

# Ylidyl-dihalogenphosphane – Strukturbilder einer sich anbahnenden Dissoziation

Alfred Schmidpeter\*, Heinrich Nöth<sup>[\*]</sup>, Georg Jochem, Hans-Peter Schrödel und Konstantin Karaghiosoff

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-80333 München, Germany

Eingegangen am 9. August 1994

**Key Words:** Ylides, dichloro- and dibromophosphanyl- / Enamines, dichlorophosphanyl- / Phosphonium ions, chlorophosphaalkenyl- / Stereoelectronic (anomeric) effect and anionic hyperconjugation

## Ylidyl-dihalophosphanes Provide Structural Snapshots on Their Way to Dissociation

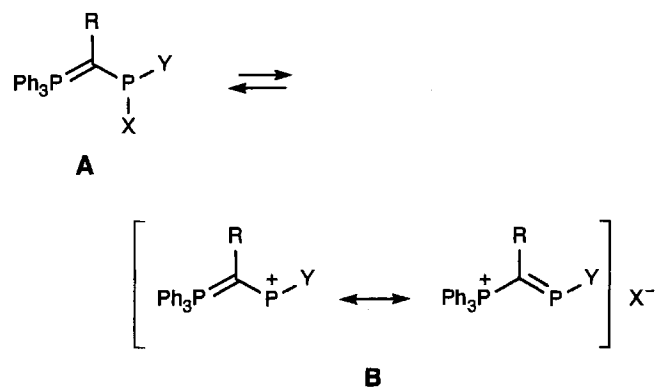
The reaction of phosphonium ylides with phosphorus trihalides has been studied for the synthesis of ylidyl-dihalophosphanes (= dihalophosphanyl ylides)  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}-\text{PX}_2$  **3**,  $\text{X} = \text{Cl}$ , and **9**,  $\text{X} = \text{Br}$ . Compounds **3**,  $\text{R} = \text{aryl}$ , are readily prepared from the phosphonium bromides  $[\text{Ph}_3\text{P}-\text{CH}_2\text{R}]\text{Br}$ , compounds **3**,  $\text{R} = \text{alkyl}$ ,  $\text{SiMe}_3$  or  $\text{PCl}_2$ , and **9** are obtained from silylides  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}-\text{SiMe}_3$ , compound **3**,  $\text{R} = \text{PPh}_3^+$  results from the addition of  $\text{PCl}_3$  to the hexaphenylcarbodiphosphorane. A ( $\beta$ -morpholinovinyl)dichlorophosphane **12** has also been prepared. Ylides **3** are oxidized by sulfur and selenium and are converted to ylidyl-chlorophosphonium (= chlorophosphaalkenyl-phosphonium) salts  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{CR}=\text{PCl}]\text{AlCl}_4$  **10**. In the  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra of **3** and **9** the geminal coupling  $^2J_{\text{PP}}$  indicates the phosphorus lone pair to be synperiplanar

to the phosphonio group. In one case the  $\text{P(III)}-\text{C}$  rotation barrier has been estimated from VT- $^{31}\text{P}$ -NMR spectra. By X-ray crystallography the structures of **3**,  $\text{R} = \text{Me}$ , 2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{PCl}_2$ , of **9**,  $\text{R} = \text{Me}$  (two molecules),  $\text{SiMe}_3$ , of an ylidyl-selenophosphonyl dichloride (**11b**), and of **12** have been analyzed. They provide representatives for the full range of rotation from the symmetric conformer with two equal  $\text{P}-\text{X}$  bonds to the conformer with one  $\text{P}-\text{X}$  bond perpendicular to the PCP plane and with this bond being extremely elongated. Thus, they map out the pathway to  $\text{P}-\text{X}$  bond breaking. On this way the initial charge transfer from the ylidic carbon to the antibonding  $\text{P}-\text{X}$  orbital ends up in a  $\pi$  donation and  $\text{P}-\text{X}$  dissociation.

„Although direct observation of a molecule along the reaction pathways does not seem feasible, its visualization at least does“. Das zu leisten verspricht die Strukturkorrelations-Hypothese: „If a correlation can be found between two independent parameters describing the structure of a given structural fragment in a variety of environments, then the correlation function maps a minimum energy path in the corresponding parameter space“<sup>[1]</sup>. Bei dem hier zu beschreibenden Vorgang handelt es sich um die Heterolyse einer Phosphor(III)-Halogen-Bindung oder vielmehr um die Einleitung dieser Heterolyse. Zur Wegmarkierung dienen die Strukturen von sieben Dihalogenphosphanen. Die „Schnappschüsse entlang des Wegs“, die sie bieten, sind einerseits hinreichend verschieden und passen andererseits gut genug zusammen, um daraus einen überzeugenden vorgangsbeschreibenden Film zu machen. Die Reihenfolge, in der die Schnappschüsse dazu angeordnet werden müssen, ist überdies nicht zufällig, sondern ist in den meisten Fällen einsichtig.

Unabhängig von der Art der sonstigen Substituenten sind Phosphor(III)-halogenide in aller Regel kovalent, und ionische Vertreter sind die seltene Ausnahme. Letztere finden sich dort, wo die bei der Dissoziation am Phosphoratom induzierte Kationladung effektiv auf die übrige Molekel verteilt werden kann, wie z.B. in bestimmten Azaphos-

pholium-halogeniden<sup>[2–6]</sup>. Im gleichen Sinn sollten bei acyclischen Chlorphosphanen zwei Amino-<sup>[7]</sup>,  $\beta$ -Amino-vinyl-<sup>[8–10]</sup> oder Phosphanimidylgruppen<sup>[11]</sup> am halogentragenden Phosphoratom die Dissoziation begünstigen. Tatsächlich bewirken sie zwar noch keine Dissoziation, ermöglichen aber die Bildung von mehr oder weniger stabilen Phosphenium-tetrachloraluminaten, -tetrafluoroboraten oder -trifluormethansulfonaten. Diesbezüglich wirksamer erweisen sich Phosphoniumylidyl-Substituenten; in Kombination mit einem Amino- und  $\beta$ -Aminovinylsubstituenten **Y** führen sie zu Chlorphosphanen **A**,  $\text{X} = \text{Cl}$ , die in polaren Solventien spontan zu **B** dissoziieren<sup>[12]</sup>.



[\*] Röntgenstrukturanalysen.

Verbindungen **A**,  $X = Cl$ , in denen **Y** ein Phosphanimidyrest ( $-N=PPh_3$ )<sup>[13]</sup> oder ein zweiter Phosphoniumylidylrest ( $-CR=PPh_3$ )<sup>[12,13]</sup> ist, liegen bereits im Kristall ionisch als **B** vor<sup>[14]</sup> und sind dementsprechend nur mehr in polaren Solvenzien löslich.

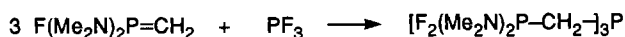
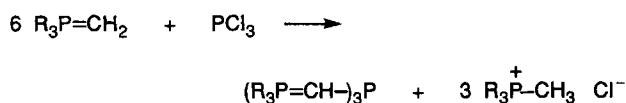
Offensichtlich wird **B** dadurch begünstigt, daß hier die Phospheniumladung in eine Phosphoniumladung übergehen kann, wie es die rechts angegebene Grenzformel zum Ausdruck bringt. Strukturell kommt deren Bedeutung u.a. darin zum Ausdruck, daß der Diederwinkel  $P-C-P-Y$  in **B** nahe bei  $180^\circ$  liegt<sup>[14]</sup>, während er für **A** wie bei fast allen anderen strukturell untersuchten Phosphanyl-yliden<sup>[15-19]</sup> um die  $130^\circ$  zu erwarten wäre.

Das Auftreten der Gleichgewichtsform **B** zeigt, daß die für die Heterolyse der  $P-Cl$ -Bindung nötige Energie in diesen Fällen durch die Reorganisation im Kation aufgebracht wird. Auch wo die Heterolyse noch nicht erreicht wird und mithin die Gleichgewichtsform **A** vorliegt, sollte gleichwohl diese Strukturänderung schon einsetzen und zur Energiebilanz beitragen, während sich die  $P-Cl$ -Bindung dehnt. Der Aktivierungsberg, über den die Dissoziation läuft, könnte auf diese Weise flach bleiben und an seiner Flanke für verschiedene Verbindungen **A** verschieden positionierte Minima bieten. Die zugehörigen Strukturen würden dann den Weg markieren, über den sich die Dissoziation zu **B** anbahnt.

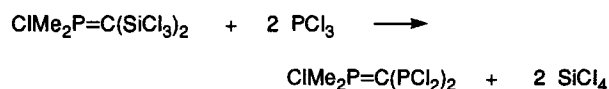
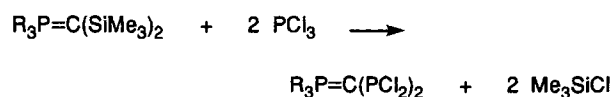
Für die Untersuchung erschienen uns Ylidyl-dichlorphosphane (= Dichlorphosphanyl-ylide) **A**,  $X = Y = Cl$ , und die entsprechenden Bromverbindungen mit  $X = Y = Br$  am besten geeignet. Die Verbindungen sollten noch eindeutig kovalent sein, einen eventuellen Übergang zu **B** jedoch anhand eines intramolekularen Vergleichs der beiden Halogenatome gut erkennen lassen: Im Idealfall der Form **A** wären diese gleich, mit der Annäherung an die Form **B** dagegen zunehmend unterschiedlich gebunden. Wir hofften, daß verschiedene Substituenten **R** am Ylidkohlenstoff den Einfluß des Ylidylrestes soweit abwandeln würden, daß signifikant verschiedene Strukturen zustandekämen. Zur Orientierung sollte in den Vergleich zusätzlich ein ( $\beta$ -Amino-vinyl)dichlorphosphan einbezogen werden. Schließlich war noch von Interesse, welche Veränderungen an der  $PCl_2$ -Einheit eine Oxidation des Phosphors mit sich bringt.

### Reaktionen der Phosphonium-ylide mit Phosphortrihalogeniden

Für die Darstellung von Ylidyl-dihalogenphosphanen bietet sich die elektrophile Substitution eines Ylids mit einem Phosphortrihalogenid an. Bislang berichten vier Arbeiten über Umsetzungen dieser Art. In zwei dieser Arbeiten werden jedoch alle drei Halogenfunktionen am Phosphor ersetzt<sup>[20,21]</sup>:

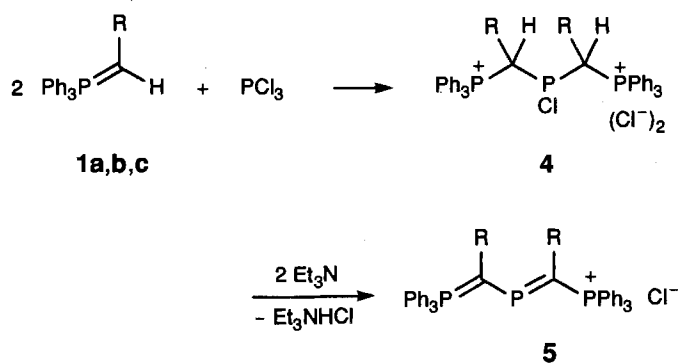
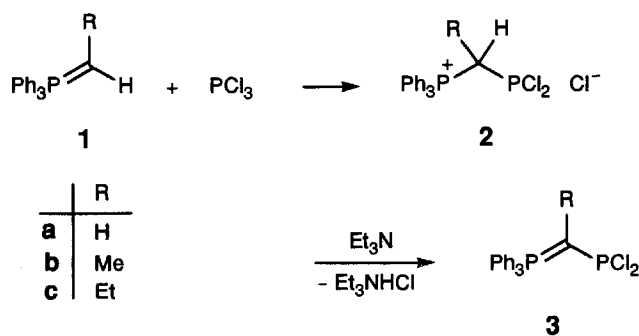


In den beiden anderen werden umgekehrt zugleich zwei  $PCl_2$ -Gruppen am Ylidkohlenstoff eingeführt<sup>[22,23]</sup>.

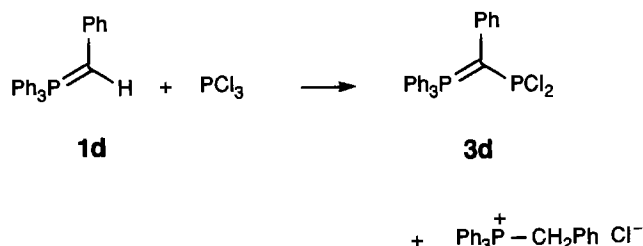


Die Produkte sind nur im zweiten Fall näher charakterisiert worden.

Wie eigene Versuche zeigen, addieren sich die Alkyliden-triphenylphosphorane **1** an Phosphortrichlorid unter Bildung von [1-(Dichlorphosphanyl)alkyl]triphenylphosphonium-chloriden **2**. Die Reaktion wird stets von einer zweifachen Addition zu **4** begleitet, deren Anteil in der Reihenfolge  $R = H, Me, Et$  abnimmt. Die Doppeladdition läßt sich auch dann nicht unterdrücken, wenn die Lösung von **1** in Ether zu einer auf  $-78$  bis  $-40^\circ C$  gekühlten Lösung von viel überschüssigem  $PCl_3$  gegeben wird. Unter diesen Bedingungen gehen typischerweise 50% ( $R = H$ ), 40% ( $R = Me$ ) bzw. 10% ( $R = Et$ ) von **1** in die Bildung von **4** ein. Triethylamin setzt aus **2** die entsprechenden Ylidyl-dichlorphosphane **3** frei. Aus **4** entstehen dabei die Bisylidylphosphonium-chloride **5**<sup>[12]</sup>. Im Fall von **2a** ( $R = H$ ) ist das Freisetzen des Ylids von einer Dismutation begleitet, und das gebildete **3a** erleidet langsam eine weitere Kondensation<sup>[24]</sup>.



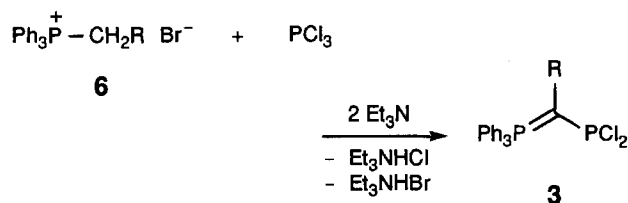
Auch das Benzyldenphosphoran **1d** reagiert mit überschüssigem  $\text{PCl}_3$  im Molverhältnis 2:1, und zwar unter Umylidierung. Im Fall der C-Phenylsubstitution entsteht also anstelle des Doppeladdukts **4**,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**4d**) ein äquimolares Gemisch des Ylidyl-dichlorphosphans **3d** und des Benzyldiphosphonium-chlorids. **4d** kann jedoch aus **5**,  $\text{R} = \text{Ph}$  (**5d**)<sup>[12]</sup> und  $\text{HCl}$  dargestellt werden.



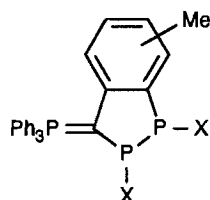
Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der C-Alkyl- und -Arylverbindungen erwiesen sich für ihre Darstellung unterschiedliche Wege als zweckmäßig.

#### Darstellung der Ylidyl-dihalogenphosphane

Die C-Arylverbindungen **3d–h** werden am günstigsten unmittelbar aus den Benzyltriphenylphosphonium-bromiden **6d–h** durch Umsetzen mit Phosphortrichlorid und Triethylamin bei Raumtemperatur oder, im Fall von **3h** zur Vermeidung von Nebenreaktionen, bei  $-78^\circ\text{C}$  gewonnen. Diese Substitution am  $\alpha$ -Kohlenstoff eines Benzyldiphosphonium-Ions mit  $\text{PCl}_3$  in Gegenwart von Triethylamin einschließlich Deprotonierung zum Ylid wurde bereits für die Synthese eines Diphosphonio-isophosphindols angewendet<sup>[25]</sup>. Dort wird das Ylidyl-dichlorphosphan **3i** als nicht isolierbare, aber beobachtbare Zwischenstufe durchlaufen.



	R		R
<b>d</b>	Ph	<b>g</b>	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>e</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>h</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>f</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>i</b>	2-Ph <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>



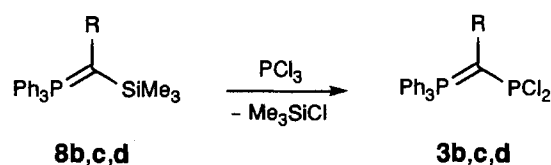
	X
<b>7a</b>	Cl
<b>7b</b>	Br

Bei der Darstellung von **3d, e, f** bilden sich in einer Folge-reaktion kleine Mengen der Diphosphindane **7a**<sup>[26]</sup>; bei

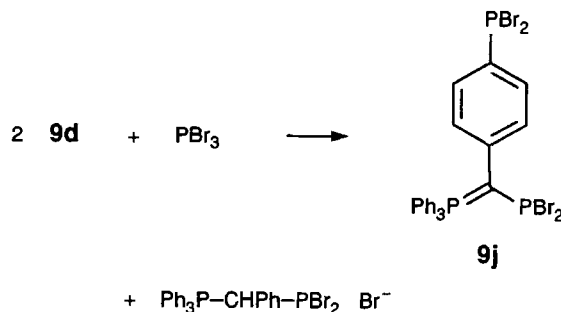
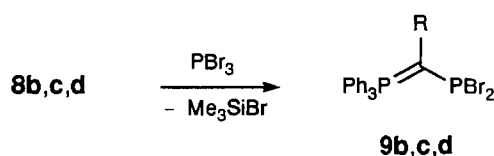
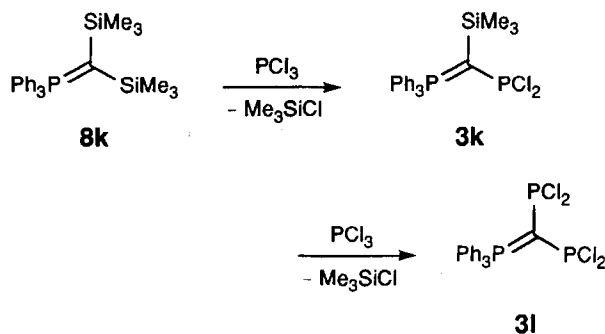
der Darstellung von **3g, h** werden diese Begleitprodukte nicht beobachtet.

Wird für die Umsetzung von **6d, e**  $\text{PBr}_3$  anstelle von  $\text{PCl}_3$  verwendet, so wächst der Anteil des Nebenprodukts **7b**<sup>[26]</sup> so stark an, daß es zweckmäßig ist, die zu **3d, e** analogen Bromverbindungen aus den C-Trimethylsilyl-yliden **8d, e** darzustellen (s.u.).

Die C-Alkylverbindungen **3b, c** sind auf dem vorstehend beschriebenen Weg nicht zugänglich, da Ethyl- und Propyl-triphenylphosphonium-bromid unter diesen Bedingungen nicht reagieren. Sie lassen sich aber glatt aus den C-Trimethylsilyl-yliden **8b, c** mit überschüssigem Phosphortrichlorid gewinnen. Selbstverständlich können auch C-Aryl-ylide wie z. B. **3d** aus **8d** so dargestellt werden.



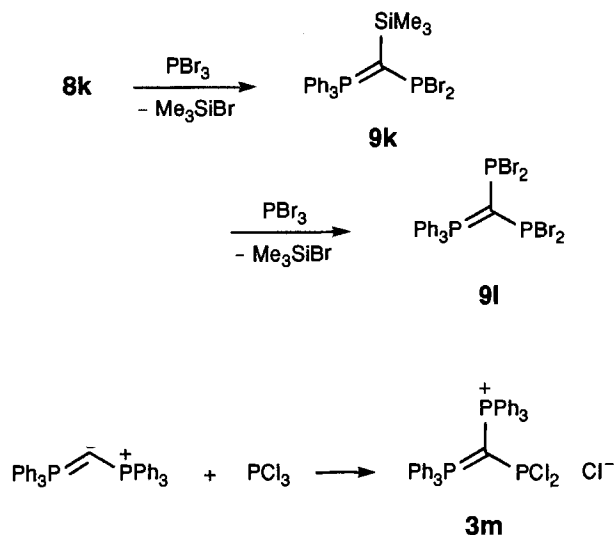
Im [Bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoran **8k** können die beiden Silylgruppen stufenweise durch Dichlorphosphanylgruppen zu **3k** und **3l** substituiert werden. Wie **3a** unterliegt auch **3k** – allerdings langsamer – einer Kondensationsreaktion<sup>[24]</sup>.



Durch die Umsetzung der Trimethylsilyl-ylide **8** mit Phosphortribromid sind die Dibromphosphanyl-ylide **9**

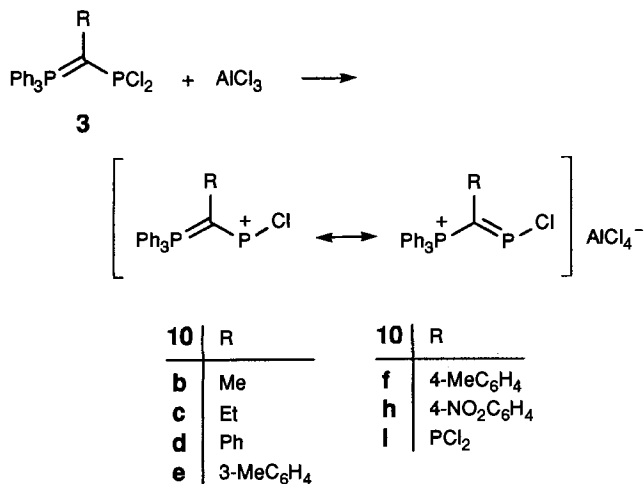
darstellbar. Die Synthese der Phenylverbindung **9d** wird allerdings wieder dadurch beeinträchtigt, daß  $\text{PBr}_3$  den Phenylring elektrophil zu **9j** substituiert.

Das (Dibromphosphanyl)(trimethylsilyl)-ylid **9k** ist wiederum deutlich beständiger als die entsprechende Chlorverbindung **3k**, geht aber letztlich die gleiche Kondensationsreaktion ein<sup>[24]</sup>. Ein C-Phosphonio-substituiertes Ylidyl-dichlorphosphan **3m** entsteht bei der Addition von Phosphor-trichlorid an Hexaphenylcarbodiphosphoran<sup>[27]</sup>.



### Reaktionen der Ylidyl-dichlorphosphane

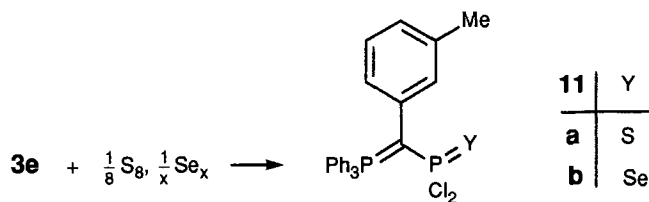
Die Ylidyl-dihalogenphosphane **3** und **9** sind farblose bis gelbe, feuchtigkeitsempfindliche, kristalline Substanzen. Sie lösen sich gut in Dichlormethan, mäßig in Tetrahydrofuran und Benzol. Aluminiumtrichlorid abstrahiert aus den Ylidyl-dichlorphosphanen **3** ein Chlorid-Ion unter Bildung der Tetrachloroaluminate **10**; als Kationen liegen Ylidyl-chlorphosphonium- oder – nach der unten rechts angeschriebenen Grenzformel – (Chlorphosphaalkenyl)phosphonium-Ionen vor. Die *p*-Nitrophenylverbindung **10h** zersetzt sich bei Raumtemperatur rasch.



Auch der Ersatz eines Chloratoms in **3** durch eine Aminogruppe oder einen anderen Donorsubstituenten führt –

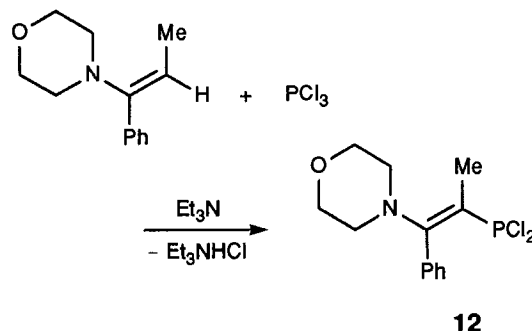
wie einleitend bereits erwähnt – zur Dissoziation, und zwar bereits ohne die Mithilfe eines Chlorid-Akzeptors<sup>[12]</sup>.

Wie der Versuch mit **3e** als Beispiel zeigt, werden die Ylidyl-dichlorphosphane von Schwefel und Selen, wenn auch nur sehr langsam, unter Bildung von **11a, b** oxidiert. Die Schwefelung läßt sich mit Triethylamin katalysieren.



### (β-Aminovinyl)dichlorphosphane

Wie die Ylidyl- sind auch die β-Aminovinyl-Substituenten neutrale, C-gebundene Donorsubstituenten. Auch sie begünstigen die Dissoziation eines Chlorphosphans, allerdings – wie einleitend erwähnt – weniger als jene. Es war deshalb von Interesse, die beiden Substituenten auch in ihrem Einfluß auf die Struktur von Dichlorphosphanen miteinander zu vergleichen. (β-Aminovinyl)dichlorphosphane können aus dem entsprechenden Enamin durch Umsetzen mit Phosphor-trichlorid und Triethylamin dargestellt werden<sup>[10]</sup>. Als neuer Vertreter wurde auf diese Weise die Morpholinovinyl-Verbindung **12** gewonnen. Im gebildeten Isomerenmisch überwiegt mit 86% das *E*-Isomere.



### NMR-Spektren der Ylidyl-dihalogenphosphane und -chlorphosphonium-Ionen

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Dihalogenphosphanyl-ylide **3** und **9** und ihrer Abkömmlinge **10** und **11** sowie der in Tab. 1 zum Vergleich mit aufgeführten [(Dichlorphosphanyl)alkyl]phosphonium-Ionen **2** zeigen AB-Spinsysteme mit chemischen Verschiebungen in den für die jeweilige Struktureinheit gängigen Bereichen<sup>[28]</sup>. Auch die starke Tieffeldverschiebung des Phosphorsignals bei der Bildung des Phosphonium-Ions, also beim Übergang von **3** nach **10**, entspricht der Erwartung.

Die Konstante der geminalen PP-Kopplung wächst bei der Deprotonierung von **2** zu **3**, da der verknüpfende Kohlenstoff aus der tetraedrischen in die trigonal-planare Koordination übergeht, auf etwa den dreifachen Wert an. Für die Dichlor- und Dibromphosphanyl-ylide **3** und **9** liegen die weitaus meisten Werte von  $^2J_{\text{PP}}$  bei  $220 \pm 16$  Hz. Auf

diesem einheitlichen Hintergrund fallen die nur etwa halb so großen Werte für **3l**, **3m** und **9l** ins Auge. Infolge der zweiten  $\text{PX}_2$ -Gruppe (A-Signal) in **3l** und **9l** sowie der zweiten  $\text{PPh}_3^+$ -Gruppe (B-Signal) in **3m** bilden sie  $\text{A}_2\text{B}$ - bzw.  $\text{AB}_2$ -Spinsysteme, wobei die beobachtete Kopplung  $J_{\text{AB}}$  offenbar als dynamischer Mittelwert von zwei stark unterschiedlichen  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungen aufzufassen ist. Seit langem weiß man, daß die geminalen Kopplungen  $^2J_{\text{PH}}^{[29-32]}$  und  $^2J_{\text{PC}}^{[33,34]}$  für die verschiedenen Rotameren von Alkylphosphanen sehr unterschiedliche Werte annehmen<sup>[35,36]</sup>. Entsprechendes gilt für  $^2J_{\text{PP}}$ . Den höchsten Wert erreicht die geminale Kopplung bei synperiplanarer Einstellung des freien Elektronenpaars am dreiwertigen Phosphoratom und des mit diesem Phosphorkern koppelnden Kerns, bei **3** und **9** also dem  $^{31}\text{P}$ -Kern der Phosphoniogruppe. Nach allen bisherigen Beobachtungen an Phosphanyl-yliden<sup>[15-19]</sup> bildet diese Einstellung gleichzeitig das Energieminimum der Rotation und ist dementsprechend auch für die Dihalogenphosphanyl-ylide **3** und **9** als vorherrschend anzunehmen (vgl. folgenden Abschnitt). Das wird durch die erwähnten großen  $^2J_{\text{PP}}$ -Werte für **3** und **9** bestätigt.

Bei **3l** und **9l** können sich jedoch offensichtlich nicht beide  $\text{PX}_2$ -Gruppen in dieser Weise einstellen (vgl. Molekülstruktur von **3l** im folgenden Abschnitt), so daß für die zweite, etwa antiperiplanar eingestellte  $\text{PX}_2$ -Gruppe eine kleinere Kopplung zur Phosphoniogruppe zu erwarten ist. Aus dem beobachteten Mittelwert läßt sich dafür ein Wert nahe Null abschätzen. Wenn aus einer der  $\text{PCl}_2$ -Gruppen von **3l** ein Chlorid-Ion abstrahiert wird, ist damit die Äquivalenz der beiden  $\text{P}^{\text{III}}$ -Atome gebrochen und die in **10l** verbliebene  $\text{PCl}_2$ -Gruppe mit antiperiplanar ausgerichtetem Elektronenpaar liefert ein gesondertes Signal. Die Aufspaltung dieses Signals durch Kopplung mit der Phosphoniogruppe erweist sich tatsächlich als unbeobachtbar klein (Tab. 1). Die beiden  $\text{PCl}_2$ -Gruppen von **3l** wechseln ihre Einstellung rasch. Es gelingt nicht, den Wechsel durch Abkühlen bis auf  $-90^\circ\text{C}$  so weit zu verlangsamen, daß die beiden Einstellungen getrennt zu beobachten wären.

In **3m** sind aufgrund der synperiplanaren Einstellung des  $\text{P}^{\text{III}}$ -Elektronenpaars zu einer der beiden Phosphoniogruppen diese inäquivalent und sollten sich insbesondere wieder in ihrer Kopplung zur  $\text{PCl}_2$ -Gruppe unterscheiden. Tatsächlich geht das bei Raumtemperatur beobachtete  $\text{AB}_2$ -Spektrum beim Abkühlen in ein  $\text{ABC}$ -Spektrum über (Abb. 1). Die Aktivierungsenergie für den B/C-Austausch, also für die Rotation um die  $\text{C}-\text{PCl}_2$ -Bindung, wurde mit Hilfe einer Näherungslösung<sup>[37]</sup> für die Koaleszenz der B,C-Signale zu  $\Delta G^\ddagger = 42 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt.

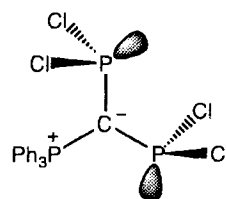
Die Ergebnisse decken sich weitgehend mit den an Diphenylphosphanyl-yliden (**3l**, **m** mit Ph anstelle von Cl) erzielten<sup>[15]</sup>. Als Barriere für die Rotation um die  $\text{C}-\text{PPh}_2$ -Bindung in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$  wurden dort  $48.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für den Ylidkohlenstoff der Verbindungen **3** (Tab. 2) liegen im Verschiebungsbereich der z. B. durch eine Carbonylfunktion resonanzstabilisierten Ylide. Im Vergleich zu den Dialkylphosphanyl- und Diarylphosphanyl-yliden<sup>[16]</sup> ist bei den Dihalogenphosphanyl-yliden

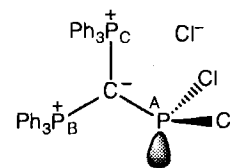
Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der [1-(Dichlorphosphanyl)alkyl]phosphonium-chloride **2**, der (Dichlorphosphanyl)- und (Dibromphosphanyl)-ylide **3** und **9**, der Ylidyl-chlorphosphonium-tetrachloroaluminate **10** sowie der (Dichlorchalcogenophosphoranyl)-ylide **11** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , außer **3a** in Tetrahydrofuran, **3i** und **9b**, **c**, **e**, **l** in Benzol bei  $25^\circ\text{C}$ )

	R	$\delta^{31}\text{P}$ $\text{PPh}_3$	$\delta^{31}\text{P}$ $\text{PCl}_2\text{Br}$	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]
<b>2a</b>	H	19.9	137.9	48.8
<b>2b</b>	Me	26.6	178.9	70.2
<b>2c</b>	Et	26.8	176.5	85.5
<b>2d<sup>a)</sup></b>	Ph	23.9	156.9	55.0
<b>2e<sup>a)</sup></b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24.5	157.5	55.0
<b>2f<sup>a)</sup></b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24.4	157.2	55.0
<b>2h<sup>a)</sup></b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23.4	157.6	58.0
<b>2l<sup>a)</sup></b>	$\text{PCl}_2$	25.3	164.3	50.9
<b>3a</b>	H	18.8	187.5	158.7
<b>3b</b>	Me	23.5	191.1	215.9
<b>3c</b>	Et	23.6	188.6	228.9
<b>3d</b>	Ph	20.6	170.8	228.9
<b>3e</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20.7	171.7	227.4
<b>3f</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20.5	172.3	230.4
<b>3g</b>	2,6-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	20.7	170.6	212.1
<b>3h</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	20.0	164.6	236.6
<b>3i<sup>[25]</sup></b>	$2\text{-Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^+$	22.6	170.6	219.9
<b>3k</b>	$\text{SiMe}_3$	22.4	216.4	223.5
<b>3l</b>	$\text{PCl}_2$	22.9	182.2	105.3
<b>3m</b>	$\text{PPh}_3^+$	24.6	174.3	112.9
<b>9b</b>	Me	20.6	198.8 <sup>b)</sup>	203.8
<b>9c</b>	Et	21.2	195.9	212.1
<b>9d</b>	Ph	18.8	178.3	215.1
<b>9e</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	18.2	179.9	214.5
<b>9j</b>	4-PBr <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>c)</sup>	17.7	158.2	233.5
<b>9k</b>	$\text{SiMe}_3$	22.2	239.1	210.5
<b>9l</b>	$\text{PBr}_2$	23.8	179.8	101.7
<b>10b</b>	Me	25.9	340.7	122.8
<b>10c</b>	Et	24.3	341.0	125.1
<b>10d</b>	Ph	24.5	339.1	123.6
<b>10e</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23.3	338.6	126.2
<b>10f</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23.0	340.1	127.2
<b>10h<sup>d)</sup></b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	23.5	340.0	117.5
<b>10l<sup>d)</sup></b>	$\text{PCl}_2$ <sup>e)</sup>	25.6	396.8	119.0
<b>11a</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24.5	69.4	97.8
<b>11b</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	25.2	42.8 <sup>f)</sup>	104.9

<sup>a)</sup> Als Tetrachloroaluminate. – <sup>b)</sup>  $^3J_{\text{PH}} = 6.9 \text{ Hz}$ . – <sup>c)</sup>  $\delta^{31}\text{P} = 154.9$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 8.3 \text{ Hz}$ . – <sup>d)</sup> Bei  $-40^\circ\text{C}$ . – <sup>e)</sup>  $\delta^{31}\text{P} = 147.7$ ,  $^2J_{\text{PP}}(\text{PCl}) = 32.6$ ,  $^2J_{\text{PP}}(\text{PPh}_3) < 3 \text{ Hz}$ . – <sup>f)</sup>  $^1J_{\text{PSe}} = 870.5 \text{ Hz}$ .



3l

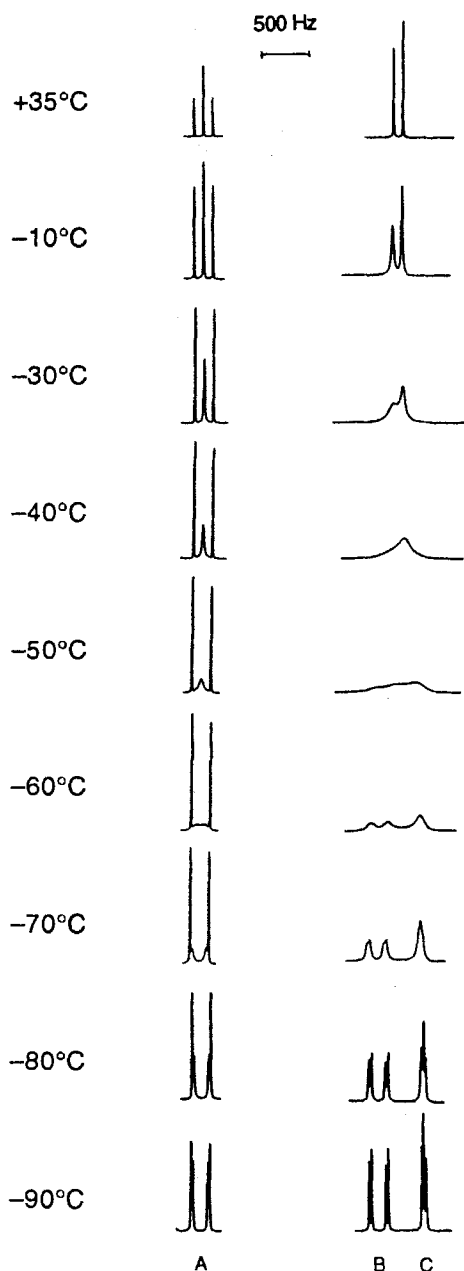


3m

den **3** und **9** die Kopplung des Kohlenstoffatoms mit dem Phosphonio-Phosphoratom,  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C})$ , deutlich kleiner, diejenige mit dem Phosphan-Phosphoratom,  $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C})$ , aber erheblich größer als dort (Tab. 2).

Die Phosphonio-chlorphosphaalkene **10** liegen – wie angedeutet – als *E*-Isomere vor. Ganz allgemein sind die geminalen Phosphor-Element-Kopplungen der *E/Z*-Isome-

Abb. 1. VT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **3m** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu_0 = 109.379$  MHz, Signalbezeichnungen vgl. Formel im Text). Daten bei  $25^\circ\text{C}$  vgl. Tab. 1. Daten bei  $-90^\circ\text{C}$ :  $\delta_{\text{A}}(\text{PCl}_2) = 173.1$ ,  $J_{\text{AB}} = 204.5$  Hz,  $\delta_{\text{B}}(\text{PPh}_3) = 26.9$ ,  $J_{\text{AC}} = 32.0$  Hz,  $\delta_{\text{C}}(\text{PPh}_3) = 21.9$ ,  $J_{\text{BC}} = 24.4$  Hz



ren von Phosphaalkenen deutlich verschieden<sup>[38]</sup> und können zu deren Unterscheidung dienen. Die für **10** gefundenen  $^2J_{\text{PP}}$ -Werte (Tab. 1) sind groß und schließen sich denen von cyclischen Phosphonio-phosphaalkenen<sup>[13,25,26]</sup> an, in denen die *E*-Konfiguration festliegt.

#### Molekülstrukturen der Ylidyl-dihalogenphosphane

Durch Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen wurden die Molekülstrukturen der Ylidyl-dichlorphosphane **3b** (Abb. 2), **3f** (Abb. 3), **3h** (kristallisiert mit zwei Molekülen Benzol, Abb. 4) und **3l** (Abb. 5), der Ylidyl-dibromphosphane **9b** (Abb. 8 und 9) und **9k** (Abb. 10) und

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Ylidkohlenstoffs der (Dihalogenphosphanyl)-ylide **3** und **9** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$ )

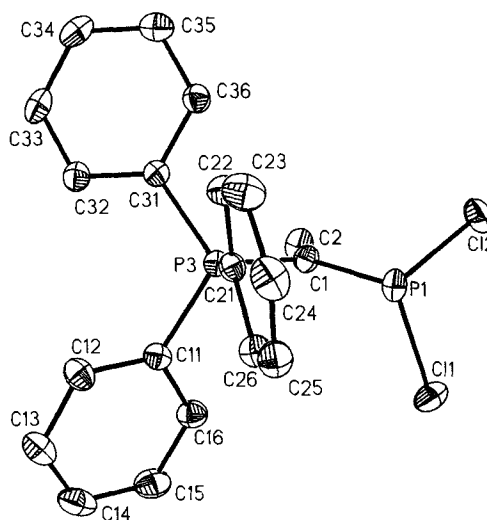
	R	$\delta^{13}\text{C}$	$^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C})$ [Hz]	$^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C})$ [Hz]
a)	H	13.0	115.9	17.6
<b>3b</b>	Me	48.6	100.7	74.4
<b>3c</b>	Et	56.1	94.3	78.9
<b>3d</b>	Ph	57.8	102.3	82.1
<b>3e</b>	3-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	57.9	102.6	83.3
<b>3f</b>	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	57.6	102.2	82.4
<b>3h</b>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58.3	101.2	86.8
<b>3k</b>	SiMe <sub>3</sub>	43.5	92.6	66.5
<b>3l</b>	PCl <sub>2</sub>	53.6	80.1	116.1
<b>3m</b>	PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup>	28.7	79.2	104.8
<b>9b</b>	Me	59.0	91.5	83.0

a) **3a** mit Me anstelle von Halogen<sup>[16]</sup> zum Vergleich.

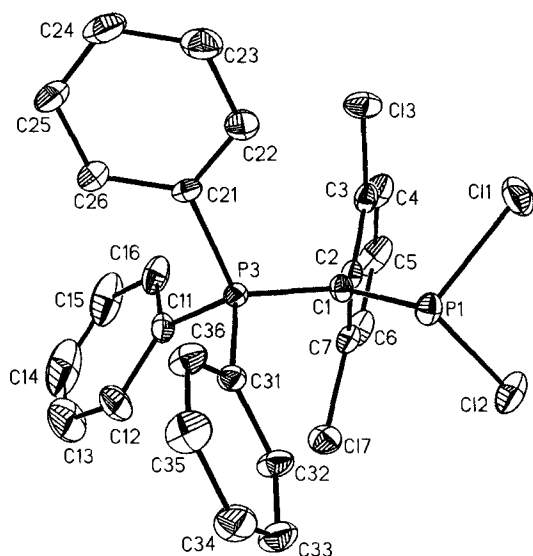
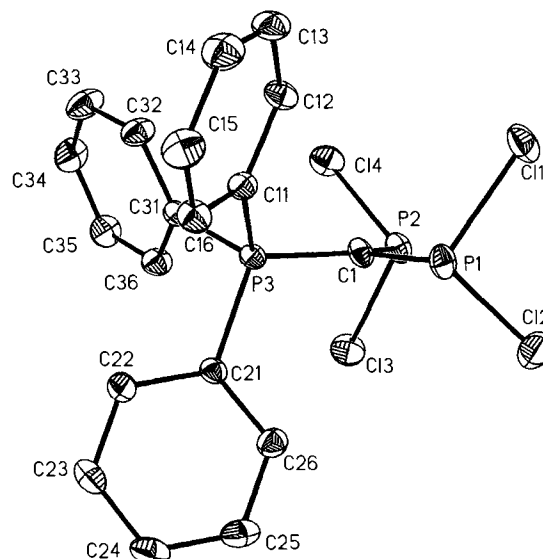
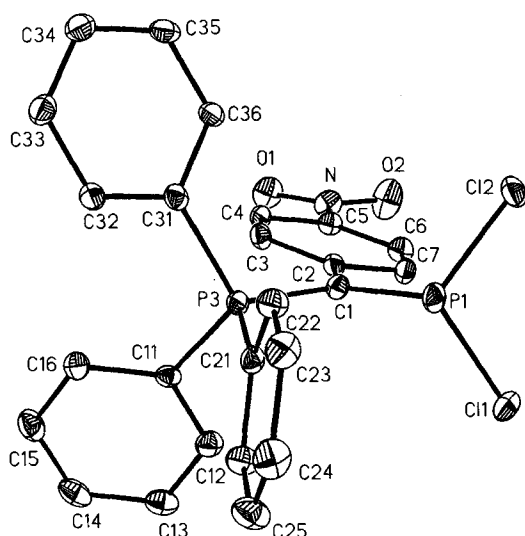
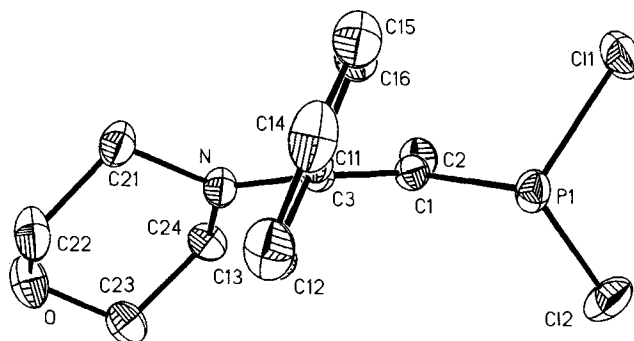
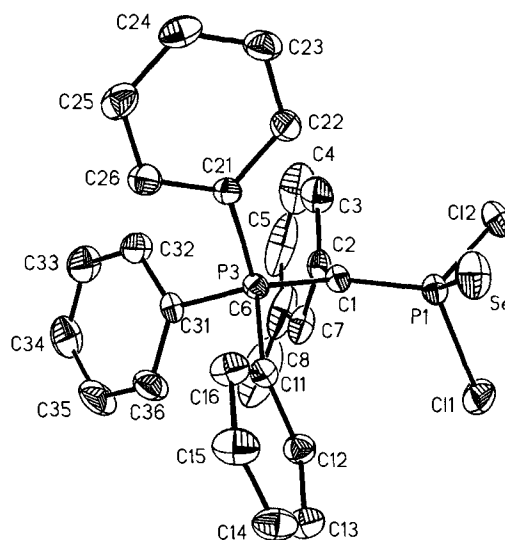
des ( $\beta$ -Aminovinyl)dichlorphosphans **12** (Abb. 6) sowie des Ylidyl-dichlorphosphanselenids **11b** (Abb. 7) bestimmt. Die Strukturdaten sind in Tab. 3 zusammengefaßt. In den Vergleich ist auch die Molekülstruktur des Dibromdiphosphaindans **7b** (Abb. 11) einbezogen.

In allen Verbindungen ist der Ylidkohlenstoff planar konfiguriert (Winkelsumme  $>359.3^\circ$ ). Während der *p*-Nitrophenylrest von **3h** ebenfalls in der Ebene des Ylidkohlenstoffatoms liegt und damit an der Stabilisierung der Ylidladung teilhaben kann, stehen die Arylreste von **3g** und **11b** etwa senkrecht auf dieser Ebene. Die Bindung C1–C2 ist dementsprechend in **3h** etwas kürzer als in **3g** und **11b**.

Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)

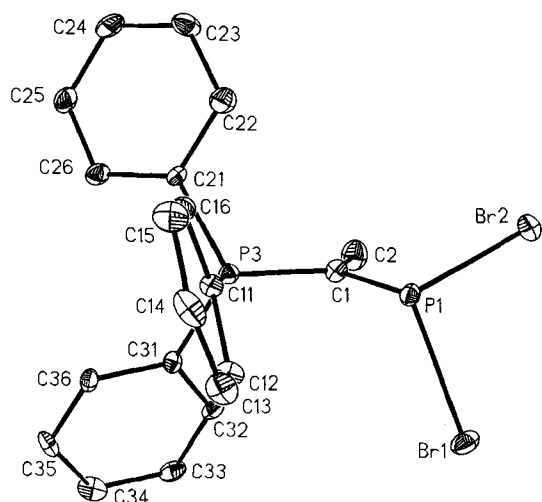
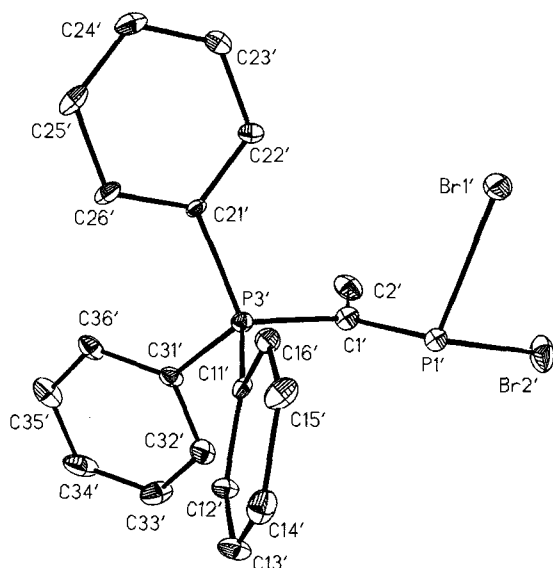
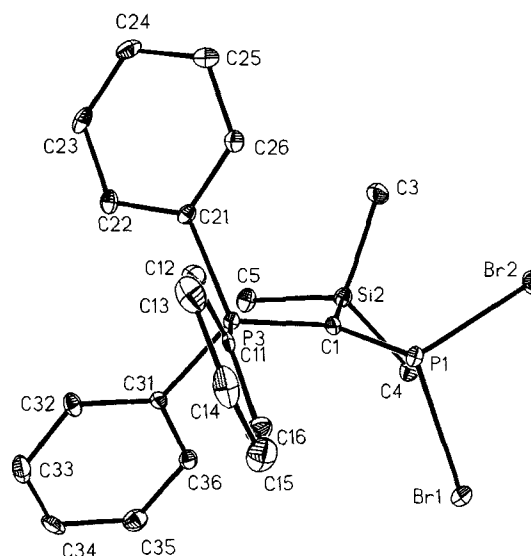
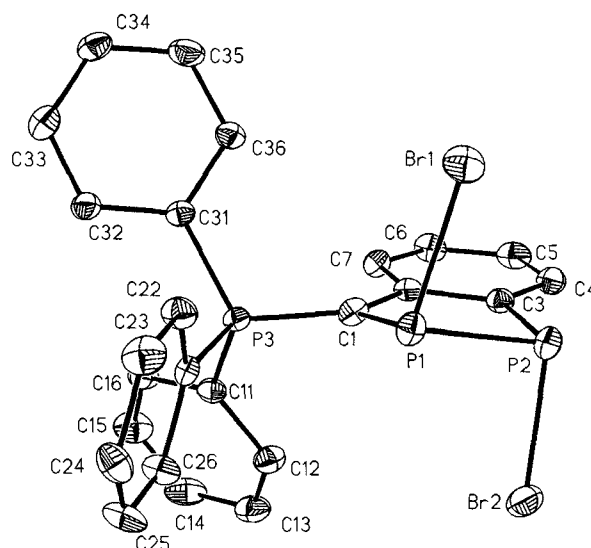


Die Bindungswinkel am Phosphor der pyramidalen Dihalogenphosphanyl-Gruppe sind in allen Verbindungen ziemlich gleich und liegen für X–P–X um  $95^\circ$ , für X–P–C um  $104^\circ$ . Das gilt für X = Cl und Br gleichermaßen. Grob gesehen ist diese Gruppe mit ihrem freien Elektronenpaar in **3** und **9** synperiplanar zu P3 der Phosphonio-Gruppe bzw. in **12** zum  $\beta$ -Kohlenstoff C3 orientiert. Im Selenid **11b** bleibt diese Konformation erhalten, die Selenierung macht damit quasi die für **3** angenommene Position des

Abb. 3. Molekülstruktur von **3g** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)Abb. 5. Molekülstruktur von **3l** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)Abb. 4. Molekülstruktur von **3h** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)Abb. 6. Molekülstruktur von **12** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)Abb. 7. Molekülstruktur von **11b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)

freien Elektronenpaars am Phosphoratom sichtbar. Anstelle des im Falle von **3** nur gedachten und als klein unterstellten Diederwinkels Elektronenpaar–P1–C1–P3 wird hier der Diederwinkel Se–P1–C1–P3 ablesbar und mit etwa 20° tatsächlich klein gefunden (Tab. 3). Auch die vorstehend angesprochenen Bindungswinkel am Phosphor bleiben bei der Selenierung zu **11b** weitgehend erhalten und werden nicht signifikant aufgeweitet. Als Konsequenz ist dagegen der Winkel Se–P–C mit 121° sehr groß.

Bei **3l** steht nur eine der beiden Dichlorphosphanyl-Gruppen mit dem freien Elektronenpaar synperiplanar zur Phosphoniogruppe, die andere aber antiperiplanar (Abb. 5); die beiden Phosphanyl-Gruppen weichen dadurch einer gegenseitigen Behinderung aus. Damit stimmt das im Kristall vorliegende Rotamere in allen Fällen mit dem im vorausge-

Abb. 8. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle ( $\alpha$ ) von **9b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)Abb. 9. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle ( $\beta$ ) von **9b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)Abb. 10. Molekülstruktur von **9k** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)Abb. 11. Molekülstruktur von **7b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit)<sup>[26]</sup>

henden Abschnitt aus den NMR-Spektren für die Lösung gefolgerten Rotameren überein. Auch entsprechen die Befunde insoweit den von anderen strukturell untersuchten Phosphanyl-yliden her bekannten Ergebnissen<sup>[15–19]</sup>.

Die Bindungen des Ylidkohlenstoffs C1 zu P1,2 der Di-halogenphosphanyl-Gruppe und zu P3 der Phosphonio-Gruppe sind etwa gleich lang (Tab. 3); dabei ist die Bindungslänge P3–C1 relativ konstant (172–174 pm), während die Bindungslänge P1,2–C1 stärker variiert (168–178 pm) und deutlicher auf die unterschiedliche Ladung an C1 anspricht. Sie ist demgemäß besonders kurz (168–170 pm) in den C-Methyl-Derivaten **3b** und **9b** und wächst in der Reihenfolge R = Me, SiMe<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>, PCl<sub>2</sub> an. Aufgrund dieser Abstufung ist in den Verbindungen **3b**, **3g**, **9b** und **9k** die Einfachbindung P1–C1 des dreiwertigen

Phosphors bemerkenswerterweise kürzer als die Ylidbindung P3–C1. Am wenigsten verkürzt ist P1–C1 im (Aminovinyl)dichlorphosphan **12**. Auch im Vergleich zu den P<sup>III</sup>–C-Bindungen der Dialkyl- und Diarylphosphanyl-ylide (174–180 pm)<sup>[15,16]</sup> können die P<sup>III</sup>–C-Bindungen in **3** und **9** als kurz gelten; sie bekunden damit den induktiven Einfluß der Halogensubstituenten. Im Einklang damit wird für ein CF<sub>3</sub>,F-substituiertes Phosphanyl-ylid ebenfalls eine sehr kurze P<sup>III</sup>–C-Bindung (171 pm) gefunden<sup>[17]</sup>. Die Selenierung des dreiwertigen Phosphors zu **11b** führt erwartungsgemäß zu einer Verkürzung der Bindung P1–C1 (von 172 auf 169 pm), während die Bindung P3–C1 davon unberührt bleibt (174 pm).



Tab. 3. Bindungslängen [pm], Bindungs- und Diederwinkel<sup>a)</sup> [°] der CPX<sub>2</sub>-Einheit der Ylidyl-dihalogenphosphane **3b**, **3g**, **3h**, **3i** (X = Cl) und **9b**, **9k** (X = Br), des (β-Aminovinyl)dichlorphosphans **12** und des Ylidyl-dichlorphosphanselenids **11b** sowie zum Vergleich von 1,2-Dibrom-3-(triphenylphosphoranylidene)-1,2-diphosphaindan (**7b**)<sup>[26]</sup>

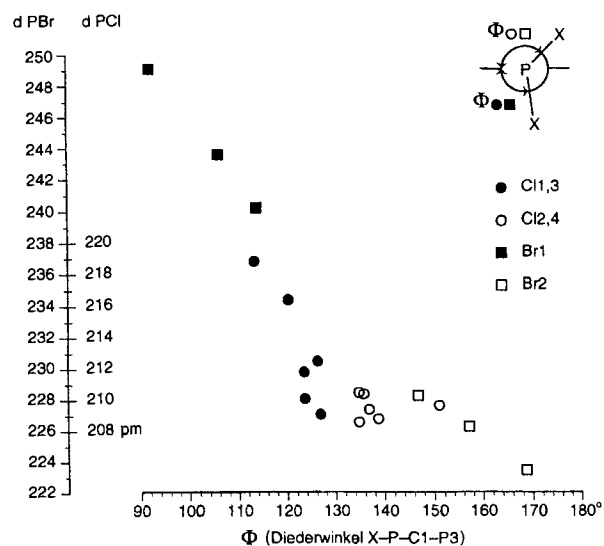
R	<b>3b</b>	<b>3g</b>	<b>3h</b>	<b>3i</b>		<b>12</b>	<b>11b</b> <sup>b)</sup>	<b>9b</b>		<b>9k</b>	<b>7b</b>
	Me	Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	P1 PCl <sub>2</sub>	P2 PCl <sub>2</sub>		MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	β	SiMe <sub>3</sub>	
P1-X1, P2-X3	218.8(1)	212.5(2)	216.3(2)	210.0(2)	211.6(2)	209.1(1)	209.6(2)	243.6(2)	248.9(3)	240.1(2)	242.3(2)
P1-X2, P2-X4	209.9(1)	210.3(2)	208.5(2)	209.3(2)	208.6(2)	210.3(1)	205.3(2)	226.2(3)	223.8(3)	228.2(2)	
P1-C1, P2-C1	170.0(3)	172.1(4)	174.3(4)	176.3(3)	176.0(4)	177.7(3)	169.2(3)	167.8(10)	168.8(9)	171.8(7)	173.3(4)
P3-C1, C3-C1	171.7(3)	174.1(4)	173.5(4)		173.9(4)	137.5(3)	173.9(3)	172.2(11)	172.8(9)	173.7(6)	172.5(5)
C1-C2, C1-Si2	152.1(5)	149.0(5)	146.0(5)			150.6(3)	149.1(5)	158.0(14)	150.8(14)	188.3(7)	147.0(6)
X1-P1-X2, X3-P2-X4	92.2(1)	93.3(1)	97.4(1)	96.0(1)	97.4(1)	96.1(1)	94.8(1)	93.5(1)	94.8(1)	95.2(7)	
X1-P1-C1, X3-P2-C1	104.2(1)	107.0(2)	104.6(2)	104.3(1)	104.3(1)	101.8(1)	109.6(1)	101.8(4)	109.4(3)	106.0(2)	103.6(2)
X2-P1-C1, X4-P2-C1	103.0(1)	104.6(2)	102.8(2)	102.9(1)	105.0(1)	99.9(1)	105.5(1)	102.5(4)	101.6(3)	104.7(2)	
P1-C1-P3, P1-C1-C3	116.7(2)	114.5(2)	111.8(2)		111.7(2)	113.9(2)	121.5(2)	116.9(5)	114.5(5)	112.7(4)	119.0(3)
P1-C1-C2, P1-C1-P2(Si2)	125.5(3)	124.8(3)	128.4(3)		116.3(2)	120.5(2)	121.1(2)	125.3(8)	129.1(8)	127.8(4)	117.4(3)
P3(C3)-C1-C2, P3-C1-P2(Si1)	117.1(2)	120.5(3)	119.7(3)		131.9(2)	125.6(2)	117.4(2)	117.5(7)	115.8(7)	119.5(4)	123.6(3)
X1-P1-C1-P3(C3), X3-P2-C1-P3	113.5	126.6	120.2	123.5	123.2	126.5	110.6	106.4	91.4	113.6	107.0
X2-P1-C1-P3(C3), X4-P2-C1-P3	150.8	135.5	138.5	136.8	134.9	135.1	148.4	156.2	169.2	146.4	
Se-P1-C1-P3							19.6				
Summe X-P-C-P	264.3	262.1	258.7	260.3	258.1	261.6	259.0	262.6	260.6	260.0	

a) Als Diederwinkel sind deren Absolutwerte angegeben. – b) P1–Se 206.6(1); Se–P1–Cl1 110.7(1), Se–P1–Cl2 112.6(1), Se–P1–Cl1 120.6(1).

### Zusammenhang von Konformation und Phosphor-Halogen-Bindungslänge

Die größten Längenunterschiede beobachtet man für die Phosphor-Halogen-Bindungen von **3** und **9** (Tab. 3). Während man bei ideal synperiplanarer Einstellung von freiem Elektronenpaar und Phosphoniogruppe zwei gleich lange Bindungen und zwei gleich große Diederwinkel Halogen–P<sup>III</sup>–C–P<sup>V</sup> von etwa 130° erwartet, weicht jede der für **3** und **9** gefundenen Strukturen – unterschiedlich stark, aber in gleicher Weise – davon ab: Durch Drehen der PCl<sub>2</sub>- bzw. PBr<sub>2</sub>-Gruppe um die P1–C1-Bindung werden die beiden Diederwinkel verschieden groß, ergänzen sich aber nach wie vor zu etwa 260° (s. Tab. 3). Es zeigt sich nun für die Verbindungen **3**, daß die am größeren Diederwinkel beteiligte Bindung P1–Cl2 in ihrer Länge ziemlich konstant bleibt (209–210 pm), während die Bindung P1–Cl1 am kleineren Diederwinkel jeweils länger ist als die Bindung P1–Cl2 und in ihrer Länge stark variiert (210–219 pm). Und zwar ist die Bindung umso länger, je kleiner der Diederwinkel ist; die vollen Punkte in Abb. 12 geben diesen Zusammenhang wieder. Auch die Bindungen P2–Cl3 und P2–Cl4 der anti-periplanar eingestellten PCl<sub>2</sub>-Gruppe von **3i** ordnen sich darin ein. Am stärksten von der symmetrischen Einstellung weicht die PCl<sub>2</sub>-Gruppe im Methylderivat **3b** ab mit einer Differenz der beiden Diederwinkel Cl–P–C–P von 37°. Ihre Bindung P1–Cl1 ist dementsprechend besonders lang und übertrifft sogar die längste bislang bekannte P<sup>III</sup>–Cl-Bindung von 218.0(4) pm in (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PCl<sup>[39]</sup>. Weniger stark unterscheiden sich die Diederwinkel in **3h**, d.h. bei R = NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, und ebenso ist die P–Cl-Bindung am kleinen Diederwinkel in diesem Fall weniger stark verlängert. Die

Abb. 12. Abhängigkeit der Bindungslängen P–Br (Quadrate) und P–Cl (Punkte) vom Diederwinkel X–P–C1–P3



Verbindungen **3g**, **i**, d.h. mit R = Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, PCl<sub>2</sub>, und die zum Vergleich mit einbezogene Verbindung **12** können schließlich angenähert als Vertreter des symmetrischen Falls gelten. Sowohl die beiden Diederwinkel als auch die beiden P–Cl-Bindungslängen sind hier ähnlich groß (Tab. 3).

Im gleichen Sinn, aber erheblich stärker als die PCl<sub>2</sub>-Gruppen in **3** weichen die PBr<sub>2</sub>-Gruppen in **9** vom symmetrischen Grenzfall ab: Sie sind weiter aus der symmetrischen Einstellung herausgedreht, so daß einer der beiden Diederwinkel noch kleiner als im Fall der Chlorverbindungen wird

und gleichzeitig die betroffene P–Br-Bindung noch stärker verlängert ist. Die leichte Beeinflussbarkeit ist angesichts der geringeren molaren Bindungsenthalpie (P–Cl: 328 kJ, P–Br: 267 kJ) auch zu erwarten. Abb. 12 korreliert den Diederwinkel und die jeweilige Länge der P–Cl-Bindung (Punkte) oder P–Br-Bindung (Quadrate) im selben Diagramm. Dazu sind die Skalen der P–Cl- und P–Br-Bindungslängen um 18 pm gegeneinander verschoben, was dem Längenunterschied der beiden Phosphor-Halogen-Bindungen in  $\text{PCl}_3$  [204.0(1) pm] und  $\text{PBr}_3$  [222.0(3) pm]<sup>[40]</sup> entspricht. Wie das Ergebnis zeigt, lassen sich durch diesen Kunstgriff die Phosphor-Halogen-Bindungen von **3** und **9** tatsächlich im Rahmen der auch für die einzelne Verbindungsreihe einzuräumenden Streuung gemeinsam behandeln. Dabei ergänzen sich die Werte beider Reihen so, daß die Korrelation über den ganzen Bereich von der symmetrischen Anordnung bis hin zur senkrechten Einstellung von  $\text{P1-X1}$  ( $\text{X1} = \text{Cl1,3; Br1}$ ), d.h. über den Bereich von 130 bis 90° für  $\text{X1-P-C1-P3}$  und 130 bis 170° für  $\text{X2-P-C1-P3}$  ( $\text{X2} = \text{Cl2,4; Br2}$ ) verfolgt werden kann. Gleichzeitig bekräftigt die gemeinsame Darstellung die allgemeine Signifikanz der Korrelation.

Von den Ylidyl-dibromphosphanen **9** wurden die C-Methyl- und die C-Trimethylsilyl-Verbindungen **9b** und **9k** strukturell untersucht. Der Kristall von **9b** enthält zwei symmetrieunabhängige Moleküle ( $\alpha$  und  $\beta$ ), die sich in den Diederwinkeln Br–P–C–P stark voneinander unterscheiden und die damit Gelegenheit geben, den Einfluß, der bei konstant gehaltenem R nur auf den unterschiedlichen Diederwinkel zurückgeht, zu beobachten und aufzuzeigen (Abb. 12).

Während der kleinere der beiden Diederwinkel X–P–C–P in den untersuchten Dichlorphosphanen **3** 127 bis 113° beträgt, nimmt er in den Dibromphosphanen **9k**, **9b $\alpha$** , **9b $\beta$**  in dieser Reihenfolge auf 114 bis 91° weiter ab. In gleicher Ordnung sinkt – wie oben schon erwähnt – die Länge der  $\text{P}^{\text{III}}$ –C-Bindung (von 172 auf 169 pm), dreimal so stark nimmt aber die Länge der betroffenen P–Br-Bindung (von 240 auf 249 pm) zu.

Die Länge P1–Br1 in **9b $\beta$**  übertrifft damit weit die jeder anderen bekannten P–Br-Bindung. Lediglich für die Verbindung **7b** wurde mit 242.4(2) pm kürzlich ein ähnlich großer Wert gefunden<sup>[26]</sup>. Die Bindungssituation des 2-ständigen P–Cl- bzw. P–Br-Glieds von **7** ist der in **3** und **9** sehr ähnlich. Der Einbau in den Fünfring bedingt dazu eine fast senkrechte Stellung zur Kohlenstoffebene. Für **7b** (Abb. 11) beträgt der Diederwinkel Br1–P1–C1–P3 106.9°. Damit schließt sich auch das Wertepaar von **7b** der in Abb. 12 wiedergegebenen Beziehung an.

Anders als bei den Chlorverbindungen **3** deutet sich bei den Bromverbindungen **9** auch eine Abhängigkeit der kürzeren  $\text{P}^{\text{III}}$ -Halogen-Bindung vom Diederwinkel an (offene Quadrate in Abb. 12). Und zwar wird P1–Br2 umso kürzer, je größer der anliegende Diederwinkel Br2–P1–C1–P3 ist, je mehr das Bromatom also in die Ebene des Kohlenstoffs und in die *trans*-Stellung zur Phosphoniogruppe einschwenkt.

Infolge der gegenläufigen Bewegung für Br1 und Br2 wird die Korrelation von Diederwinkel und Bindungslänge in **9** in den Differenzen besonders eindrucksvoll ersichtlich: Während sich die beiden Diederwinkel in der Reihe **9k**, **9b $\alpha$** , **9b $\beta$**  zunehmend, nämlich um 33, 50 und 78°, unterscheiden, wächst der Längenunterschied der beiden P–Br-Bindungen von 12 auf 17 und 25 pm (!) an.

Im Sinne der eingangs angesprochenen Hypothese markieren die Strukturen von **3** und **9** offenbar den Weg, auf dem sich die Dissoziation eines Ylidyl-halogenphosphans oder allgemein eines Donor-substituierten Halogenphosphans anbahnt. Akteure sind der trigonal-planar umgebene Kohlenstoff C1 und die daran gebundene, in ihrer pyramidalen Geometrie weitgehend unveränderte  $\text{PX}_2$ -Gruppe. In der Ausgangssituation sind die beiden P–X-Bindungen gleich und gehen durch Spiegelung an der Ebene des Kohlenstoffatoms C1 ineinander über. Wenn die beiden Molekülteile um die P–C-Bindung gegeneinander verdreht werden, bis schließlich eine der beiden P–X-Bindungen senkrecht auf der Kohlenstoffebene steht, so wird diese dabei erheblich länger. Gleichzeitig wird die P–C-Bindung kürzer, z.T. auch die andere P–X-Bindung, die durch die Drehung annähernd in die Kohlenstoffebene zu liegen kommt.

In ihrer Tendenz entsprechen all diese strukturellen Änderungen den beim Übergang von **A** nach **B**, d.h. bei der Dissoziation eines Ylidyl-halogenphosphans erwarteten. Sie treten jedoch ein, ohne daß es tatsächlich schon zur Dissoziation kommt. Gemessen am Unterschied zwischen der Bindungslänge im Phosphortrihalogenid und dem van-der-Waals-Abstand  $\text{P}\cdots\text{X}$  macht die größte beobachtete Bindungsverlängerung bei **3** für P–Cl etwa 10%, bei **9** für P–Br fast 20% aus.

### Vom stereoelektronischen Effekt zur $\pi$ -Bindung

Der beobachtete Zusammenhang zwischen Diederwinkel und Bindungslänge erscheint verständlich: In der symmetrischen Ausgangsstruktur, wie sie etwa bei den Dichlorphosphanen **3g**, **1** und **12** (sowie bei den Ylidyl-dialkyl- und -diarylphosphanen<sup>[16]</sup>) vorliegt, sind das Elektronenpaar am Ylid-Kohlenstoffatom und dasjenige am Phosphor-Phosphoratom orthogonal zueinander ausgerichtet<sup>[15,16,41]</sup>. Das besetzte  $p_z$ -Orbital des Kohlenstoffatoms C1 und die Phosphor-Halogen-Bindungen bilden darin einen Winkel („Interorbitalwinkel“<sup>[42]</sup>) von etwa 40°. Beim Verdrehen der  $\text{PX}_2$ -Gruppe verkleinert sich einer davon, bis die P–X-Bindung schließlich ekliptisch zum  $p_z$ -Orbital von C1 steht. Damit wird zunehmend ein Ladungstransfer von diesem in das antibindende Orbital der P–X-Bindung möglich, und die Bindung wird länger; gleichzeitig sollte sich die Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem halogentragenden Phosphor festigen (Negative Hyperkonjugation<sup>[43]</sup>, Anomereffekt<sup>[42]</sup>). Wieviel Ladung übertragen wird und wie weit sich die Struktur einer Verbindung **3** oder **9** dem ekliptischen Grenzfall nähert, hängt natürlich davon ab, ob auch der Substituent R Ladung vom Ylid-Kohlenstoff C1 übernimmt. Für Verbindung **3l**, bei der sich zwei  $\text{PCl}_2$ -Gruppen in die Ladungsübertragung teilen, ist der Effekt dementsprechend gering, für die Methylverbindungen **3b**

und **9b** dementsprechend groß. Die Ladungsübertragung vom Kohlenstoffatom C1 kompensiert den durch Dehnung der P–X-Bindung verursachten Ladungsverlust am Phosphoratom und ebnet damit die der P–X-Heterolyse  $A \rightarrow B$  entgegenstehende Aktivierungsschwelle mehr oder weniger ein. Dadurch können sich auf dem Weg zur Heterolyse Gleichgewichtsstrukturen halten. Günstig wirkt sich dabei aus, daß außer der Drehung um die P–C-Bindung hier keine weitere strukturelle Reorganisation nötig ist<sup>[44]</sup>. Im ekliptischen Grenzfall der Drehung liegt bereits die Geometrie eines (*E*)-Phosphaalkens vor.

Wird die Phosphor-Halogen-Bindung weiter gedehnt und schließlich ionisch gelöst, so mündet der C→P-Ladungstransfer in eine C=P- $\pi$ -Bindung. Das wird für die Verbindungen **3** erreicht, wenn sie in die Tetrachloroaluminate **10** übergeführt werden. In leicht abgewandelten Fällen kann die Dissoziation unter Bildung eines C-Phosphonio-phosphaalkens **B** – wie eingangs erwähnt – als Gleichgewichtsreaktion schon durch die Solvenspolarität bewirkt werden.

Die Korrelation zwischen Diederwinkel und Phosphor-Halogen-Bindungslänge bleibt – wie das nach der vorstehenden Deutung auch zu erwarten ist – bei der Oxidation des Phosphors grundsätzlich erhalten. Sie wird also auch für **11b** beobachtet (Tab. 3), nur ist der Längenunterschied hier geringer<sup>[45]</sup>. Eine ähnliche Variation der P–X-Bindungslänge mit dem Diederwinkel zwischen dem Substituenten am planaren Kohlenstoff und dem Halogen am tetraedrischen Phosphor wurde bei *P*-Chlorphosphonium-yliden gefunden<sup>[46]</sup>. Der für ein *P*-Bromphosphonium-ylid mit einem Diederwinkel nahe 90° beobachtete P–Br-Abstand von 236.6(1) pm wurde dort zutreffend als ungewöhnlich groß eingestuft und als Anzeichen für eine Ionenpaar-Bindung gewertet<sup>[47]</sup>. Durch die für **9** am pyramidalen Phosphor beobachteten Abstände (Tab. 3) wird dieser Wert freilich weit übertreffen.

Herrn Dipl.-Chem. M. Schmidt danken wir für die Strukturbestimmung von **9k**, dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung und einem Gutachter für die sehr genaue Durchsicht des Manuskripts.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Als Inertgas wurde Spezialargon 4.8 der Firma Linde verwendet, das zur Entfernung des Restsauerstoffs über einen Cr(II)-Kontakt und anschließend zur Trocknung über Molekularsieb 5 Å geleitet wurde. Triethylamin und Tetrahydrofuran wurden durch Rückflußkochen über Natrium-Benzophenon und anschließende Destillation absolutiert. Diethylether und Pentan wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Wasserfreies Dichlormethan und Benzol (Fluka) wurden unverändert eingesetzt.

Schmelzpunkte: Abgeschmolzene Röhrchen, nicht korrigiert. – NMR: Jeol GSX 270 (<sup>31</sup>P, <sup>77</sup>Se), Jeol EX 400 (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H). Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85proz. Phosphorsäure (extern), Dimethylselenid (extern) bzw. TMS (intern) und sind zu tiefem Feld hin positiv angegeben. Bei der Zuordnung bezeichnen *o,m,p*-H und *i,o,m,p*-C die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Triphenylphosphonio-Gruppe, C-0 den ylidischen Kohlenstoff sowie 3,4-H und C-1,2,3,4 die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in R. Die <sup>31</sup>P-NMR-Daten sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben.

Für die *Benzyltriphenylphosphonium-halogenide* **6d**, **e**, **f**, **h** wurden äquimolare Mengen Triphenylphosphan und des jeweiligen Benzylbromids in Tetrahydrofuran bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 1–2 d war feinkristallines **6** ausgefallen und konnte in fast quantitativer Ausb. abgetrennt werden. Für **6g** wurde das Triphenylphosphan mit 2,6-Dichlorbenzylchlorid in Tetrahydrofuran 4 d unter Rückfluß erhitzt. <sup>31</sup>P(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): **6d** 23.3, **6e** 23.2, **6f** 23.1, **6g** 20.9, **6h** 24.5. Die *Triphenylphosphonium-trimethylsilyl-ylide* Ph<sub>3</sub>P=CR–SiMe<sub>3</sub>, R = H (**8a**)<sup>[48]</sup>, Me (**8b**)<sup>[49]</sup>, Et (**8c**)<sup>[49]</sup>, Ph (**8d**)<sup>[50]</sup>, SiMe<sub>3</sub> (**8k**)<sup>[50]</sup> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. In Abwandlung der von Bestmann et al.<sup>[50]</sup> gegebenen Vorschrift wurde Me<sub>3</sub>SiBr statt Me<sub>3</sub>SiI verwendet.

*[1-(Dichlorphosphanyl)ethyliden]triphenylphosphoran (3b)*: Eine Lösung von 1.88 g (5.2 mmol) **8b** in 15 ml Benzol wurde bei Raumtemp. mit 1.20 g (8.7 mmol) PCl<sub>3</sub> versetzt und 1 h gerührt. Im Vak. wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der hellgelbe Rückstand in Benzol/Dichlormethan (1:1) aufgenommen. Die klare Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan versetzt. Ausb. 1.85 g (91%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 136–138°C. – C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (391.2): ber. C 61.40, H 4.64; gef. C 61.61, H 4.62. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 2.10 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 14.7, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.56–7.60 (m, 6H, *m*-H), 7.66–7.71 (m, 9H, *o,p*-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 13.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5.8 Hz, CH<sub>3</sub>), 48.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 100.7, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 74.4 Hz, C-0), 124.3 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 89.1, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.1 Hz, *i*-C), 129.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz, *m*-C), 133.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz, *p*-C), 133.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.6, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz, *o*-C).

*[1-(Dichlorphosphanyl)propyliden]triphenylphosphoran (3c)*: Wie vorstehend aus 4.08 g (10.8 mmol) **8c** und 2.98 g (21.7 mmol) PCl<sub>3</sub> in 20 ml Benzol. Ausb. 3.87 g (88%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 132–133°C. – C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (405.2): ber. C 62.24, H 4.97; gef. C 61.43, H 5.21. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.86 (ddq, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 25.9, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.99–7.03 (m, 6H, *m*-H), 7.10–7.16 (m, 3H, *p*-H), 7.49–7.54 (m, 6H, *o*-H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 16.8 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.2, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, CH<sub>3</sub>), 23.2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 56.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 94.3, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 78.9 Hz, C-0), 125.9 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 87.9, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.1 Hz, *i*-C), 129.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz, *m*-C), 133.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz, *p*-C), 134.1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.6, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.6 Hz, *o*-C).

*[ $\alpha$ -(Dichlorphosphanyl)benzyliden]triphenylphosphoran (3d)*. – a) Wie vorstehend aus 10.80 g (23.3 mmol) **8d** und 4.80 g (34.9 mmol) PCl<sub>3</sub> in 50 ml Benzol. Ausb. 9.83 g (93%). – b) Eine Suspension von 16.17 g (37.3 mmol) **6d** in 100 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. mit 7.55 g (74.6 mmol) NEt<sub>3</sub> und anschließend mit 5.12 g (37.3 mmol) PCl<sub>3</sub> versetzt und 15 h gerührt. Im Vak. wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der Rückstand achtmal mit je 70 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand wie bei **3b** angegeben umkristallisiert. Ausb. 12.20 g (72%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 190–192°C. – C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (453.3): ber. C 66.24, H 4.45; gef. C 66.09, H 4.61. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.12–7.23 (m, 12H, arom. H), 7.42–7.68 (m, 8H, arom. H). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 57.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 82.1, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 102.3 Hz, C-0), 125.8 (d, <sup>5</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, C-4), 126.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 82.7, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 6.7 Hz, *i*-C), 127.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, C-3), 129.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.5 Hz, *m*-C), 133.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.9 Hz, *p*-C), 133.8 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.5 Hz, C-2), 134.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.9, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.2 Hz, *o*-C), 136.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.8, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.2 Hz, C-1).

*[ $\alpha$ -(Dichlorphosphanyl)-3-methylbenzyliden]triphenylphosphoran (3e)*: Wie vorstehend aus 5.00 g (11.2 mmol) **6e** in 30 ml Dichlormethan, 2.26 g (22.4 mmol) NEt<sub>3</sub> und 1.54 g (11.2 mmol) PCl<sub>3</sub>. Dreimalige Extraktion mit je 50 ml Benzol. Ausb. 4.65 g (88%),

hellgelbe Kristalle, Schmp. 152–155°C. –  $C_{26}H_{22}Cl_2P_2$  (467.3): ber. C 66.83, H 4.74; gef. C 66.93, H 4.49. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 2.22 (s, 3H,  $CH_3$ ), 7.00–7.12 (m, 4H, arom. H), 7.50–7.58 (m, 12H, *o,m*-H), 7.65–7.69 (m, 3H, *p*-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 21.4 (s,  $CH_3$ ), 57.9 (dd,  $^1J_{PC}$  = 102.6,  $^3J_{PC}$  = 83.3 Hz, C-0), 126.0 (dd,  $^1J_{PC}$  = 89.8,  $^3J_{PC}$  = 7.1 Hz, *i*-C), 126.7 (d,  $J_{PC}$  = 2.5 Hz), 127.7 (d,  $J_{PC}$  = 1.3 Hz), 129.0 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.2 Hz, *m*-C), 130.9 (dd,  $J_{PC}$  = 5.1,  $J_{PC}$  = 3.8 Hz), 133.0 (d,  $^4J_{PC}$  = 2.6 Hz, *p*-C), 134.2 (dd,  $^2J_{PC}$  = 10.3,  $^4J_{PC}$  = 3.2 Hz, *o*-C), 134.7 (dd,  $J_{PC}$  = 5.1,  $J_{PC}$  = 3.2 Hz), 136.0 (dd,  $J_{PC}$  = 5.1,  $J_{PC}$  = 3.2 Hz), 137.4 (d,  $J_{PC}$  = 1.3 Hz). Die nicht bezeichneten Signale stammen von den sechs Kohlenstoffatomen des *m*-Tolylrings, können diesen aber nicht einzeln zugeordnet werden.

[ $\alpha$ -(Dichlorphosphanyl)-4-methylbenzyliden]triphenylphosphoran (3f): Wie vorstehend aus 73.83 g (165.1 mmol) **6f** in 300 ml Dichlormethan, 36.39 g (330.2 mmol)  $NEt_3$  und 22.67 g (165.1 mmol)  $PCl_3$ . Achtmalige Extraktion mit je 150 ml Benzol bei 60°C. Ausb. 58.65 g (76%), hellgelbe Nadeln, Schmp. 208–210°C (Zers.). –  $C_{26}H_{22}Cl_2P_2$  (467.3): ber. C 66.83, H 4.74; gef. C 66.52, H 4.75. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 2.30 (s, 3H,  $CH_3$ ), 7.01 (m, 2H, arom. H), 7.12 (m, 2H, arom. H), 7.49–7.55 (m, 12H, *o,m*-H), 7.65 (m, 3H, *p*-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 21.0 (s,  $CH_3$ ), 57.6 (dd,  $^1J_{PC}$  = 82.4,  $^1J_{PC}$  = 102.2 Hz, C-0), 126.2 (dd,  $^1J_{PC}$  = 88.5,  $^3J_{PC}$  = 6.1 Hz, *i*-C), 128.7 (s, C-2), 129.0 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.3 Hz, *m*-C), 133.0 (d,  $^4J_{PC}$  = 3.0 Hz, *p*-C), 133.8 (dd,  $^2J_{PC}$  = 3.0,  $^2J_{PC}$  = 4.6 Hz, C-1), 134.2 (d,  $^2J_{PC}$  = 9.1 Hz, *o*-C), 134.3 (s, C-3), 135.7 (s, C-4).

[2,6-Dichlor- $\alpha$ -(dichlorphosphanyl)benzyliden]triphenylphosphoran (3g): Wie vorstehend aus 159.22 g (347.8 mmol) **6g** in 400 ml Dichlormethan, 70.38 g (695.6 mmol)  $NEt_3$  und 47.76 g (347.8 mmol)  $PCl_3$ . Siebenmalige Extraktion mit je 700 ml Benzol. Ausb. 43.38 g (83.1 mmol, 24%) farblose Kristalle, Schmp. 255–259°C (Zers.). –  $C_{25}H_{18}Cl_4P_2$  (522.2): ber. C 57.50, H 3.47; gef. C 57.43, H 3.49. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.5–7.7 (m, 9H), 7.48 (m, 6H, *m*-H),  $A_2B$ -Teil von  $A_2BX$ ,  $\delta_A$  = 7.21 (3-H),  $\delta_B$  = 7.03 (4-H),  $J_{AB}$  = 8.0 Hz ( $^3J_{HH}$ ),  $J_{BX}$  = 1.8 Hz ( $^6J_{PH}$ ). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 51.6 (dd,  $^1J_{PC}$  = 107.8,  $^1J_{PC}$  = 83.9 Hz, C-0), 134.5 (t,  $^2J_{PC}$  = 4.8 Hz, C-1), 142.0 (dd,  $^3J_{PC}$  = 4.2,  $^3J_{PC}$  = 2.7 Hz, C-2), 128.2 (d,  $^4J_{PC}$  = 2.1 Hz, C-3), 128.7 (d,  $^5J_{PC}$  = 2.6 Hz, C-4), 126.5 (dd,  $^1J_{PC}$  = 89.8,  $^3J_{PC}$  = 4.8 Hz, *i*-C), 134.2 (dd,  $^2J_{PC}$  = 10.0,  $^4J_{PC}$  = 3.3 Hz, *o*-C), 128.8 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.4 Hz, *m*-C), 132.9 (d,  $^4J_{PC}$  = 2.8 Hz, *p*-C).

[ $\alpha$ -(Dichlorphosphanyl)-4-nitrobenzyliden]triphenylphosphoran (3h): Aus 18.83 g (39.4 mmol) **6h** in 100 ml Dichlormethan, 7.96 g (78.8 mmol)  $NEt_3$  und 5.41 g (39.4 mmol)  $PCl_3$ . Abweichend von den vorausgehenden Darstellungen wurde  $PCl_3$  bei –78°C zuge- tropft und der Ansatz 4 h bei dieser Temp. und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Achtmalige Extraktion mit je 100 ml Toluol. Ausb. 17.15 g **3h** · 2  $C_6H_6$  (66%), gelbe Kristalle, Schmp. 135–137°C (Zers.). –  $C_{25}H_{20}Cl_2NO_2P_2$  · 2  $C_6H_6$  (655.5): ber. C 67.79, H 4.92, N 2.14; gef. C 66.71, H 4.96, N 2.13. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.22 (s, 6H,  $C_6H_6$ ), 7.46–7.52 (m, 2H, 2-H), 7.53–6.65 (m, 15H, arom. H), 7.88–7.93 (m, 2H, 3-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 58.3 (dd,  $^1J_{PC}$  = 101.2,  $^1J_{PC}$  = 86.8 Hz, C-0), 123.0 (s, C-2,3), 124.6 (dd,  $^1J_{PC}$  = 89.1,  $^3J_{PC}$  = 8.4 Hz, *i*-C), 128.6 (s,  $C_6H_6$ ), 129.5 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.0 Hz, *m*-C), 133.5 (d,  $^4J_{PC}$  = 2.6 Hz, *p*-C), 134.2 (dd,  $^2J_{PC}$  = 10.0,  $^4J_{PC}$  = 3.1 Hz, *o*-C), 143.3 (s, C-4), 146.5 (dd,  $^2J_{PC}$  = 6.3,  $^2J_{PC}$  = 5.0 Hz, C-1).

[(*Dichlorphosphanyl*)(*trimethylsilyl*)methyl]triphenylphosphoran (3k): Zu 2.53 g (6.0 mmol) **8k** in 20 ml Benzol wurde bei 5°C in 30 min eine Lösung von 0.83 g (6.0 mmol)  $PCl_3$  in 20 ml Benzol getropft und der Ansatz bis zur vollständigen Entfärbung (etwa 20 min) bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde mit 80

ml Pentan aus der Lösung gefällt, abfiltriert, dreimal mit je 10 ml Pentan/Benzol (2:1) gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 2.27 g (84%), farbloses, feinkristallines Pulver.  $C_{22}H_{24}Cl_2P_2Si$  (449.4): ber. C 58.80, H 5.38; gef. C 59.05, H 5.56. –  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 0.51 (s, 9H,  $CH_3$ ), 7.03–7.14 (m, 9H, *m,p*-H), 7.66–7.71 (m, 6H, *o*-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 4.2 (t,  $^3J_{PC}$  = 2.4 Hz,  $CH_3$ ), 43.5 (dd,  $^1J_{PC}$  = 9.26,  $^1J_{PC}$  = 66.5 Hz, C-0), 128.0 (dd,  $^1J_{PC}$  = 87.9,  $^3J_{PC}$  = 7.8 Hz, *i*-C), 128.7 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.3 Hz, *m*-C), 132.3 (d,  $^4J_{PC}$  = 2.8 Hz, *p*-C), 134.3 (dd,  $^2J_{PC}$  = 9.5,  $^4J_{PC}$  = 2.8 Hz, *o*-C).

[*Bis*(dichlorphosphanyl)methylen]triphenylphosphoran (3l): Analog **3b** aus 3.25 g (7.7 mmol) **8k** in 40 ml Benzol und 2.33 g (17.0 mmol)  $PCl_3$ . Ausb. 3.12 g (85%), farblose Kristalle, Schmp. 145–148°C (Zers.). –  $C_{19}H_{15}Cl_4P_3$  (478.1): ber. C 47.74, H 3.16; gef. C 47.61, H 3.12. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.59–7.64 (m, 9H, *m,p*-H), 7.71–7.85 (m, 6H, *o*-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 53.6 (dt,  $^1J_{PC}$  = 80.1 und 104.8 Hz, C-0), 124.0 (dt,  $^1J_{PC}$  = 90.4,  $^3J_{PC}$  = 1.3 Hz, *i*-C), 129.2 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.2 Hz, *m*-C), 133.5 (d,  $^4J_{PC}$  = 2.6 Hz, *p*-C), 134.9 (d,  $^2J_{PC}$  = 10.9 Hz, *o*-C).

[(*Dichlorphosphanyl*)(*triphenylphosphonio*)methyl]triphenylphosphoran-chlorid (3m): Eine Lösung von 2.94 g (5.5 mmol) Hexaphenylcarbodiphosphoran in 20 ml  $CH_2Cl_2$  wurde bei 0°C mit 1.57 g (11.4 mmol)  $PCl_3$  versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt und der Rückstand i.Vak. getrocknet. Ausb. 3.65 g (99%), farbloses Pulver, Schmp. 174–176°C. –  $C_{37}H_{30}Cl_3P_3$  (673.9): ber. C 65.94, H 4.49; gef. C 66.32, H 4.50. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.48–7.58 (m, 24H, *o,m*-H), 7.60–7.71 (m, 6H, *p*-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 28.7 (dt,  $^1J_{PC}$  = 116.1 und 79.2 Hz, C-0), 123.0 (m\*, *i*-C), 129.6 (m\*, *m*-C), 134.3 (m\*, *p*-C), 134.5 (m\*, *o*-C); m\*: X-Teil von AA'X-Spinsystemen.

[1-(*Dibromphosphanyl*)ethyliden]triphenylphosphoran (9b): In eine Lösung von 3.16 g (8.7 mmol) **8b** in 7 ml Benzol wurden bei Raumtemp. 2.36 g (8.7 mmol)  $PBr_3$  eingespritzt und der Ansatz 5 h gerührt. Im Vak. wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der gelbe Rückstand wurde in Benzol/Dichlormethan (1:1) aufgenommen. Die klare Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan versetzt. Ausb. 3.63 g (87%), gelbe Kristalle, Schmp. 152°C. –  $C_{20}H_{18}Br_2P_2$  (480.1): ber. C 50.03, H 3.78; gef. C 49.85, H 3.88. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 2.17 (dd,  $^3J_{PH}$  = 14.7 und 7.3 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 7.57–7.62 (m, 6H, *m*-H), 7.66–7.75 (m, 9H, *o,p*-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 21.5 (d,  $^3J_{PC}$  = 6.1 Hz,  $CH_3$ ), 59.0 (dd,  $^1J_{PC}$  = 91.5 und 83.9 Hz, C-0), 123.0 (dd,  $^1J_{PC}$  = 88.5,  $^3J_{PC}$  = 7.6 Hz, *i*-C), 132.1 (d,  $^3J_{PC}$  = 12.2 Hz, *m*-C), 136.1 (d,  $^4J_{PC}$  = 3.1 Hz, *p*-C), 136.6 (dd,  $^2J_{PC}$  = 10.7,  $^4J_{PC}$  = 3.1 Hz, *o*-C).

[1-(*Dibromphosphanyl*)propyliden]triphenylphosphoran (9c): Wie vorstehend aus 2.71 g (7.2 mmol) **8c** und 1.95 g (7.2 mmol)  $PBr_3$ . Ausb. 2.53 g (71%), gelbes Kristallpulver, nicht analysenrein erhalten.

[ $\alpha$ -(*Dibromphosphanyl*)benzyliden]triphenylphosphoran (9d): Eine Lösung von 8.44 g (18.2 mmol) **8d** in 80 ml Benzol wurde bei 5°C in 20 min zu einer Lösung von 5.50 g (20.2 mmol)  $PBr_3$  in 100 ml Benzol getropft. Aus der zunächst klaren, hellgelben Lösung fiel während 1 h wenig gelber Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde i.Vak. bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand, wie bei **3b** angegeben, umkristallisiert. Ausb. 8.59 g **9c** · 0.5  $C_6H_6$  (81%), hellgelbe Kristalle. –  $C_{25}H_{20}Br_2P_2$  · 0.5  $C_6H_6$  (581.3): ber. C 57.86, H 3.99; gef. C 57.93, H 3.68. –  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 7.18–7.26 (m, 3H, arom. H), 7.29–7.32 (m, 2H, arom. H), 7.39 (s, 3H,  $C_6H_6$ ), 7.51–7.59 (m, 12H, *o,m*-H), 7.66–7.71 (m, 3H, *p*-H). –  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 61.3 (dd,  $^1J_{PC}$  = 91.4

und 94.1 Hz, C-0), 125.3 (dd,  $^1J_{PC} = 88.7$ ,  $^3J_{PC} = 7.4$  Hz, *i*-C), 126.1 (d,  $^5J_{PC} = 2.8$  Hz, C-4), 127.9 (s, C-3), 128.4 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 129.2 (d,  $^3J_{PC} = 12.1$  Hz, *m*-C), 132.8 (t,  $^3J_{PC} = 4.7$  Hz, C-2), 133.2 (d,  $^4J_{PC} = 2.6$  Hz, *p*-C), 134.2 (dd,  $^2J_{PC} = 9.4$ ,  $^4J_{PC} = 2.7$  Hz, *o*-C), 137.7 (m, C-1). – Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wurden auch die Signale von **9j** beobachtet.

[*(Dibromphosphanyl)(trimethylsilyl)methylen*]triphenylphosphoran (**9k**): In eine Lösung von 1.20 g (2.9 mmol) **8k** in 6 ml Benzol wurden bei Raumtemp. 0.78 g (2.9 mmol) PBr<sub>3</sub> eingespritzt und der Ansatz 40 min gerührt. Der sich auf Zugabe von 25 ml Pentan bildende Niederschlag wurde abgetrennt und i.Vak. getrocknet. Ausb. 1.08 g (70%), gelbes Kristallpulver; aus der Mutterlauge kristallisierte **9k** in gelben Plättchen, die sich bei 115°C zersetzen. – C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>SiP<sub>2</sub> (538.3): ber. C 49.09, H 4.49; gef. C 48.64, H 4.56. –  $^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 0.16$  (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 7.56–7.61 (m, 6H, *m*-H), 7.66–7.70 (m, 3H, *p*-H), 7.74–7.79 (m, 6H, *o*-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 3.0$  (t,  $^3J_{PC} = 2.6$  Hz, CH<sub>3</sub>), 51.5 (dd,  $^1J_{PC} = 103.2$  und 59.6 Hz, C-0), 126.4 (dd,  $^1J_{PC} = 88.5$ ,  $^3J_{PC} = 9.0$  Hz, *i*-C), 129.0 (d,  $^3J_{PC} = 12.2$  Hz, *m*-C), 133.0 (d,  $^4J_{PC} = 2.6$  Hz, *p*-C), 134.1 (dd,  $^2J_{PC} = 9.6$ ,  $^4J_{PC} = 3.2$  Hz, *o*-C).

[*Bis(dibromphosphanyl)methylen*]triphenylphosphoran (**9l**): Wie voranstehend aus 1.14 g (2.7 mmol) **8k** in 8 ml Benzol und 1.47 g (5.4 mmol) PBr<sub>3</sub>. Nach 6 h kristallisierte **9l** in blaßgelben Kristallen. Ausb. 1.32 g (66%), Zers.-P. 112°C. – C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>4</sub>P<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (734.0): ber. C 40.91, H 2.88; gef. C 41.22, H 3.00.

[ $\alpha$ -(*Dichlorthiophosphoryl*)-3-methylbenzyliden]triphenylphosphoran (**11a**): 7.30 g (15.6 mmol) **3e** wurden in 30 ml Dichlormethan mit 2.50 g (78.1 mmol) S<sub>8</sub> und 1 ml NEt<sub>3</sub> versetzt. Der Ansatz wurde 3 d gerührt, wobei sich die gelbe Suspension nach braun verfärbte. Unumgesetzter Schwefel wurde abfiltriert und das Filtrat i.Vak. bis zur Trockne eingedampft. Der dunkle Rückstand wurde mit 10 ml Dichlormethan und 10 ml Benzol 15 h gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Schwefel abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation mit Pentan versetzt. Die ausgefallenen, mit dunklem Öl verschmutzten Kristalle wurden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und nochmals wie oben umkristallisiert. Ausb. 2.35 g (30%), gelbe Kristalle, Schmp. 167–170°C. – C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S (499.4): ber. C 62.54, H 4.44; gef. C 62.48, H 4.52. –  $^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 2.19$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.94 (m, 1H, 3,4-H), 7.01 (m, 1H, 5-H), 7.09 (m, 1H, 2-H), 7.16 (m, 1H, 3,4-H), 7.49 (m, 6H, *m*-H), 7.58 (m, 3H, *p*-H), 7.70–7.76 (m, 6H, *o*-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 21.0$  (s, CH<sub>3</sub>), 51.9 (dd,  $^1J_{PC} = 142.4$  und 121.9 Hz, C-0), 126.8 (d,  $^1J_{PC} = 92.3$  Hz, *i*-C), 127.7 (m), 127.8 (m), 128.6 (d,  $^3J_{PC} = 11.8$  Hz, *m*-C), 132.4 (s, *p*-C), 132.4 (d,  $^2J_{PC} = 10.3$  Hz, *o*-C), 134.2 (m, überlagert), 135.5 (d,  $J_{PC} = 5.1$  Hz), 137.7 (m), 137.9 (m, C-2/6).

[ $\alpha$ -(*Dichlorselenophosphoryl*)-3-methylbenzyliden]triphenylphosphoran (**11b**): 13.98 g (29.9 mmol) **3e** wurden in 40 ml Dichlormethan mit 8.15 g (103.2 mmol) grauem Selen versetzt. Der Ansatz wurde 10 d bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Suspension dunkel färbte. Überschüssiges Selen wurde abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingengt und der Rückstand, wie bei **3b** angegeben, umkristallisiert. Ausb. 14.74 g (26.9 mmol, 90%), gelbe Kristalle, Schmp. 148–152°C (Zers.). – C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se (546.3): ber. C 57.16, H 4.06; gef. C 57.07, H 3.82. –  $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 231.0$  (d,  $^1J_{SeP} = 869.9$  Hz). –  $^1\text{H}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 2.19$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.93 (m, 1H, 3,4-H), 7.02 (m, 1H, 5-H), 7.10 (m, 1H, 2-H), 7.17 (m, 1H, 3,4-H), 7.48 (m, 6H, *m*-H), 7.58 (m, 3H, *p*-H), 7.74–7.79 (m, 6H, *o*-H). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 21.0$  (s, CH<sub>3</sub>), 53.9 (dd,  $^1J_{PC} = 121.8$  und 119.3 Hz, C-0), 126.5 (dd,  $^1J_{PC} = 94.9$ ,  $^3J_{PC} = 2.6$  Hz, *i*-C), 127.7 (t,  $^1J_{PC} = 3.2$  Hz), 127.8 (m), 128.6 (d,  $^3J_{PC} = 12.9$  Hz, *m*-C), 132.4 (d,  $^4J_{PC} = 2.5$  Hz, *p*-C); 134.1 (dd,

$J_{PC} = 6.9$  und 3.9 Hz, C-2/6), 134.3 (d,  $^3J_{PC} = 10.2$  Hz, *o*-C), 135.9 (m), 137.6 (m), 137.7 (dd,  $J_{PC} = 6.5$  und 3.9 Hz, C-2/6).

2-(*Dichlorphosphanyl*)-1-morpholino-1-phenylpropen (**12**): 16.95 g (83.4 mmol) 1-Morpholino-1-phenylpropen und 8.56 g (85.0 mmol) Triethylamin in 100 ml Ether wurden während 30 min bei 0°C zu 34.3 g (250.0 mmol) Phosphortrichlorid in 200 ml Ether getropft. Der Ansatz wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat zur Hälfte eingengt und mit Pentan versetzt. Nach Abtrennen der ausgefallenen Kristalle wurden aus der Mutterlauge durch Einengen und Versetzen mit Pentan zwei weitere Fraktionen erhalten. Ausb. 24.80 g (81.5 mmol, 98%), farblose Kristalle, Schmp. 79–80°C. –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 183.3$  (s, 86%, *E*), 154.1 (s, 14%, *Z*). –  $^1\text{H}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.35$  (d,  $J_{PH} = 2.9$  Hz, 3H, *E*-CH<sub>3</sub>), 2.73 (m, 4H, *E*-NCH<sub>2</sub>), 3.28 (m, 4H, *E*-OCH<sub>2</sub>), 2.00 (d,  $J_{PH} = 2.2$  Hz, 3H, *Z*-CH<sub>3</sub>), 2.57 (m, 4H, *Z*-NCH<sub>2</sub>), 3.58 (m, 4H, *Z*-OCH<sub>2</sub>), 6.86–6.89 (m, arom. H), 7.10–7.22 (m, arom. H).

*P*-Chlor-*C*-(triphenylphosphonio)phosphaalken-tetrachloroaluminate **10b**, **c**, **d**, **e**, **f**, **h**, **i**: 0.2 mmol **3b**, **c**, **d**, **e**, **f**, **h**, **i** in 0.5 ml Dichlormethan wurden bei –78°C mit der äquimolaren Menge AlCl<sub>3</sub> versetzt. Nach dem Auftauen wurden sofort  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 1). Die Spektren von **10h**, **i** wurden bei –40°C aufgenommen, bei Raumtemp. zersetzen sie sich innerhalb weniger min.

**Röntgenstrukturanalysen:** Durch Umkristallisieren konnten von den Ylidyl-dichlorphosphanen **3b**, **3g**, **3h** und **3l**, den Ylidyl-dibromphosphanen **9b** und **9k** und dem ( $\beta$ -Aminovinyl)dichlorphosphan **12** sowie vom Ylidyl-dichlorphosphanselenid **11b** für die Röntgenstrukturuntersuchung geeignete Einkristalle gewonnen werden. **3h** kristallisiert mit zwei Molekülen Benzol. Die Bestimmung der Struktur von **7b** ist in einer vorausgehenden Zuschrift<sup>[26]</sup> enthalten. Datensammlung bei 295 K, für **9k** bei 213 K. Siemens P4-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å). Graphitmonochromator. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS, PC-Version) gelöst. Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen positioniert und dann in freie Verfeinerung einbezogen,  $U_{iH} \approx 1.2 U_{eq}(C)$ . Verfeinerung unter Verwendung des SHELX 73-Programmpakets. Semiempirische Absorptionskorrektur:  $\psi$ -Scans,  $wR2$  ist definiert als  $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{-1/2}$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401179 bis –401186, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**3b:** Farblose Plättchen aus Dichlormethan/Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.2 × 0.4 × 0.4 mm, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>,  $M = 391.2$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a = 8.067(1)$ ,  $b = 14.446(2)$ ,  $c = 16.633(2)$  Å,  $V = 1938.3(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.341$  g cm<sup>–3</sup>,  $F(000) = 808$ ,  $\mu = 4.99$  cm<sup>–1</sup>; min./max. Transmission = 0.728/0.808;  $\omega$ -Scans,  $2.0 \leq 2\theta \leq 52^\circ$ , 4130 gemessene Reflexe, davon 3491 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 2.54\%$ ), 2806 mit  $[F \geq 4\sigma(F)]$ . Die FMLS-Verfeinerung (Gauß-Verfeinerung mit vollständiger Matrix) konvergierte bei  $R = 3.91\%$ ,  $wR2 = 8.48\%$  (Abb. 2).

**3g:** Farblose Prismen aus Dichlormethan/Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.7 mm, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>4</sub>P<sub>2</sub>,  $M = 522.1$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 9.060(5)$ ,  $b = 17.825(8)$ ,  $c = 15.005(8)$  Å,  $\beta = 90.60(2)^\circ$ ,  $V = 2423(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.431$  g cm<sup>–3</sup>,  $F(000) = 1064$ ,  $\mu = 6.32$  cm<sup>–1</sup>; min./max. Transmission = 0.5591/0.5932;  $\omega$ -Scans,  $3.0 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 4511 gemessene Reflexe, davon 4229 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 6.22\%$ ), 3322 mit  $[F \geq 4\sigma(F)]$ . Die FMLS-Verfeinerung konvergierte bei  $R = 7.23\%$ ,  $wR2 = 18.65\%$  (Abb. 3).

**3h** · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: Gelbe Prismen aus Dichlormethan/Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.3 × 0.35 × 0.55 mm, C<sub>37</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, *M* = 654.5, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>, *a* = 9.806(3), *b* = 16.639(6), *c* = 10.313(3) Å, β = 102.19(3)°, *V* = 1645(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.321 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 680, μ = 3.25 cm<sup>-1</sup>; ω-Scans, 3.0 ≤ 2θ ≤ 50°, 9416 gemessene Reflexe, davon 5635 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 3.29%), 5118 mit [*F* ≥ 4σ(*F*)]. Die FMLS-Verfeinerung konvergierte bei *R* = 4.91%, *wR*2 = 11.94% (Abb. 4).

**3i**: Farblose Plättchen aus Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.4 × 0.2 × 0.55 mm, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>4</sub>P<sub>3</sub>, *M* = 478.0, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 9.589(4), *b* = 9.601(3), *c* = 12.578(4) Å, α = 79.25(1), β = 73.24(1), γ = 72.91(1)°, *V* = 1053(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.507 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 484, μ = 7.92 cm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission = 0.694/0.773; ω-Scans, 2.0 ≤ 2θ ≤ 52°, 4591 gemessene Reflexe, davon 3968 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 3.19%), 3058 mit [*F* ≥ 4σ(*F*)]. Die FMLS-Verfeinerung konvergierte bei *R* = 5.88%, *wR*2 = 15.24% (Abb. 5).

**9b**: Gelbe Prismen aus Dichlormethan/Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.4 × 0.3 × 0.25 mm, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, *M* = 480.1, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 16.359(3), *b* = 9.191(3), *c* = 26.830(4) Å, β = 103.23(1)°, *V* = 3927.0(16) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, ρ<sub>ber.</sub> = 1.624 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1904, μ = 42.91 cm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission = 0.183/0.224; ω-Scans, 2.68 ≤ 2θ ≤ 51.88°, 7889 gemessene Reflexe, davon 6704 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 6.40%), 6702 mit [*F* ≤ 4σ(*F*)]. Die FMLS-Verfeinerung schloß bei *R* = 6.23%, *wR*2 = 9.71% ab; zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **9bα** und **9bβ** (Abb. 8 und 9).

**9k**: Gelbe Plättchen aus Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.2 mm, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si, *M* = 538.3, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 12.566(3), *b* = 13.976(3), *c* = 13.166(3) Å, β = 90.95(2)°, *V* = 2312(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.546 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1080, μ = 37.02 cm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission = 0.161/0.264; ω-Scans, 4.26 ≤ 2θ ≤ 47°, 4284 gemessene Reflexe, davon 3399 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 6.03%), 3397 mit [*F* ≥ 4σ(*F*)]. Die FMLS-Verfeinerung konvergierte bei *R* = 4.85%, *wR*2 = 9.77% (Abb. 10).

**12**: Farblose Prismen aus Dichlormethan/Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.4 × 0.3 × 0.55 mm, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>NOP, *M* = 304.1, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 12.355(2), *b* = 7.427(1), *c* = 17.223(2) Å, β = 108.50(1)°, *V* = 1498.7(4) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.348 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 632, μ = 5.28 cm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission = 0.806/0.879; ω-Scans, 2.0 ≤ 2θ ≤ 52°, 2816 gemessene Reflexe, davon 2805 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 1.06%), 2164 mit [*F* ≥ 3σ(*F*)]. Die FMLS-Verfeinerung schloß bei *R* = 4.30%, und *wR*2 = 11.72% ab (Abb. 6).

**11b**: Gelbe monokline Prismen aus Dichlormethan/Benzol/Pentan, Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.6 mm, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se, *M* = 546.2, monoklin, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 11.521(2), *b* = 14.677(3), *c* = 15.084(3) Å, β = 98.68(3)°, *V* = 2521(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.439 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1104, μ = 18.40 cm<sup>-1</sup>; min./max. Transmission = 0.2389/0.2652; ω-Scans, 2.0 ≤ 2θ ≤ 50°, 5638 gemessene Reflexe, davon 4351 unabhängig (*R*<sub>int</sub> = 2.97%), 3177 mit [*F* ≥ 3σ(*F*)]. Die FMLS-Verfeinerung führte zu einem *R* = 4.28%, *wR*2 = 8.77% (Abb. 7).

- [1] P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 921–922; T. P. E. Auf der Heyde, H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3960–3969; T. Auf der Heyde, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 871–888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 823–840.
- [2] J. Luber, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 91–92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 111–112.
- [3] J. Luber, A. Schmidpeter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 887–888.
- [4] P. Friedrich, G. Huttner, J. Luber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1558–1563.

- [5] J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 442–444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 412–413.
- [6] K. Karaghiosoff, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **1988**, *36*, 217–259.
- [7] M. Sanchez, M.-R. Mazières, L. Lamandé, R. Wolf in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 129–148.
- [8] N. Gamon, C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 418–419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 404–405.
- [9] N. Gamon, C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2072–2094.
- [10] A. A. Tolmachev, A. N. Kostyuk, E. S. Kozlov, *Zh. Obshch. Khim.* **1991**, *61*, 1333–1341; *J. Gen. Chem. USSR* **1991**, *61*, 1213–1221.
- [11] A. P. Marchenko, G. N. Koidan, A. M. Pinchuk, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 1774–1782; *J. Gen. Chem. USSR* **1984**, *54*, 1581–1588.
- [12] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 471–474.
- [13] A. Schmidpeter, G. Jochem, M. Thiele, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1993**, *76*, 13–16.
- [14] A. Schmidpeter, G. Jochem, C. Robl, unveröffentlicht.
- [15] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1393–1402.
- [16] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D. L. Wilkinson, G. Müller, K. Krüger, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341–352.
- [17] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientiedt, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 363–367.
- [18] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1411–1416.
- [19] U. Krüger, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 329–331.
- [20] K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 857–868; **1970**, *312*, 135–144.
- [21] G. Heckmann, W. Plass, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *596*, 139–148.
- [22] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62–70.
- [23] G. Fritz, W. Schick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 132–134.
- [24] Die angesprochene Kondensation führt bedingungsabhängig zu verschiedenen Oligomeren (Ph<sub>3</sub>PCl)<sub>*n*</sub>, *n* = 2,3,4; A. Schmidpeter, H.-P. Schrödel, G. Jochem, *Phosphorus Sulfur Silicon*, im Druck.
- [25] A. Schmidpeter, M. Thiele, *Angew. Chem.* **1991**, *30*, 333–335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 308–310.
- [26] G. Jochem, A. Schmidpeter, M. Thomann, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 708–711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 663–665. Auch in 1,2,4,4-Tetrabrom-3-*tert*-butyl-3,4-didehydro-1,2,4λ<sup>5</sup>-triphospholan liegt das 2-ständige P–Br-Glied in einer vergleichbaren Bindungssituation vor; die zugehörige P–Br-Bindung ist mit 237 pm ebenfalls ungewöhnlich lang; G. Becker et al., persönliche Mitteilung.
- [27] Die entsprechende Addition von Dialkyl- und Diphenylchlorphosphanen ist beschrieben: G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4193–4203; T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, V. A. Svoren', P. V. Petrovskii, M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 2454–2460; *J. Gen. Chem. USSR* **1977**, *47*, 2243–2248; H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybille, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3559–3566.
- [28] J. C. Tebb, *CRB Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC-Press, Boca Raton, **1991**.
- [29] J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. B. Robert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1469–1470.
- [30] J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 40–48.
- [31] J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard, J. B. Robert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4593–4596.
- [32] H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1665.
- [33] M.-P. Simonnin, R.-M. Lequan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1204–1205.
- [34] S. Sørensen, R. S. Hansen, H. J. Jakobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5900–5902.
- [35] W. G. Bentrude, W. N. Setzer in *Phosphorus-31 NMR-Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), VCH Weinheim, **1987**, S. 365–390.
- [36] B. M. S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 409–430.
- [37] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart **1983**. Diese Näherung bezieht sich zwar auf die Koaleszenz von Singulett, läßt sich aber im Rahmen der durch die Bestimmung

- der Koaleszenztemperatur eingeschränkten Genauigkeit auch auf die hier vorliegenden Doppeldubletts anwenden. Aus  $T_c = 40^\circ\text{C}$  und  $\nu_0\Delta\delta = 554\text{ Hz}$  ergibt sich  $\Delta G^\ddagger = 43\text{ kJ mol}^{-1}$ , unter Berücksichtigung der Signalaufspaltung durch die Kopplungen ist dieser Wert auf minimal  $42\text{ kJ mol}^{-1}$  zu korrigieren.
- [38] K. Karaghiosoff in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 463–471.
- [39] N. M. Zapiraov, V. A. Naumov, L. L. Tuzova, *Phosphorus* **1974**, *4*, 179–182.
- [40] K. Kuchitsu, T. Shibata, A. Yokozeki, C. Matsumura, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2584–2587.
- [41] Aus Ab-initio-Berechnungen ergibt sich diese Struktur auch für das Vinylphosphan: C. Schade, P. von Ragué Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1399–1400; D. Gonbeau, S. Lacombe, M.-C. Lasnes, J.-L. Ripoll, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2730–2735. Eine neuere Berechnung bestätigt das auch für das Phosphoniumylidylchlorphosphan: P. von Ragué Schleyer, A. Dransfeld, persönliche Mitteilung.
- [42] A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer Verlag, Berlin, **1983**, S. 37, 52; *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1605–1612.
- [43] P. von Ragué Schleyer, A. J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141–1150.
- [44] Phosphor(III) eignet sich diesbezüglich für die Untersuchung von Assoziations- und Dissoziationsvorgängen besonders gut, da sich beim Übergang von der  $\psi$ -tetraedrischen zur  $\psi$ -trigonalen Koordination wie im vorliegenden Fall, wie auch zur  $\psi$ -trigonal-bipyramidalen Koordination in einem früher untersuchten Fall, die Geometrie des nicht unmittelbar betroffenen Molekülteils kaum ändert. K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 7–26.
- [45] Ein zweiter Ylidylsubstituent führt aber auch bei Selenophosphinylchlorid zur Dissoziation. A. Schmidpeter, G. Jochem, K. Karaghiosoff, C. Robl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1420–1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1350–1352.
- [46] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 92–94; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 99–101.
- [47] G. Fritz, W. Schick, W. Hönle, M. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *511*, 95–107.
- [48] H. Schmidbaur, W. Tronisch, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1032–1050.
- [49] H. J. Bestmann, A. Bomhard, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 545–546.
- [50] H. J. Bestmann, A. Bomhard, R. Dostalek, R. Pichl, R. Riemer, R. Zimmermann, *Synthesis* **1992**, 787–792.

[326/94]