

Existenz und Eigenschaften eines Phosphinidendiphosphirans ($\text{R}^1\text{P}_2\text{C}=\text{PR}^2$)

Marianne Baudler* und Joachim Simon

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 31. Juli 1987

Die Reaktion von $\text{K}(t\text{Bu})\text{P}-\text{P}(t\text{Bu})\text{K}$ mit dem (Dichlormethylen)phosphan $2,4-t\text{Bu}_2-6\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{P}=\text{CCl}_2$ (1) führt zur Bildung des ersten Phosphinidendiphosphirans $(t\text{BuP})_2\text{C}=\text{P}-(2,4-t\text{Bu}_2-6\text{-MeC}_6\text{H}_2)$ (2). Daneben entstehen außer den Cyclophosphananen $(t\text{BuP})_n$ ($n = 3,4$) noch das Phosphinidentetraphospholane $(t\text{BuP})_4\text{C}=\text{P}-(2,4-t\text{Bu}_2-6\text{-MeC}_6\text{H}_2)$ (3) sowie ein diphosphinyl-substituiertes Phosphindol (4). 2, 3 und 4 sind bei Raumtemperatur beständig und konnten massenspektrometrisch und kernresonanzspektroskopisch charakterisiert werden. Die Darstellung von 1 wird beschrieben.

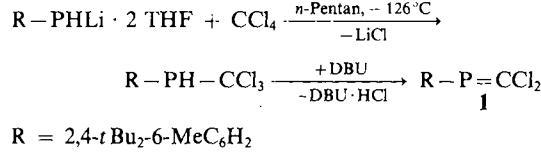
Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 184¹⁾. — Existence and Properties of a Phosphinidenediphosphirane ($\text{R}^1\text{P}_2\text{C}=\text{PR}^2$)

The reaction of $\text{K}(t\text{Bu})\text{P}-\text{P}(t\text{Bu})\text{K}$ with the (dichlormethylene)phospane $2,4-t\text{Bu}_2-6\text{-MeC}_6\text{H}_2\text{P}=\text{CCl}_2$ (1) yields the first phosphinidenediphosphirane $(t\text{BuP})_2\text{C}=\text{P}-(2,4-t\text{Bu}_2-6\text{-MeC}_6\text{H}_2)$ (2). Further products are the cyclophosphanes ($t\text{BuP})_n$ ($n = 3,4$) as well as the phosphinidentetraphospholane $(t\text{BuP})_4\text{C}=\text{P}-(2,4-t\text{Bu}_2-6\text{-MeC}_6\text{H}_2)$ (3) and a diphosphinyl-substituted phosphindole (4). 2, 3, and 4 are stable at room temperature and could be characterized by means of mass spectroscopy and nuclear magnetic resonance. The preparation of 1 is described.

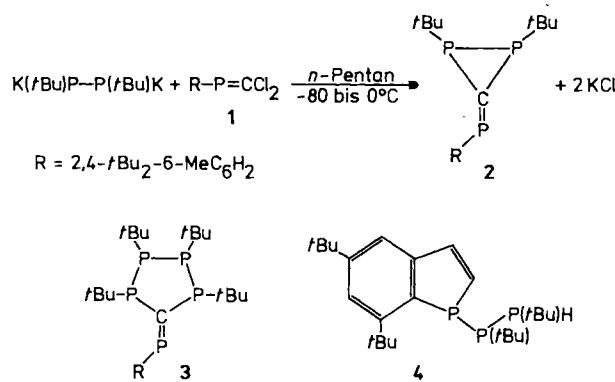
Im Rahmen unserer Untersuchungen über homo- und heterocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen konnten wir vor kurzem über die ersten stabilen Diphosphiran-imine $(t\text{BuP})_2\text{C}=\text{N}-\text{R}$ ($\text{R} = 2-t\text{BuC}_6\text{H}_4$, $2,4-t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3$) berichten²⁾. Im Anschluß daran stellte sich die Frage nach der Existenz von entsprechenden Phosphinidendiphosphiranen, $(\text{R}^1\text{P})_2\text{C}=\text{P}-\text{R}^2$, die sich formal zwischen dem 1,3-Diphosphaallen^{3,4)} und dem 1,2,4,5-Tetraphosphaspiro-[2.2]pentan⁵⁾ einordnen lassen. Wegen der im Vergleich zur Iminofunktion höheren Reaktivität der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung war für diese Verbindungen nur eine geringe Beständigkeit zu erwarten. Durch optimale sterische Abschirmung der exocyclischen Doppelbindung konnte das erste, bei Raumtemperatur beständige Phosphinidendiphosphiran $(t\text{BuP})_2\text{C}=\text{P}-(2,4-t\text{Bu}_2-6\text{-MeC}_6\text{H}_2)$ (2) erhalten und strukturell charakterisiert werden.

Präparative Ergebnisse

Nachdem in den letzten Jahren (Dichlormethylen)phosphane $\text{R}-\text{P}=\text{CCl}_2$ [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^6$, $t\text{Bu}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}^6$, $2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2^7$] bekannt geworden sind, bot sich die [2 + 1]-Cyclokonensation eines 1,2-Dialkali-diorganyl-diphosphids mit einem (Dichlormethylen)phosphan als geeigneter Weg zur Synthese von Phosphinidendiphosphiranen an. Da vorausgesetzt werden konnte, daß in diesen Verbindungen Dreiring und Arylrest ebenso wie in den Diphosphiran-iminen²⁾ koplanar angeordnet sind, war wegen des Bindungswinkels am zweifach koordinierten Phosphoratom bei der Auswahl eines passenden *ortho*-alkylarylstituierten (Dichlormethylen)phosphans ein Kompromiß zwischen der zur kinetischen Stabilisierung der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung notwendigen Abschirmung und der Vermeidung einer sterischen Überladung im Phosphinidendiphosphiran erforderlich. Modellbetrachtungen ergaben als geeignetes Edukt das bisher nicht bekannte (2,4-*Di-tert*-butyl-6-methylphenyl)(dichlormethylen)phosphan (1), das nach folgender Reaktionssequenz erhalten werden konnte:



Bei der Umsetzung von $\text{K}(t\text{Bu})\text{P}-\text{P}(t\text{Bu})\text{K}$ ⁸⁾ mit 1 wird im Temperaturbereich zwischen -80 und 0°C ein Produktgemisch gebildet, das neben etwa 5 P-% des Phosphinidendiphosphirans 2 noch bis zu jeweils 15 P-% des Phosphinidentetraphospholans 3 und des diphosphinyl-substituierten Phosphindols 4 enthält; außerdem treten mit Anteilen von 5 bzw. < 1 P-% noch zwei durch Singulets bei $\delta^{31}\text{P} = +17.0$ und -6.0 charakterisierte Verbindungen 5 und 6 auf. In allen Fällen entsteht als Hauptprodukt Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan⁹⁾ sowie etwas Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan¹⁰⁾.



2, 3 und 4 sind bei Raumtemperatur im Rohprodukt beständig. Nach teilweiser Abtrennung des Cyclotetraphosphans konnten **2** und **4** durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie aufgetrennt¹¹⁾ und eindeutig charakterisiert werden. Während **4** als massenspektrometrisch reines, farbloses Pulver erhalten wurde, ließ sich **2** nur auf etwa 60 P-% anreichern; als wichtigstes Nebenprodukt liegt mit 35 P-% die nicht näher identifizierte Verbindung **6** (siehe oben) vor. Eine weitere Trennung war unter den angewendeten Bedingungen (siehe Experimenteller Teil) wegen sehr ähnlicher Retentionszeiten nicht möglich. Das erhaltene Gemisch von **2** und **6** ist ein intensiv gelbes Pulver, das sich ebenso wie **4** sehr leicht in Tetrahydrofuran, Benzol und Hexan löst.

Charakterisierung und Struktur der Verbindungen **2, 3 und 4**

Im Massenspektrum erscheint für **2** eine intensive Signalgruppe bei $m/z = 422$, die dem M^+ -Ion entspricht (12 eV, Probentemperatur 70°C).

Der Beweis für die Phosphinidendiphosphiran-Struktur ergibt sich aus den Kernresonanzspektren. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt ein ABX-System (Tab. 1), dessen X-Teil die für eine isolierte $P=C$ -Doppelbindung typische Tieffeldverschiebung¹²⁾ aufweist, während der AB-Teil in dem für Diphosphiran charakteristischen Hochfeldbereich¹³⁾ liegt. Im entsprechenden 1H -unentkoppelten Spektrum spalten die Linien des AB-Teils zu den für die Kopplung mit *tert*-Butylgruppen charakteristischen Multiplets auf, während der X-Teil praktisch unverändert bleibt.

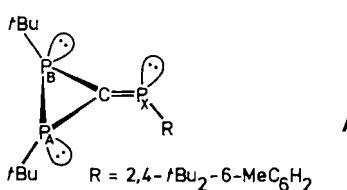
Tab. 1. ^{31}P -NMR-Parameter^{a)} des Phosphinidendiphosphirans **2** (in $[D_6]$ Benzol/Toluol, 25°C)

$\delta_A = -96.8$	$\delta_B = -106.3$	$\delta_X = +310.9$
$J_{AB} = -142.6$	$J_{AX} = +12.7$	$J_{BX} = +78.4$

^{a)} δ -Werte gegen 85proz. H_3PO_4 (*negatives* Vorzeichen für Hochfeldverschiebung); Kopplungskonstanten in Hz.

Gegenüber den Diphosphiraniminien²⁾ sind die Kerne P_A und P_B zu deutlich tieferem Feld verschoben, während gleichzeitig die J_{AB} -Kopplung dem Betrag nach wesentlich größer ist. Beide Befunde weisen auf eine vergleichsweise stärkere sterische Wechselwirkung zwischen dem Arylrest und den *tert*-Butylgruppen des Dreiringes bei **2** hin.

Die Stellung des Arylsubstituenten bezüglich P_A und P_B ergibt sich aus der Größenrelation der Kopplungskonstanten $J_{AX} \ll J_{BX}$. Da das dem freien Elektronenpaar des exocyclischen P-Atoms nachbarständige Phosphoratom des Dreiringes die größere $^2J(PCP_X)$ -Kopplungskonstante auf-



weisen sollte, müssen der Arylrest und das Atom P_A synchron angeordnet sein. **2** hat somit in Analogie zu den Diphosphiraniminien die Struktur **A**.

Aufgrund der C_i -Symmetrie liegt die Verbindung als Enantiomerenpaar vor.

Das Phosphinidentetraphospholan **3** ist im Massenspektrum des Rohproduktes durch die Signalgruppe für das M^+ -Ion bei $m/z = 598$ charakterisiert. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum der auf 25 P-% angereicherten Verbindung zeigt ein allgemeines 5-Spinsystem (Tab. 2), dessen Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen die angegebene Konstitution und Konfiguration belegen. Besonders ausschlußreich ist in diesem Zusammenhang die große, positive Fernkopplung $^2J(P_AP_X)$ als Indiz dafür, daß die freien Elektronenpaare der betreffenden P-Atome einander zugewandt sind¹⁴⁻¹⁷⁾. Der vergleichsweise große Betrag der $^1J(P_BP_D)$ -Kopplung dürfte auf merkliche sterische Wechselwirkungen der Substituenten an den Atomen P_X und P_B zurückzuführen sein.

Tab. 2. ^{31}P -NMR-Parameter^{a)} des Phosphinidentetraphospholans **3** (in $[D_6]$ Benzol, 27°C)

δ	$^1J(PP)$	$^2J(PP)$	$^3J(PP)$
+370.8 (P_X)	-204.4 (P_AP_C)	-10.6 (P_AP_B)	+10.8 (P_CPx)
+34.2 (P_A)	-294.0 (P_BP_D)	+27.9 (P_AP_D)	+8.2 (P_DP_X)
+11.3 (P_B)	-257.0 (P_CPx)	+110.6 (P_AP_X)	
-4.7 (P_C)		-7.1 (P_BP_C)	
-20.2 (P_D)		+20.1 (P_BP_X)	

^{a)} Siehe Fußnote ^{a)}, Tab. 1.

Das Phosphindolderivat **4** zeigt im Massenspektrum (12 eV, Probentemperatur 50°C) als Basispeak das Signal des M^+ -Ions bei $m/z = 422$; die Verbindung ist somit ein Konstitutionsisomer des Phosphinidendiphosphirans **2**.

Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **4** weist ein ABM-System auf (Tab. 3), dessen Parameter auf eine P_3 -Kette¹⁸⁾ als Teilstruktur schließen lassen. Im 1H -unentkoppelten Spektrum spaltet das „Dublett“ der Hochfeldgruppe infolge direkter PH-Kopplung ($^1J(PH) = +235$ Hz) zu einem Pseudotriplett auf, das wiederum multiplettiert ist. Demzufolge ist P_M durch ein Wasserstoffatom und eine *tert*-Butylgruppe substituiert. Die Linien des A-Teils zeigen die für eine direkt gebundene *tert*-Butylgruppe typische Multiplettierung. Im B-Teil beobachtet man eine Dublettierung infolge indirekter PH-Kopplung ($^2J(PH) = +45$ Hz), aber keine Feinaufspaltung; P_B sollte daher mit einer CH-Gruppe verknüpft sein.

In Einklang mit dem angegebenen Substitutionsmuster der P_3 -Kette treten im 1H -NMR-Spektrum die Signale von

Tab. 3. ^{31}P -NMR-Parameter^{a)} des Phosphindolderivates **4**
(in $[\text{D}_6]$ Benzol, 27°C)

δ_A	= -12.9	δ_B	= -21.2
J_{AB}	= -336.5	J_{AM}	= -264.5
δ_M	= -56.1	J_{BM}	= +1.9

^{a)} Siehe Fußnote ^{a)}, Tab. 1.

zwei an Phosphoratome und zwei an einen Aromaten gebundenen *tert*-Butylgruppen auf. Bemerkenswert ist das Fehlen eines Signals für die Methylgruppe des eingesetzten aromatischen Restes, die somit in den Aufbau des Molekülgerüstes von **4** mit einbezogen worden ist (siehe unten).

Diskussion der Ergebnisse

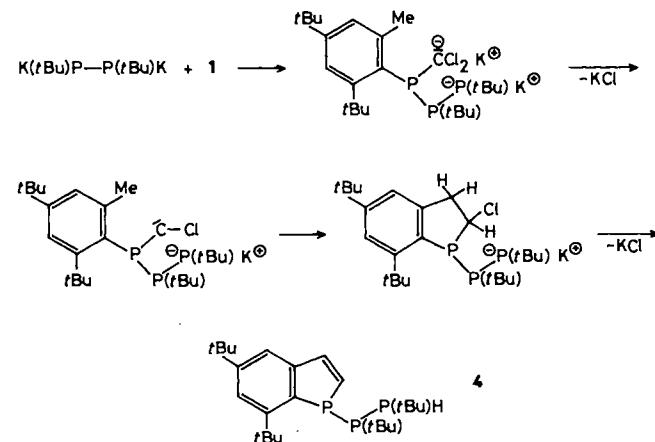
1,2-Di-*tert*-butyl-3-[(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)phosphiniden]diphosphiran (**2**) ist das erste Heteromethylenecyclopropan mit P_2C -Ringgerüst und exocyclischer $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung. Die bemerkenswerte kinetische Stabilität von **2** beruht auf der wirksamen sterischen Abschirmung des $\text{P}_2\text{C}=\text{P}$ -Gerüsts durch sperrige Substituenten am Phosphor.

Wie bei der Reaktion von $\text{K}_2(\text{tBuP})_2$ mit 1,1-Dichlorolefinen¹⁹⁾ und Isocyanid-dichloriden²⁰⁾ entsteht neben der Dreiringverbindung als Hauptprodukt Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan, dessen Anteil am Rohprodukt mit steigender Reaktionstemperatur, zunehmender Polarität des Lösungsmittels und steigendem Redoxpotential der eingesetzten Dichlorkomponente zunimmt. Die Bildung des Phosphorvierringes erfolgt offensichtlich über einen Metall-Halogen-Austausch, der im vorliegenden Fall zunächst zu dem gemischt-substituierten Phosphaalken 2,4-*t*Bu₂-6-MeC₆H₂P=C(Cl)K führt. Verbindungen dieses Typs sind nur bei tiefen Temperaturen existenzfähig und zersetzen sich beim Erwärmen, wobei die Bildung eines Phosphaisonitrils bisher nicht nachgewiesen werden konnte⁷⁾. Bei der noch nicht sicher identifizierten Verbindung **5** (siehe S. 281) könnte es sich nach ^{31}P -NMR- und Massenspektrum²⁰⁾ um das durch 1,2-Arylwanderung aus dem intermediär gebildeten Phosphaisonitril entstandene Phosphaalkin 2,4-*t*Bu₂-6-MeC₆H₂C≡P handeln.

Auch der Fünfring-Heterocyclus 1,2,3,4-Tetra-*tert*-butyl-5-[(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)phosphiniden]-1,2,3,4-tetraphospholan (**3**) sollte über einen Metall-Halogen-Austausch, in diesem Fall in Verbindung mit einer doppelten nucleophilen Substitution der beiden Cl-Atome in **1** durch zwei Diphosphid-Einheiten, gebildet werden.

Das 5,7-Di-*tert*-butyl-1-(1,2-di-*tert*-butylphosphinyl)-phosphindol (**4**) ist unseres Wissens der erste Vertreter dieser Substanzklasse. Als Konstitutionsisomer des Phosphiniden-diphosphirans **2** erfolgt die Bildung von **4** wahrscheinlich nach folgender Reaktionssequenz, deren wesentliche Teilschritte ein nucleophiler Angriff des Diphosphids auf das positiv polarisierte Phosphoratom in **1** sowie eine Insertion

des intermediär entstehenden Chlorcarbens in eine C—H-Bindung der Methylgruppe sind.



Weshalb von **4** im Unterschied zu anderen kettenförmigen Triphosphanen¹⁸⁾ nur *ein* Diastereomer gebildet wird, bedarf weiterer Studien.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt.

NMR-Spektren: WP 60, HX 90 E (^{31}P) und WM 300 (^{13}C , ^1H) der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH. — Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 580 B. — Elementaranalyse: Analytische Laboratorien, Engelskirchen.

1,2-Dikalium-1,2-di-tert-butyl-diphosphid wurde durch Spaltung von $(\text{tBuP})_4$ ⁹⁾ mit Kalium im Verhältnis 1:4 nach Lit.⁸⁾ dargestellt.

1-Brom-2,4-di-tert-butyl-6-methylbenzol wurde im Unterschied zu Lit.²¹⁾ durch Reaktion von 3,5-Di-*tert*-butyltoluol²²⁾ mit Brom in Trimethylphosphat hergestellt. Bis zur Reduzierung des überschüssigen Broms wird unter Rotlicht gearbeitet. Zu einer auf 60°C erwärmten Lösung von 118.0 g (0.577 mol) 3,5-Di-*tert*-butyltoluol in 800 ml Trimethylphosphat wird unter starkem Rühren innerhalb von 5.5 h eine Lösung von 100.7 g (0.630 mol) Brom in 300 ml Trimethylphosphat getropft. Anschließend wird 1 h bei 60–65°C nachgeführt und dann das überschüssige Brom mit 100 ml gesättigter NaHSO_3 -Lösung reduziert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. extrahiert man zweimal mit je 200 ml und viermal mit je 100 ml Pentan. Die vereinigten Extrakte werden nach Trocknung über MgSO_4 i. Wasserstrahlvak. eingeengt, und das zurückbleibende, schwach gelbe Öl wird i. Ölpumpenvak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne mit aufgesetzter Zincke-Apparatur destilliert. Das Produkt geht als farbloses Öl über, das nach mehrtagiger Aufbewahrung bei -30°C zu einem angenehm riechenden Feststoff erstarrt. Ausb. 156.0 g (95%), Sdp. 74–78°C/0.08–0.15 Torr, Schmp. 35.5–36°C. — ^1H -NMR (CCl_4 , 27°C): δ = 1.26 (s, 9 H, *t*Bu), 1.52 (s, 9 H, *t*Bu), 2.38 (s, 3 H, Me); AB-System mit δ_A = 7.28, δ_B = 7.05, J_{AB} = 3 Hz (2 H, C_6H_2).

(2,4-Di-tert-butyl-6-methylphenyl)dihalogenphosphan-Gemisch: 1.6 g (66 mmol) frisch mit Iod angeätzte Mg-Späne werden in 30 ml TiIF suspendiert und zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man inner-

halb weniger min eine Lösung von 14.9 g (53 mmol) 1-Brom-2,4-di-*tert*-butyl-6-methylbenzol in 20 ml THF. Anschließend lässt man noch 2 h in der Siedehitze nachreagieren, kühlt auf Raumtemp. ab und hebert die Lösung über eine Kanülenbrücke in einen Tropftrichter ab. Die Grignard-Verbindung wird innerhalb von 50 min zu einer auf -78°C gekühlten, kräftig gerührten Lösung von 14.6 g (106 mmol) Phosphor(III)-chlorid in 80 ml Diethylether getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp., versetzt mit 200 ml Pentan und filtriert die Magnesiumhalogenide ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 100 ml Pentan gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittelgemisch aus den vereinigten Filtraten i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. über ein Kniestück destilliert. Das Produktgemisch aus 58% RPCl_2 , 38% RPBrCl und 4% RPBr_2 ($R = 2,4\text{-}t\text{Bu}_2\text{-}6\text{-MeC}_6\text{H}_2$) ist ein farbloser bis blaßgelber Feststoff mit einer Erweichungstemperatur oberhalb von 100°C . Ausb. 13.0 g (75%), Sdp. $135 - 140^{\circ}\text{C}/0.08$ Torr. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Pentan, 25°C): $\delta = 164.6$ (s, $R - \text{PCl}_2$), 160.7 (s, $R - \text{PBrCl}$), 154.8 (s, $R - \text{PBr}_2$).

(2,4-Di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphan: Zu einer auf -60°C gekühlten Suspension von 4.0 g (105 mmol) LiAlH_4 in 100 ml Diethylether wird unter starkem Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 43.6 g (134 mmol) (2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)dihalogenphosphan-Gemisch (siehe oben) in 200 ml Ether getropft. Nach Beendigung der Zugabe erwärmt man langsam auf Raumtemp. und erhitzt dann 15 min zum Sieden. Anschließend hydrolysiert man überschüssiges LiAlH_4 unter Eiskühlung vorsichtig mit 100 ml halbkonz. Salzsäure und hebert die etherische Phase zum Trocknen auf MgSO_4 ab. Die wässrige Lösung wird noch zweimal mit je 60 ml Ether gewaschen und das Lösungsmittel aus den vereinigten Extrakten i. Wasserstrahlvak. entfernt. Man erhält ein gelblich-trübes Öl, das i. Ölpumpenvak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne mit Zincke-Apparatur destilliert wird. Das Produkt ist ein farbloses, widerlich riechendes, zähes Öl, das nach mehrtägiger Lagerung bei -30°C zu einem Feststoff erstarrt. Ausb. 27.8 g (88%), Sdp. $77 - 81^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 27°C): $\delta = -149.9$ (t), $J_{\text{PH}} = +201.1$ Hz. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 24°C): $\delta = 1.27$ (s, 9 H, *t* Bu), 1.53 (s, 9 H, *t* Bu), 2.31 (s, 3 H, Me), 3.79 (d, 2 H, $-\text{PH}_2$), AB-Teil eines ABX-Systems mit $\delta_A = 7.35$, $\delta_B = 7.03$ (2 H, C_6H_2). — MS (12 eV, 50°C): m/z (%) = 236 (100, M^+), 235 (30, $\text{M}^+ - \text{H}$), 234 (1, $\text{M}^+ - 2\text{H}$), 204 (3, $\text{M}^+ - \text{PH}$), 203 (1, $\text{M}^+ - \text{PH}_2$), 179 (28, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 57 (15, *t* Bu). — IR (100%): 2365 cm^{-1} ($\text{P}-\text{H}_{\text{asym}}$), 2290 ($\text{P}-\text{H}_{\text{sym}}$).

Lithium-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphid · 2 THF: Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 8.43 g (35.7 mmol) (2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)phosphan in 50 ml THF gibt man unter Rühren innerhalb von 25 min 24 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (38.4 mmol, Überschuß). Anschließend wird 1 h nachgerührt, wobei sich die Lösung orangerot färbt und ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Man engt i. Vak. ohne zu erwärmen bis zur Trockene ein und nimmt den Rückstand in 80 ml Pentan auf. Nach Filtration über eine D3-Fritte wäscht man dreimal mit je 15 ml Pentan und trocknet den Rückstand bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvakuum. Das Phosphid ist ein lockeres, cremefarbenes Pulver. Ausb. 11.3 g (82%). — $^{31}\text{P-NMR}$ (THF, 27°C): $\delta = -134.2$ (d), $J_{\text{PH}} = +169.0$ Hz.

(2,4-Di-tert-butyl-6-methylphenyl)(dichlormethylen)phosphan (1): Zu einer mit Methylcyclohexan/ N_{20} auf -126°C gekühlten Suspension von 12.45 g (32.2 mmol) Lithium-(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)phosphid · 2 THF in 110 ml Pentan lässt man unter starkem Rühren innerhalb von 40 min eine auf -78°C gekühlte Lösung von 4.90 g (31.9 mmol) Tetrachlormethan in 30 ml Pentan tropfen. Das gelbe Reaktionsgemisch wird noch 50 min bei

-126°C gerührt, dann langsam auf 0°C erwärmt und danach unter kräftigem Rühren innerhalb von 15 min tropfenweise mit einer Emulsion von 1.35 g (8.8 mmol) DBU in 10 ml Pentan versetzt. Die Bestimmung der notwendigen Menge DBU erfolgt anhand des $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Anteils von (2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)(trichlormethyl)phosphan [$\delta^{31}\text{P} = +22.7$ (d), $J_{\text{PH}} = +232.2$ Hz] im Rohprodukt. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag von DBU · HCl, und das hellgelbe Reaktionsgemisch färbt sich orangerot. Man lässt 12 h bei Raumtemp. nachröhren, filtriert über eine D3-Fritte und wäscht den Rückstand viermal mit je 5 ml Pentan. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten i. Wasserstrahlvak. erhält man 9.41 g eines zähen, trüben, rotbraunen Öls, das etwa 40 P-% 1 und 60 P-% 1,2-Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)diphosphoran enthält. Zur Isolierung von 1 wird in zwei Portionen bei -80°C an Silikagel mit *n*-Hexan chromatographiert (Säulenlänge: 80 mm; innerer Durchmesser: 45 mm; Füllmaterial: Silikagel, Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 2 d i. Ölpumpenvak. ausgeheizt und mit Argon begast; Lösungsmittelmenge: 5 l). 1 kommt praktisch mit der Laufmittelfront von der Säule und wird nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. als farbloses, lockeres Pulver erhalten. Ausb. 4.0 g (41%), Schmp. $71 - 72^{\circ}\text{C}$. — $^{31}\text{P-NMR}$ (Hexan, 28°C): $\delta = +233.6$ (s). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 24°C): $\delta = 1.32$ (s, 9 H, *para*-*t* Bu), 1.47 (d, 9 H, *ortho*-*t* Bu, $J_{\text{PH}} = 0.96$ Hz), 2.42 (d, 3 H, Me, $J_{\text{H}_\text{Me}} = 0.59$ Hz), AB-System mit $\delta_A = 7.41$, $\delta_B = 7.20$, $J_{AB} = 1.90$, $J_{\text{PH}_A} = 2.31$, $J_{\text{PH}_B} = 1.27$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_1]\text{CHCl}_3$, 24°C , ausgewählte Daten): $\delta = 157.8$ (d, $-\text{P}=\text{CCl}_2$), $J_{\text{CP}} = 74.1$ Hz). — MS (12 eV, 30°C): m/z (%) = 316 (100, M^+), 315 (1, $\text{M}^+ - \text{H}$), 301 (6, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 281 (1, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 234 (69, $\text{M}^+ - \text{CCl}_2$), 177 (4, $\text{M}^+ - \text{CCl}_2 - t\text{Bu}$), 57 (1, *t* Bu).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{P}$ (317.2) Ber. C 60.58 H 7.31 Cl 22.35 P 9.76
Gef. C 60.53 H 7.51 Cl 22.28 P 9.67

1,2-Di-tert-butyl-3-[(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphiniden/diphosphiran* (2):* Zu einer auf -80°C gekühlten Suspension von 4.30 g (14.8 mmol) $\text{K}_2(t\text{BuP})_2 \cdot 0.5$ THF in 50 ml Pentan lässt man unter starkem Rühren innerhalb von 10 min eine auf -78°C gekühlte Lösung von 3.97 g (12.5 mmol, Unterschub) 1 in 20 ml Pentan tropfen. Nach 48 h bei -80°C wird das Reaktionsgemisch innerhalb von 12 h auf 0°C erwärmt, rasch über eine D4-Fritte filtriert und der dunkelgrüne Rückstand viermal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Abzischen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten ergibt 4.2 g eines zähen, braunschwarzen Öls, das in 10 ml Pentan aufgenommen wird. Man lässt 2 d bei -78°C stehen und trennt ausgefallenes (*t* BuP)₄ in der Kälte ab. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus der Mutterlauge werden 3.2 g Rohprodukt erhalten, das hauptsächlich aus 2, 3, 4 und (*t* BuP)₄ besteht. Durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Nucleosil-5-C18-Säule, Methanol, 25 Portionen zu je 200 μl einer 18.6proz. Lösung in Hexan, Auffangkolben -78°C , rasches Abkondensieren des Lösungsmittels bei 0°C (Eisbad) i. Ölpumpenvak. in eine auf -196°C gekühlte Vorlage) werden 4 und ein Gemisch aus 2 und (*t* BuP)₄ abgetrennt, das anschließend auf einer analytischen Säule mit verringelter Flußrate aufgetrennt wird. R_f -Werte (Flußrate 3 ml/min, 2proz. Lösung in Pentan, analytische Säule): 14.8 min (4), 15.5 min (2), 16.4 min ((*t* BuP)₄). Ausb. 15 mg 2, das noch 6 (ca. 35 P-%) enthält ($^{31}\text{P-NMR}$). — 2: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 22°C): $\delta = 0.67$ (dd, 9 H, *t* BuP, $J_{\text{HP}} = 13.4$, $J_{\text{HP}} = 0.8$ Hz), 1.12 (dd, 9 H, *t* BuP, $J_{\text{HP}} = 13.1$, $J_{\text{HP}} = 0.7$ Hz), 1.29 (s, 9 H, *para*-*t* Bu), 1.55 (d, 9 H, *ortho*-*t* Bu, $J_{\text{HP}_x} = 0.8$ Hz), 2.52 (s, 3 H, Me), 7.0 – 7.7 (2 H, C_6H_2). — MS (12 eV, 70°C): m/z (%) = 490 (4, ?), 422 (47, M^+), 366 (100, $\text{M}^+ - t\text{Bu} + \text{H} ?$), 365 (16, $\text{M}^+ - t\text{Bu}$), 352 (2, (*t* BuP)₄), 309 (5, 366 – *t* Bu), 57 (5, *t* Bu). — 4: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 24°C): $\delta = 0.74$ (d, 9 H, *t* BuP, $J_{\text{HP}} = 12.4$ Hz), 1.42 (d, 9 H, *t* BuP, $J_{\text{HP}} =$

12.2 Hz), 1.29 (s, 9 H, *t*Bu), 1.74 (s, 9 H, *t*Bu), 6.5 – 7.5 (aromat. H). – MS (12 eV, 50°C): *m/z* (%) = 422 (100, M⁺), 365 (11, M⁺ – *t*Bu), 333 (6, M⁺ – *t*BuPH), 246 (1, M⁺ – *t*Bu₂P₂), 220 (1, M⁺ – *t*Bu₂P₂ – C₂H₂).

CAS-Registry-Nummern

1: 110472-21-4 / **2:** 110472-22-5 / **3:** 110472-23-6 / **4:** 110472-24-7 / (2,4-*t*Bu₂-6-MeC₆H₂)PCl₂: 85028-88-2 / (2,4-*t*Bu₂-6-MeC₆H₂)PBrCl: 110472-17-8 / (2,4-*t*Bu₂-6-MeC₆H₂)PBr₂: 110472-18-9 / (2,4-*t*Bu₂-6-MeC₆H₂)PHLi: 110472-20-3 / CCl₄: 56-23-5 / K₂(*t*BuP)₂: 66874-44-0 / (*t*BuP)₄: 5995-07-3 / 3,5-Di-*tert*-butyltoluol: 15181-11-0 / 1-Brom-2,4-di-*tert*-butyl-6-methylbenzol: 16358-71-7 / Phosphor(III)-chlorid: 7719-12-2 / (2,4-Di-*tert*-butyl-6-methylphenyl)phosphan: 110472-19-0

- ⁷⁾ R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3551.
- ⁸⁾ M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, F. Saykowski, U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446** (1978) 169.
- ⁹⁾ K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1320.
- ¹⁰⁾ M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 1305; M. Baudler, Ch. Gruner, *ibid.* **31** (1976) 1311.
- ¹¹⁾ Wir danken Herrn Dipl. Chem. Ch. Wiaterek für die HPLC-Trennungen.
- ¹²⁾ Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.
- ¹³⁾ Übersicht: M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492.
- ¹⁴⁾ M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 847.
- ¹⁵⁾ M. Baudler, Th. Pontzen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 955.
- ¹⁶⁾ M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hellmann, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **499** (1983) 89.
- ¹⁷⁾ M. Baudler, J. Hellmann, Th. Schmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 537.
- ¹⁸⁾ M. Baudler, J. Hellmann, G. Reuschenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **509** (1984) 38.
- ¹⁹⁾ M. Baudler, F. Saykowski, M. Hintze, K.-F. Tebbe, Th. Heinlein, A. Vissers, M. Fehér, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1542.
- ²⁰⁾ Das Massenspektrum des Rohproduktes zeigt ein Signal bei *m/z* = 246.
- ²¹⁾ L. R. C. Barclay, N. D. Hall, G. A. Cooke, *Can. J. Chem.* **40** (1962) 1981.
- ²²⁾ J. Geuze, C. Ruinard, J. Soeterbroek, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **75** (1956) 301.

[212/87]