

1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphosphol-Derivate aus Bis(diphenylphosphino)methan und Propargylbromiden

Alfred Schmidpeter*, Johanna Stocker und Konstantin Karaghiosoff

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen am 1. August 1991

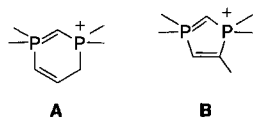
Key Words: Propargylphosphonium ions / CC-Proton shifts / 1,3-Diphosphole derivatives, cationic

1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphosphole Derivatives from Bis(diphenylphosphino)methane and Propargyl Bromides

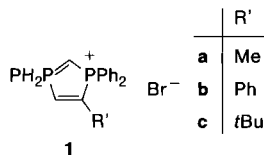
The two title reagents **2** and **3** form a five-membered 1,3-diphosphole ring by nucleophilic interaction of the two phosphino groups of **2** with the methylene carbon atom and the adjacent acetylenic carbon atom of **3**. (Phosphinomethyl)propargylphosphonium, diphosphafulvenium and diphospholium

bromides (**4**, **6**, and **1**) result and can be isolated from consecutive steps of this reaction. By hydrolysis the diphospholium rings of **1** and **6** are selectively opened at the PCP unit to yield four different isomeric (phosphinoylpropenyl)phosphonium bromides **8**–**11**.

In einem Propargylbromid ist grundsätzlich jedes der drei Kohlenstoffatome einem nucleophilen Angriff zugänglich. Ein Diphosphinomethan sollte – indem es mit zweien davon reagiert – damit einen Ring bilden können, und zwar einen Sechs- oder Fünfring je nachdem, ob neben dem bromfunktionellen Kohlenstoff der terminale oder der zentrale Alkinkohlenstoff in den Ringschluß eingeht. Die Reaktion könnte dementsprechend ein 1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphosphininium-Ion **A**^[1] oder -Diphospholium-Ion **B**^[2] ergeben.



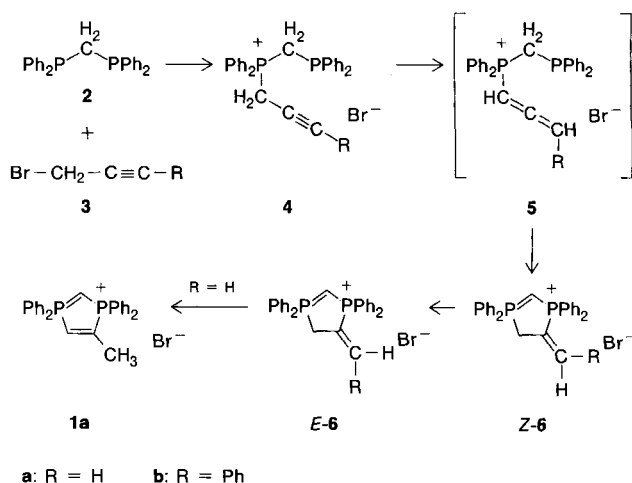
Die in einer vorausgehenden Mitteilung^[2] beschriebene Reaktion eines Diphosphinomethans mit einem Bromacetylen bietet keine solche Alternative und liefert **B**. Mit Phenylbromacetylen wird daher das 4-Phenylderivat **1b** erhalten. Wie im folgenden gezeigt wird, eignet sich für die Darstellung des 4-Methylderivats **1a** statt 1-Brom-1-propin auch 3-Brom-1-propin (Propargylbromid).



Bildungsreaktion

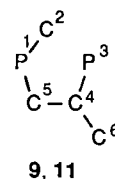
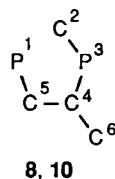
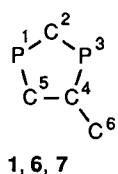
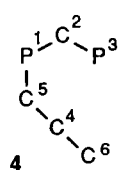
Triphenylphosphan setzt sich mit Propargylbromid (**3a**) nur unter besonderen Vorkehrungen zum entsprechenden Phosphoniumbromid um^[3]. Dagegen reagiert Bis(diphenylphosphino)methan (**2**) mit **3a** und 3-Phenylpropargylbromid (**3b**) ohne weiteres zu den erwarteten Phosphoniumbromiden **4a, b**. Von diesen läßt sich **4b** rein und quantitativ isolieren. Hingegen wird **4a** nur beobachtet, wenn die Re-

aktion in Acetonitril durchgeführt wird. Es kann daraus auch nur im Gemisch mit dem Folgeprodukt **6a** isoliert werden. In Chloroform führt die Reaktion der beiden Komponenten unmittelbar und quantitativ zu **6a**. Aus Benzol als Reaktionsmedium fällt das beigefarbene **6a** bereits während der Reaktion aus. **6a** läßt sich von einem 1,3-Diphospha-4-fulven^[4] formal durch eine Protonierung in 5-Stellung herleiten und kann dementsprechend als Diphosphafulveniumbromid bezeichnet werden.



Der im Falle von **4a** spontan eintretende Ringschluß kann bei **4b** in Acetonitrillösung durch Triethylamin ausgelöst werden. Auch hier wird spezifisch der Fünfring gebildet. Dabei entsteht **6b** zunächst überwiegend als *Z*-Isomer, das sich erst im Verlauf von Tagen, schließlich aber vollständig in das blaßgelbe isolierbare *E*-Isomer umlagert.

Während die Umlagerung von **4b** auch bei Basenkatalyse auf der Fulveniumstufe **6b** stehenbleibt, schließt sich der Umlagerung **4a** \rightarrow **6a** eine weitere 1,3-Protonenverschiebung zum hellgelben 4-Methyldiphospholium-bromid **1a**^[5]

Tab. 1. ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR Daten der Verbindungen **1**, **4**, **6–11**^{a)} (in CDCl_3)

δ J [Hz]	4a	4b	6a^{b)}	Z-6b	E-6b^{b)}	1a^{b)}	1b^{b,d)}	7a^{b)}	8a^{c)}	9a	8b^{c,d)}	9b^{d)}	10a^{c,e)}	11a^{e)}	10b^{c,e)}
P-1	26.1	26.2	31.9 ^{f)}	27.7 ^{f)}	34.7 ^{f)}	36.3	34.3	37.7 ^{f)}	21.2	15.1	21.8	15.6	30.2	24.8	29.9
P-3	-26.6	-25.3	32.2 ^{f)}	32.3 ^{f)}	38.3 ^{f)}	41.9	40.6	44.7 ^{f)}	23.0	29.5	23.5	28.4	25.5	32.0	27.9
$^{2,3}J(\text{P-1,P-3})$	59.2	58.5	61.8	55.0	67.9	78.0	72.2	31.6	18.2	17.5	14.8	13.7	9.4	6.7	4.1
2-H	4.3 d	4.5 dd	2.0 td	1.9 dd	2.3 dd	1.8 dddq	2.0 ddd	6.2 dd	3.4 d	3.1 d	3.4 d		3.1 d	2.9 d	3.4 d
$^2J(\text{P-1,2-H})$	14.5	14.6	6.9	8.7 ^{f)}	8.1 ^{f)}	10.8	12.0	11.8 ^{f)}		13.9				13.7	
$^2J(\text{P-3,2-H})$	<1	1.3	6.9	6.2 ^{f)}	6.6 ^{f)}	9.4	8.7	10.9 ^{f)}	14.3		13.9		13.9		14.4
$^4J(\text{2-H,5-H})$						1.9	2.1								
$^5J(\text{2-H,6-H})$			1.2 ^{g)}			0.5									
5-H	4.6 dd	4.9 d	4.1 ^{h)}	4.6 t	4.3 ddd	8.7 ddqd	8.8 ddd	9.9 ddq	7.9 ddq ⁱ⁾		7.5		4.2 dd	4.8 dd	4.7 dd
$^2J(\text{P-1,5-H})$	15.6	15.3	2.1 ^{j)}	11.5	11.3	26.4	22.9	24.5	20.3				12.9	12.5	12.6
$^3J(\text{P-3,5-H})$				11.5	13.6	43.5	42.6	47.4	43.0				14.4	16.4	18.4
$^4J(\text{5-H,6-H})$	2.6				2.3	1.8		1.2	1.7						
6-H (cis-P)	2.1 dt		5.7 ^{h)}		7.1 dt	2.4 dt		2.6 dt	2.5 d	2.4 d			5.8 dd	5.6 dd	7.2 dd
$^3J(\text{P-3,6-H})$			16.4 ^{j)}		20.0	11.8		13.3	14.5	12.2			21.6	19.7	23.2
$^4J(\text{P-1,6-H})$	7.0							1.2					3.6	5.6	4.5
6-H (trans-P)			6.8 ^{h)}	8.4 d									6.7 dd	6.8 dd	
$^3J(\text{P-3,6-H})$			36.0 ^{j)}	35.9									45.4	41.3	
$^4J(\text{P-1,6-H})$													3.4	4.9	
C-2		20.9 dd	3.7 dd		3.8 dd	-4.4 t	-3.1 t	21.3 dd ^{k)}	12.7 d		13.8 d		8.9 d		9.8
$^1J(\text{P-1,C-2})$		48.2	113.7 ^{f)}		115.2 ^{f)}	113.0	113.5	43.1 ^{f)}							
$^1J(\text{P-3,C-2})$		34.8	111.2 ^{f)}		109.9 ^{f)}	113.0	113.5	42.9 ^{f)}	55.1		55.1		56.1		55.9
C-5		18.1 dd	31.9 ^{h)}		30.8 dd	134.2 dd	133.0 dd	137.1 dd	144.0 dd		146.9 dd		35.3 dd		32.0 dd
$^1J(\text{P-1,C-5})$		54.3	81.5 ^{j)}		63.5	85.9	86.4	75.2	89.9		84.7		64.5		65.9
$^{2,3}J(\text{P-3,C-5})$		4.9			17.1	15.4	15.6	9.4	8.1		9.7		11.0		10.9
C-4		77.0 d	130.4 ^{h)}		120.8 dd	150.2 dd	151.2 dd	153.2 dd	139.9 dd		144.3 dd		124.7 dd		119.1 dd
$^1J(\text{P-3,C-4})$			87.9 ^{j)}		91.2	76.7	78.2	66.2	69.7		70.3		76.3		81.5
$^2J(\text{P-1,C-4})$		26.9			2.7	9.9	10.4	4.6	2.1		1.6		8.7		8.9
C-6		87.3 d	133.8 dd		145.8 dd	17.0 dd		19.8 dd ^{l)}	29.6 dd				143.2 dd		154.3 t
$^2J(\text{P-3,C-6})$			9.7		10.7	10.6		9.6	12.6				7.4		9.7
$^3J(\text{P-1,C-6})$		9.5	12.9		12.8	16.5		16.7	14.7				8.4		9.7
C-i (1-Ph)		117.2 dd	126.1 ^{h)}		127.3 dd	126.1 dd	126.3 dd	116.1 dd	130.7 d		130.1 d		130.9 d		131.2 d
$^1J(\text{P-1,C-i})$		86.1	93.1 ^{j)}		88.6	91.3	91.8	89.3	108.0		108.0		101.2		100.2
$^3J(\text{P-3,C-i})$		1.4			2.7	3.3	2.8	2.1							
C-o (1-Ph)		133.9 dd	131.2 ^{h)}		131.8 d	131.9 d	132.2 d	134.1 d	131.3 d		131.3 d		130.9 d		130.6 d
$^2J(\text{P-1,C-o})$		9.8	11.3 ^{j)}		11.2	11.7	11.4	12.1	10.5		10.5		9.4		9.7
$^4J(\text{P-3,C-o})$		2.1													
C-m (1-Ph)		133.3 d	128.9 ^{h)}		129.4 d	129.6 d	129.6 d	130.7 d	129.0 d		129.3 d		128.6 d		128.5 d
$^3J(\text{P-1,C-m})$		21.7	15.2 ^{j)}		12.8	13.2	12.8	14.0	12.6		12.6		11.7		12.1
C-p (1-Ph)		134.8 d	132.6 d		133.1 d	133.7 d	133.8 d	136.5 d	132.6 d		132.8 d		132.0 d		131.9 d
$^4J(\text{P-1,C-p})$		3.1	2.4		3.2	2.9	3.3	3.1	2.6		2.6		2.6		2.1
C-i (3-Ph)		134.7 dd	126.5 ^{h)}		127.4 dd	124.6 dd	125.5 dd	113.5 dd	121.1 d		120.8 d		118.7 d		121.1 d
$^1J(\text{P-3,C-i})$		11.6	91.3 ^{j)}		89.4	87.3	87.4	85.8	88.1		88.1		87.6		87.3
$^3J(\text{P-1,C-i})$		7.9			3.5	3.7	3.4	2.6							

Tab. 1 (Fortsetzung)

δ J [Hz]	4a	4b	6a ^{b)}	Z-6b	E-6b ^{b)}	1a ^{b)}	1b ^{b,d)}	7a ^{b)}	8a ^{c)}	9a	8b ^{c,d)}	9b ^{d)}	10a ^{c,e)}	11a ^{e)}	10b ^{c,e)}
C- <i>o</i> (3-Ph)	128.2 d	131.5 ^{h)}			132.1 d	131.7 d	132.0 d	133.9 d	132.9 d		133.2 d		133.1 d		133.5 d
² J (P-3,C- <i>o</i>)	7.9	11.3 ^{j)}			11.7	11.7	11.9	12.8	10.5		10.5		10.5		10.2
C- <i>m</i> (3-Ph)	129.5 d	128.9 ^{h)}			129.5 d	129.3 d	129.5 d	130.3 d	129.7 d		129.4 d		130.3 d		129.7 d
³ J (P-3,C- <i>m</i>)	12.8	11.0 ^{j)}			12.8	13.2	13.3	14.5	12.6		13.6		12.6		12.9
C- <i>p</i> (3-Ph)	129.7 s	132.8 d			133.4 d	133.1 d	133.3 d	135.8 d	134.1 d		134.0 d		134.6 d		134.1 d
⁴ J (P-3,C- <i>p</i>)		2.4			3.2	2.9	2.9	3.1	3.1		3.2		2.6		2.9
C- <i>i</i> (6-Ph)	121.5 d				133.2 d										
³ J (P-3,C- <i>i</i>)					15.5										18.2
⁴ J (P-1,C- <i>i</i>)	4.0														2.5
C- <i>o</i> (6-Ph)	131.5 d				130.0 s										128.4 d ^{m)}
⁵ J (P-1,C- <i>i</i>)	3.1														1.3
C- <i>m</i> (6-Ph)	128.2 d				129.1 s										128.8 s ^{m)}
⁶ J (P-1,C- <i>i</i>)	0.6														
C- <i>p</i> (6-Ph)	129.7 s				130.3 s										129.4

a) Die Bezifferung der P- und C-Positionen in den ringoffenen Verbindungen **4** sowie **8–11** schließt sich derjenigen in den cyclischen Verbindungen **1** und **6** an; C-6 bezieht sich auf den Substituenten in 4-Stellung. — b) Die Zuordnung der Signale der *i*-, *o*- und *p*-Kohlenstoffatome zum 1- bzw. 3-Phenylrest ist willkürlich. — c) Die Zuordnung der Signale der *o*-, *m*- und *p*-Kohlenstoffatome zum 1- bzw. 3-Phenylrest ist willkürlich. — d) Lit. [2] — e) Zuordnung der Spektren zu **10**, **11** versuchsweise. — f) Zuordnung zu P-1 oder P-3 willkürlich. — g) J (2-H,6-H) zum Wasserstoff *trans* zu P-3. — h) X-Teil eines ABX-Spinsystems mit $J(AB)/\nu_{AB} \sim 2$ (s. Text). — i) Überlagert mit den Signalen der Phenylprotonen. — j) $N = J(P-1,H) + J(P-3,H)$ bzw. $= J(P-1,C) + J(P-2,C)$. — k) $^1J(C,H) = 145.5$ Hz. — l) $^1J(C,H) = 137.7$ Hz, $^3J(C,H) = 5.2$ Hz. — m) Versuchsweise C-*o*,*m* zugeordnet.

an. Diese ist vergleichsweise langsam und z.B. in Chloroformlösung bei Raumtemperatur erst nach 5 Monaten soweit abgeschlossen, daß NMR-spektroskopisch kein **6a** mehr erkennbar ist. Triethylamin in Acetonitril beschleunigt die Umlagerung, daß sie in einer Stunde vollständig abläuft.

Für die mechanistische Deutung der Cyclisierung **4** \rightarrow **6** ist zu berücksichtigen, was man über das Propargyltriphenylphosphonium-Ion weiß^[6]: Basenkatalysiert lagert es sich in das Allenyltriphenylphosphonium-Ion um, und auch jede nucleophile Addition daran wird regelmäßig durch diese Isomerisierung eingeleitet. Eine Isomerisierung gleicher Art ist auch für die Verbindungen **4** zu erwarten und sollte zu den Allenylverbindungen **5** führen. Diese sollten dann am zentralen Allenkohlenstoff intramolekular mit der verbliebenen Phosphanfunktion weiterreagieren, gefolgt von der 2,5-Verschiebung eines Protons zu **6**. Wenn diese Reaktionen schnell ablaufen, läßt sich **5** nicht direkt nachweisen, und tatsächlich erbrachte die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion keine Anzeichen für **5**. Im Einklang mit der skizzierten Deutung stehen die beobachtete Basenkatalyse des Ringschlusses und die spezifische Bildung des Fünfrings. Sie erklärt hingegen nicht die kinetisch bedingte Bildung des *Z*-Isomers von **6b**. Diese entspricht andererseits der allgemein vorherrschenden *anti*-Addition an Alkine^[7].

Die Strukturen der Produkte **4**, **6** und **1a** werden durch ihre NMR-Spektren (Tab. 1) belegt. Die Zuordnung der 1H - und ^{13}C -Signale folgt aus den 1H , 1H -COSY- und ^{13}C , 1H -verschiebungskorrelierten 2D-Spektren und wird durch Vergleiche mit Literaturwerten gestützt.

Jedes ^{13}C -NMR-Signal der angeführten Spektren stellt den X-Teil eines ABX-Spinsystems (mit den beiden Phosphorkernen als A und B) dar. Gleiches gilt für die 1H -NMR-Signale, wenn man von den zusätzlichen 1H , 1H -Kopplungen absieht. Solange das Ver-

hältnis J_{AB}/ν_{AB} klein ist, bildet das X-Signal ein Doppeldublett mit J_{AX} und J_{BX} als Aufspaltungsparametern^[8]. Das gilt hinlänglich noch für **E-6b** mit $J_{AB}/\nu_{AB} = 0.2$, nicht mehr aber für **6a** mit $J_{AB}/\nu_{AB} = 1.9$. Aus den X-Signalen ist hier nur $N = J_{AX} + J_{BX}$ als Frequenzabstand der dominierenden Dublettlinien zu entnehmen. Die Kopplungssumme N aus dem 1H -NMR-Signal der 5-CH₂-Gruppe in **6a** ist mit 2.1 Hz betragsmäßig viel kleiner als $^2J(P-1,5-H)$ und $^3J(P-3,5-H)$ in **6b**, so daß auf entgegengesetzte Vorzeichen dieser beiden Kopplungskonstanten zu schließen ist. In gleicher Weise kann aus dem Vergleich von N der ^{13}C -NMR-Signale von **6a** mit $J(P-1,C)$ und $J(P-3,C)$ von **E-6b** gefolgert werden, daß $^1J_{PC}$ und $^3J_{PC}$ für C-5, C-*i* (1-Ph) und C-*i* (3-Ph) gleiches, $^1J_{PC}$ und $^2J_{PC}$ für C-4 hingegen wahrscheinlich entgegengesetztes Vorzeichen haben.

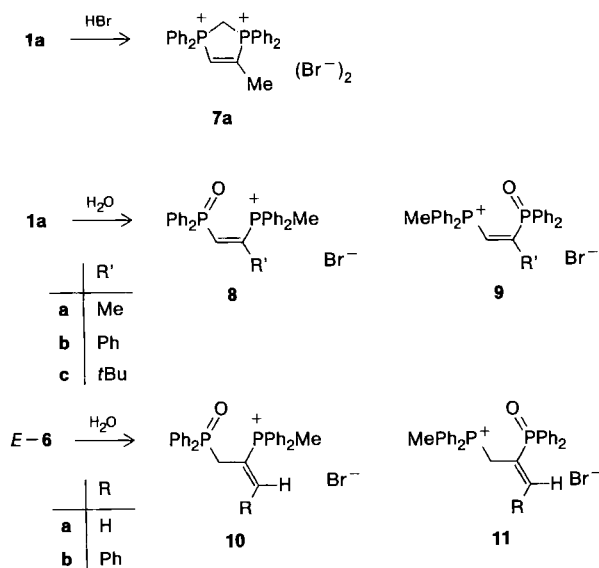
Die chemischen Verschiebungen und Phosphorkopplungen von 2-H ($\delta \approx 2$, $^2J_{PH} \approx 10$ Hz) und C-2 ($\delta \approx 4$, $^1J_{PC} \approx 110$ Hz) in **6** und **1** sind charakteristisch für Ylide vom Typ $R_3P=CH-PR_3^+$ ^[9,10] und auch mit denen in einem 1 λ^5 ,3 λ^5 -Diphosphinin^[5] vergleichbar.

Hydrolyse

Als quartäres Phosphoniumsalz ist **4b** erwartungsgemäß hydrolysestabil. In Acetonitrillösung tritt mit überschüssigem Wasser sehr langsam (im Laufe von Monaten) Umlagerung zu **6b** und dann auch dessen Hydrolyse (s.u.) ein.

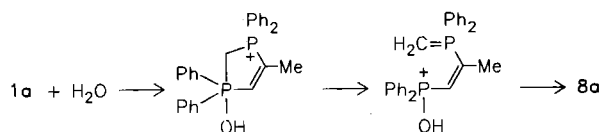
Mit der Umlagerung **4a** \rightarrow **1a** bekommt die PCP-Gruppierung Ylidcharakter; eine MNDO-Berechnung^[11] ergibt für die Modellverbindung **1a** mit H anstelle von Ph folgende Verteilung der Ladung auf die einzelnen Ringglieder: 1 (PH₂) +0.73, 2 (CH) -0.58, 3 (PH₂) +0.72, 4 (CMe) +0.08, 5 (CH) +0.05. C-2 trägt also eine bemerkenswert hohe negative Ladung. Seine Basizität kommt in der Addition von Bromwasserstoff an **1a** zum Dibromid **7a** zum Ausdruck.

Auch die Hydrolyse von **1a** dürfte durch die 2-Protonierung eingeleitet werden. Sie führt unter spezifischer Ringöffnung an der PCP-Gruppierung zu den beiden isomeren Phosphinoylpropenylphosphonium-bromiden **8a**, **9a** im Verhältnis 3:2. Die gleiche Spaltung wird auch für **1b** und **1c** mit Ph bzw. *t*Bu als 4-Substituent gefunden, allerdings mit einem höheren Anteil für **8** (24:1) bzw. mit **8** als alleinigem Produkt^[2,12]. Die Verbindungen **7–9** werden durch ihre NMR-Spektren (Tab. 1) eindeutig belegt.



Auch die Diphospholium-Ionen **6a**, **b** erleiden bei der Hydrolyse die gleiche Öffnung des Rings an der PCP-Gruppierung, wobei eines der beiden möglichen Produkte **10** und **11** bei weitem überwiegt. Wir nehmen an, daß es sich dabei um das Isomere **10** handelt; eine eindeutige Entscheidung lassen die NMR-Spektren (Tab. 1) allerdings nicht zu.

Die leichte hydrolytische Spaltung der PCP-Einheit von **1** und **6** steht im Gegensatz zur Hydrolysestabilität der gleichen Einheit in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_3^+$ ^[12]. Sie läßt sich darauf zurückführen, daß eine Koordinationserhöhung am tetraedrischen Phosphor im Fünfring begünstigt ist und die nucleophile Substitution daran deshalb schneller ablaufen kann. Bei der Substitution wird eine axiale Bindung gelöst, und da der Fünfring am pentakoordinierten Phosphor stets eine axial-äquatoriale Stellung einnimmt, wird dabei der Ring geöffnet^[13]. In den Verbindungen **1** und **6** bieten sich dafür vier verschiedene PC-Bindungen an. Die Wahl fällt auf die Bindungen zu C-2, da im Öffnungsprodukt eine negative Ladung an diesem Kohlenstoff als Ylid stabilisiert ist. Ein O,C-Protonentransfer führt dann zum Endprodukt. Der skizzierte Reaktionsweg ist am Beispiel **1a** → **8a** wiedergegeben.



Er erklärt auch, daß **8** verglichen mit **9** (und **10** im Vergleich zu **11**) bevorzugt gebildet wird, da hier der Hydroxidangriff nicht durch einen α -Substituenten behindert wird.

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

Experimenteller Teil

Die Synthesen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Inertgas durchgeführt. — Schmelzpunkte: Lintström-Apparat, unkorrigiert. — ^1H - und ^{13}C -NMR: Jeol EX 400 bei 400 bzw. 100.5 MHz. — ^{31}P -NMR: Jeol GSX 270 bei 109.4 MHz.

[(Diphenylphosphino)methyl]diphenyl(propargyl)phosphonium-bromid (**4a**) und 4,5-Dihydro-4-methylen-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-diphospholium-bromid (**6a**)

a) Zur gerührten Suspension von 8.71 g (22.7 mmol) **2** in 30 ml Acetonitril wurde eine Lösung von 1.71 ml (22.7 mmol) **3a** in 10 ml Acetonitril getropft. Der nach 2 d abgetrennte Bodenkörper, 8.78 g (77%), bestand laut ^{31}P -NMR-Spektrum aus **4a** und **6a** (1:2).

b) Zu 5.33 g (13.9 mmol) **2** in 20 ml Chloroform wurde eine Lösung von 1.05 ml (13.9 mmol) **3a** in 10 ml Chloroform getropft. Nach 2 d zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale von **6a** und **1a** (98:2). Nach Abdestillieren des Lösemittels i. Vak., Aufrühren des Rückstands mit Ether, Abtrennen und Umkristallisieren aus 30 ml Acetonitril wurden 5.31 g (76%) **6a** als beigefarbenes Pulver erhalten, Schmp. 228–231 °C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BrP}_2$ (503.4) Ber. C 66.79 H 5.01 Gef. C 66.77 H 5.13

c) Bei einer gleichen Umsetzung in 30 ml Benzol begann sich nach 20 min aus der Lösung **6a** abzuscheiden und wurde nach 2 d abgetrennt, gewaschen und getrocknet, 6.90 g (88%). Es enthält nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum 5% **1a**.

(E)-4-Benzyliden-4,5-dihydro-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-diphospholium-bromid (**E-6b**): Aus 1.66 g (2.86 mmol) **4b** in 10 ml Acetonitril und 0.40 ml (2.9 mmol) Triethylamin entstand nach Rühren bei Raumtemp. (2 d) eine klare rote Lösung, deren ^{31}P -NMR-Spektrum Z- und E-**6b** im Molverhältnis 1:1, nach weiteren 7 d im Verhältnis 1:11 ausweist. Der nach Einengen i. Vak. auf die Hälfte und Zugabe von 30 ml Ether gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und aus 3 ml Dichlormethan umkristallisiert; 0.95 g (50%) blaßgelbe Kristalle, die i. Vak. trübe werden und unscharf ab 163 °C schmelzen.

$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{BrP}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (664.4) Ber. C 63.27 H 4.70
Gef. C 63.41 H 4.74

4-Methyl-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-diphospholium-bromid (**1a**): Aus 2.41 g (4.79 mmol) **6a** in 40 ml Acetonitril entstand nach Rühren mit 0.67 ml (4.8 mmol) Triethylamin eine klare gelbe Lösung. Nach 30 min begann sich daraus ein Niederschlag abzuscheiden. Er wurde nach 24 h abgetrennt. Durch Einengen der Mutterlauge und Zugabe von 10 ml Ether wurde eine weitere Fraktion erhalten; 1.97 g (82%) hellgelbes Pulver, Schmp. 229–231 °C (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{BrP}_2$ (503.4) Ber. 66.79 H 5.01 Gef. C 66.39 H 5.15

441 mg (0.88 mmol) **1a** in 5 ml Chloroform und 1.05 ml (vor-rätigem und nicht vorher gereinigtem) Benzylbromid wurden 10 d bei Raumtemp. gerührt. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Öl wurde 7 d mit Ether gerührt. Der gebildete Feststoff (412 mg) bestand nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum zu 80% aus **7a**.

(Z)-[2-(Diphenylphosphino)-1-methylethenyl]methyldiphenylphosphonium-bromid (**8a**): Eine Mischung von 632 mg (1.26 mmol) **1a** in 10 ml Acetonitril und 23 μl (1.3 mmol) Wasser wurde 6 d bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine klare Lösung. Nach Abde-

stillieren des Lösungsmittels und Rühren des Rückstands mit Ether verblieben 490 mg Feststoff. Er bestand nach dem ^{31}P -NMR-Spektrum aus **8a** und **9a** im Verhältnis 3:2. Durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether wurde daraus 291 mg (41%) **8a** · 1/2 CH_2Cl_2 als farblose Kristalle, Schmp. 206–208 °C, erhalten.

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrOP}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}$ (563.8) Ber. C 60.71 H 5.01
Gef. C 60.59 H 5.13

[2-(Diphenylphosphinoyl)-1-methylenethyl]methylidiphenylphosphonium-bromid (**10a**): Eine Mischung von 1.05 g (2.09 mmol) **6a** in 15 ml Acetonitril und 38 μl (2.1 mmol) Wasser wurde 6 d bei Raumtemp. gerührt. Es entstand eine klare Lösung. Das wie vorstehend erhaltene Rohprodukt (953 mg) bestand aus **10a** und **11a** im Verhältnis 10:1. Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether ergab 590 mg (54%) **10a** als farblose Kristalle, Schmp. 238–240 °C.

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrOP}_2$ (521.4) Ber. C 64.50 H 5.22
Gef. C 64.24 H 5.22

(E)-[1-Benzyliden-2-(diphenylphosphinoyl)ethyl]methylidiphenylphosphonium-bromid (**10b**): 199 mg (0.30 mmol) **E-6b** · CH_2Cl_2 wurden wie vorstehend mit 5 μl (0.3 mmol) Wasser umgesetzt. Das isolierte farblose Produkt bestand zu >90% aus **10b**, konnte aber durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether nicht weiter gereinigt werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 137038-81-4 / **1b**: 137038-82-5 / **2**: 2071-20-7 / **3a**: 106-96-7 / **3b**: 1794-48-5 / **4a**: 137008-72-1 / **4b**: 137008-73-2 / **6a**: 137008-74-3 / (Z)-**6b**: 137008-75-4 / (E)-**6b**: 137038-75-6 / **7a**: 137038-83-6 / **8a**: 137008-76-5 / **8b**: 137038-84-7 / **9a**: 137008-77-6 / **9b**: 137008-78-7 / **10a**: 137008-79-8 / **10b**: 137008-80-1 / **11a**: 137008-81-2

- [¹] G. Märkl, Z. *Naturforsch., Teil B*, **1963**, *18*, 1136–1137.
[²] A. Schmidpeter, P. Mayer, J. Stocker, K. A. Roberts, P. J. Stang, *Heteroatom. Chem.* **1991**, *2*, 569–573.
[³] K. Eiter, H. Oediger, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *682*, 62–70.
[⁴] Ein 1,3-Diphosphafulven-Abkömmling mit einer Phenylimino-gruppe anstelle der Methylengruppe wurde vor kurzem beschrieben: E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, H. Riffel, *Phosphorus Sulfur* **1988**, *37*, 159–169.
[⁵] Für einen gut vergleichbaren Fall wurde kürzlich die gleiche Protonenverschiebung von einer endo- zu einer exocyclischen Methylengruppe beschrieben; sie führt dort zu einem 5-Methyl-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphosphinin: H. Schmidbaur, S. Gamper, C. Paschalidis, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1525–1530.
[⁶] E. E. Schweizer, S. DeVoe Goff, W. P. Murray, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 200–205.
[⁷] J. I. Dickstein, S. I. Miller in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**, Kap. 19; C. Larpent, H. Patin, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4577–4580.
[⁸] R. J. Abraham, H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 216–230.
[⁹] R. Appel, U. Baumeister, Z. *Naturforsch., Teil B*, **1980**, *35*, 513–516.
[¹⁰] H. Schmidbaur, R. Herr, C. Zybilla, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3374–3380.
[¹¹] W. Thiel, QCPE-Program Nr. 353, **1978**, modifiziert von J. Kroner.
[¹²] Auch für das Benzo-1,3-diphospholium-Ion wurde die hydrolytische Öffnung der PCP-Gruppierung beobachtet: G. A. Bowmaker, R. Herr, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567–3579.
[¹³] Eine leicht eintretende Ringöffnung wird auch bei der Hydroxidumsetzung von λ^5 -Phospholiumsalsen beobachtet: F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 429–452. Vgl. dazu die Hydrolyse von Fünfring-Phosphorsäureestern: F. H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 70–78.

[299/91]