

This article was downloaded by:

On: 29 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>

NEUE P-FLUOR-YLIDE

Ekkehard Fluck^a, Roland Braun^b

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

To cite this Article Fluck, Ekkehard and Braun, Roland(1988) 'NEUE P-FLUOR-YLIDE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 40: 1, 83 – 90

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072897

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072897>

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.

NEUE P-FLUOR-YLIDE

EKKEHARD FLUCK und ROLAND BRAUN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
 D-7000 Stuttgart 80 und Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-
 Planck-Gesellschaft, Varrentrappstr. 40/42, D-6000 Frankfurt/M. 90*

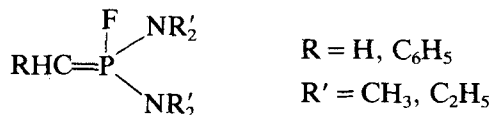
(Received May 17, 1988)

The synthesis of P-fluoro-ylids from difluorophosphoranes by reaction with *n*-butyllithium and/or lithium-bis(trimethylsilyl) amide is reported. Properties, NMR spectra, stability and chemical behaviour are described and discussed.

Die Synthese von P-Fluor-yliden aus Difluorphosphoranen durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium und/oder Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wird berichtet. Eigenschaften, NMR-Spektren, Stabilität und chemisches Verhalten werden beschrieben und diskutiert.

EINLEITUNG

Die ersten Vertreter der P-Fluor-Ylide (oder Alkylidenfluorophosphorane) des Typs



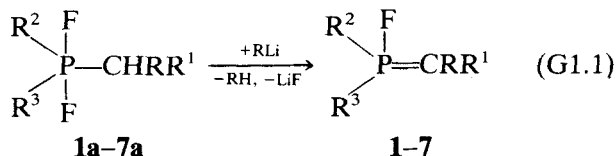
wurden vor wenigen Jahren in unserem Arbeitskreis durch Umsetzung von Diaminodifluorphosphoranen mit *n*-Butyllithium bei niedriger Temperatur dargestellt.^{1,2} Die Verbindungen stellen farblose, thermisch beständige Substanzen dar, die i. Vak. destilliert werden können. Da die P-Fluor-Ylide ihrerseits sehr interessante Ausgangsmaterialien für weitere Umsetzungen darstellen,³ waren wir an der Synthese weiterer Vertreter interessiert. Die als Edukte benötigten Difluorphosphorane **1a–7a** wurden aus Alkyl- und Arylphosphanen durch Fluorierung mit SF₄ oder aus Alkyl- und Aryldibromphosphoranen durch Austausch von Brom gegen Fluor mit NaF in Acetonitril gewonnen. Sie sind im einzelnen an anderer Stelle beschrieben.⁴

DARSTELLUNG

Orientierende Versuche zeigten, daß die Difluorphosphorane **1a–7a** mit der äquivalenten Menge *n*-Butyllithium unter LiF-Eliminierung und Entwicklung von *n*-Butan zwischen –80°C und Zimmertemperatur zu den erwarteten P-Fluor-Yliden **1–7** reagieren, wenngleich die Reaktionen nicht in allen Fällen einheitlich verlaufen und teilweise Nebenprodukte gebildet werden.

Mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid, LiN(SiMe₃)₂, fanden wir eine Base, bei der diese Nebenreaktionen im allgemeinen nicht eintreten. Das bei der Reaktion gebildete Bis(trimethylsilyl)amin ist gegenüber den P-Fluor-Yliden inert.

Nach der Reaktionsgleichung (1) wurden die folgenden neuen P-Fluor-Ylide **1–7** durch Einwirkung von $\text{LiN}(\text{Sime}_3)_2$ oder *n*-Butyllithium auf Difluorphosphorane gewonnen:



1a → **1**: $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{t-bu}$ ²⁹

2a → **2**: $\text{R} = \text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$

3a → **3**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{i-pr}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{t-bu}$

4a → **4**: $\text{R} = \text{R}^1 = \text{me}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{i-pr}$

5a → **5**: $\text{CRR}^1 = \text{C}(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$

6a → **6**: $\text{CRR}^1 = \text{C}(\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^2 = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}^3 = \text{Nme}_2$

7a → **7**: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{Net}_2$

Tabelle I verzeichnet die verwendete Base, die Ausbeuten und Schmelz- bzw. Siedepunkte der P-Fluor-Ylide **1–7**.

*Andere Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Difluorphosphoranen mit *n*-Butyllithium oder Lithium-bis(trimethylsilyl)amid*

Nicht alle Difluorphosphorane reagieren mit *n*-Butyllithium oder Lithium-bis(trimethylsilyl)amid zu den durch Gl.(1) beschriebenen Endprodukten, obwohl das P-Fluor-Ylid immer als Zwischenprodukt auftreten dürfte. Wir konnten jedoch z.B. bei der Umsetzung von Bis(difluordiphenylphosphoranyl)-methan **8a** mit *n*-Butyllithium das vermutlich als Primärprodukt entstehende (Diphenyldifluorphosphoranyl)methylen-fluordiphenylphosphoran **8** nicht beobachten. Es reagiert offenbar mit weiterer Base außerordentlich rasch zum

TABELLE I

P-Fluor-Ylide **1–7**; bei der Darstellung aus den entsprechenden Difluorphosphoranen **1a–7a** verwendete Base, Ausbeute, Schmelz- und Siedepunkte

P-Fluor-Ylid	Base	Ausbeute (%)	Fp. (°C) ^c Sdp. (°C/Torr)
$(\text{t-bu})_2\text{PF}=\text{CH}_2$,	1 <i>n</i> -buLi	57.6	61–63/10
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PF}=\text{CH}_2$,	2 <i>n</i> -buLi	49.2	Fp: ~20 Sdp.: 80/0.001 ^d
$(\text{t-bu})_2\text{PF}=\text{CH}(\text{i-pr})$,	3 <i>n</i> -buLi	71.8	25/0.001
$(\text{i-pr})_2\text{PF}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$,	4 $\text{LiN}(\text{Sime}_3)_2$	25.0 ^a	88–90/20
$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PF}=\text{C}(\text{CH}_2)_5$,	5 $\text{LiN}(\text{Sime}_3)_2$	48.1	71–77
$(\text{c-C}_6\text{H}_{11})(\text{Nme}_2)\text{PF}=\text{C}(\text{CH}_2)_5$,	6 $\text{LiN}(\text{Sime}_3)_2$	72.2	104–105/0.005
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{Net}_2)\text{PF}=\text{CHC}_6\text{H}_5$,	7 <i>n</i> -buLi	55.4 ^c	125/0.0001 ^b

^a Enthält 5–10% $(\text{i-pr})_3\text{PF}_2$, **4a**.

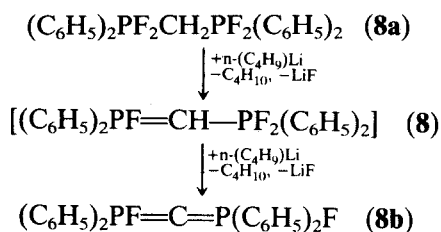
^c Destillation in Kurzwegdestillationsapparat.

^e Enthält 5–10% $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PF}_2\text{Net}_2$, **7a**.

^d Unter Zersetzung.

^e Abgeschmolzenes Röhrchen.

Carbo-bis(fluordiphenyl)phosphoran **8b** weiter, das als Reaktionsprodukt isoliert wird:⁵



Auch bei der Reaktion von Tribenzylidifluorophosphoran mit *n*-Butyllithium oder Lithium-bis(trimethylsilyl)amid kann kein Benzylidendibenzylfluorophosphoran, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PF}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, **9**, isoliert werden. Tieftemperatur-³¹P-NMR-Messungen lieferten aber einen Hinweis auf **9** als intermediäres Produkt [$\delta(^{31}\text{P}) = 65.0$ ppm, $^1J(\text{PF}) = 974$ Hz] bei der Bildung zahlreicher Endprodukte, auf die an anderer Stelle näher eingegangen wird. Dort wird auch im Einzelnen über die Umsetzung von **4a** mit *n*-Butyllithium berichtet werden. Bei ihr entsteht neben **4** durch teilweise weitere Reaktion mit *n*-Butyllithium das Phosphor-Ylid (*i*-C₃H₇)₃P=CH(*n*-C₃H₇).

Eigenschaften der P-Fluor-Ylide, NMR-Spektren, Massenspektren

P-Fluor-Ylide sind luft- und feuchtigkeitsempfindliche Festkörper oder Flüssigkeiten. Im Vergleich zu entsprechenden P-Chlor-Yliden sind sie thermisch stabiler. So läßt sich z.B. Methyliden-bis(diethylamino)chlorphosphoran, $\text{CH}_2=\text{PCl}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, nicht in Reinsubstanz isolieren,⁶ während die entsprechende Fluorverbindung beinahe ohne Verlust destilliert werden kann.⁷ Unter den neuen P-Fluor-Yliden weisen die sterisch abgeschirmten Verbindungen **1**, **3**, **5** und **6** die größte thermische Stabilität auf. **1**, **3** und **6** können praktisch verlustfrei destilliert werden. **6** wurde selbst nach mehrtägigem Erhitzen in siedendem Toluol unverändert zurückgewonnen. **7** zersetzt sich beim Destillieren ab 90°C merklich unter Bildung von Diethylamino-dibenzylidifluorophosphoran und zahlreichen anderen, nicht weiter identifizierten Substanzen. Die Bildung der erstgenannten Verbindung ist jedoch insofern bemerkenswert als in den Massenspektren der P-Fluor-Ylide fast immer auch das entsprechende Difluorophosphoran beobachtet wird (s. unten). Durch schonende Destillation in kleinen Portionen kann jedoch auch **7** in 90–95%iger Reinheit isoliert werden. Die geringste thermische Beständigkeit weist **2** auf, das sich schon bei 5°C innerhalb von Tagen merklich zersetzt. Neben einem noch nicht identifizierten farblosen Festkörper entsteht dabei Difluordiphenyl-methylphosphoran $\text{F}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$.

Im ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektrum der Verbindungen **1–7** tritt jeweils ein Dublett mit der Kopplungskonstante $^1J(\text{PF})$ auf. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ liegen mit 40–110 ppm im oberen Bereich, der für λ^5 , σ^4 -Phosphorverbindungen angegeben wird,⁸ die $\delta(^{19}\text{F})$ -Werte betragen –54 bis –80 ppm. Die Kopplungskonstanten variieren zwischen 950 und 1150 Hz. Die kleinsten Kopplungskonstanten zeigen die Diaminoverbindungen, während die der dialkylsubstituierten P-Fluoride an der oberen Grenze liegen. Die ³¹P- und

TABELLE II

³¹P- und ¹⁹F-NMR-Daten der P-Fluor-Ylide 1–7 und einiger anderer Verbindungen dieses Typs

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^{19}\text{F})$ [ppm]	$^1J(\text{PF})$ [Hz]
1	103.3	–79.9	1113
2	63.3	–58.6	1085
3	83.0	–75.3	1144
4	71.3	–57.8	1148
5	60.2	–54.8	1150
6	61.7	–62.4	1086
7	62.4	–71.8	1002
(t-bu) ₂ FP=CHSiMe ₃ ³⁰	107.7	–91.7	1071
(Me ₂ N) ₂ FP=CH ₂ ¹	70.9	–64.2	975.0
(Et ₂ N) ₂ FP=CHC ₆ H ₅ ¹	60.4	–69.3	949.9

¹⁹F-NMR-Daten der neuen P-Fluor-Ylide und einiger Vergleichsdaten sind in Tabelle II zusammengefaßt. Der Betrag von $^1J(\text{PF})$ der alkyl- und arylsubstituierten P-Fluor-Ylide liegt im Bereich der entsprechenden Phosphoniumionen oder etwas darüber.⁹ Er ist größer als in den aminosubstituierten P-Fluor-Yliden, was im Einklang mit dem zu erwartenden ausgeprägteren kovalenten Charakter der P-F-Bindung steht. Diese Annahme wird auch durch die Beträge der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC})$ gestützt. Sie sind zusammen mit den anderen Parametern aus den ¹³C- und ¹H-Spektren der P-Fluor-Ylide 1–7 und einiger Vergleichsverbindungen in Tabelle III verzeichnet. Der Betrag $^1J(\text{PC})$ in Benzyliden-bis(diethylamino)fluorophosphoran ist nahezu doppelt so groß wie derjenige in **3**. Eine ähnliche Abhängigkeit der PC-Kopplung von der Anzahl der Aminosubstituenten ist bei Phosphoniumsalzen des Typs $[\text{RP}(\text{NR}'_2)_x(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-x}]\text{-Hal}$ (X = 0 – 3; R = CH₃, CH₂C₆H₅; R' = CH₃, C₂H₅) zu finden.¹⁰ Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$ der Alkylidenkohlenstoffatome der P-Fluor-Ylide sind gegenüber denen von Trialkyl(aryl)-substituierten Alkylidenphosphoranen nach niedrigeren Feldstärken verschoben.^{11–13} Die verringerte Abschirmung weist

TABELLE III

¹³C- und ¹H-NMR-Parameter der P-Fluor-Ylide 1–7 und einiger verwandter Verbindungen (Lösungsmittel C₆D₆, TMS als innerer Standard, chem. Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

Verbindung	$\delta(^{13}\text{C}=\text{P})$	$^1J(\text{PC})$	$^2J(\text{FC})$	$^1J(\text{CH})$	$\delta(\text{HC}=\text{P})$	$^2J(\text{PH})$	$^3J(\text{FH})$
1	14.2	121.3	33.4	155.6	1.61	3.7 ²⁹	16.1 ²⁹
2	23.5	134.6	32.0	158.7	2.02	3.0	17.7
3	43.1	119.9	39.2	≈144	1.68	2.6	18.0
4	35.4	138.2	44.9	—	—	—	—
5	49.0	132.7	45.8	—	—	—	—
6	42.2	182.6	36.2	—	—	—	—
7	41.4	177.6	28.4	148.7	— ^a	— ^a	— ^a
(t-bu) ₂ FP=CHSiMe ₃ ³⁰	13.2	95.7	26.2	≈127	1.16	16.6	9.8
(Me ₂ N) ₂ FP=CH ₂ ¹	5.1	217.0	26.1	159	0.81	13.6	11.7
(Et ₂ N) ₂ FP=CHC ₆ H ₅ ¹	37.6	221.1	36.2	≈156	0.84	— ^a	— ^a

^a Multiplett, keine Zuordnung.

auf einen kleineren carbanionischen Charakter des Ylidkohlenstoffs und ein größeres statistisches Gewicht der Ylen-Form der Verbindung hin.

Im Massenspektrum der P-Fluor-Ylide **1–7** treten die Molpeaks mit unterschiedlicher Intensität auf. Zunächst erfolgt Fragmentierung unter Verlust einer Alkyl-, Benzyl- oder Aminogruppe am Phosphoratom. Bemerkenswert ist, daß fast immer die Fragmente $R_2PF_2^+$ beobachtet werden, auch wenn sehr reine P-Fluor-Ylide untersucht werden, wie das schon früher im Massenspektrum von $[(CH_3)_2N]_2FP=CH_2$ gefunden worden war.²⁷

Chemisches Verhalten der P-Fluor-Ylide

Die Reaktionen von Trialkyl(aryl)-alkyidenphosphoranen sind gut untersucht und in Übersichtsartikeln zusammengefaßt.^{14,15} P-Chlor- und P-Fluor-Ylide weichen in ihrem Reaktionsverhalten teilweise davon ab.^{1,16} Mit Aldehyden und Ketonen werden keine Olefine gebildet.¹⁷ Die Reaktion der P-Chlor-Ylide mit Trifluormethylketonen bleibt auf der Stufe der 1,2- λ^5 -Oxaphosphetane stehen,^{18,19} dagegen wird zwischen $[(CH_3)_2N]_2FP=CH_2$ und Benzophenon keine Reaktion beobachtet.²⁰ Während alkoxy-carbonylsubstituierte P-Chlor-Ylide bei Zimmertemperatur unbeständig sind^{21–23}, können die analogen P-Fluor-Ylide unzersetzt destilliert werden.¹ Auch gegenüber Lithiumalkylen verhalten sich P-Chlor- und P-Fluor-Ylide verschieden. Während bei den P-Chlor-Yliden ausschließlich das Chloratom durch den Alkylrest des Lithiumalkyls substituiert wird^{24,25} und die α -Metallierung der Methylengruppe selbst bei tiefen Temperaturen keine Rolle spielt, tritt bei P-Fluor-Yliden wegen der stabileren Phosphor-Fluor-Bindung und der geringeren sterischen Abschirmung der Methylengruppe diese Konkurrenzreaktion auf^{3,26} und führt z.B. bei den Diaminofluor-phosphoranen zu den $1\lambda^5$, $3\lambda^5$ -Diphospheten. Über die Reaktion der neuen P-Fluor-Ylide **1–7** mit Lithiumalkylen und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre aus getrocknetem Reinstargon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet²⁸ und mit Argon gesättigt. 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 $\delta(^{31}P)$ beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, $\delta(^{19}F)$ auf $CFCl_3$, $\delta(^{13}C)$ und $\delta(^1H)$ auf Tetramethylsilan als innere Standards. Die Werte $\delta(^{31}P)$ und die Kopplungskonstanten $J(PF)$ wurden stets unter Protonenrauschentkopplung bestimmt.

Methyliden-di-*t*-butyl-fluorphosphoran, 1. Zu einer auf -70 bis $-80^\circ C$ gekühlten Lösung von 7.3 g (36.7 mmol) Di-*t*-butyl-methyldifluorphosphoran, **1a**,⁴ in 50 ml *n*-Pentan tropft man 14.7 ml einer 2.5-molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur wird LiF abgeschieden. Die Lösung nimmt eine blaßgelbe Farbe an. Man filtriert vom Festkörper ab, befreit das Filtrat unter Normaldruck vom Lösungsmittel und destilliert den Rückstand fraktioniert über eine kleine Vigreux-Kolonne. Sdp. 61 – $63^\circ C/10$ Torr, Schmp. $\approx -20^\circ C$. Ausbeute 3.8 g (21.1 mmol), d.s. 57.6% d.Th. $C_9H_{20}FP$ (178.23): Ber.: C, 60.65; H, 11.31; Gef.: C, 58.35; H, 11.42. Massenspektrum (20 eV, $22^\circ C$, Auswahl charakt. Fragmente): m/e : 183 (24.2%, $(t-bu)_2PF_2^+$; 178

(2.5%, M^+); 141 (77%, $(t\text{-bu})\text{mePF}_2^+$); 122 (10.7%; $(M - C_4H_8)^+$); 57 (100%, $C_4H_9^+$). ^{31}P -NMR (C_6D_6): 103.3 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1113$ Hz. ^{19}F -NMR (C_6D_6): -79.9 ppm. $^1J(\text{PF}) = 1113$ Hz, $^3J(\text{FH}) = 16$ Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): 1.61 ppm (dd), $^3J(\text{FH}) = 16.1$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 3.7$ Hz ($H_2C=P$); 1.88 ppm, $^3J(\text{PH}) = 14.5$ Hz, $^4J(\text{FH}) = 0.4$ Hz ($C(CH_3)_3$). ^{13}C -NMR (C_6D_6): 14.2 ppm, $^1J(\text{PC}) = 121.3$ Hz, $^2J(\text{FC}) = 33.4$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 155.6$ Hz ($H_2C=P$); 29.3 ppm, $^1J(\text{CH}) = 127.0$ Hz ($C(CH_3)_3$); 35.0 ppm, $^1J(\text{PC}) = 83.3$ Hz, $^2J(\text{FC}) = 26.5$ Hz, $^2J(\text{CH}) = 4$ Hz ($C(CH_3)_3$). IR (cm^{-1}): 2991 s, 2973 s, 2914 m, 2879 m, 1482 s, br, 1398 m, 1383 s, 1375 m, 1207 w, 1168 vw, 1036 vs, 1019 vs, 938 w, 852 s, 830 sh, 734 w, 697 vs, 632 w, 577 w, 511 m, br, 461 w, 442 m, 368 vw, 326 vw (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit, sh = Schulter).

Methyldendiphenylfluorophosphoran, 2. Eine auf -60°C gekühlte Suspension von 10.6 g (44.7 mmol) Methylidiphenyldifluorophosphoran, **2a**,⁴ in 75 ml *n*-Pentan wird tropfenweise mit 17.9 ml einer 2.5-molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan versetzt. Beim langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur färbt es sich braun. Nachdem LiF durch Filtration abgetrennt ist, wird das Filtrat i.Vak. von Lösungsmitteln vollkommen befreit. Mehrfaches Umkristallisieren des Rückstandes aus Diethylether bei -78°C liefert **2** als farblose Nadeln, die bei Zimmertemperatur zu einem braunen Öl zerfließen. Sdp. $80^\circ\text{C}/0.001$ Torr (unter Zers.); Schmp. $\approx 20^\circ\text{C}$. Ausbeute: 4.8 g (22 mmol), d.s. 49.2% d.Th. $C_{13}H_{12}FP$ (218.21); Ber.: C, 71.56; H, 5.54; Gef.: C, 69.61; H, 5.97. Massenspektrum (20 eV, 22°C , Auswahl charakt. Fragmente): m/e : 238 (5.6%, $(C_6H_5)_2CH_3PF_2^+$); 218 (44.3%, M^+); 217 (100%; $(M-H)^+$); 142 (35.4%, $(M-C_6H_5 + H)^+$). ^{31}P -NMR (C_6D_6): 63.3 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1085$ Hz. ^{19}F -NMR (C_6D_6): -58.6 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1082$ Hz, $^3J(\text{FH}) = 17$ Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): 2.02 ppm (dd), $^3J(\text{FH}) = 17.7$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 3.0$ Hz ($CH_2=P$); 7.0 ppm (m) (m-, p-H- C_6H_4); 7.9 ppm (o-H- C_6H_4). ^{13}C -NMR (C_6D_6): 23.5 ppm, $^1J(\text{PC}) = 134.6$ Hz, $^2J(\text{FC}) = 32.0$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 158.7$ Hz ($CH_2=P$); 128.7 ppm, $^3J(\text{PC}) = 12.8$ Hz (m-C-phenyl); 131.9 ppm, $^4J(\text{PC}) = 3.7$ Hz (p-C-phenyl); 132.8 ppm, $^2J(\text{PC}) = 9.1$ Hz, $^3J(\text{FC}) = 1.8$ Hz (o-C-phenyl). Signal des ipso-C-phenyl ist wegen Überlappung nicht zuzuordnen. IR (cm^{-1}): 3145 vw, 3085 w, 3065 m, 3039 w, 3021 w, 1973 w, 1907 w, br, 1827 w, br, 1596 m, 1486 m, 1444 vs, 1375 s, 1335 w, 1317 m, 1282 vw, 1201 w, 1185 w, 1163 w, 1127 vs, 1075 w, 1037 s, 1025 vs, 1002 m, 929 w, 884 m, 845 s, br, 793 w, 741 vs, 726 vs, 691 vs, 679 s, 615 w, 542 m, br, 523 m, 493 vs, br, 441 w, br.

Isobutyliden-di-*t*-butyl-fluorophosphoran, 3. Zu einer auf -70 bis -80°C gekühlten Lösung von 17.8 g (74.3 mmol) Isobutyl-di-*t*-butyl-difluorophosphoran, **3a**,⁴ in 150 ml Diethylether tropft man 29.7 ml einer 2.5-molaren *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan. Beim langsamen Erwärmen wird LiF abgeschieden und nach Erreichen der Zimmertemperatur abfiltriert. Das Filtrat wird bei 10^{-2} Torr vollständig von den Lösungsmitteln befreit. Durch Umkondensieren bei 25°C und 0.001 Torr wird **3** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. Sdp. $\approx 25^\circ\text{C}/0.0001$ Torr. Ausbeute: 11.8 g (53.3 mmol), d.s. 71.8% d.Th. $C_{12}H_{26}FP$ (220.31); Ber.: C, 65.42; H, 11.90; Gef.: C, 64.67; H, 11.94. ^{31}P -NMR (Reinsubstanz): 83.0 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1144$ Hz. ^{19}F -NMR (C_6D_6): -75.3 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1144$ Hz, $^3J(\text{FH}) = 17$ Hz, $^4J(\text{FH}) = 4$ Hz. ^1H -NMR (C_6D_6): 1.20 ppm (dd), $^3J(\text{PH}) = 14.3$ Hz, $^4J(\text{FH}) = 0.4$ Hz ($C(CH_3)_3$); 1.22 ppm (dd), $^3J(\text{HH}) = 6.7$ Hz, $^4J(\text{PH}) = 2.0$ Hz ($CH(CH_3)_2$); 1.68 ppm (dd), $^3J(\text{FH}) = 18.0$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 10.3$ Hz, $^2J(\text{PH}) = 2.6$ Hz ($HC=P$); 2.4 ppm (m) ($HC(CH_3)_2$). ^{13}C -NMR (C_6D_6): 27.2 ppm, $^2J(\text{PC})$ oder $^3J(\text{FC}) = 10.9$ Hz ($(CH_3)_2CH$); 29.4 ppm, $^2J(\text{PC})$ und $^4J(\text{FC}) = 1.4$ und 3.2 Hz, $^1J(\text{CH}) = 127$ Hz ($(CH_3)_3C$); 29.4 ppm, J -Werte wegen Überlappung nicht zugeordnet ($(CH_3)_2CH$); 35.4 ppm, $^1J(\text{PC}) = 86.5$ Hz, $^2J(\text{FC}) = 29.3$ Hz, $^2J(\text{CH}) = 3.9$ Hz ($(CH)_3C$); 43.1 ppm, $^1J(\text{PC}) = 119.9$ Hz, $^2J(\text{FC}) = 39.2$ Hz, $^1J(\text{CH}) = 144$ Hz ($HC=P$). IR (cm^{-1}): 2995 sh, 2957 vs, 2927 s, 2867 m, 1483 m, 1468 m, 1398 m, 1373 s, 1359 m, 1309 vw, 1268 vw, 1204 m, 1175 s, 1142 m, 1107 w, 1054 m, 1024 m, 936 w, 902 m, 827 s, 804 m, 678 vs, 650 m, 583 m, br, 507 w, 460 m.

Isopropyliden-diisopropyl-fluorophosphoran, 4. Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 9.4 g (47.6 mmol) Triisopropyldifluorophosphoran, **4a**,⁴ in 50 ml Diethylether tropft man unter Rühren 8.0 g (47.6 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid, gelöst in 40 ml Tetrahydrofuran. Nach langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird 5–6 h gerührt. Anschließend werden bei 0°C die Lösungsmittel und andere flüchtige Bestandteile i.Vak. durch Kondensation entfernt bis NMR-spektroskopisch nur noch etwa 5% Bis(trimethylsilyl)amin nachweisbar sind. Nun wird mit 20 ml *n*-Pentan versetzt, unlösliches LiF durch Filtration entfernt, das Filtrat i.Vak. eingeeengt und der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert. Sdp. $88\text{--}90^\circ\text{C}/10$ Torr. Ausbeute: 2.1 g (11.8 mmol), d.s. 25% d.Th. Das Endprodukt enthält 5–10% $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{PF}_2$. Massenspektrum (20 eV, Quelle 157°C , Direkteinlaß 22°C , Auswahl charakterist. Fragmente): m/e : 178 (36.4%, M^+); 158 (10.1%, $(M-HF)^+$); 155 (100%, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{PF}_2^+$); 136 (27.8%, $(M-C_3H_6)^+$); 116 (11.3%, $(M-C_3H_6-HF)^+$); Massenfnebestimmung des Molpeaks nach dem Peakmatchverfahren: Ber.: 178.1287 ($C_9H_{20}FP$). Gef.: 178.1285. ^{31}P -NMR (C_6D_6): 71.3 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1148$ Hz. ^{19}F -NMR (C_6D_6):

–57.8 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1148 \text{ Hz}$. $^1\text{H-NMR}$ (Reinsubstanz, TMS extern): 1.86 ppm (ddd), $^3J(\text{PH}) = 15.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{HH}) = 7.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{FH}) = 2.7 \text{ Hz}$ ($\text{HC}(\text{CH}_3)_2$); 2.21 ppm (pseudo-t), $^3J(\text{PH}) = ^4J(\text{FH}) = 20.9 \text{ Hz}$ ($\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 3.1 ppm (m) ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 25.1 ppm, $^1J(\text{PC}) = 93.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 32.0 \text{ Hz}$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 35.4 ppm, $^1J(\text{PC}) = 138.2 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 44.9 \text{ Hz}$ ($\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$); die Signale der diastereotopen Methylgruppen konnten wegen Überlappungen nicht zugeordnet werden. IR (cm^{-1}): 2988 sh, 2968 vs, 2942 s, 2878 sh, 2848 vs, 2769 vw, 2729 w, 1586 w, 1468 w, br, 1390 m, 1374 m, 1320 m, 1264 w, 1164 w, 1055 w, 1032 vw, 983 vs, 928 w, 895 m, 744 vs, 717 m, 701 s, 653 vs, br, 566 w, 480 w, 445 vw, 418 vw, 378 vw.

Cyclohexylden-dicyclohexyl-fluorphosphoran, **5**. Zu einer Suspension von 2.5 g (7.8 mmol) Tricyclohexyldifluorphosphoran, **5a**,⁴ in 10 ml Tetrahydrofuran wird bei -80°C eine Lösung von 1.3 g (7.8 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 20 ml desselben Lösungsmittels unter Rühren zugegeben. Nach langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur werden Lösungsmittel und Bis(trimethylsilyl)amin i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml *n*-Pentan aufgenommen und festes LiF abfiltriert. Aus der blaßgelben Lösung kristallisiert **5** bei -30°C aus. Durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei -78°C werden farblose Nadeln erhalten. Schmp. $71\text{--}77^\circ\text{C}$. Ausbeute: 1.1 g (3.8 mmol), d.s. 48.1% d.Th. $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{FP}$ (298.43); Ber.: C, 72.45; H, 10.81. Gef.: C, 72.05; H, 10.93. Massenspektrum (20 eV, Quelle 128°C , Direkteinlaß 48°C , Auswahl charakterist. Fragmente): m/e : 298 (89.3%, M^+); 278 (21.0%, $(\text{M}-\text{HF})^+$); 216 (100%, $(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10})^+$); 196 (28.4%, $(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{HF})^+$). Massenfeinbestimmung des Molpeaks nach dem Peakmatchverfahren: Ber.: 298.2226 ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{FP}$). Gef.: 298.2223. $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): 60.2 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1150 \text{ Hz}$. $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): –54.8 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1150 \text{ Hz}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.6–2.8 ppm (m). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 35.3 ppm, $^1J(\text{PC}) = 91.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 29.7 \text{ Hz}$ (HC-P); 49.0 ppm, $^1J(\text{PC}) = 132.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 45.8 \text{ Hz}$ ($\text{C}=\text{P}$). Die Signale der übrigen C-Atome konnten wegen Überlappungen nicht zugeordnet werden. IR (Verreibung in Nujol, cm^{-1}): 1332 w, 1308 w, 1293 vw, 1278 vw, 1248 vw, 1222 w, 1182 vs, 1129 m, 1067 s, 1030 vw, 1002 m, 965 s, 918 w, 901 m, 889 m, 858 m, 843 m, 827 w, 761 s, 737 s, 712 m, 688 s, 634 vs, 599 vw, 561 w, 549 m, 538 m, 473 w, 454 w, 429 w, 418 vw.

Cyclohexylden-dimethylamino-cyclohexylfluorphosphoran, **6**. Zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 11.3 g (40.5 mmol) Dicyclohexyl-dimethylaminodifluorphosphoran, **6a**,⁴ in 100 ml Diethylether tropft man 6.7 g (29.3 mmol), d.s. 72.2% d.Th. $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{FNP}$ (259, 35); Ber.: C, 64.84; H, 10.49; N, 5.40. Gef.: C, 64.93; H, 10.63; N, 5.36. Massenspektrum (70 eV, 33°C , Auswahl charakterist. Fragmente): m/e : 259 (17.9%, M^+); 258 (10.5%, $(\text{M}-\text{H})^+$); 235 (93.6%, $(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_2\text{PF}_2^+$); 177 (39.5%, $(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10})^+$); 94 (100%, $\text{PFN}(\text{CH}_3)_2^+$); 83 (45.8%, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): 61.7 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1086 \text{ Hz}$. $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): –62.4 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1086 \text{ Hz}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.9–2.4 ppm (m) ($\text{c-C}_6\text{H}_{10}$ und $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$); 2.6 ppm (d), $^3J(\text{PH}) = 7.7 \text{ Hz}$ ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 36.9 ppm, $^1J(\text{PC}) = 103.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 30.2 \text{ Hz}$ (HCP); 40.9 ppm ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 42.2 ppm, $^1J(\text{PC}) = 182.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 36.2 \text{ Hz}$ ($\text{C}=\text{P}$). Die übrigen Signale konnten wegen Überlappungen nicht zugeordnet werden. IR (cm^{-1}): 3001 vw, 2928 vs, 2854 s, 2806 m, 1453 m, 1412 vw, 1377 m, 1337 w, 1297 m, 1275 w, 1192 s, 1131 w, 1117 vw, 1071 s, 1008 vs, 996 vs, 967 s, 894 w, 856 m, 843 w, 827 m, 767 m, 737 s, 693 s, 640 m, 562 m, 513 w, 497 w, 469 w, 456 w.

Benzyliden-benzyl-diethylamino-fluorphosphoran, **7**. Man tropft 40 ml einer 2.5-molaren *n*-Butyllithiumlösung in Hexan zur Suspension von 32.3 g (100 mmol) Dibenzyl-diethylamino-fluorphosphoran, **7a**,⁴ in 180 ml *n*-Pentan, die auf -60°C gekühlt ist, und läßt das Gemisch langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. LiF scheidet sich ab, während sich die Lösung dunkelbraun färbt. Der Feststoff wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in kleinen Portionen in einer Kurzwegdestillationsapparatur im Feinvakuum destilliert. **7** wird als gelbes Öl erhalten. Sdp. $\approx 125^\circ\text{C}/0.0001 \text{ Torr}$. Ausbeute: 16.8 g (55.4 mmol), d.s. 55.4% d.Th., verunreinigt mit etwa 5% **7a**. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{FNP}$ (303.36); Ber.: C, 71.27; H, 7.64; N, 4.62. Gef.: C, 71.01; H, 7.59; N, 4.55. Massenspektrum (20 eV, 28°C , Auswahl charakterist. Fragmente): m/e : 303 (59.5%, M^+); 251 (66.0%, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{PF}_2^+$); 232 (39.2%, $(\text{M}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H})^+$); 212 (100%, $(\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7)^+$); 141 (13.0%, $(\text{M}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{C}_7\text{H}_6)^+$); 91 (34.4%, C_7H_7^+). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): 62.4 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1002 \text{ Hz}$. $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): –71.8 ppm, $^1J(\text{PF}) = 1002 \text{ Hz}$. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.69 ppm (t), $^3J(\text{HH}) = 7.1 \text{ Hz}$ (NCH_2CH_3); 2.2–3.3 ppm (m) ($\text{P}=\text{CH}$, $\text{P}-\text{CH}_2$ und $\text{N}-\text{CH}_2$); 7.1 ppm (m) (phenyl). $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 15.7 ppm (NCH_2CH_3); 36.2 ppm, $^1J(\text{PC}) = 94.3 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 28.4 \text{ Hz}$ ($\text{P}-\text{CH}_2$); 41.4 ppm, $^1J(\text{PC}) = 177.6 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 28.4 \text{ Hz}$ ($\text{P}=\text{CH}$); 42.3 ppm, $^2J(\text{PC})$ oder $^3J(\text{FC}) = 3.7 \text{ Hz}$ (NCH_2). Die Zuordnung der Signale im Phenylbereich ist wegen Überlappungen nicht eindeutig. IR

(cm⁻¹): 3093 vw, 3071 w, 3033 w, 2978 m, 2936 w, 2874 w, 1600 s, 1496 vs, 1457 m, 1410 w, 1383 m, 1360 vs, 1324 m, 1295 m, 1238 sh, 1211 m, 1174 m, 1098 w, 1071 m, 1036 vs, 1011 s, 993 w, 949 m, 914 vw, 883 vw, 826 w, 791 w, 751 s, 696 s, 678 m, 645 vw, 595 w, 507 w, 486 m, 438 vw.

DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. Der eine von uns (R.B.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

LITERATUR

1. J. Svava und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur* **25**, 129 (1985).
2. G. Heckmann, B. Neumüller und E. Fluck, *Z. Naturforsch.* **42b**, 260 (1987).
3. J. Svava, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1258 (1985).
4. E. Fluck, und R. Braun, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, im Druck.
5. E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon und H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
6. A. A. Prishchenko, A. V. Gromov, Y. N. Luzikov, E. I. Lazhko und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **55**, 1194 (1985).
7. B. Neumüller, Dissertation, Universität Stuttgart, 1987.
8. B. Weber, R. Luckenbach, H.-G. Padeken und M. Regitz in: M. Regitz (Hrsgb.), Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 1, S. 1, G. Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1982; E. Fluck und G. Heckmann in: Phosphorus ³¹NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, VCH Publishers, Inc., New York, 1987.
9. R. Bartsch, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1349 (1981).
10. F. Costanzi, M. Pianca, M. Tatò und G. Moggi, *Org. Magn. Res.* **22**, 705 (1984).
11. H. Schmidbaur, W. Buchner und S. Scheutzw, *Chem. Ber.* **106**, 1251 (1973).
12. T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 940 (1975).
13. H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **108**, 2649 (1975).
14. H. J. Bestmann und R. Zimmermann, Topics in Current Chemistry, Vol. 20, Springer-Verlag Berlin, 1971.
15. H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95**, 980 (1983).
16. O. I. Kolodyazhnyi und V. P. Kukhar', *Russ. Chem. Rev.* **52**, 1096 (1983).
17. O. I. Kolodyazhnyi, *Tetrahedron Lett.* **22**, 1231 (1981).
18. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **54**, 966 (1984).
19. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **56**, 283 (1986).
20. J. Svava und E. Fluck, unveröffentlicht.
21. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **50**, 1485 (1980).
22. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **49**, 716 (1979).
23. O. I. Kolodyazhnyi und V. P. Kukhar', *Zh. Org. Khim.* **14**, 1340 (1978).
24. G. Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Hönle und H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472**, 45 (1981).
25. O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **52**, 1086 (1982).
26. B. Neumüller und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur* **29**, 23 (1986).
27. J. Svava, Dissertation, Universität Stuttgart, 1984.
28. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, 2nd ed., Pergamon Press Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1980.
29. Die Verbindung **1** wurde gleichzeitig und unabhängig von uns auch von O. I. Kolodyazhnyi hergestellt und in *J. Gen. Chem. USSR* **57**, 724 (1987) beschrieben. Die Kopplungskonstanten ²J(PH) und ²J(HF) sind dort falsch zugeordnet.
30. R. Braun, Dissertation, Universität Stuttgart, 1987.