\circ\text{C}$, 0.1 Torr. Ausb. 2.8 g (52%), farblose, leicht viskose Flüssigkeit.

^1H -NMR (C_6D_6): δ (ppm) 0.1, d, $^2J(\text{PH})$ 3.8 Hz, CH_3 ; 1.6–2.7, ABX, $^2J(\text{AX}) \pm 1.3$, $^2J(\text{BX}) \mp 18.8$, CH_2 ; (^{31}P): $\delta(\text{A})$ 1.73 Hz; $\delta(\text{B})$ 2.29, $J(\text{AB})$ 17.3 Hz; δ 6.5, s, C_6H_4 . ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ -28.9 , s. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 11.0, d, $^1J(\text{PC})$ 18.6 Hz, CH_3 ; 35.0, d, $^1J(\text{PC})$ 14.7 Hz, CH_2 ; 126.4 und 127.6, s; 141.8, d, $J(\text{PC})$ 3.9 Hz, C_6H_4 .

2,2-Dimethyl-isophosphindolinium-bromid (XV)

Zu 1.8 g (12 mmol) XIV in 50 ml Diethylether wird bei -78°C ein Überschuss an Brommethan zukondensiert (noch keine Reaktion). Beim Erwärmen auf -20°C tritt die Abscheidung eines farblosen festen Produkts ein. Nach 2 d bei -20°C wird filtriert, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 2.37 g (81%), Smp. $213\text{--}216^\circ\text{C}$. Gef.: C, 48.51; H, 6.04. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrP}$ (245.11) ber.: C, 49.00; H 5.76%.

^1H -NMR (CF_3COOH): δ (ppm) 1.73, d, $^2J(\text{PH})$ 14.4 Hz, CH_3 ; 3.37, d, $^2J(\text{PH})$ 11.2 Hz, CH_2 ; 7.0, s, C_6H_4 . ^{31}P -NMR ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{D}_2\text{O}$): δ 45.6, s. ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ 9.94, d, $^1J(\text{PC})$ 50.8 Hz, CH_3 ; 32.8, d, $^1J(\text{PC})$ 55.7 Hz, CH_2 ; 130.9, d, $^3J(\text{PC})$ 14.6 Hz; 132.8, s; 135.8, d, $^2J(\text{PC})$ 6.8 Hz, alle C_6H_4 .

2,2-Dimethyl-2 λ^5 -phospha-inden (XVI)

Zu einer Suspension von 2.53 g (10.3 mmol) XV in 75 ml Toluol wird bei -40°C eine Lösung von 0.93 g (10.3 mmol) Trimethylphosphonium-methylid in 5 ml Toluol zugegeben. Es bildet sich sofort eine hellgelbe Lösung über einem farblosen Niederschlag. Man lässt auf 20°C kommen, filtriert vom Niederschlag und wäscht diesen mit 2×50 ml Toluol nach. Die vereinigten Lösungen werden i.Vak. auf 30 ml

eingengt. Beim Stehen über Nacht bei -20°C kristallisiert das Produkt in Form gelber Würfel, Ausb. 1.55 g (92%), Schmp. 125°C . Gef.: C, 72.93; H, 7.95. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{P}$ (164.19) ber.: C, 73.15; H, 7.98%.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ (ppm) 0.32,d, $^2J(\text{PH})$ 13.2 Hz, CH_3 ; 1.93,d, $^2J(\text{PH})$ 30 Hz, $\text{P}=\text{CH}$; 2.03,d, $^2J(\text{PH})$ 10.2 Hz, CH_2 ; 5.7–6.6,m, C_6H_4 . $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ 20.1,s. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 17.5,d, $^1J(\text{PC})$ 51.8 Hz, CH_3 ; 30.4,d, $^1J(\text{PC})$ 65.4 Hz, CH_2 ; 33.6, d, $^1J(\text{PC})$ 114.3 Hz, $\text{P}=\text{CH}$; das ^1H -gekoppelte Spektrum beweist diese Zuordnung; dq, dt, dd; $^1J(\text{CH})$ 128.5, 134.0 bzw. 166.0 Hz. Im Aromatenbereich waren nur C(9) bei 111.0, C(6) bei 113.6 und C(4) bei 155.8 ppm lokalisierbar, mit Kopplungskonstanten $^1J(\text{CH})$ 159.7 und $^2J(\text{CH})$ 6.8 für C(9), $^3J(\text{PC})$ 20.5, $^1J(\text{CH})$ 156.8 sowie $^2J(\text{CH})$ 6.8 für C(6), $^2J(\text{PC})$ 22.5 Hz für C(4).

2,2-Dimethyl-2 λ^5 -phospha-indenyl-lithium (XVII)

0.62 g (3.8 mmol) XVI werden in 30 ml Pentan suspendiert und bei -40°C mit 2.1 ml einer 1.79 M Lösung von t-Butyllithium in Hexan (3.8 mmol) versetzt. Beim Erwärmen auf 20°C setzt langsam unter Gelbfärbung der Lösung die Bildung eines hellgelben feinen Niederschlags ein. Nach Rühren über Nacht sind die grossen Kristalle von XVI verschwunden. Man filtriert den gelben Niederschlag und trocknet ihn i.Vak.. Ausbeute 0.65 g (100%), extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Gef.: C, 68.16; H, 7.33. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{PLi}$ (170.12) ber.: C, 70.60; H, 7.11%.

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ (ppm) 1.20,d, $^2J(\text{PH})$ 12 Hz, CH_3 ; 2.27,d, $^2J(\text{PH})$ 21.5 Hz, $\text{P}=\text{CH}$; 5.87,m, C_6H_4 . $^{31}\text{P-NMR}$ (THF- d_8): δ 16.7,s. $^{13}\text{C-NMR}$ (THF/ C_6D_6): δ 23.7,d, $^1J(\text{PC})$ 48.8 Hz, CH_3 ; 34.4,d, $^1J(\text{PC})$ 104.5 Hz, $\text{P}=\text{CH}$; 110.0,d, $^3J(\text{PC})$ 20.5 Hz; 111.0,d, $^4J(\text{PC})$ 0.5; 143.5,d, $^2J(\text{PC})$ 22.5 Hz, alle C_6H_4 .

Die Reaktion von 1,8-Bis(chlormethyl)naphthalin mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$

9.0 g (35 mmol) des Silylphosphins, gelöst in 30 ml Toluol, und 6.5 g (28.9 mmol) der Naphthalinverbindung, ebenfalls gelöst in 30 ml Toluol, werden simultan zu 100 ml siedendem Toluol getropft. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Nach 2 h setzt Niederschlagsbildung ein. Nach 2 d Erhitzen am Rückfluss trennt man durch Filtration vom Niederschlag. Ausbeute nach Waschen mit Toluol und Trocknen i.Vak. 7.8 g. Durch Extraktion mit Chloroform lassen sich aus diesem Rohprodukt 2.2 g XI' (Cl^- statt Br^-) abtrennen (20.3%) Zers. $225\text{--}230^{\circ}\text{C}$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist mit dem des analogen Bromids identisch.

Der Rückstand der Chloroform-Extraktion besteht aus dem im Text erwähnten Nebenprodukt der Reaktion, das als farbloses Salz von Zers. temp. 250°C anfällt (ca. 20% Ausbeute). Seine Identität wird in anderem Zusammenhang diskutiert werden.

Dank

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie. Professor Lappert, University of Sussex, danken wir für Mitteilungen über experimentelle Details vor der Veröffentlichung.

Literatur

- 1 D.H. Reid, Quart. Rev. 19 (1965) 274.
- 2 S. Hünig und E. Wolff, Chimia, 22 (1968) 33.

- 3 R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1972.
- 4 R. Zahradnik, J. Michl und J. Koutecky, *Cell. Czech. Chem. Comm.*, 29 (1964) 1932.
- 5 M.E. Dyatkina und E.M. Shustorovitch, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1957) 117.
- 6 A. Streitwieser, *Tetrahedron Lett.*, (1960) 23.
- 7 H. Prinzbach, V. Freudenberger und U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 1087.
- 8 G. Lock und G. Gergely, *Chem. Ber.*, 77 (1944) 461.
- 9 V. Boekelheide und C.E. Larrabee, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1240 und 1245.
- 10 G. Wittig, V. Rautenstrauch und F. Wingler, *Tetrahedron Suppl.*, 7 (1966) 192.
- 11 V. Rautenstrauch und F. Wingler, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4703.
- 12 R.L. Shannon und R.H. Cox, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1603.
- 13 S. Lin und P. Boudjouk, *J. Organometal. Chem.*, 187 (1980) C11.
- 14 P. Boudjouk, J.S. Kiely und R. Sourijakumaran, *J. Organometal. Chem.*, 221 (1981) 33.
- 15 N.L. Bauld und C.E. Hudson, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 3147.
- 16 R.I. Papasergio und C.L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 1023.
- 17 H. Schmidbaur, *Accounts Chem. Res.*, 8 (1975) 62.
- 18 H. Schmidbaur, *Pure and Appl. Chem.*, 50 (1978) 19 und 52 (1980) 1057.
- 19 H. Schmidbaur, *ACS Symposium Series*, 171 (1981) 87.
- 20 H. Schmidbaur in A. Müller und E. Diemann (Hrsg.), *Transition Metal Chemistry*, Verlag Chemie Weinheim 1981, S.107.
- 21 G. Märkl, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 1025.
- 22 K. Dimroth, *Top. Curr. Chem.*, 38 (1973) 1; *Accounts Chem. Res.*, 15 (1982) 58; K. Dimroth, S. Berger und H. Kalitsch, *Phosphorus and Sulfur*, 10 (1981) 305.
- 23 J.E. Anderson, F.S. Jörgensen und T. Thomsen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 333.
- 24 H.J. Bestmann und J.P. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 103 (1981) 159.
- 25 Vgl. u. a. F.A. Cotton und T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3178.
- 26 F.G. Mann, I.T. Millar und F.H.C. Stewart, *J. Chem. Soc.*, (1954) 2832.
- 27 F.G. Mann, I.T. Millar und H.R. Watson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2516.
- 28 G. Märkl, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 620.
- 29 L.D. Quin, E.D. Middlemas, N.S. Rao, R.W. Miller und A.F. McPhail, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1893.
- 30 E.D. Middlemas und L.D. Quin, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 2587.
- 31 C.N. Robinson und R.C. Lewis, *J. Heterocycl. Chem.*, 10 (1973) 395.
- 32 J.M. Holland und D.W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 122.
- 33 W.E. Rhine und G.D. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 737.
- 34 U. Edlund, *Org. Magn. Res.*, 9 (1977) 593.
- 35 G.A. Taylor und P.E. Rakita, *Org. Magn. Res.*, 6 (1974) 644.
- 36 N.L. Bauld, Ch.-S. Chang und F.R. Farr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7164.
- 37 Mazhar-ul-Haque, W. Horne, S.E. Cremer und J.T. Most, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, (1981) 1000.
- 38 H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 595.
- 39 M.F. Lappert, T.R. Martin, J.L. Atwood und W.E. Hunter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 476.
- 40 H. Schmidbaur, H.P. Scherm und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 764.
- 41 H. Schmidbaur und H.P. Scherm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459 (1979) 170.
- 42 H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzwow, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1251.
- 43 H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2649.
- 44 H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 902.
- 45 H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser und B. Milewski-Mahrle, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 608.
- 46 H. Schmidbaur, T. Costa und B. Milewski-Mahrle, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1428.
- 47 N. Holy, U. Deschler und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1379.
- 48 T. Costa und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1367.
- 49 H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrle, Y.-H. Tsay, C. Krüger, J. Abart und F.E. Wagner, *Organometallics* 1 (1982) 1266.