

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

P-FLUOR-YLIDE

Jürgen Svara^{ab}; Ekkehard Fluck^{ab}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart ^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt

To cite this Article Svara, Jürgen and Fluck, Ekkehard(1985) 'P-FLUOR-YLIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 25: 2, 129 – 137

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508072725

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508072725>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

P-FLUOR-YLIDE

JÜRGEN SVARA und EKKEHARD FLUCK*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring
55, D-7000 Stuttgart 80*

und

*Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft,
Varrentrappstraße 40/42, D-6000 Frankfurt 90*

(Received March 20, 1985)

Synthesis, properties and NMR spectra of members of the title class of compounds are reported. Stability, structure and chemical behaviour of P-fluoro-ylides are described and discussed.

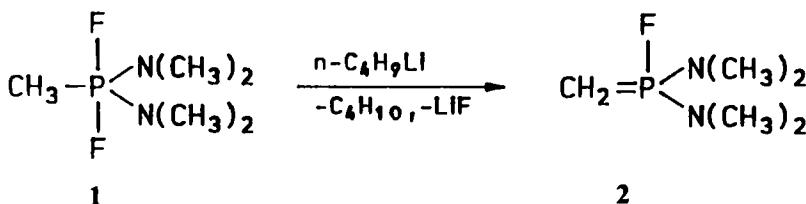
Synthese, Eigenschaften und NMR-Spektren von Vertretern der P-Fluor-Ylide werden mitgeteilt. Stabilität, Struktur und chemisches Verhalten von P-Fluor-Yliden werden beschrieben und diskutiert.

EINLEITUNG

In früheren Arbeiten befaßten wir uns mit der Darstellung und dem chemischen Verhalten von Alkyl(aryl)-diaminodifluorphosphoränen.¹⁻³ Im folgenden wird über Reaktionen von Vertretern dieser Verbindungsklasse berichtet, die zu den bislang unbekannten P-Fluor-Yliden führen.

Darstellung

Versetzt man eine Lösung von Methyl-bis(dimethylamino)difluorphosphoran **1** in *n*-Pentan bei Temperaturen zwischen -80°C und Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Butyllithium in Hexan, so erfolgt in exothermer Reaktion die sofortige Abscheidung eines Niederschlages. Aus der Reaktionslösung kann durch Destillation Methylen-bis(dimethylamino)fluorphosphoran **2**, eine bei 42°C (10 Torr) siedende, farblose Flüssigkeit gewonnen werden:



*Herrn Prof. Dr. R. Kosfeld zum 60. Geburtstag.

Die Struktur von **2** ist durch spektroskopische Daten völlig gesichert. In Tabelle I sind die ^1H -, ^{19}F -, und ^{31}P -NMR-Daten der Ausgangsverbindung **1** und des Produktes **2** gegenübergestellt. Im $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -protonenbreitband-entkoppelten NMR-Spektrum erscheint das α -Kohlenstoffatom als Dublett von Doublets bei 5.1 ppm mit Kopplungskonstanten von $^1J(\text{CP}) = 217$ Hz und $^2J(\text{CF}) = 26.1$ Hz, während im nichtentkoppelten Spektrum jede Linie nochmals in ein Triplet aufgespalten ist ($^1J(\text{CH}) \approx 159$ Hz), vgl. Tabelle II. **2** ist in inerten, organischen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, Benzol oder Ether leicht löslich. In protischen Lösungsmitteln oder an der Luft zersetzt sich die Verbindung rasch.

Auf analoge Weise wie **2** kann aus Benzyl-bis(diethylamino)difluorphosphoran Benzyliden-bis(diethylamino)fluorphosphoran **3** als hellgelbes, viskoses Öl erhalten werden. **3** siedet bei 97–115°C im Hochvakuum und erstarrt bei –20°C glasartig, ohne daß es zur Kristallisation gebracht werden konnte.

TABELLE I

^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -Kernresonanzdaten von $\text{CH}_3\text{PF}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, **1**, und $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, **2**, (δ in ppm, J in Hz)

| | 1 | 2 |
|-----------------------------------|----------|----------|
| $\delta(^{31}\text{P})$ | –49.1 | 70.9 |
| $\delta(^{19}\text{F})$ | –33.0 | –64.2 |
| $\delta(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ | 1.48 | 0.81 |
| $\delta(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ | 2.69 | 2.46 |
| $^1J_{\text{PF}}$ | 711.8 | 975.0 |
| $^2J_{\text{HF}}$ | 19.0 | 13.6 |
| $^3J_{\text{HF}}$ | 12.8 | 11.7 |
| $^3J_{\text{HP}}$ | 10.3 | 9.7 |
| $^4J_{\text{HF}}$ | 2.8 | 0.7 |

TABELLE II

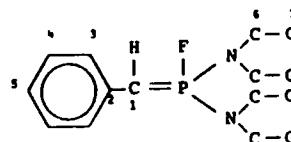
^{13}C -NMR-Daten der Alkylidengruppe in P-Fluor-Yliden und einigen Vergleichsverbindungen

| Substanz | $\delta(\text{C}=\text{P})$ ppm | $^1J_{\text{CP}}$ (Hz) | $^1J_{\text{CH}}$ (Hz) | Lit. |
|---|---------------------------------|------------------------|------------------------|------|
| $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 5.1 | 217.0 | 159 | |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{PF}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ | 37.6 | 221.2 | 156 | |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 6.0 | 175.0 | 138 | |
| $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 31.8 | 210.2 | 160.4 | |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 32.4 | 208.7 | 160.4 | |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | 32.6 | 72.5 | | 5 |
| $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | 30.6 | 50.6 | | 5 |
| $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{C}=\text{PCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 18.17 | 122.1 | | 6 |
| $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{PCl}(\text{CH}_3)_2$ | –37.3 | 66.6 | | 7 |
| $\text{CH}_2=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ | –1.5* | 90.5 | 149 | 8 |
| $\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ | 9.0 | 121.5 | | 9 |
| $[\text{CH}_3\text{P}(\text{CH}_3)_3]^{\text{II}}$ | 11.3 | 56 | 134 | 9 |
| CH_3MgI | –9 | — | | 10 |
| CH_3Li | –7.7 | — | | 11 |

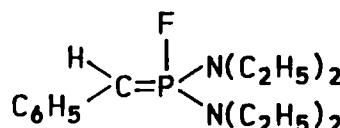
*Zur Umrechnung des δ -Wertes in ^8S : $\delta(\text{CS}_2) = 198.3$ ppm.

TABELLE III

^{13}C -NMR-Daten von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{PF}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, 3.
(20.12 MHz, in C_6D_6)



| Atom Nr. | δ (ppm) | Kopplungskonstanten (in Hz) |
|----------|----------------|---|
| 1 | 37.6 | $^{1}\text{J}_{\text{CP}} = 221.1$; $^{2}\text{J}_{\text{CF}} = 36.2$ $^{1}\text{J}_{\text{CH}} \approx 156$; $^{3}\text{J}_{\text{CH}} \approx 7.8$ |
| 2 | 144.4 | $^{2}\text{J}_{\text{CP}} \approx 3\text{J}_{\text{CF}} = 8.4$ (Pseudotriplett, d von d) $^{3}\text{J}_{\text{CH}} \approx 8$ |
| 3 | 122.6 | $^{3}\text{J}_{\text{CP}} = 26.8$; $^{4}\text{J}_{\text{CF}} = 4.4$; $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 155$ |
| 4 | 128.4 | $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 155.4$; $^{3}\text{J}_{\text{CH}} = 6.7$ |
| 5 | 117.7 | $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 159.6$; $^{3}\text{J}_{\text{CH}} \approx 6.6$ |
| 6 | 40.9 | $^{2}\text{J}_{\text{CP}} = 5.1$; $^{3}\text{J}_{\text{CF}} = 2.9$; $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 135.9$ |
| 7 | 14.6 | $^{1}\text{J}_{\text{CH}} = 125.5$ |

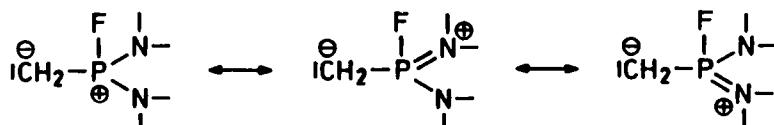


3

Die Beobachtung der α -ständigen CH-Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum von 3 wird durch das Multiplett der CH_2 -Protonen der Diethylamino-gruppen verhindert. Aus den ^{13}C -NMR-Spektren läßt sich jedoch aufgrund der Aufspaltung des α -C-Signals in 8 Linien (wenn die $^3\text{J}(\text{CH})$ -Kopplung vernachlässigt wird) die ylidische Struktur der Verbindung zweifelsfrei ermittelt. Die ^{13}C -NMR-Daten von 3 sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Stabilität und Struktur von P-Fluor-Yliden

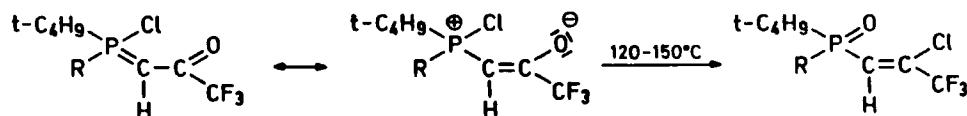
Die große thermische Stabilität der P-Fluor-Ylide fällt auf. Während das P-Chlor-Ylid $\text{H}_2\text{C}=\text{PCl}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nur in Lösung beständig ist und beim Versuch der Isolierung zerfällt,⁴ läßt sich 2 nahezu verlustlos destillieren. Andererseits ist auch $\text{H}_2\text{C}=\text{PCl}(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ thermisch stabil. Dies legt nahe, daß im Falle der betrachteten P-Chlor-Ylide sterische Faktoren für die Stabilität eine Rolle spielen. Bei den P-Diaminofluor-Yliden beruht die Stabilität jedoch auf der Delokalisierung der formal positiven Ladung am Phosphoratom in der Ylidstruktur im Sinne der mesomeren Grenzstrukturen:



Die im Bereich des Großteils der Ylide liegende chemische Verschiebung $\delta(^{13}\text{C})$ des Methylen-Kohlenstoffatoms in $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (vgl. Tabelle II) deutet auf eine vergleichbare Elektronenverteilung an diesem Atom hin. Ebenso fallen die $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungskonstanten in den für Methylenphosphorane typischen Bereich. Da danach am Kohlenstoffatom nur geringfügige Änderungen der elektronischen Umgebung zu verzeichnen sind, muß die starke Erhöhung der $^1\text{J}(\text{CP})$ -Kopplungskonstante auf Veränderungen am Phosphoratom zurückzuführen sein. Der für die Größe dieser Kopplungskonstante wesentliche *s*-Orbital-Anteil in der P-C-Bindung ist offenbar erheblich vergrößert. Gleichzeitig deutet eine gegenüber den Phosphoniumsalzen kleinere $^1\text{J}(\text{PF})$ -Kopplungskonstante auf einen geringeren *s*-Anteil in dieser Bindung hin.

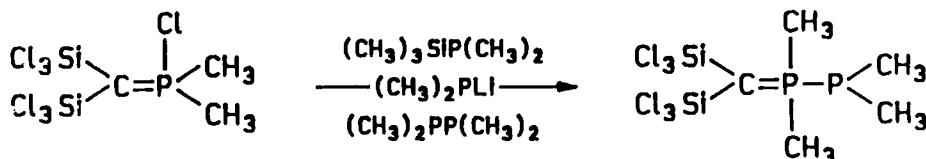
Reaktionen der *P*-Fluor-Ylide

Die Reaktionen von Alkylidensphosphoranen sind sehr intensiv studiert worden. Das Ergebnis ist in Übersichtsartikeln zusammengefaßt.^{12,13} In *P*-Chlor-Yilden lässt sich das Halogenatom durch Reaktion mit Nukleophilen (Säuren,^{4,14,15} Wasser,^{16,17} Alkoholen,^{15,17} Thiolen,^{16,17} Phenolen,^{15,16} Aminen,^{7,15,16,17} metallorganischen Verbindungen^{7,15}) teilweise unter Erhalt der Ylidstruktur durch andere Gruppen ersetzen. Umsetzungen mit Elektrophilen (Aldehyden,¹⁸ Isocyanaten,¹⁴ Kohlendioxid,¹⁴ Lewis-Säuren,^{14,19} Säure-Derivaten^{19,20}) führen zu Verbindungen, in denen die Ylid-Struktur meist nicht mehr vorhanden ist. *P*-Chlor-Ylid/Phosphinoxid-Umlagerungen wurden ebenfalls beobachtet:²¹



$\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

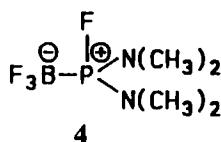
Besonders hervorzuheben ist die Bildung von Yliden mit einer P-P-Bindung aus *P*-Chlor-Yilden und verschiedenen phosphorhaltigen Reagentien:⁷



Das chemische Verhalten der neuen *P*-Fluor-Ylide weicht teilweise von dem der *P*-Chlor-Ylide ab. Es wird hier über einige Reaktionen von $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ berichtet, die zu einer Reihe neuer und neuartiger Produkte führten.

a) *Adduktbildung mit Lewis-Säuren.* Alkylidensphosphorane sind in der Lage, über das freie Elektronenpaar am Kohlenstoff mit Lewis-Säuren Addukte zu bilden. Über NMR-spektroskopische Untersuchungen an BF_3 -Addukten von Phosphorylyliden haben wir früher berichtet.²²

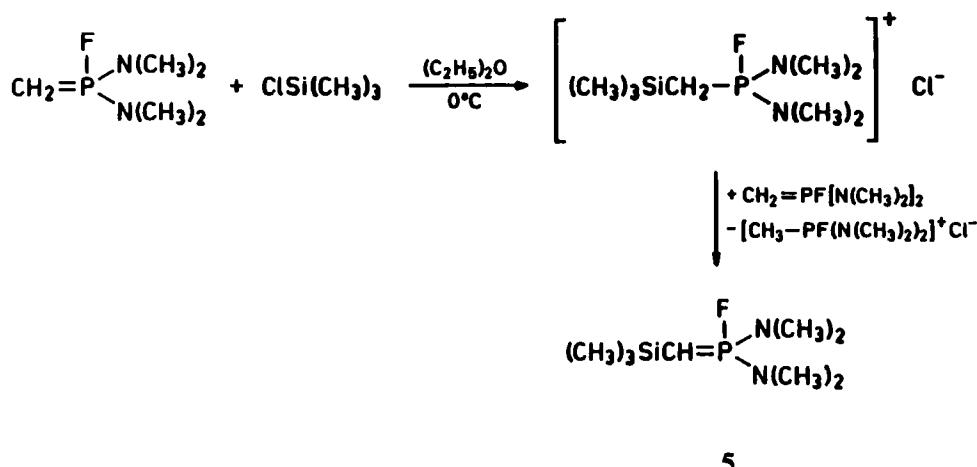
Bei der Umsetzung von $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit Bortrifluorid wird ein hellgelber Festkörper erhalten, bei dem es sich um das zwitterionische Addukt **4** handelt. Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** tritt das Signal des Phosphoratoms als Dublett von Quartetts mit der chemischen Verschiebung $\delta = 80.1$ ppm und den Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{PF}) = 1018.5$ Hz und $^3\text{J}(\text{PF}) = 13.7$ Hz auf. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt das direkt an Phosphor gebundene Fluoratom als Dublett [$\delta = -80.0$ ppm], die BF_3 -Gruppe als quartettähnliches Signal [$\delta = -132.2$ ppm, $^1\text{J}(\text{FB})$ ca. 43.5 Hz]. In Übereinstimmung damit besteht das $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus einem Quartett mit $^1\text{J}(\text{PF}) = 46$ Hz [$\delta(^{11}\text{B}) = 1.9$ ppm].



4

b) *Reaktion mit Trimethylchlorsilan*. $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ reagiert mit Trimethylchlorsilan in Ether unter Substitution eines Protons am Ylid-Kohlenstoffatom durch die Trimethylsilylgruppe. Auf den nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares an der Trimethylsilylgruppe folgt die weitere Umsetzung des intermediär gebildeten Trimethylsilylmethylphosphoniumsalzes mit einem zweiten Mol $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ im Sinne einer Umylidierungsreaktion.^{23,24}

50% des eingesetzten Ylids wirken nur als Base und gehen unter Bildung von Methylbis(dimethylamino)fluorphosphoniumchlorid verloren. Trimethylsilylmethylen-bis(dimethylamino)fluorphosphoran **5** lässt sich nach Abtrennung des in Ether schwerlöslichen Phosphoniumsalzes durch Destillation als farblose Flüssigkeit gewinnen. Die Daten der ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren sind in Tabelle IV, die des ^{13}C -NMR-Spektrums in Tabelle V zusammengefaßt.



5

Eine Substitution des zweiten Wasserstoffatoms der Methylengruppe, wie sie bei der Umsetzung von $\text{CH}_2=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ mit Trimethylchlorsilan erfolgt,²⁵ konnte nicht beobachtet werden.

TABELLE IV

Chemische Verschiebungen $\delta^{(31)P}$ und $\delta^{(19)F}$ sowie Kopplungskonstanten $^1J(PF)$ der P-Fluor-Ylide $RCH:PF(NR'_2)_2$

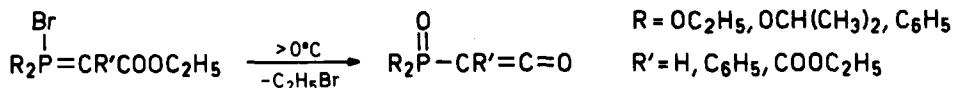
| Verbindung | R | R' | $\delta(^{31}\text{P})$ (ppm) | $\delta(^{19}\text{F})$ (ppm) | $^1\text{J}_{\text{PF}}$ (Hz) |
|------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 2 | H | CH ₃ | 70.9 | -64.2 | 975.0 |
| 3 | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | 60.4 | -69.3 | 949.9 |
| 5 | (CH ₃) ₂ Si | CH ₃ | 70.3 | -65.0 | 956.7 |
| 6 | COOCH ₃ | CH ₃ | 70.5 | -80.1 | 947.6 |
| 7 | COOC ₂ H ₅ | CH ₃ | 70.5 | -79.2 | 947.6 |

TABELLE V

Chemische Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und Kopplungskonstanten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, 5

| | $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) | J (Hz) |
|----------------------------|-------------------------------|---|
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ | 2.8 | $^1J_{\text{CH}} = 117.2$; $^3J_{\text{CP}} = 5.1$ $^4J_{\text{CF}} = 2.2$ |
| $\text{CH}=\text{P}$ | 6.0 | $^1J_{\text{CP}} = 175.0$; $^1J_{\text{CH}} \approx 138$ $^2J_{\text{CF}} = 22.0$ |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 38.1 | $^1J_{\text{CH}} = 136.2$; $^2J_{\text{CP}} = 2.9$ |

c) *Reaktion mit Chlorameisensäureestern.* Nach Kolodiaznyi²⁶ reagieren Phosphane, die am α -Kohlenstoffatom eine Ethoxycarbonylgruppe tragen, mit CBr_4 bei -20 bis -60°C zu P-Brom-Yliden, die nicht beständig sind und oberhalb von 0°C unter Ethylbromidabspaltung in phosphorylierte Ketene übergehen:



Setzt man $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in etherischer Lösung mit Chlorameisensäureestern ClCOOR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) um, so fallen in exothermer Reaktion sofort farblose Niederschläge aus. Aus der Lösung lassen sich die α -alkoxycarbonyl-substituierten P-Fluor-Ylide **6** und **7** isolieren.

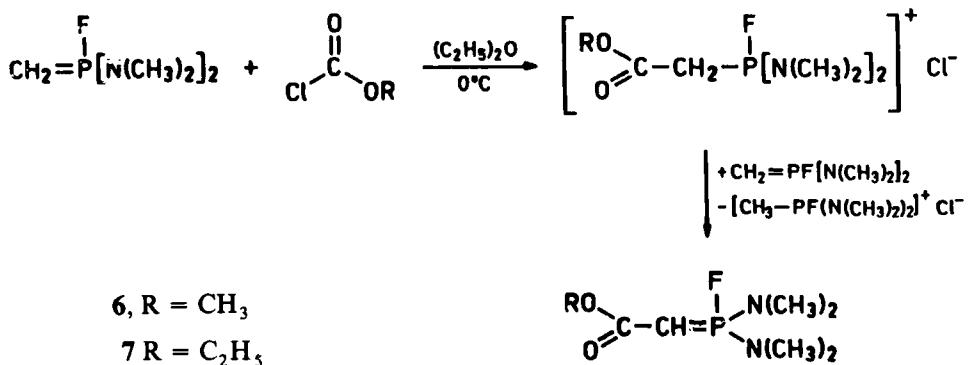


TABELLE VI

Chemische Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ und Kopplungskonstanten von
 α -alkoxycarbonyl-substituierten P-Fluor-Yliden

| $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) | J (Hz) | |
|-------------------------------|----------|--|
| $\text{C}=\text{O}$ | 172.2 | $^2J_{\text{CP}} \approx 18$ |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 36.0 | $^1J_{\text{CH}} = 137.7; ^2J_{\text{CP}} = 5.1$ |
| $\text{CH}=\text{P}$ | 31.8 | $^1J_{\text{CP}} = 210.2; ^2J_{\text{CF}} = 27.1$ $^1J_{\text{CH}} = 160.4$ |
| OCH_3 | 48.9 | $^1J_{\text{CH}} = 143.6; ^4J_{\text{CP}} = 2.2$ |

| $\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) | J (Hz) | |
|-------------------------------|----------|--|
| $\text{C}=\text{O}$ | 170.4 | $^2J_{\text{CP}} \approx 16$ |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 36.4 | $^1J_{\text{CH}} = 138.3; ^2J_{\text{CP}} = 5.1$ |
| $\text{CH}=\text{P}$ | 32.4 | $^1J_{\text{CP}} = 208.7; ^2J_{\text{CF}} = 27.1$ $^1J_{\text{CH}} = 160.4$ |
| OCH_2 | 57.3 | $^1J_{\text{CH}} = 144.7; ^4J_{\text{CP}} = 2.9$ |
| CH_3 | 14.7 | $^1J_{\text{CH}} \approx 126$ |

Die Verbindungen fallen nach der Destillation im Hochvakuum bei 47–50°C bzw. 54–56°C als farblose Flüssigkeiten an, die im Kühlschrank über lange Zeit stabil sind. Die ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten der beiden α -Alkoxy carbonylverbindungen 6 und 7 sind in Tabelle IV verzeichnet. Die ^{13}C -NMR-Spektren sind in Tabelle VI beschrieben. Weder in den ^{13}C - noch in den ^{31}P -NMR-Spektren von 6 und 7 findet man einen Hinweis auf die Ausbildung einer isomeren, cyclischen Struktur mit Phosphor der Koordinationszahl 5. Dementsprechend liegt auch im IR-Spektrum die Carbonylschwingung im erwarteten Bereich bei 1655 bzw. 1650 cm^{-1} . Obwohl in den ^1H -NMR-Spektren von 6 und 7 die Signale der α -ständigen Protonen teilweise vom Dublett von Doublets der Dimethylaminogruppe verdeckt sind, lässt sich durch die Aufspaltung im ^{13}C -Spektrum die hier diskutierte Struktur der Verbindungen beweisen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Eine Hochvakuumapparatur erlaubte, alle Geräte auf 10^{-3} Torr zu evakuieren und mit trockenem Reinstargon zu belüften.

Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WP-60 und WP-80 der Firma Bruker AG, Karlsruhe, aufgenommen. Positive Werte bedeuten Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken in bezug auf den Standard. Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85%ige wässrige Orthophosphorsäure, $\delta(^{11}\text{B})$ auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als äußere, $\delta(^{19}\text{F})$ auf CFCl_3 , $\delta(^1\text{H})$ und $\delta(^{13}\text{C})$ auf Tetramethylsilan als innere Standards. Die Werte $\delta(^{31}\text{P})$ und die Kopplungskonstanten $J(\text{PF})$ wurden stets unter Protonenrauschentkopplung bestimmt.

Methylen-bis(dimethylamino)fluorphosphoran, 2. 12.78 g (74.23 mmol) $\text{CH}_3\text{PF}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹ in 25 ml *n*-Pentan werden bei -50°C unter Röhren tropfenweise mit 47.9 ml (74.23 mmol) einer Lösung von 1.55 M/Liter Butyllithium in Hexan versetzt, wobei in einer exothermen Reaktion ein gelber Niederschlag ausfällt. Man lässt erwärmen und röhrt noch 3 h bei Raumtemperatur. Der Feststoff wird abgesaugt, mit 20 ml *n*-Pentan gewaschen und aus den vereinigten flüssigen Phasen das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum abkondensiert. Fraktionierte Destillation des verbleibenden gelben Rückstandes liefert das Produkt als farblose, klare Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht. Siedepunkt $42^\circ\text{C}/10$ Torr; $69^\circ\text{C}/18$ Torr. Ausbeute: 6.91 g, d.s. 61.2% d.Th. $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{P}$ (152.2): Ber.: C, 39.47; H, 9.28; N, 18.41. Gef.: C, 39.90; H, 9.50; N, 17.25. ³¹P-NMR: 70.9 ppm (d), ¹J(PF) = 975.0 Hz. ¹⁹F-NMR: -64.2 ppm (dt), ³J(FH) = 11.3 Hz. ¹H-NMR (C_6D_6): 0.81 ppm (dd), ²J(HP) = 13.62 Hz, ³J(HF) = 11.72 Hz ($\text{H}_2\text{C}=\text{P}$); 2.46 ppm (dd), ³J(HP) = 9.74 Hz, ⁴J(HF) = 0.66 Hz ($\text{CH}_3)_2\text{N}$. ¹³C-NMR: 5.1 ppm, ¹J(CP) = 217.0 Hz, ²J(CF) = 26.1 Hz, ¹J(CH) = 159 Hz (CH_2); 39.1 ppm, ¹J(CH) = 136.7 Hz, ²J(CP) \approx 3.7 Hz (CH_3). IR als Film (cm^{-1}): 3002 w; 2929 s; 2897 s; 2854 m; 2814 m; 1702 vw; 1485 m; 1462 m; 1416 vw; 1372 m; 1298 s; 1196 s; 1153 vw; 1050 vs; 995 vs; 888 w; 852 w; 765 vs; 708 m, 642 m; 504 m; 470 w; 430 m; 352 w. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach).

Benzyliden-bis(diethylamino)fluorphosphoran, 3. 7.82 g (25.86 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{PF}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ in 40 ml *n*-Pentan werden bei -60°C mit 16.7 ml (25.86 mmol) einer Lösung von 1.55 M/Liter Butyllithium in Hexan versetzt, wobei sofort ein gelblicher Niederschlag ausfällt. Nach Erreichen von Raumtemperatur wird noch 2 h gerührt, der Feststoff abgesaugt, mit 30 ml Pentan gewaschen und das gelbgrüne Filtrat im leichten Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der klare, gelbgrüne Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert, wobei sehr stark überhitzt werden muß (T_{Bad} bis 160°C). Das Produkt fällt als klares, leicht gelbliches, viskoses Öl an, das beim Stehen bei -20°C glasartig erstarrt, jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Sdp. $97\text{--}115^\circ\text{C}/8\text{--}10^{-3}$ Torr. Ausbeute: 5.61 g, d.s. 76.3% d.Th. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{FN}_2\text{P}$ (284.4): Ber.: C, 63.36; H, 9.22; N, 9.85. Gef.: C, 62.68; H, 9.23; N, 9.65. ³¹P-NMR: 60.4 ppm (d), ¹J(PF) = 949.9 Hz. ¹⁹F-NMR: -69.3 ppm (d). ¹H-NMR (C_6D_6): 0.84 ppm (t), ³J(HH) = 7.14 Hz ($\text{CH}_2\text{---CH}_3$); 2.5--3.0 ppm (m) ($\text{CH}_2\text{---CH}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}=\text{}$); 7.17 ppm (m) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$). ¹³C-NMR: s. Tabelle III. IR als Film (cm^{-1}): 2980 s; 2941 m; 2881 m; 1600 s; 1496 s; 1443 w; 1383 m; 1360 sh; 1352 m; 1324 m; 1292 m; 1213 s; 1175 s; 1103 w; 1068 w; 1036 vs; 1030 w; 1008 s; 959 m; 802 m; 792 m; 759 s; 748 s; 712 s; 693 m; 654 m; 514 m.

Addukt aus Methylen-bis(dimethylamino)fluorphosphoran und BF_3 , 4. Zu 1.48 g (9.7 mmol) $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in 10 ml Ether tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 1.26 g (1.1 ml; 8.9 mmol) über CaH_2 frisch destilliertem Bortrifluorid-Etherat in 5 ml Ether. Dabei fällt ein cremefarbener Feststoff aus. Durch Kühlung auf -20°C über Nacht wird die Fällung vervollständigt, der Feststoff abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Schmp. 33--37°C. Ausbeute: 0.44 g, d.s. 22.4% d.Th. Aus der Mutterlauge lässt sich weiteres 4 isolieren. $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}$ (220.0): Ber.: C, 27.30; H, 6.42; N, 12.74. Gef.: C, 27.22; H, 6.70; N, 12.57. ³¹P-NMR: 80.1 ppm (dq), ¹J(PF) = 1018.5 Hz, ³J(PF) = 13.7 Hz. ¹⁹F-NMR: -80.0 ppm (d) (PF); -132 ppm (q), ¹J(FB) = 43.5 Hz (BF_3^-). ¹H-NMR (CDCl_3): 0.96--1.8 ppm (m) ($-\text{CH}_2-$); 2.84 ppm (dd), ³J(HP) = 10.44 Hz, ⁴J(HF) = 2.56 Hz ($\text{CH}_3)_2\text{N}$. ¹³C-NMR (CDCl_3): 9.6 ppm (m) ($-\text{CH}_2-$); 35.7 ppm (d), ²J(CP) = 5.1 Hz [$(\text{CH}_3)_2\text{N}$]. ¹¹B-NMR (CDCl_3): 1.9 ppm (q), ¹J(FB) \approx 46 Hz. IR als Film (cm^{-1}): 3010 m; 2930 s; 2910 sh; 2879 s; 2844 m; 2834 m; 1490 s; 1465 s; 1428 m; 1382 s; 1320 s; 1264 w; 1030 vs; 875 sh; 855 s; 771 s; 719 m; 708 s; 651 w; 638 s; 570 s; 528 w; 520 m; 488 vs; 434 s; 408 m; 343 m; 329 m; 295 w.

Trimethylsilylmethylen-bis(dimethylamino)fluorphosphoran, 5. 1.91 g (12.5 mmol) $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in 10 ml Ether werden unter Röhren und Kühlen im Eisbad mit einer Lösung von 1.36 g (12.5 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Ether versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag von Methylbis(dimethylamino)fluorphosphoniumchlorid ausfällt. Dieser wird nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur abgesaugt, mit etwas Ether gewaschen und aus den vereinigten flüssigen Phasen das Lösungsmittel und unumgesetztes Trimethylchlorsilan abkondensiert. Der farblose Rückstand wird im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktioniert. Sdp. $78^\circ\text{C}/\text{Torr}$. Ausbeute: 0.68 g, d.s. 48.5% d.Th. $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{FN}_2\text{PSi}$ (224.3): Ber.: C, 42.83; H, 9.88; N, 12.49. Gef.: C, 41.15; H, 9.62; N, 12.16. ³¹P-NMR: 70.3 ppm (d), ¹J(PF) = 956.7 Hz. ¹⁹F-NMR: -65.0 ppm (d). ¹H-NMR (C_6D_6): 0.33 ppm (d), ⁴J(HP) \approx 0.6 Hz [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 2.3 ppm (dd), ²J(HP) \approx 9.9 Hz, ³J(HF) \approx 2.3 Hz ($-\text{CH}=\text{}$); 2.35 ppm (dd), ³J(HP) = 9.8 Hz, ⁴J(HF) = 1.1 Hz [$(\text{CH}_3)_2\text{N}$]. ¹³C-NMR (C_6D_6); s. Tabelle V. IR als Film (cm^{-1}): 2950 m; 2896 m; 2850 w; 2810 w; 1484 w; 1460 w; 1300 m; 1255 w; 1243 m; 1199 s; 1180 sh; 1070 s; 1049 s; 1013 vs; 992 vs; 868 s; 833 s; 790 w; 774 m; 734 w; 680 w; 635 w; 519 w; 486 w.

Methoxycarbonylmethylen-bis(dimethylamino)fluorphosphoran, 6. Zu einer Lösung von 1.94 g (12.75 mmol) $\text{CH}_2=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in 10 ml Ether tropft man unter Röhren und Eiskühlung eine Lösung von 1.20 g (12.75 mmol) Chlorameisensäuremethylester in 10 ml Ether, wobei in einer exothermen Reaktion sofort ein farbloser Niederschlag von Methylbis(dimethylamino)fluorphosphoniumchlorid ausfällt. Nach

15-stündigem Röhren wird der Feststoff abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus dem mit der Waschlösung vereinigten Filtrat das Lösungsmittel ab kondensiert. Der klare, gelbe Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert. Das Produkt fällt als farblose Flüssigkeit an, die sich ohne Zersetzung in Chloroform löst. Sdp. 47–50°C/10⁻³ Torr. Ausbeute: 0.78 g, d.s. 58.2% d.Th. C₇H₁₆FN₂O₂P (210.2): Ber.: C, 40.00; H, 7.67; N, 13.33. Gef.: C, 40.48; H, 7.95; N, 13.64. ³¹P-NMR: 70.5 ppm (d), ¹J(PF) = 947.6 Hz. ¹⁹F-NMR: –80.1 ppm (d). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.74 ppm (dd), ³J(HP) = 10.25 Hz, ⁴J(HF) = 2.0 Hz [(CH₃)₂N]; 3.57 ppm (d), *J* = 0.44 Hz (—OCH₃) [—CH= teilweise unter (CH₃)₂N]. ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tabelle VI. IR als Film (cm⁻¹): 2995 sh; 2947 s; 2860 m; 2824 w; 1742 w; 1662 vs; 1654 vs; 1486 w; 1453 m; 1437 s; 1360 s; 1312 s; 1232 m; 1186 m; 1135 s; 1070 m; 1005 vs; 956 m; 900 s; 815 s; 757 s; 699 vw; 670 m; 520 w; 504 m; 456 w; 420 vw; 378 vw; 335 vw.

Ethoxycarbonylmethylen-bis(dimethylamino)fluorphosphoran, 7. Wie für **6** beschrieben, werden 1.96 g (12.9 mmol) CH₂==PF[N(CH₃)₂]₂ mit 1.39 g (12.9 mmol) Chlorameisensäureethylester in insgesamt 18 ml Ether umgesetzt. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wird wie bei **6** aufgearbeitet. Farblose Flüssigkeit, löslich in Chloroform. Sdp. 54–56°C/10⁻³ Torr. Ausbeute: 0.64 g, d.s. 44.3% d.Th. C₈H₁₈FN₂O₂P (224.2): Ber.: C, 42.86; H, 8.09; N, 12.49. Gef.: C, 42.14; H, 6.94; N, 12.29. ³¹P-NMR: 70.5 ppm (d), ¹J(PF) = 947.6 Hz. ¹⁹F-NMR: –79.2 ppm (d). ¹H-NMR (C₆D₆): 1.18 ppm (*t*), ³J(HH) = 7.1 Hz (—CH₂—CH₃) 2.34 ppm (dd), ³J(HP) = 10.18 Hz, ⁴J(HF) = 1.9 Hz [(CH₃)₂N]; 4.23 ppm (q) (—CH₂—CH₃) [—CH= liegt unter dem Signal von (CH₃)₂N]. ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tabelle VI. IR als Film (cm⁻¹): 2978 m; 2938 m; 2908 m; 2861 w; 2821 w; 1740 w; 1652 vs; 1485 m; 1461 m; 1395 s; 1374 s; 1337 s; 1311 s; 1228 m; 1184 m; 1130 s; 1067 m; 1009 vs; 916 s; 871 vw; 812 s; 763 s; 667 m; 555 w; 521 w; 504 w; 456 vw; 331 w.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und der Heerdt-Lingler-Stiftung, Frankfurt, danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Der eine von uns (J.S.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

LITERATUR

1. J. Svara und E. Fluck, *Synthesis and React. in Inorg. and Metal-org. Chem.*, **14**, 869 (1984).
2. G. Heckmann, E. Fluck und J. Svara, *Z. Naturforschg.*, **39b**, 1355 (1984).
3. J. Svara und E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
4. O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 2466 (1981).
5. R. Appel und H.-F. Schöler, *Chem. Ber.*, **112**, 1068 (1979).
6. R. Appel, M. Huppertz und A. Westerhaus, *Chem. Ber.*, **116**, 114 (1983).
7. G. Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Höhne und H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **472**, 45 (1981).
8. H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzow, *Chem. Ber.*, **106**, 1251 (1973).
9. T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 940 (1975).
10. D. Leibfritz, B. O. Wagner und J. D. Roberts, *Liebigs Ann. Chem.*, **763**, 173 (1972).
11. L. D. McKeever, R. Waak, M. A. Doran und E. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1057 (1969).
12. H. J. Bestmann und R. Zimmermann, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 20, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1971.
13. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, **95**, 980 (1983).
14. O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 3983 (1980).
15. O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1086 (1982).
16. O. I. Kolodiaznyi und V. P. Kukhar, *Zh. Org. Khim.*, **13**, 275 (1977).
17. O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **49**, 104 (1979).
18. O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1231 (1981).
19. O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **51**, 2466 (1981).
20. O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1314 (1982).
21. O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 447 (1982).
22. E. Fluck, H. Bayha und G. Heckmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **421**, 1 (1976).
23. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.*, **77**, 609 (1965).
24. H. J. Bestmann und R. Zimmermann, in: G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. III, S. 11, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
25. H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, **100**, 1032 (1967).
26. O. I. Kolodiaznyi und V. P. Kukhar, *Zh. Org. Khim.*, **14**, 1340 (1978).