

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>

### REAKTIONEN VON P-FLUOR-YLIDEN MIT BASEN

Ekkehard Fluck<sup>a,b</sup>, Roland Braun<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft, Frankfurt 90 <sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

**To cite this Article** Fluck, Ekkehard and Braun, Roland(1989) 'REAKTIONEN VON P-FLUOR-YLIDEN MIT BASEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 44: 3, 291 – 301

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426508908040620

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908040620>

### 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.

# REAKTIONEN VON *P*-FLUOR-YLIDEN MIT BASEN

EKKEHARD FLUCK und ROLAND BRAUN

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

(Received November 9, 1988)

Professor K. Issleib zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Reaktion der *P*-Fluorylide **1–7** mit Alkyllithium oder Lithium-bis(trimethylsilyl)amid führt zu den neuen Phosphor-Yilden **8a** und **10a**, den neuen Phosphiranen **9**, **12**, **14** und **15** sowie zu dem neuen  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphet **13**. Alle Verbindungen sind durch physikalische Eigenschaften und ihre NMR-, Massen- und IR-Spektren charakterisiert.

Reaction of *P*-fluoroylids **1–7** with alkylolithium or lithium bis(trimethylsilyl)amide yields the phosphorus ylids **8a** and **10a**, the new phosphiranes **9**, **12**, **14** and **15** as well as the new  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphete **13**. All compounds are characterized by physical properties and their nmr, mass, and ir spectra.

**Key words:** Phosphorus ylids; *P*-fluoro-ylides; diphosphetes; phosphiranes; nmr; mass; infrared spectra.

## EINLEITUNG

Vor kurzem haben wir die Synthese neuer *P*-Fluor-Ylide mitgeteilt.<sup>1</sup> Da sich das chemische Verhalten der Vertreter dieser Verbindungsklasse sehr wesentlich von dem der übrigen *P*-Halogen-Ylide unterscheidet,<sup>2</sup> untersuchten wir das Verhalten der neuen Verbindungen gegenüber Alkyllithiumverbindungen und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid. Verschiedene Reaktionsmöglichkeiten sind in Schema 1 zusammengefaßt.

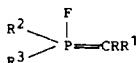
Typisch für die Reaktion von *P*-Chlor-Yilden mit Alkyllithiumverbindungen ist der Austausch von Chlor gegen die Alkylgruppe, entsprechend Reaktion a in Schema 1.<sup>3,4</sup> Die gleiche Reaktionsweise wird gelegentlich zumindest teilweise auch bei *P*-Fluor-Yilden beobachtet.<sup>5</sup> In anderen Fällen reagieren *P*-Fluor-Ylide jedoch unter Metallierung des Alkyliden-Kohlenstoffatoms, vor allem wenn die Reaktion bei tiefer Temperatur durchgeführt wird (Reaktion b in Schema 1). Eine weitere Reaktionsmöglichkeit stellt die Lithiierung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms einer Alkylgruppe dar (Reaktion c in Schema 1). Schließlich wurde die Lithiierung des Phosphoratoms, d.h. der Austausch des Halogenatoms gegen Lithium bei *P*-Halogen-Yilden beobachtet, die die leicht polarisierbaren Brom- oder Iodliganden enthalten<sup>6</sup> (Reaktion d in Schema 1). Außer bei dem nach a) entstehenden Produkt werden Primärprodukte gebildet, die mit sich selbst oder den Ausgangsprodukten weiterreagieren.

Aus den Primärprodukten der Reaktion b entstehen bei substituierten Methylen-diaminofluorophosphoranen durch inter- oder intramolekulare Eliminierung von LiF 1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -Diphosphete. Alkylidinphosphoran wurde nicht nachgewiesen, konnte aber als Zwischenstufe auch nicht ausgeschlossen werden.<sup>2,5</sup> Von anderen Arbeitskreisen wurden Alkylidinphosphorane in Form ihrer Umlagerungsprodukte oder durch Abfangreaktionen indirekt nachgewiesen.<sup>7-10</sup> Kürzlich wurde der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse isoliert.<sup>32</sup> Das Primärprodukt der Reaktion c führt durch LiF-Abspaltung zu Bis(methylen)-phosphoranen, Verbindungen, die auf anderem Weg erstmals 1982 beschrieben worden sind.<sup>11</sup> Ihre Umwandlung in  $\lambda^3$ -Phosphirane ist sowohl von präparativem als auch theoretischem Interesse.<sup>12</sup>

Die skizzierten Reaktionsmöglichkeiten wurden mit Ausnahme der Reaktion d bei den Umsetzungen der neuen P-Fluorylide alle gefunden. In einigen Fällen erhielten wir Produktgemische, die teilweise getrennt werden konnten. In anderen Fällen gelang durch die Wahl der geeigneten Base RLi die Beschränkung auf einen der vier Reaktionswege.

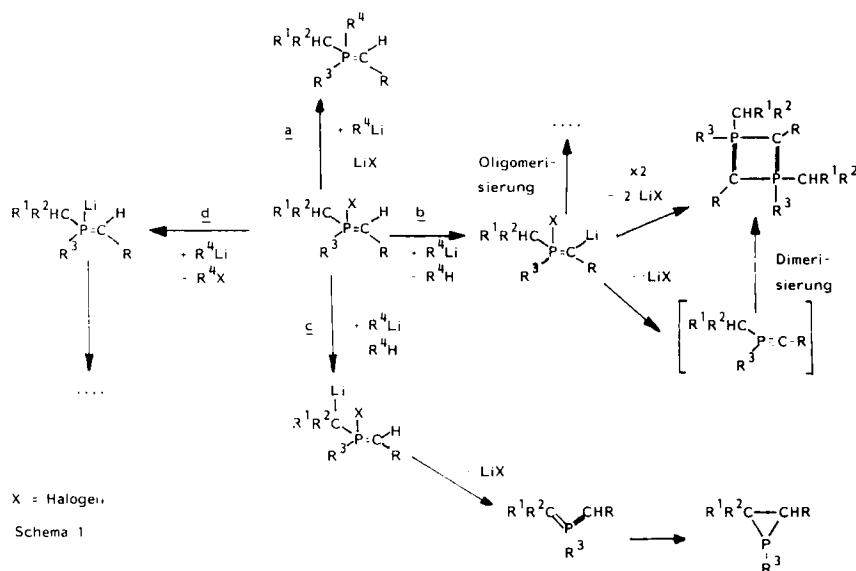
#### Reaktionen der P-Fluor-Ylide 1-7 mit n-Butyllithium und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

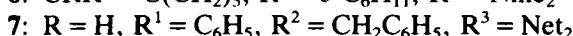
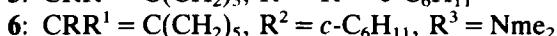
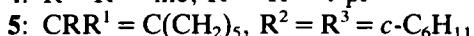
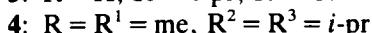
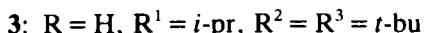
Es wurden die folgenden P-Fluorylide<sup>1</sup> auf ihr chemisches Verhalten gegen die genannten Basen untersucht:



1: R = R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = t-bu<sup>27</sup>

2: R = R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

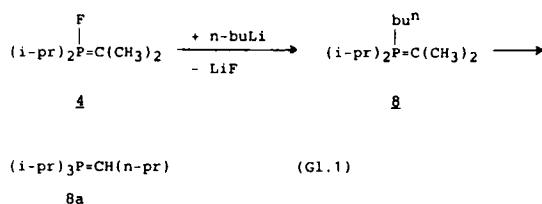




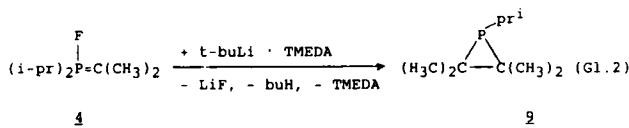
Die Phosphorylide 1–3 reagieren nicht mit LiN(Sime<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Auch ein Austausch von Fluor gegen die Aminogruppe wurde nicht beobachtet (vgl.<sup>4</sup>).

Die Umsetzung von 1–3 mit n-Butyllithium in Diethylether oder n-Pentan bei –70 bis –80°C führt zu Produktgemischen, deren Auftrennung nicht gelang.

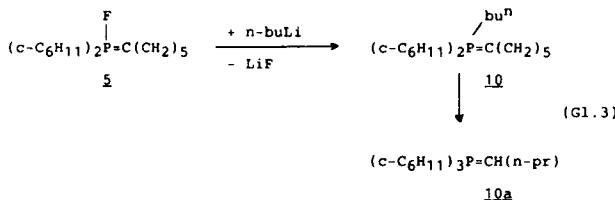
Diisopropyl-isopropylidenfluorphosphoran, 4, kann je nach Wahl der Base entsprechend den Reaktionswegen a oder c in Schema 1 reagieren. Mit n-Butyllithium wird vornehmlich n-Butylen-triisopropylphosphoran 8a gebildet.



Daneben wurden im Reaktionsgemisch sehr geringe Mengen des Phosphirans 9 nachgewiesen. Dieses wird dagegen zum Hauptprodukt, wenn die wesentlich stärkere Base *t*-Butyllithium · TMEDA (TMEDA = Tetramethylethyldiamin) auf 4 einwirkt:



Cyclohexyliden-dicyclohexylfluorphosphoran, 5, und Cyclohexyliden-dimethylamino-cyclohexylfluorphosphoran, 6, reagieren mit n-Butyllithium unter Substitution des Fluorliganden durch die n-Butylgruppe nach dem Reaktionsweg a in Schema 1 zu Cyclohexyliden-di-cyclohexyl-n-butylphosphoran, 10, bzw. n-Butylen-tricyclohexylphosphoran, 10a, und Cyclohexyliden-butylcyclohexyl-dimethylaminophosphoran, 11. Auf die Isolierung der letztgenannten Verbindung wurde verzichtet.



Bei den Reaktionen nach Gl. (1), (2) und (3) gingen wir von den entsprechenden Difluorphosphoranen aus und setzten mit 2 Mol Butyllithium um. Dabei

entstehen primär die Verbindungen **4** bzw. **5**, die mit dem zweiten Mol Butyllithium nach den genannten Gleichungen weiterreagieren.

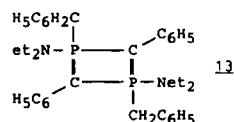
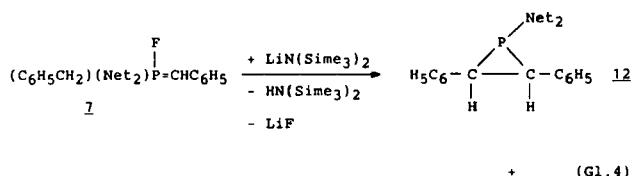
Benzyliden-diethylamino-benzylfluorophosphoran, **7**, bietet mehrere Angriffs-punkte für Lithiumalkyle. Dementsprechend weist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches aus **7** und *n*-Butyllithium eine Vielzahl von Resonanz-signalen im Bereich von 10 bis 50 ppm auf. Die Umsetzung von **7** mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  führt dagegen zu einem Gemisch, das nach Ausweis des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums aus drei Hauptprodukten mit den chemischen Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P}) = -89.7, -67.1$  und 21.1 ppm besteht. Dabei handelt es sich um zwei Stereoisomere des 1-Diethylamino-2,3-diphenylphosphiran **12** und um 1,3-Bis(diethylamino)-1,3-dibenzyl-2,4-diphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet **13**.

TABELLE I  
Reinigungsverfahren, Ausbeuten, Schmelz- und Siedepunkte von **8a**, **9**, **10a** und **12–15**

Verbindung	Reinigung durch	Ausbeute	Fp.(°C) <sup>a</sup> , Sdp.(°C/Torr)
<i>n</i> -Butyliden-triisopropyl-phosphoran, <b>8a</b>	Destillation	42,1%	50/0,0001
<i>n</i> -Butyliden-tricyclohexyl-phosphoran, <b>10a</b>	Kristallisation	65,5%	119–124
1-Isopropyl-2,2,3,3-tetra-methylphosphiran, <b>9</b>	Destillation	38,8%	44–46/10
1-Diethylamino-2,3-di-phenylphosphiran, <b>12</b>	Chromatographie <sup>b</sup>	6,3%	Öl
1,3-Bis(diethylamino)-1,3-dibenzyl-2,4-diphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet, <b>13</b>	Kristallisation	15,3%	214–217
1-Benzyl-2,3-diphenyl-phosphiran, <b>14</b>	Chromatographie <sup>b</sup>	19,8%	77–79
(1-Benzyl-2,3-diphenyl-phosphiran)pentacarbo-netylwolfram, <b>15</b>	Chromatographie <sup>b</sup>	5,7%	121–122

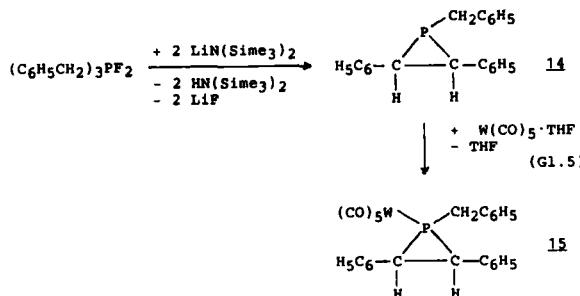
<sup>a</sup> Abgeschmolzene Röhrchen.

<sup>b</sup> Kieselgel 70–230 mesh, MERCK, bei 80°C/0,0001 Torr entgast.



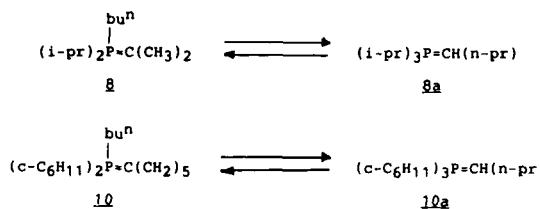
Tribenzyl-difluorphosphoran reagiert mit *n*-Butyllithium zu einer Vielzahl von Produkten mit chemischen Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P})$  im Bereich zwischen 0 und

60 ppm. Tieftemperatur-<sup>31</sup>P-NMR-Untersuchungen lieferten zwar einen Hinweis auf die primäre Bildung von Benzyliden-dibenzylfluorophosphoran,  $C_6H_5CH=PF(CH_2C_6H_5)_2$  [ $\delta(^{31}P) = 65.0$  ppm,  $^1J(PF) = 974$  Hz], das aber offenbar rasch und uneinheitlich weiterreagiert und nur in geringen Konzentrationen auftritt. Auch die Reaktion mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid verläuft nicht einheitlich. Eines der Produkte, die wir bei der letztgenannten Umsetzung jedoch isolieren konnten, ist 1-Benzyl-2,3-diphenylphosphiran **14**, eine farblose, in Nadeln kristallisierende, wenig luftempfindliche Verbindung mit einer chemischen Verschiebung  $\delta(^{31}P) = -181$  ppm. Sie kann mit Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)wolfram in den entsprechenden Pentacarbonyl(1-Benzyl-2,3-diphenylphosphiran)wolfram-Komplex **15** übergeführt werden.<sup>14</sup>



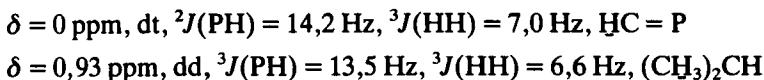
### Die Phosphor-Ylide **8** und **10**

Die nach den Gl. (1) und (3) aus **4** und **5** dargestellten Ylide **8** und **10** zeigen bereits bei Zimmertemperatur einen raschen Platzwechsel der  $\alpha$ -ständigen Protonen, wie er ganz allgemein bei Alkylidens-trialkylphosphoranen beobachtet wird.<sup>15,16</sup>



In den <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-Spektren treten verbreiterte Singulets auf [**8**:  $\delta(^{31}P) = 33.9$  ppm,  $\nu_{1/2} = 31$  Hz; **10**:  $\delta(^{31}P) = 17.6$  ppm,  $\nu_{1/2} = 40$  Hz]. Beim Abkühlen der Lösung von **8** in  $D_6$ -Toluol auf  $-60^\circ\text{C}$  wird die Linie schmäler. Die chemische Verschiebung bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Das Auftreten von nur einer Resonanzlinie bei tiefer Temperatur zeigt, daß das Gleichgewicht **8** ↔ **8a** ganz auf einer Seite liegt. Dem raschen Austausch entsprechend findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur für die Isopropylmethylgruppen nur ein Dublett [ $^3J(\text{PH}) = 13.2$  Hz]. Das Signal eines Alkylidensprotons wird nicht beobachtet. Beim Abkühlen werden die Linien des Doublets nochmals aufgespalten [ $^3J(\text{HH})$ ], im Bereich des Standards wird ein breites, unstrukturiertes Signal sichtbar. Ab  $-60^\circ\text{C}$  ändert sich der Habitus des Spektrums nicht mehr. Folgende

<sup>1</sup>H-NMR-Parameter wurden für **8/8a** bei -70°C bestimmt:



Das Signal bei 0 ppm kann nur dem Alkylidenproton des Isomeren **8a** zugeordnet werden, womit das Vorliegen dieser phototropen Form bei tiefer Temperatur belegt ist.

D<sub>8</sub>-Toluol-Lösungen von **10/10a** verursachen bei -60°C im Protonenresonanzspektrum bei -0,2 ppm ein Dublett von Triplets [<sup>2</sup>J(PH) = 14,4 Hz, <sup>3</sup>J(HH) = 7,2 Hz], das dem Alkylidenproton von **10a** zugeordnet wird. Das Phosphorresonanzsignal von **10/10a** lässt beim Abkühlen eine Verbreiterung erkennen. Unterhalb 0°C spaltet die breite Linie in zwei Singulets auf, die bei -40°C gut separiert sind (Intensitätsverhältnis 3:1). Die chemischen Verschiebungen lauten  $\delta = 17,2$  und  $26,4$  ppm (D<sub>8</sub>-Toluol, -60°C). Demnach liegt **10/10a** bei tiefer Temperatur zu etwa 25% als **10** vor, dem das Signal bei höherem Feld zuzuordnen ist.

Die für **8** und **10** gemessenen NMR-Daten stimmen mit Vergleichswerten gut überein.<sup>15,17</sup>

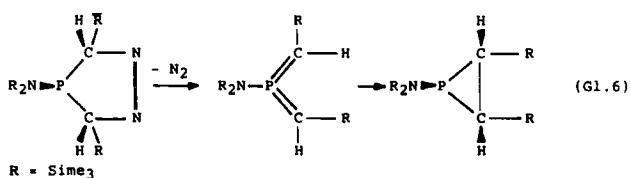
Eine teilweise Verletzung der CH-Aciditätsregel, wie wir sie bei **10** nachgewiesen haben, wurde bei Triisopropyl-ethylphosphonium-yilden beobachtet.<sup>18</sup> Eine Erklärung dafür dürften sterische Gründe liefern.

Neben der spektroskopischen Charakterisierung von **8** und **10** erfolgte die Ermittlung der Zusammensetzung der äußerst luftempfindlichen Substanzen durch ihr Massenspektrum. In beiden Fällen wurde der Molpeak beobachtet (5 bzw. 30% 20 eV), seine genaue Masse nach dem Peakmatchverfahren bestimmt.

### Die Phosphirane **9, 12, 14 und 15**

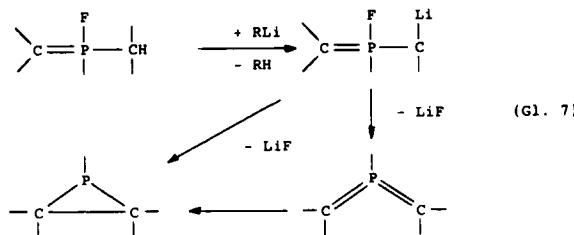
Phosphirane wurden erstmals von Wagner dargestellt.<sup>19</sup> Synthesen und chemisches Verhalten sind in neueren Übersichtsartikeln beschrieben.<sup>20,21</sup> Ein generelles Verfahren für die Gewinnung von (Phosphiran)carbonyl-Metallen wurde von Mathey entwickelt.<sup>22,23</sup> Phosphirane mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden sind thermisch nicht sonderlich beständig. Eine Stabilisierung kann durch Komplexierung am Phosphor erreicht werden.<sup>24</sup>

Phosphirane sind strukturell mit den Bis(methylen)phosphoranen verwandt.<sup>25</sup> Versuche, die letztgenannten Verbindungen durch Stickstoffeliminierung aus 1,2,4<sup>3</sup>-Diazaphospholinen zu erhalten, führten zunächst nur zu den isomeren Phosphiranen.<sup>26</sup> Später gelang in einem anderen Fall die Isolierung des primär gebildeten Bis(trimethylsilylmethylen)phosphorans, das sich erst oberhalb von 190°C in das isomere Phosphiran umwandelt:<sup>12</sup>



Die Reaktion nach Gl. (6) verläuft stereoselektiv. Molekülorbitalbetrachtungen zeigen, daß der Ringschluß konrotatorisch unter orbitalsymmetrischer Kontrolle an den C-Atomen abläuft.<sup>25,12</sup>

Die Bildung der Phosphirane aus *P*-Fluor-Yliden oder Difluorphosphoranen und Basen RLi verläuft über eine  $\alpha$ -Metallierung der *P*-Fluorylide, der die Eliminierung von Lithiumfluorid folgt:



Ob dabei ein Bis(methylenephosphorane) als Zwischenstufe auftritt oder die Salzeliminierung synchron mit dem Ringschluß verläuft, ist bislang ungeklärt.  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Hinweise auf Bis(methylenephosphorane), die für  $\lambda^5, \sigma^3$ -Verbindungen typische Tieffeldverschiebungen zeigen,<sup>28,29</sup> wurden von uns nicht erhalten.

Die neuen Phosphirane stellen im Falle von **9** und **12** farblose Flüssigkeiten dar. **14** und **15** sind bei Zimmertemperatur Festkörper. **9** kann im Wasserstrahlpumpenvakuum, wenn auch unter Substanzverlust, destilliert werden, zersetzt sich aber ebenso wie **12** bei Lagerung auch bei  $-25^\circ\text{C}$  im Laufe der Zeit. Erst bei  $-60^\circ\text{C}$  kann man beide Verbindungen längere Zeit lagern. Dagegen kann **14** unter Schutzgas bei  $5^\circ\text{C}$  lange Zeit unverändert aufbewahrt werden. Der Komplex **15** ist an der Luft stabil.

Im  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen Phosphirane Hochfeldverschiebungen. Ebenso typisch sind große Kopplungskonstanten  $^1J(\text{PC})$  der Ringatome.<sup>20</sup> Die NMR-Daten der Ringatome von **9**, **12**, **14** und **15** sowie der Stammverbindung HP(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sind in Tabelle II zusammengefaßt.

TABELLE II  
NMR-Parameter von Phosphiranen R'R"C—CR'R"

	<b>9<sup>a</sup></b>	<b>12<sup>b</sup></b>	<b>14<sup>c</sup></b>	<b>15<sup>d</sup></b>	HP(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>30</sup>
$\delta(^{31}\text{P})[\text{ppm}]$	-139,6	-89,3	-181,7	126,8 <sup>e</sup>	-341
$\delta(^{13}\text{C})[\text{ppm}]$	30,4	39,0	37,4	31,7	0,7
$^1J(\text{PC})[\text{Hz}]$	36,6	44,8	38,4	15,6	33,0
$\delta(^1\text{H})[\text{ppm}]^f$	—	3,24	2,33	3,19	0,66 1,22
$^2J(\text{PH})[\text{Hz}]$	—	0,9	4,9	7,7	+16,4 -2,6

<sup>a</sup> **9**: R = *i*-pr, R' = R'' = me

<sup>b</sup> **12**: R = Net<sub>2</sub>, R' = H, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

<sup>c</sup> **14**: R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

<sup>d</sup> **15**: **14** · W(CO)<sub>5</sub>

<sup>e</sup>  $^1J(\text{PW}) = 263,2 \text{ Hz}$

<sup>f</sup> Ring-CH

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Phosphirane **12** und **14** sowie des Komplexes **15** wird für die Ringatome nur je ein Resonanzsignal gefunden, woraus sich eine *cis*-Anordnung der Phenylsubstituenten in den Positionen 2 und 3 ergibt. Eine sichere Entscheidung über die Stellung des Liganden am Phosphor, etwa aufgrund der Größe von  $^2J(\text{PH})$ , konnte nicht getroffen werden.

Charakteristisch für Phosphirane ist ein Zerfall in Olefin und Phosphiniden P-R.<sup>20,22</sup> Dementsprechend treten in den Massenspektren der Verbindungen **9**, **12** und **14** neben den Molekülionen die den jeweiligen Olefinen und Phosphiniden entsprechenden Fragmente mit großen Intensitäten auf.

### *Das Diphosphet **13***

Von der Klasse der  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphete sind bisher nur wenige Vertreter bekannt. Das erste, an den Kohlenstoffatomen unsubstituierte  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphet wurde 1984 von Svara, Fluck und Riffel<sup>31</sup> dargestellt. Eine bemerkenswert große Stabilität zeigt das 1,1,3,3-Tetrakis(diethylamino)-2,4-diphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet.<sup>5</sup>

1,3-Bis(diethylamino)-1,3-dibenzyl-2,4-diphenyl- $1\lambda^5,3\lambda^5$ -diphosphet, **13**, schmilzt bei 214–217°C. Die blaßgelbe Verbindung ist wenig lufempfindlich. Im Massenspektrum von **13** tritt der Molpeak mit großer Intensität auf. In Tabelle III sind die NMR-Daten von **13** mit denen anderer  $1\lambda^5,3\lambda^5$ -Diphosphete verglichen. Aus dem Auftreten nur eines Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist zu schließen, daß nur eines der beiden möglichen Stereoisomeren vorliegt.

TABELLE III  
NMR-Daten der Ringatome von Diphospheten

	$\delta(^{31}\text{P})$ [ppm]	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$^1J(^{13}\text{C}=\text{P})$ [Hz]	Lit.
<b>13</b> 	20,6 34,6	47,3 50,8	99,0 114,9	— 5
	48,9	8,2	97,3	31
	44,9	12,2	109,3	5

### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre aus Argon 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. Chemische Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P})$  beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren,  $\delta(^1\text{H})$  und  $\delta(^{13}\text{C})$  auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Positive Werte bedeuten Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken in bezug auf den Standard. Die Werte  $\delta(^{31}\text{P})$  wurden unter Protonenrauschentkopplung bestimmt.

*n-Butyliden-triisopropylphosphoran (8a).* 8,0 g (40,4 mmol) Triisopropylidifluorophosphoran<sup>13</sup> in 25 ml Diethylether werden bei -70° bis -80°C tropfenweise mit 32,2 ml einer 2,5-molaren *n*-Butyllithiumlösung (in Hexan) versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird gebildetes LiF durch Filtration abgetrennt und das klare, gelbe Filtrat i. Vak. eingeengt. Durch Destillation i. Vak. in eine mit fl. N<sub>2</sub> gekühlte Falle erhält man 8 als farblose, äußerst luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 50°C/0,0001 Torr. Ausbeute 3,6 g (16,8 mmol), d.s. 42,1% d. Th. Massenspektrum: (20 eV, Quelle 173°C, Direkteinlaß 28°C): m/e 216 (4,9%; M<sup>+</sup>); Massenfeinbestimmung nach dem Peakmatchverfahren: Ber. 216.2007 (C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>P), Gef.: 216.2010. <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR: s. Text. IR, flüssigkapillar (cm<sup>-1</sup>): 2960 vs, br, 2938 vs, 2873 vs, 2797 s, 2716 w, 1466 vs, 1383 m, 1372 m, 1346 m, 1328 w, 1290 w, 1266 vw, 1212 w, 1185 s, 1095 w, 1078 w, 1052 m, 1026 s, 1006 w, 962 w, 928 w, 900 sh, 884 s, 834 m, 761 sh, 734 m, 686 s, 642 m, 621 m, 577 w, 522 w, 476 w, 437 vw.

*n-Butyliden-tricyclohexylphosphoran (10a).* Zu einer bei -60°C vorgelegten Suspension von 4,1 g (12,9 mmol) Tricyclohexylidifluorophosphoran<sup>13</sup> in 50 ml Diethylether tropft man langsam 10,4 ml einer 2,5-molaren *n*-Butyllithiumlösung (in Hexan). Nach langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird festes LiF durch Filtration abgetrennt, das klare, gelbe Filtrat auf etwa 60 ml eingeengt und auf -78°C abgekühlt. Auskristallisiertes 10a wird zweimal aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert. Schmp. 119–124°C. Ausbeute: 2,1 g (6,2 mmol), d.s. 48,4% d. Th. Massenspektrum (20 eV, Quelle 148°C, Direkteinlaß 48°C): Auswahl charakteristischer Fragmente m/e: 336 (29,8%; M<sup>+</sup>), 280 (8,0%; (M-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup>), 253 (100%; (M-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>)<sup>+</sup>); Massenfeinbestimmung des Molpeaks nach dem Peakmatchverfahren: Ber.: 336.2936 (C<sub>22</sub>H<sub>41</sub>P), Gef.: 336.2941. <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR: s. Text. IR, Verreibung in Nujol (cm<sup>-1</sup>): 1352 s, 1328 m, 1304 m, 1296 m, 1269 m, 1213 m, 1173 s, 1124 s, 1056 m, 1021 m, 1004 m, 956 m, 920 m, 898 m, 887 m, 849 m, 824 m, 808 w, 764 w, 732 m, 534 m, 522 m, 482 w, 443 w.

*1-Isopropyl-2,2,3,3-tetramethylphosphiran (9).* Zu einer Lösung von 10 g (50,5 mmol) Triisopropylidifluorophosphoran<sup>13</sup> und 11,7 g (101 mmol) Tetramethyleneethylendiamin in 125 ml *n*-Pentan tropft man bei -80° bis -90°C 59,4 ml einer 1,7-molaren *t*-Butyllithiumlösung (in *n*-Pentan). Nach langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird gebildetes LiF durch Filtration abgetrennt. Das blaßgelbe Filtrat wird im Wasserstrahlpumpenvakuum eingeengt. Bei 10 Torr wird 9 durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Durch erneute Destillation erhält man 9 bei 44–46°C/10 Torr als farblose Flüssigkeit, die sich bei Zimmertemperatur unter Abscheiden farbloser Flocken langsam zersetzt. Ausbeute: 3,1 g (19,6 mmol), d.s. 38,8% d. Th. C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>P (158,23): Ber.: C, 68,32; H, 12,10; P, 19,58. Gef.: C, 67,24; H, 12,26; P, 19,44. Massenspektrum (70 eV, 23°C, Auswahl charakteristischer Fragmente) m/e: 158 (81,9%; M<sup>+</sup>); 115 (21,8%; (M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>); 84 (60,7%, (me<sub>2</sub>C=Cme<sub>2</sub>)<sup>+</sup>); 74 (37,6%; PC<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 41 (100%; C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); Massenfeinbestimmung des Molpeaks nach dem Peakmatchverfahren: Ber.: 158.1224 (C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>P), Gef.: 158.1223. <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -139,3 ppm. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1,26 ppm (d), <sup>3</sup>J(PH) = 12,8 Hz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CP, *cis* zum e<sup>-</sup>-Paar am P]; 1,27 ppm (d), <sup>3</sup>J(PH) = 3,5 Hz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CP, *trans* zum e<sup>-</sup>-Paar am P]. Die Signale der Isopropylgruppe bilden den AB<sub>6</sub>-Teil eines AB<sub>6</sub>X-Spinsystems (X = P). Eine Zuordnung und Auswertung ist wegen Überlappungen nicht gemacht worden. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 19,6 ppm, <sup>2</sup>J(PC) = 1,4 Hz, <sup>3</sup>J(CH) = 4,8 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 127,0 Hz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CP, *trans* zum e<sup>-</sup>-Paar am P]; 21,4 ppm, <sup>1</sup>J(PC) = 12,6 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 129,0 Hz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHP]; 22,3 ppm, <sup>2</sup>J(PC) = 21,9 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 131,0 Hz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHP]; 25,5 ppm, <sup>2</sup>J(PC) = 21,9 Hz, <sup>3</sup>J(CH) = 5,0 Hz, <sup>1</sup>J(CH) = 127,2 Hz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CP, *cis* zum e<sup>-</sup>-Paar am P]; 30,4 ppm, <sup>1</sup>J(PC) = 36,6 Hz [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CP]; IR, flüssigkapillar (cm<sup>-1</sup>): 2946 vs, 2914 vs, 2863 vs, 2720 vw, 1456 s, 1377 m, 1365 m, 1229 w, 1155 w, 1087 m, 1019 vw, 987 w, 894 w, 877 w, 705 vw, 651 m, br, 558 vw.

*1,3-Bis(diethylamino)-1,3-dibenzyl-2,4-diphenyl-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-diphosphet (13).* 7,0 g (23,1 mmol) 7<sup>1</sup> werden bei -70 bis -80°C in 30 ml *n*-Pentan suspendiert und tropfenweise mit 3,9 g (23,1 mmol) LiN(Sime<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran) versetzt. Beim langsamem Erwärmen erhält man bei -60°C eine klare gelbe Lösung, deren Farbe über Weinrot (bei -20°C) nach Hellgelb (20°C) umschlägt. Daneben wird LiF ausgeschieden. Nach Erreichen der Zimmertemperatur werden die Lösungsmittel und gebildetes Bis(trimethylsilyl)amin i. Vak. entfernt und der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren von erneut abgeschiedenem LiF wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der dunkle, ölige Rückstand mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. Das schwerlösliche 13 wird abgeschieden, durch Filtration von der flüssigen Phase getrennt und aus wenig warmem Toluol umkristallisiert. Schmp. 214–217°C. Ausbeute: 1,0 g (1,8 mmol), d.s. 15,3% d. Th. C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (566,71) Ber.: C, 76,30; H, 7,83; N, 4,94; Gef.: C, 75,49; H, 7,71; N, 4,70. Massenspektrum (70 eV, 158°C, Auswahl charakt. Fragmente) m/e: 566 (52,5%; M<sup>+</sup>); 422 (13,0%; (M-2Net<sub>2</sub>)<sup>+</sup>); 404 (100%; (M-Net<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> + H)<sup>+</sup>); 282 ((5,6%; (M/2-H)<sup>+</sup>); 91 (30,2%; C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>). <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 20,6 ppm. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0,85 ppm (t), <sup>3</sup>J(HH) = 7,1 Hz [NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 2,9 ppm (m) [NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]; 7,0 ppm (m) [Phenyl-H]. <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 14,7 ppm [NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]; 35,3 ppm ("t"),

[X-Teil von ABX-Spektrum  $\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ]; 39,7 ppm [ $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ]; 47,3 ppm,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 99,0 \text{ Hz}$  [ $\text{P}=\text{C}-\text{P}$ ]. Die Signale im Phenylbereich wurden wegen Überlappungen nicht zugeordnet. IR, Verreibung in Nujol ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1580 m, 1487 s, 1462 vs, 1377 s, 1366 sh, 1325 s, 1201 w, 1170 w, 1081 vw, 1025 w, 995 m, 956 m, 938 w, 920 w, 809 vw, 778 w, 753 w, 742 w, 725 vw, 535 vw.

**1-Diethylamino-2,3-diphenylphosphiran (12).** Die *n*-Pentanphase wird nach Isolierung von 13 i. Vak. eingeengt und an Kieselgel (70–230 mesh, MERCK, getrocknet und entgast bei  $80^\circ\text{C}/0,0001 \text{ Torr}$ ) unter NMR-spektroskopischer Kontrolle chromatographiert (Säulenlänge 10 cm, 3 cm Durchmesser, Laufmittel Toluol/*n*-Pentan = 1:1). Die Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt. 12 bleibt als blaßgelbes Öl zurück. Ausbeute: 0,4 g (1,4 mmol), d.s. 6,3% d. Th.  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NP}$  (283,36): Ber.: C, 76,30; H, 7,83; N, 4,94. Gef.: C, 76,27; H, 7,71; N, 4,32. Massenspektrum (20 eV,  $28^\circ\text{C}$ , Auswahl charakteristischer Fragmente): m/e: 283 (8,6%;  $\text{M}^+$ ); 180 (25,7%);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5^+$ ; 103 (100%);  $\text{PNet}_2^+$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -89,3 ppm.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 0,93 ppm (t),  $^3\text{J}(\text{HH}) = 7,0 \text{ Hz}$  [ $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ]; 2,62 ppm (m) [ $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ]; 3,24 ppm (d),  $^2\text{J}(\text{PH}) = 0,9 \text{ Hz}$  [ $\text{PC}(\text{H})\text{Phenyl}$ ]; 7,0 ppm (m) [Phenyl-H].  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 16,0 ppm,  $^3\text{J}(\text{PC}) = 4,5 \text{ Hz}$  [ $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ]; 39,0 ppm,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 44,8 \text{ Hz}$  [ $\text{PC}(\text{H})\text{Phenyl}$ ]; 45,7 ppm,  $^2\text{J}(\text{PC}) = 11,9 \text{ Hz}$  [ $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ]; 125,9 ppm [ $\text{p-Phenyl-C}$ ]; 128,0 ppm [ $\text{m-Phenyl-C}$ ]; 130,2 ppm,  $^3\text{J}(\text{PC}) = 9,1 \text{ Hz}$  [ $\text{o-Phenyl-C}$ ]; 137,8 ppm,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 11,9 \text{ Hz}$  [ $\text{ipso-Phenyl-C}$ ]. IR, flüssigkapillar ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 vw, 3055 w, 3012 m, 2962 s, 2913 m, 2855 m, 1602 s, 1495 vs, 1470 w, 1462 w, 1451 m, 1445 m, 1377 m, 1175 m, br, 1070 w, 1015 m, 906 w, 865 s, 855 m, 691 vs, 640 vw, 520 vw, 493 vw.

**1-Benzyl-2,3-diphenylphosphiran (14).** Eine Suspension von 6,2 g (18,3 mmol) Tribenzylidfluorophosphoran<sup>13</sup> in 25 ml Toluol wird bei  $-80^\circ\text{C}$  tropfenweise mit der Lösung von 6,1 g (36,6 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 35 ml Tetrahydrofuran versetzt und die Mischung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Der rotbraunen Mischung werden etwa 5 g Kieselgel (70–320 mesh, MERCK, bei  $80^\circ\text{C}/0,0001 \text{ Torr}$  entgast und getrocknet) zugesetzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der rieselfähige Rückstand wird auf eine Kieselgelsäule (3 cm Durchmesser, 10 cm Höhe) aufgebracht und mit 400 ml Toluol/*n*-Pentan (1:1) eluiert. Das Eluat wird im Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt und das rohe Phosphiran 14 durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Pentan gereinigt. 14 bildet farblose, wenig luftempfindliche Nadeln. Schmp. 77–79°C. Ausbeute: 1,1 g (3,6 mmol), d.s. 19,8% d. Th.  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{P}$  (302,36) Ber.: C, 83,42; H, 6,33; Gef.: C, 84,96; H, 6,38. Massenspektrum (70 eV,  $78^\circ\text{C}$ , Auswahl charakteristischer Fragmente): m/e: 302 (100%;  $\text{M}^+$ ); 211 (48,3%;  $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_7)^+$ ); 180 (15,5%);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5^+$ ; 133 (62,8%);  $(\text{M}-\text{C}_2\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_6)^+$ ; 122 (87,5%);  $\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$ .  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): -181,7 ppm.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2,33 ppm (d),  $^2\text{J}(\text{PH}) = 4,9 \text{ Hz}$  [ $\text{PC}(\text{H})\text{Phenyl}$ ]; 2,88 ppm (d),  $^2\text{J}(\text{PH}) = 2,0 \text{ Hz}$  [ $\text{PCH}_2\text{Phenyl}$ ]; 6,5–7,8 ppm (m) [Phenyl-H].  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 35,9 ppm,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 35,7 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{CH}) \approx 126 \text{ Hz}$  [ $\text{PCH}_2\text{Phenyl}$ ]; 37,4,  $^1\text{J}(\text{PC}) = 38,4 \text{ Hz}$ ,  $^1\text{J}(\text{CH}) = 156,0 \text{ Hz}$ , [ $\text{PC}(\text{H})\text{Phenyl}$ ]. Die Signale im Phenylbereich wurden wegen Überlappungen nicht zugeordnet. IR, Verreibung in Nujol und Hostaflon ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3081 vw, 3062 vw, 3027 w, 1601 w, 1560 vw, 1497 s, 1455 m, 1446 w, 1360 m, 1188 w, 1157 vw, 1073 w, 1030 w, 982 vw, 963 m, 919 w, 905 w, 773 m, 763 s, 706 m, 691 vs, 626 w, 608 vw, 524 w, 517 w, 475 w.

## DANK

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die freundliche Unterstützung der Arbeiten. Der eine von uns (R.B.) dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium. Herrn Dr. W. Rozdzinski, Universität Stuttgart, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

## LITERATUR

- E. Fluck und R. Braun, *Phosphorus and Sulfur*, **40**, 83 (1988).
- J. Svara und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **25**, 129 (1985).
- G. Fritz, U. Braun, W. Schick, W. Höhne und H. G. von Schnering, *Z. anorg. allg. Chem.* **472**, 45 (1981).
- O. I. Kolodyazhnyi, *Zh. Obshch. Khim.* **52**, 1086 (1982).
- B. Neumüller und E. Fluck, *Phosphorus and Sulfur*, **29**, 23 (1986).
- R. B. Bates und C. A. Ogle, *Carbanion Chemistry*, S. 15, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.

7. A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave und J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7868 (1986).
8. A. Baceiredo, G. Bertrand und G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4781 (1985).
9. H. Keller, G. Maas und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **27**, 1903 (1986).
10. A. Baceiredo und G. Bertrand, *Phosphorus and Sulfur*, **26**, 57 (1986).
11. R. Appel und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 2017 (1982).
12. E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbrett und W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1983**, 1171.
13. E. Fluck und R. Braun, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **18**, 727 (1988).
14. R. Braun und E. Fluck, *Chemiker-Zeitung*, **110**, 379 (1986).
15. R. Köster, D. Simić und M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).
16. H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 604 (1968).
17. H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
18. A. Schier und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **117**, 2314 (1984).
19. R. I. Wagner, L. V. D. Freeman, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1102 (1967).
20. F. Mathey und A. Marinetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93**, 533 (1984).
21. Y. G. Gololobov, N. K. Gusar' und A. S. Tarasevich, *Russ. Chem. Rev.* **52**, 446 (1983).
22. A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics* **3**, 456 (1984).
23. A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics* **3**, 1492 (1984).
24. R. Bausch, E. A. V. Ebsworth und D. W. H. Rankin, *Angew. Chem.* **83**, 111 (1971); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **10**, 125 (1971).
25. W. W. Schoeller und J. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 22 (1986).
26. E. Niecke, W. W. Schoeller und D.-A. Wildbrett, *Angew. Chem.* **93**, 119 (1981); *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* **20**, 131 (1981).
27. O. I. Kolodyazhnyi, *J. Gen. Chem. USSR*, **57**, 7242 (1987).
28. R. Appel und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2017 (1982).
29. R. Appel, K.-H. Dunker, E. Gaitzsch und T. Gaitzsch, *Z. Chem.* **24**, 384 (1984).
30. H. Goldwhite, D. Rowsell, L. E. Vertal, M. T. Bowers, M. A. Cooper und S. L. Manatt, *Org. Magn. Res.* **21**, 495 (1983).
31. J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforschg.* **40b**, 1258 (1985).
32. A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6463 (1988).