

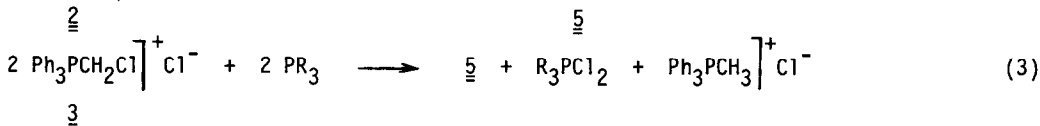
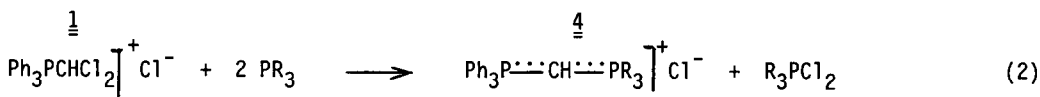
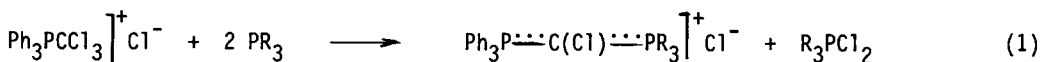
UBER DIE DARSTELLUNG UND EINE NEUE UMLAGERUNGSREAKTION VON (TRIALKYLPHOSPHORANYLIDEN)(TRIPHENYLPHOSPHORANYLIDEN)-METHANEN (CARBODIPHOSPHORANEN)¹⁾

R.Appel und G.Erbelding

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

(Received in Germany 8 May 1978; received in UK for publication 25 May 1978)

Vorangegangene Untersuchungen hatten gezeigt, daß die bei der Einwirkung von Triphenylphosphan auf Tetrachlorkohlenstoff als Zwischenprodukte auftretenden Chlormethylphosphoniumsalze 1-3 mit weiterem Triphenylphosphan unter P-C-P-Verknüpfung zu Salzen vom Typ 4 bzw. 5 reagieren²⁾, die als Ausgangsverbindungen für die reaktiven und in der letzten Zeit viel untersuchten Hexaorganylcarbodiphosphorane³⁾ geeignet sind.



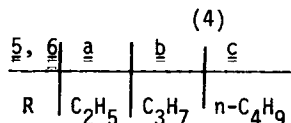
Die Verbindungen 1-3 sind inzwischen gezielt durch sorgfältig dosierte Wasserzugabe zum System $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$ leicht zugänglich geworden⁴⁾. Es lag somit nahe, sie mit aliphatischen Phosphoranen im Sinne der Gl.(1)-(3) zu den Salzen 4 und 5 (R = Alkyl) umzusetzen und daraus durch Dechlorierung bzw. Dehydrochlorierung die noch unbekanntenen P-Alkyl-P'-aryl-substituierten Carbodiphosphorane zu gewinnen.

Von diesen Wegen erwies sich die Reaktion nach Gl.(2) zum Salz 5 und dessen anschließende Dehydrochlorierung mit Butyllithium in THF als besonders geeignet.



5a-c

6a-c



6a-c konnten nach Extraktion mit n-Pentan in reiner Form als intensiv gelbe, niedrig schmelzende Substanzen isoliert werden, deren angenommene Struktur sich auf die Analyse der MS- und ^1H -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-Daten stützt. Anal. 6c : Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{P}_2$ (476.6) C 78.12; H 8.88; P 13.00. Gef. C 78.26; H 8.93; P 13.00; Gef. Molmasse 476 (MS); Ausb. quantitativ.

Tab. Auswahl charakteristischer NMR-spektroskopischer Parameter [a]

(Ph)- $\text{P}_\alpha\text{-C}_1(\text{H}_n)\text{-P}_\beta\text{-(Alk)}$ [b]

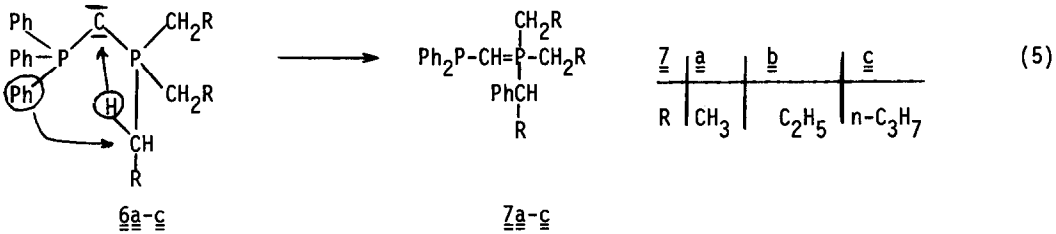
	δP_α (ppm)	δP_β (ppm)	$\text{J}(\text{P}_\alpha\text{-P}_\beta)$ (Hz)	δH_n (ppm)	δC_1 (ppm)	$\text{J}(\text{C}_1\text{-P}_\alpha)$ (Hz)	$\text{J}(\text{C}_2\text{-P}_\beta)$ (Hz)	[c]
<u>5c</u>	17.0	25.1	20.2	3.40	-6.2	123.9	108.6	
<u>6c</u>	- 2.7	14.2	76.5	-	7.8	127.7		
<u>7c</u>	-22.5	25.6	132.2	2.69	2.4	71.5	6.3	
<u>8c</u>	-14.4	29.4	15.6	3.25				
<u>9c</u>	-30.1	33.5	45.4	3.38	30.4			
<u>10c</u>	-25.2	-35.7	100.2	2.1	13.7	13.7		
<u>11c</u>	-30.5	30.4	49.8	3.6	20.0	33.7	47.6	

[a] Die ^{31}P -(Varian CFT 20, 32 MHz), ^{13}C -(^1H)-(Bruker 22.63 MHz, TMS int.) und ^1H -(Varian A 60, 60 MHz, TMS int.)NMR-Spektren wurden in CDCl_3 -Lösung aufgenommen, mit Ausnahme von 6c und 7c (C_6D_6).

[b] Indizierung siehe Schema

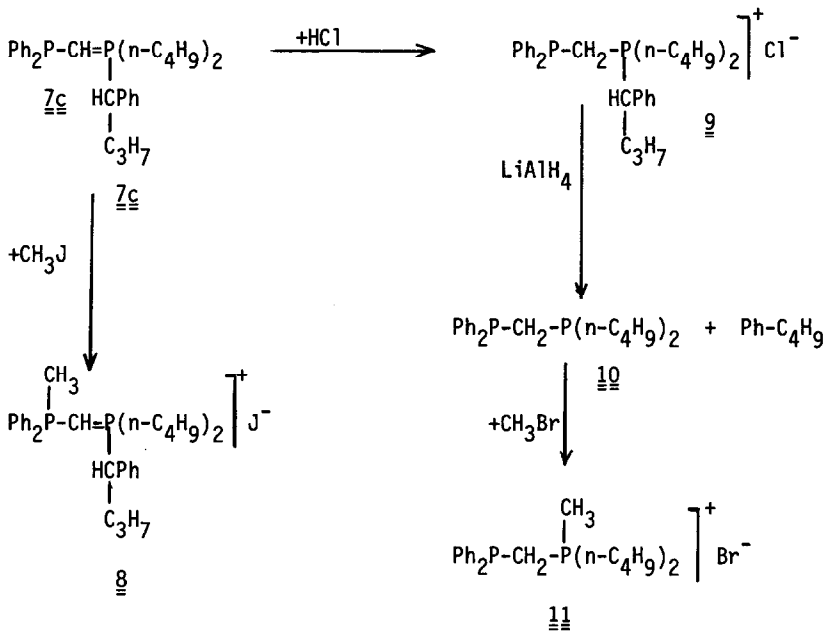
[c] Bezogen auf den jeweiligen Standard gelten für Tieffeldverschiebung (Entschirmung) allgemein positive Vorzeichen.

Charakteristisch für die unsymmetrischen Carbodiphosphorane ist eine oberhalb 120°C einsetzende und unseres Wissens zuvor noch nicht beobachtete Umlagerung zu den phosphino-substituierten Methylenphosphoranen 7a-c⁵⁾. Sie dürfte in dem Sinne zu interpretieren sein, daß ein α -ständiges Wasserstoffatom der Alkylkette an das carbanionische Brücken-C-Atom und gleichzeitig eine Phenylgruppe vom Phosphor in die freigewordene α -Position wandert.



Neben ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten beweisen noch folgende chemische Umsetzungen die Struktur von $\underline{\underline{7c}}$. Mit Methyljodid entsteht das Phosphoniumsalz $\underline{\underline{8}}$. Addition von Chlorwasserstoff führt zum Salz $\underline{\underline{9}}$, aus dem sich mit LiAlH_4 nach Literaturvorschrift⁶⁾ eine benzylanaloge Gruppe zum gemischt-substituierten Bis(phosphino)methan $\underline{\underline{10}}$ abspalten lässt. Zur Reinigung wurde $\underline{\underline{10}}$ mit Methylbromid in das Monophosphoniumsalz $\underline{\underline{11}}$ (Fp. 97-98°C) übergeführt, dessen Struktur durch ^{31}P -NMR-Daten und Elementaranalyse belegt ist. *Anal.* Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{Br}$ (439.4) C 60.14; H 7.57; P 14.10; Br 18.19. Gef. C 59.60; H 7.48; P 13.90; Br. 18.88.

Butylbenzol konnte gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert werden. Die entsprechenden Reaktionen von $\underline{\underline{7a,b}}$ verliefen analog.



Im Unterschied zu den Carbodiphosphoranen $\underline{\underline{6}}$ sind die damit isomeren (Phosphinomethylen)phosphorane $\underline{\underline{7}}$ bis über 200°C stabile, gelbe Öle von wesentlich größer Hydrolysebeständigkeit. Von Interesse ist auch, daß $\underline{\underline{10a-c}}$ erste Vertreter der gemischt-substituierten Bis(phosphino)-

methane sind, deren Synthese nach bisher bekannten Methoden^{7,8)} nicht möglich war.

Im Prinzip ist die von uns beobachtete Reaktion die Umkehr einer kürzlich von Wohlleben und Schmidbaur⁹⁾ beschriebene Umlagerung, bei der das cumulierte Bindungssystem der Carbodiphosphorane durch Umlagerung aus Phosphor-Yliden gebildet wird.

Literatur

- 1) 14. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen; 13. Mittel.: R.Appel und H.F.Schöler, Z.Naturforsch. im Druck.
- 2) R.Appel, F.Knoll, W.Michel, W.Morbach, H.-D.Wihler und H.Veltmann, Chem.Ber. 109, 58 (1976); R.Appel, F.Knoll, H.-F.Schöler und H.-D.Wihler, Angew.Chem. 88, 769 (1976), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 15, 701 (1976).
- 3) Übersichtsartikel, mit weiterer Literatur: C.N.Matthews und G.H.Birum, Accounts of Chemical Research 1969, 373; H.J.Bestmann, Angew.Chem. 89, 361 (1977), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 16, 349 (1977).
- 4) R.Appel und W.Morbach, Synthesis 1977, 699.
- 5) R.Appel, G.Erbelding, F.Knoll und H.-F.Schöler, 26th IUPAC-Congress ABSTRACTS, Tokyo, Japan.
- 6) W.J.Bailey und S.A.Buckler, J.Am.Chem.Soc. 79, 3567 (1957).
- 7) H.H.Kharsch und H.Schmidbaur, Z.Naturforsch. 32b, 762 (1977).
- 8) R.Appel und H.-F.Schöler, Chem.Ber. im Druck.
- 9) A.Wohlleben und H.Schmidbaur, Angew.Chem. 89, 428 (1977), Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 16, 417 (1977).