

# Bis(triphenylphosphoniumylidyl)phosphane

Bis(triphenylphosphoniumylidyl)phosphanes

G. Jochem, A. Schmidpeter\*, H. Nöth\*\*

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

Z. Naturforsch. **51b**, 267–276 (1996); eingegangen am 10. Juli 1995

Ylides, Transylidation, Phosphenium Ions, Michaelis Arbusov Rearrangement, Diphosphanes

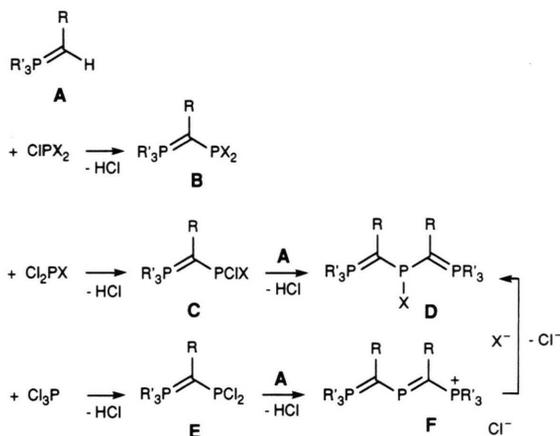
Bis(ylidyl)phosphanes can be prepared from ylides and dichlorophosphanes or from bis(ylidyl)phosphenium chlorides and organolithium compounds. By substituting in bis(ylidyl)phosphenium chlorides the chloride ion for more basic anions, a large variety of bis(ylidyl)phosphanes is accessible. They can be protonated at the ylidic carbon atoms, but alkylated and oxidized at the central phosphorus atom. As shown by  $^{31}\text{P}$  NMR in solution and by X-ray investigation of the crystal, the lone pair at the tervalent phosphorus is generally oriented synperiplanar to both phosphonio groups.

## Einleitung und Übersicht

Lange bekannt ist die Umsetzung von Phosphoniumyliden **A** mit Monochlorphosphanen. Sie führt durch Umylidierung zu den Ylidylphosphanen **B** und ist durch zahlreiche Beispiele belegt [1–15]. Dagegen kennt man nur einen Fall ( $\text{R}' = \text{Me}_2\text{N}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ), in dem die entsprechende Reaktion mit einem Dichlorphosphan (nämlich Methyl-dichlorphosphan) zu einem Bis(ylidyl)phosphan **D** ( $\text{X} = \text{Me}$ ) führt [4]. Das u. W. einzige andere bekannte Bis(ylidyl)phosphan ( $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{CN}$ ,  $\text{X} = \text{NiPr}_2$ ) wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes des entsprechenden Ylids mit dem Dichlorphosphan gewonnen [16].

Im ersten Abschnitt dieses Beitrags berichten wir über Reaktionen von Triphenylphosphoniumyliden **A** ( $\text{R}' = \text{Ph}$ ) mit Phenyldichlorphosphan. Sie führen nur zum Teil über das Ylidylchlorphosphan **C** hinaus zum Bis(ylidyl)phosphan **D**; in den übrigen Fällen reicht die Elektrophilie der  $\text{PClX}$ -Gruppe von **C** für die Zweitsubstitution nicht mehr aus.

Die Umsetzung von **A** ( $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{Alkyl}$ , Aryl) mit Phosphortrichlorid liefert in der ersten Stufe Ylidyl-dichlorphosphane **E** [17] und in der zweiten Bis(ylidyl)phospheniumchloride **F** [18].



Deren Kationen können basische Anionen zu Bis(ylidyl)phosphanen **D** addieren. Darüber wird im dritten Abschnitt berichtet. Auf diesem Weg wird in einem Fall auch ein Tris(ylidyl)phosphan erhalten. Die direkte Darstellung von Tris(ylidyl)phosphanen aus **A** und  $\text{PCl}_3$  ist beschrieben [3,4], in der Wiederholung konnte der Vertreter mit  $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{R} = \text{H}$  nach dieser Vorschrift aber nicht isoliert werden.

## Ergebnisse und Diskussion

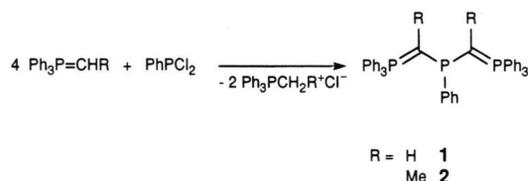
### Die Reaktion von Yliden mit Dichlorphosphanen

Die Umsetzung hochnucleophiler Ylide wie Methylen- oder Ethylidentriphenylphosphoran

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmidpeter.

\*\* Röntgenstrukturanalyse.

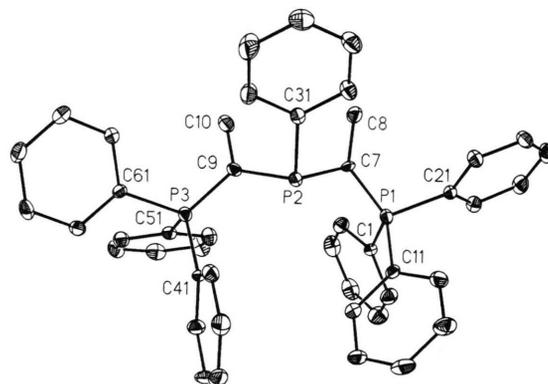
(R = H, Me) mit Phenyldichlorphosphan im Molverhältnis 4:1 führt unter doppelter Umylidierung glatt zu den Bis(ylidyl)phenylphosphanen **1** und **2**, die dabei als gelbes Pulver bzw. in Form orangefarbener Kristalle isoliert werden. Diese waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet (s. unten). Dagegen bleibt die Umsetzung des Benzylidientriphenylphosphorans (R = Ph) mit Phenyldichlorphosphan auf der ersten Substitutionsstufe stehen. Gleiches gilt für die Umsetzung von C-Trimethylsilylyliden (R = Me, Ph). Über die so zugänglichen Ylidylchlorphosphane wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.



#### Molekülstruktur des Bis(ylidyl)phenylphosphans

Die Verbindung **2** kristallisiert mit 2 Molekülen Benzol je Formeleinheit. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zusammen mit den wesentlichen Bindungslängen und -winkeln. Erwartungsgemäß sind die beiden ylidischen Kohlenstoffatome C7 und C9 planar und das zentrale Phosphoratom P2 pyramidal (Winkelsumme 313°) koordiniert. Wie die Diederwinkel (Abb. 1) erkennen lassen, ist das freie Elektronenpaar an P2 synperiplanar zu den Phosphoniogruppen P1 und P3 ausgerichtet. Diese Konformation wird allgemein von phosphino-substituierten Yliden bevorzugt [8,11,16,17,19]. Sie entspricht auch der Konformation, in der die Bis(ylidyl)phosphane in Lösung vorliegen und wie sie aus ihren <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zu folgern ist (s. unten). Die Ylid-Bindungen P1-C7 und P3-C9 sind so kurz wie im C-unsubstituierten Ylid Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> [11]. Die Abstände zwischen dem pyramidalen P2-Atom und den planaren Kohlenstoffatomen entsprechen Einfachbindungen, jedoch sind die zu den Ylid-Kohlenstoffatomen C7 und C9 mit einem Mittelwert von 178.7(3) pm deutlich kürzer als der Abstand zum Phenyl-Kohlenstoffatom C31 mit 185.5(4) pm, vgl. [8,11]. Die Molekülgeometrie von **2** entspricht weitgehend der des oben bereits

erwähnten Bis(ylidyl)phosphans (Ph<sub>3</sub>PCCN)<sub>2</sub>PNiPr<sub>2</sub> [16].

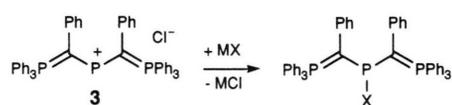


P1–C7	169,2(4)	C7–P2–C9	110,3(2)
P3–C9	168,0(3)	C7–P2–C31	101,4(2)
P2–C7	178,1(3)	C9–P2–C31	101,1(2)
P2–C9	179,4(3)		
P2–C31	185,5(4)	P1–C7–P2	118,0(2)
		P1–C7–C8	117,8(2)
		P2–C7–C8	123,8(3)
P1–C7–P2–C9	115,4	P2–C9–P3	121,9(2)
P1–C7–P2–C31	138,0	P3–C9–C10	116,0(2)
P3–C9–P2–C7	133,2	P2–C9–C10	122,0(2)
P3–C9–P2–C31	120,0		

Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm], und -winkeln [°] sowie Diederwinkeln [°].

#### Addition basischer Anionen an ein Bis(ylidyl)phosphonium-Kation

Das Bis(triphenylphosphoniumylidyl)phosphoniumchlorid **3** reagiert glatt mit Organolithiumver-

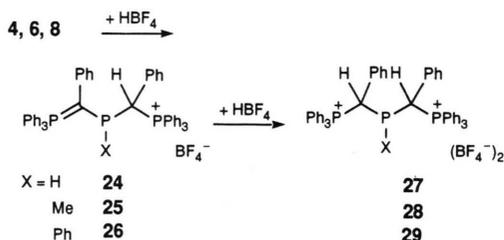


MX	X	
LiAlH <sub>4</sub> , KEt <sub>3</sub> BH	H	<b>4</b>
LiBEt <sub>3</sub> D	D	<b>5</b>
LiMe	Me	<b>6</b>
LiBu	Bu	<b>7</b>
LiPh	Ph	<b>8</b>
NaSnPh <sub>3</sub>	SnPh <sub>3</sub>	<b>9</b>
LiNHPh	NHPh	<b>10</b>
LiNPh <sub>2</sub>	NPh <sub>2</sub>	<b>11</b>
NaN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>12</b>
KNC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	<b>13</b>
[18-6]KOMe	OMe	<b>14</b>
LiPPh <sub>2</sub>	PPh <sub>2</sub>	<b>15</b>
NaOPPh <sub>2</sub>	P(O)Ph <sub>2</sub>	<b>16</b>
LiN(PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	P(NPPh <sub>2</sub> )Ph <sub>2</sub>	<b>17</b>

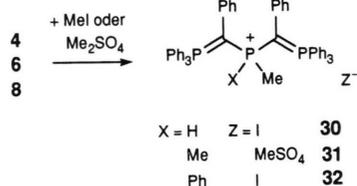


### Reaktionen der Bis(ylidyl)phosphane

Um die Reaktionsweisen der Bis(ylidyl)phosphane abzustecken, wurden die Beispiele **4**, **6** und **8** (X = H, Me, Ph) protoniert, methyliert und oxidiert. Ihre Protonierung erfolgt immer am ylidischen Kohlenstoff und liefert in der ersten Stufe die Kationen **24** – **26**, und in der zweiten Stufe die Dikationen **27** – **29**. Diese liegen für X = H, Ph als Gemisch der drei möglichen Stereoisomeren vor (relative Anteile s. Tab. I); für R = Me wird dagegen nur ein Isomer beobachtet. Auch das Tris(ylidyl)phosphan **23** wird von Chlorwasserstoff an einem ylidischen Kohlenstoffatom und nicht am zentralen Phosphoratom protoniert [3, 25].

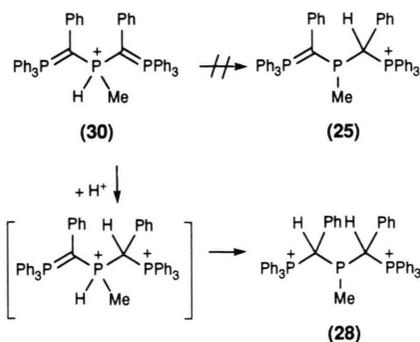


Methyliodid oder Dimethylsulfat reagieren mit den Bis(ylidyl)phosphanen dagegen am dreiwertigen Phosphor unter Bildung der Phosphoniumsalze **30**–**32**, deren positive Ladung sich auf drei Phosphoniumzentren verteilen kann.



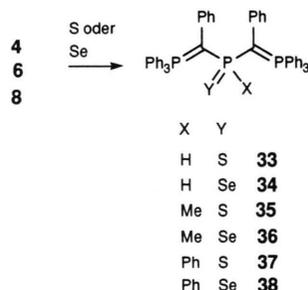
Dabei stellt das bei X = H durch Methylierung erhaltene Phosphonium-Ion (**30**)\* ein Isomeres zu dem durch Protonierung von **6** erhaltenen Kation (**25**) dar. Obwohl letzteres nach aller Erfahrung thermodynamisch stabiler sein sollte [26–31], beobachtet man auch binnen Tagen keine Umlagerung.

\* Die in Klammern gesetzten Zahlen bezeichnen die Kationen der jeweiligen Verbindungen.



Sie läßt sich auch nicht durch Chlorwasserstoff katalysieren, sondern erfolgt nur in dem Maß, in dem Chlorwasserstoff zugegeben wird: Nach der C-Protonierung des Kations (**30**) zum (nicht beobachtbaren) Dikation gewinnt dessen P-Proton offenbar genügend Beweglichkeit zur Umlagerung in (**28**). Aus diesem Dikation kann (**30**) kein Proton mehr übernehmen, da (**30**) erwartungsgemäß weniger basisch ist, als das zu (**28**) konjugierte Kation (**25**).

Mit Schwefel oder grauem Selen reagieren die Bis(ylidyl)phosphane zu den entsprechenden Phosphanchalcogeniden. Dabei ist die Reaktion bei Raumtemperatur mit Schwefel in Sekunden, mit grauem Selen in maximal 1 h oder bei 60°C in wenigen Minuten beendet.



Das 1,1-Diphenyl-2,2-bis(ylidyl)diphosphan (**15**) reagiert mit Chlorwasserstoff, Methyliodid oder Diphenylchlorphosphan unter Spaltung der PP-Bindung und Rückbildung des Bis(ylidyl)phosphoniumchlorids **3** bzw. des entsprechenden Iodids. Dabei entstehen die Phosphane Ph<sub>2</sub>PH, Ph<sub>2</sub>PMe bzw. das Diphosphan (Ph<sub>2</sub>P)<sub>2</sub>. Primärprodukte, die einen Vergleich der Nucleophilie der beiden Phosphanfunktionen von **15** erlauben würden, konnten nicht beobachtet werden.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Die <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren der Bis(ylidyl)phosphane **1**, **2** sowie **4–14** zeigen AB<sub>2</sub>-Spinsysteme, die Vertreter **15**, **16** und **17** mit Phosphorsubstituenten AB<sub>2</sub>C bzw. AB<sub>2</sub>CD-Spinsysteme (Tab. I). Das mittels DCYMPLOT [32] simulierte Spektrum des Diphosphans **15** stimmt mit dem experimentellen überein (Abb. 2). Die beiden Tris(ylidyl)phosphane **22** und **23** bieten ein AB<sub>2</sub>C- bzw. AB<sub>3</sub>-Spinsystem.

Das A-Signal des dreiwertigen Phosphors liegt im Vergleich zu dem des ionischen Phosphoniumchlorids **3** ( $\delta^{31}\text{P} = 291.0$  [18]) stets bei höherem Feld, und zwar in dem für den jeweiligen Substituenten erwarteten Bereich [33]. Die AB-Kopplung ist verhältnismäßig groß und liegt im allgemeinen bei  ${}^2J_{\text{PP}} = 160\text{--}245$  Hz. Sie läßt in diesen Fällen auf eine vorherrschend synperiplanare Ausrichtung des freien Elektronenpaares an P(III) zu

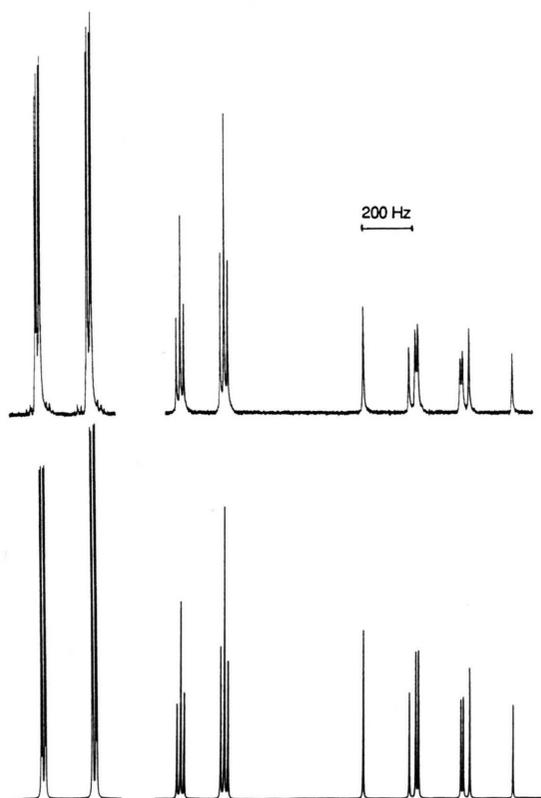


Abb. 2. Gemessenes <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **15** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (oben) und berechnetes (unten),  $\nu_0 = 109.379$  MHz.

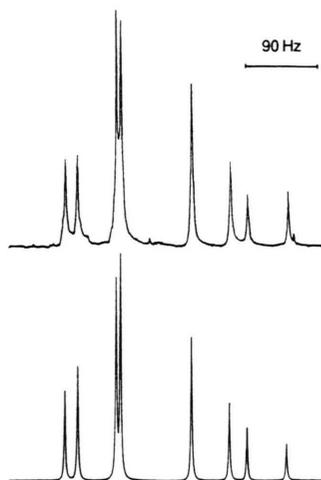


Abb. 3. Experimentelles <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **33** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, (oben) und berechnetes (unten),  $\nu_0 = 109.379$  MHz (\* Verunreinigungen).

beiden Phosphoniogruppen schließen [8, 17], wie sie für **2** auch im Kristall realisiert ist (s. oben). Bei antiperiplanarer Einstellung müßte die Kopplung dagegen verschwindend klein sein [8, 17]. Deutlich kleinere AB-Kopplungskonstanten findet man bei R = H für **1** und **23**, vor allem aber bei X = H für **4**, **5**. Im Vergleich zu den Fällen mit größeren Substituenten scheint hier das *syn/anti*-Konformere sterisch günstiger zu werden und einen größeren Anteil anzunehmen.

Auch für Bis(ylidyl)phosphoniumsalze, -phosphanchalcogenide und -phosphanimide liegt die chemische Verschiebung der zentralen, hier tetrakoordinierten Phosphoratome in dem für die jeweilige Umgebung gängigen Bereich [33]. Gelegentlich wird dabei die Differenz zwischen  $\delta_A$  und  $\delta_B$  so klein, daß die Spektren weit von der ersten Ordnung abweichen. Wie für **33** gezeigt (Abb. 3), kann das beobachtete AB<sub>2</sub>-Spektrum mit DAN-SOM [34, 35] in guter Übereinstimmung mit dem Experiment simuliert werden. Mit dem Übergang vom pyramidalen zum tetrakoordinierten zentralen Phosphoratom geht  $J_{\text{AB}} = {}^2J_{\text{PP}}$  stark zurück,  ${}^1J_{\text{PH}}$  steigt dagegen stark an.

Wird *einer* der ylidischen Kohlenstoffatome eines Bis(ylidyl)phosphans protoniert, so resultiert für das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein ABC-Spinsystem, in dem die von der Protonierung betroffene  ${}^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung ( $J_{\text{AB}}$ ) stark zurückgegangen, die andere ( $J_{\text{AC}}$ ) aber erhalten geblieben ist [17].

Tab. I.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Bis(ylidyl)phosphane, -phosphoniumsalze, -phosphanchalcogenide und -phosphanimide, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.

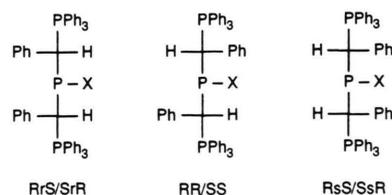
	R	X	Y	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_C$	$J_{AB}$	$J_{AC}$	$J_{AD}$	$J_{BC}$
<b>1</b>	H	Ph		-33.8	18.7		137.8			
<b>2</b>	Me	Ph		-7.8	22.7		194.6			
<b>4</b>	Ph	H		-55.8	17.2		87.4	236.6		20.0
<b>5</b>	Ph	D		-57.2	16.9		85.4	38.2		
<b>6</b>	Ph	Me		-43.8	16.7		197.3			
<b>7</b>	Ph	Bu		-33.3	16.7		196.3			
<b>8<sup>a</sup></b>	Ph	Ph		-23.4	19.0		224.9			
<b>9</b>	Ph	SnPh <sub>3</sub>		-61.5	16.9		225.2	1175.0		260.5
<b>10</b>	Ph	NHPh		32.7	15.7		162.6			
<b>11</b>	Ph	NPh <sub>2</sub>		58.4	18.1		238.2			
<b>12</b>	Ph	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		46.1	15.8		234.2			
<b>13</b>	Ph	NC <sub>4</sub> H <sub>4</sub>		46.1	19.4		244.8			
<b>14</b>	Ph	OMe		102.2	17.8		213.8			
<b>15</b>	Ph	PPh <sub>2</sub>		-22.8	17.3	-14.0	219.2	185.4		13.8
<b>16</b>	Ph	P(O)Ph <sub>2</sub>		-35.5	19.5	40.1	224.3	367.8		47.3
<b>17<sup>b</sup></b>	Ph	P(NPPH <sub>2</sub> )Ph <sub>2</sub>		-20.4	19.8	31.7	241.1	416.6		48.9
<b>22</b>	Ph	CH=PPh <sub>3</sub>		-27.7	11.2	12.0	160.2	144.9		2.4
<b>23</b>	H	CH=PPh <sub>3</sub>		-47.7	10.6		117.4			
<b>18</b>	Ph	H	BH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-3.3	16.6		46.6	340.0		5.9
<b>30</b>	Ph	H	Me I <sup>-</sup>	-13.4	20.3		61.9	450.4		
<b>31</b>	Ph	Me	MeSO <sub>4</sub> Me <sup>-</sup>	4.5	20.8		62.5			
<b>32</b>	Ph	Ph	Me I <sup>-</sup>	8.5	21.5		63.2			
<b>20</b>	Ph	H	O <sup>-</sup>	21.7	18.2		52.7	442.3		
<b>33</b>	Ph	H	S <sup>-</sup>	15.7	17.2		61.1	<sup>c</sup>		
<b>34</b>	Ph	H	Se <sup>-</sup>	-9.6	17.2		63.9	434.9	598.3	
<b>19</b>	Ph	H	NTos <sup>-</sup>	-3.0	18.1		55.1	468.5		
<b>21</b>	Ph	Me	O <sup>-</sup>	62.1	20.5		54.9			
<b>35</b>	Ph	Me	S <sup>-</sup>	31.7	16.8		56.5			
<b>36</b>	Ph	Me	Se <sup>-</sup>	9.5	17.0		59.5		582.0	
<b>37</b>	Ph	Ph	S <sup>-</sup>	39.4	17.8		61.1			
<b>38</b>	Ph	Ph	Se <sup>-</sup>	23.5	17.7		64.0		594.5	

<sup>a</sup>  $J_{BB} = {}^4J_{PP} = 3.5$  Hz; <sup>b</sup>  $\delta_D = 49.7$ ,  $J_{AD} = {}^3J_{PP} = 18.3$  Hz,  $J_{BD} = {}^5J_{PP} < 3$  Hz,  $J_{CD} = {}^2J_{PP} = 45.7$  Hz; <sup>c</sup> aufgrund von Überlagerungen aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nicht zu entnehmen.

Bei der Protonierung von **4** zu **24** steigt diese Kopplung sogar an und schließt sich nun der Kopplung  $J_{AC}$  in den anderen Ylidylphosphanen an. Obwohl die Verbindungen **24**–**26** mit dem tetraedrischen Kohlenstoffatom und dem pyramidalen Phosphoratom zwei Chiralitätszentren enthalten, können keine Diastereomere nachgewiesen werden.

Durch die Protonierung *beider* ylidischer Kohlenstoffatome werden beide asymmetrisch und das zentrale Phosphoratom pseudoasymmetrisch. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **27** und **29** beobachtet man dementsprechend die Signale eines ABC-Spinsystems für das RR/SS-Paar und zweier AB<sub>2</sub>-Spinsysteme für die Paare RrS/SrR und RsS/SsR

[36, 37]. Die beiden AB<sub>2</sub>-Spinsysteme unterscheiden sich zwar deutlich in  $J_{AB}$ , können aber trotzdem nicht zugeordnet werden, da eine Betrachtung der sterisch günstigen Konformeren im Modell nicht erlaubt, den Unterschied vorherzusagen.





eingengt. Die beginnende Kristallisation wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  vervollständigt und die roten Kristalle nach 12 h abfiltriert. Ausbeute 4.12 g **4** (81%), Schmp. 109–110°C.

$\text{C}_{50}\text{H}_{41}\text{P}_3$  (734.80)

Ber. C 81.73 H 5.62%,  
Gef. C 81.95 H 5.78%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.58$  (dt,  $^1J_{\text{PH}} = 237.8$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 20.0$  Hz, 1H, PH), 6.63–6.66 (m, 2H, 4-H), 6.81–6.85 (m, 4H, 3-H), 6.92–7.04 (m, 18H, *m,p*-H), 7.28–7.30 (m, 4H, 2-H), 7.60–7.76 (m, 12H, *o*-H).

$R = \text{Ph}$ ,  $X = \text{Me}$  (**6**): Eine Suspension von 0.58 g (0.7 mmol) **3** in 10 ml THF wurde bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 0.9 ml (0.7 mmol) MeLi (1.5 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) versetzt. Das Unlösliche wurde nach 30 min von der roten Lösung abfiltriert und vom Filtrat alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende rote Öl erstarrte langsam. Ausbeute 0.51 g **6** (97%); rotes Pulver.

**6** wurde ohne weitere Reinigung für die weiteren Umsetzungen verwendet.

$R = \text{Ph}$ ,  $X = n\text{-Bu}$  (**7**): Wie vorstehend aus 0.35 g **3** (0.5 mmol) in 3 ml THF und 0.3 ml (0.5 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan). Ausbeute 0.39 g **7** (99%); rotes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.93$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.76–7.04 (m, 24H, arom. H), 7.24–7.27 (m, 4H, 2-H), 7.57–7.70 (m, 12H, *o*-H).

$R = X = \text{Ph}$  (**8**): Zu einer Suspension von 1.24 g (1.6 mmol) **3** in 15 ml THF wurden bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 5 min 0.68 ml (1.6 mmol) PhLi (15% in Cyclohexan/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) getropft und die rote Suspension 1 h bei RT gerührt. Unlösliches wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf zwei Drittel seines Volumens eingengt. Nach Zugabe von 4 ml Pentan fielen orangefarbene Kristalle aus, die nach 24 h abfiltriert wurden. Ausbeute 0.81 g **8** · THF (1.0 mmol, 63%) orangefarbene Blättchen, Schmp. 143–144°C.

$\text{C}_{60}\text{H}_{53}\text{OP}_3$  (993.01)

Ber. C 81.61 H 7.05%,  
Gef. C 81.03 H 7.20%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.85$  (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.72 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.43–6.51 (m, 6H, 3,6-H), 6.86 (m, 4H, 2-H), 6.99 (m, 1H, 8-H), 7.14 (m, 2H, 7-H), 7.18–7.23 (m, 12H, *m*-H), 7.39–7.52 (m, 18H, *o,p*-H), 7.71 (m, 2H, 4-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 25.8$  (s,  $\text{CH}_2$ ), 30.1 (m, C-O), 67.9 (s,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 119.5 (s, C-4), 123.7 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.4$  Hz, C-8), 126.2 (s, C-3), 127.3 (d,  $^3J_{\text{PC}} =$

3.3 Hz, C-7), 128.0 (m, *m*-C), 130.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 16.6$  Hz, C-6), 130.7 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz, *p*-C), 131.0 (m, C-2), 131.5 (m, *i*-C), 134.5 (m, *o*-C), 145.0 (m, C-1), 150.6 (dt,  $^1J_{\text{PC}} = 15.6$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 13.7$  Hz, C-5).

$R = \text{Ph}$ ,  $X = \text{SnPh}_3$  (**9**): Zu einer Suspension von 2.74 g (3.6 mmol) **3** in 30 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  wurden binnen 15 min bei  $5^{\circ}\text{C}$  6.0 ml (3.5 mmol) NaSnPh<sub>3</sub> (0.55 M in THF) getropft. Die dunkelrote Suspension wurde noch 1 h bei RT gerührt und anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  aufgenommen und der helle Niederschlag abfiltriert. Nach dem Einengen auf ein Drittel des Ausgangsvolumens wurde die Lösung mit 5 ml Pentan überschichtet, worauf orangefarbene Kristalle ausfielen, die nach 2 h abfiltriert wurden. Ausbeute 2.95 g **9** (75%); orangefarbene Kristalle, Schmp. 115–118°C.

$\text{C}_{68}\text{H}_{55}\text{SnP}_3$  (1083.8)

Ber. C 75.36 H 5.12%,  
Gef. C 74.99 H 5.01%.

$^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (THF):  $\delta = -142.3$  (dt,  $^1J_{\text{SnP}} = 1171.8$  Hz,  $^3J_{\text{SnP}} = 265.0$  Hz).

$R = \text{Ph}$ ,  $X = \text{NPh}_2$  (**11**): In einem NMR-Rohr wurden 75 mg (0.1 mmol) **3** in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  suspendiert und mit 225  $\mu\text{l}$  einer 0.4 M Lösung von LiNPh<sub>2</sub> in THF versetzt, worauf sich eine dunkelrote Lösung bildete. Nach 15 h bei RT hatten sich an der Glaswand rubinrote Kristalle gebildet. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze entfernt, die Kristalle dreimal mit je 0.5 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Ausbeute 81 mg **11** (92%); Schmp. 135–136°C.

$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{NP}_3$  (902.02)

Ber. C 82.56 H 1.55 N 1.55%,  
Gef. C 83.65 H 1.50 N 1.50%.

$R = \text{Ph}$ ,  $X = \text{OMe}$  (**14**): Eine Lösung von 74 mg (0.1 mmol) **3** in 0.5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 34 mg (0.1 mmol) [18-Krone-6] KOMe versetzt und **14** durch sein  $^{31}\text{P-NMR}$  Spektrum charakterisiert. Nach einem Tag bei RT enthielt die Lösung laut  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum anstelle von **14** nur noch das Bisylidylphosphanoxid **21**.

$R = \text{Ph}$ ,  $X = \text{PPh}_2$  (**15**): Zu einer Lösung von 5.55 g (29.8 mmol) PPh<sub>2</sub>H in 100 ml THF wurden 18.6 ml (29.8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) getropft und die rote Lösung noch 1 h bei RT gerührt. Nach dem Umfüllen derselben in einen Tropftrichter wurde sie zu 22.92 g (29.8 mmol) **3**, suspendiert in 200 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ , in 1 h bei  $5^{\circ}\text{C}$  getropft. Die dunkelrote Suspension wurde noch 12 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen der Lö-

sungsmittel im Vakuum wurde der rote Rückstand mit 300 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> aufgekocht und der hellgelbe Niederschlag von der roten Lösung heiß abfiltriert. Beim Erkalten kristallisierte **15** in roten Kristallen aus dem Filtrat. Durch wiederholtes Einengen und Erhitzen wurden zwei weitere Fraktionen erhalten. Ausbeute 19.71 g **15** (72%); Schmp. 125–127°C.

C<sub>62</sub>H<sub>50</sub>P<sub>4</sub> (918.97)

Ber. C 81.03 H 5.48%,

Gef. C 81.15 H 5.12%.

*R* = Ph, *X* = CHPPh<sub>3</sub> (**22**): Zu einer Lösung von 1.73 g (6.3 mmol) Triphenylmethylenphosphoran in 20 ml C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> wurden bei RT 2.42 g (3.1 mmol) **3** gegeben, worauf sich eine dunkelrote Lösung und ein heller Niederschlag bildeten. Letzterer wurde abfiltriert und NMR-spektroskopisch als Triphenylmethylphosphoniumchlorid identifiziert. In der immer noch dunkelroten Lösung konnte **22** nach 15 h <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Bis(ylidyl)phosphane *R* = Ph, *X* = D (**5**), *N*Ph (**10**), *N*(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**12**), *N*-Pyrryl (**13**), *P*(O)Ph<sub>2</sub> (**16**) und *P*(NPPH<sub>2</sub>)Ph<sub>2</sub> (**17**) wurden durch ihre <sup>31</sup>P-NMR-Spektren charakterisiert. Dazu wurde in einem NMR-Rohr ca. 0.1 mmol **3** in 0.4 ml THF suspendiert und mit der äquimolaren Menge des in der Gleichung genannten Reagens versetzt. Von den erhaltenen orangeroten Lösungen wurden nach ca. 30 min <sup>31</sup>P-NMR-Spektren aufgenommen.

**4-Boran (18)**: Zu einer Suspension von 43 mg (1.2 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 6 ml THF wurden 0.89 g (1.2 mmol) **3** gegeben und die Suspension 15 h bei RT gerührt. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung mit hellem Niederschlag. Letzterer wurde abfiltriert und das Filtrat auf ein Drittel eingengt. Binnen 2 Tagen kristallisierte daraus ein gelbes, feinkristallines Pulver, das abfiltriert, mit THF/Pentan-Gemisch (1:1) gewaschen und im HV getrocknet wurde. Ausbeute 0.43 g **18** (48%); Schmp. 123–125°C (Zers.).

C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>BP<sub>3</sub> (748.63)

Ber. C 80.22 H 5.92%,

Gef. C 79.35 H 5.44%.

<sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-NMR (THF): δ = –32.9 (b, Kopplungsaufspaltung nicht aufgelöst).

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>8</sub>-THF): δ = 0.2–1.0 (b, 3H, BH<sub>3</sub>), 5.94 (dtq, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 364.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 5.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9 Hz, 1H, PH), 6.75 (m, 2H, 4-H), 6.82 (m, 4H, 3-H), 7.05 (m, 4H, 2-H), 7.20–7.25 (m, 12H, *m*-H), 7.30–7.41 (m, 18H, *o,p*-H).

*Bis*(triphenylphosphonium-benzylidyl)phosphantosylimid (**19**) wurde durch Umsetzung von 145 mg (0.2 mmol) **3** mit 36 mg (0.2 mmol) NaNHTos und 42 mg (0.2 mmol) 15-Krone-5 in 0.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dargestellt und durch sein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum identifiziert.

*Bis*(triphenylphosphonium-benzylidyl)-phosphanchalcogenide (Ph<sub>3</sub>PCPh)<sub>2</sub>PXY

*X* = H, *Y* = O (**20**) bildete sich bei der Umsetzung von 1.33 g (1.7 mmol) **3** mit 97 mg (1.7 mmol) KOH und 0.53 g (2.0 mmol) 18-Krone-6 in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei RT und wurde durch sein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum identifiziert.

Die Sulfide und Selenide **33** – **38** wurden durch Umsetzung äquimolarer Mengen (ca. 0.1 mmol) der Bisylidylphosphane **4**, **6** und **8** mit Schwefel bzw. grauem Selen in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (im Falle von **8**) im NMR-Rohr dargestellt und durch ihre NMR-Spektren charakterisiert. Außer im Falle von **33**, *X* = H, *Y* = S, verliefen die Reaktionen einheitlich.

*Bis*(triphenylphosphonium-benzylidyl)phosphoniumsalze (Ph<sub>3</sub>PCPh)<sub>2</sub>PXMe<sup>+</sup>Z<sup>–</sup> **30** – **32** wurden durch Alkylierung der Bis(ylidyl)phosphane **4**, **6** und **8** mit Methylidiod bzw. Dimethylsulfat (äquimolare Mengen, je ca. 0.1 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dargestellt und durch ihre <sup>31</sup>P-NMR-Spektren in Lösung charakterisiert.

Zur Darstellung der Tetrafluoroborate **24** – **26** und *Bis*(tetrafluoroborate) **27** – **29** wurden ca. 0.1 mmol der Bis(ylidyl)phosphane **4**, **6** und **8** im NMR-Rohr mit einem bzw. zwei Äquivalenten HBF<sub>4</sub> (54-proz. in Diethylether) in THF (**4**) bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**6**, **8**) umgesetzt. Die Produkte wurden in Lösung durch ihre <sup>31</sup>P-NMR Spektren charakterisiert.

*Röntgenstrukturanalyse von 2 · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>*: Siemens P4-Diffraktometer Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator. Alle Messungen bei 213 K. Einkristall aus Benzol, orangefarbenes Prisma, Kristallgröße 0.42 × 0.28 × 0.2 mm; C<sub>58</sub>H<sub>53</sub>P<sub>3</sub>, *M* = 842.9; triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ ; *a* = 9.557(1), *b* = 10.199(1), *c* = 25.282(3) Å, α = 98.28(1), β = 100.56(1), γ = 95.43(1)°; *V* = 2378.7(4) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2, ρ = 1.177 g cm<sup>–3</sup>, F(000) = 892. – Datensammlung im ω-Scan; 3.32 ≤ 2θ ≤ 47.04° in –10 ≤ *h* ≤ 10, –6 ≤ *k* ≤ 0, –28 ≤ *l* ≤ 28; 5589 gemessene Reflexe, davon 5130 unabhängige (*R*<sub>int</sub> = 0.0274) und 3678 beobachtete mit [F ≥ 4σ(F)]. Die Verfeinerung mit vollständiger Matrix (SHELXL-93) konvergierte bei *R* = 4.53%, *wR2* = 10.28% und *R* = 7.49%, *wR2* = 11.65% (alle Daten). Daten:Parameter = 9.3:1; GOF = 1.067. Größte Restelektro-

nendichte =  $0.285 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH,

D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 4014315, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] K. Issleib, R. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 40 (1966).
- [2] K. Issleib, R. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 112 (1967).
- [3] K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **311**, 857 (1969).
- [4] K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* **312**, 135 (1970).
- [5] K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **312**, 456 (1970).
- [6] R.K. Harris, J.R. Woplin, K. Issleib, R. Lindner, *J. Magn. Reson.* **7**, 291 (1972).
- [7] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 3545 (1968).
- [8] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **116**, 1393 (1983) und die dort zitierte Literatur.
- [9] H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybilla, *Chem. Ber.* **116**, 3559 (1983).
- [10] H. Schmidbaur, A. Schier, S. Lauteschläger, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **3**, 1906 (1984).
- [11] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D.L. Wilkinson, G. Müller, K. Krüger, *New J. Chem.* **13**, 341 (1989).
- [12] G. Märkl, W. Bauer, *Angew. Chem.* **101**, 1698 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1695 (1989).
- [13] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **101**, 768 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 740 (1989).
- [14] G. Sicard, H. Grützmacher, A. Baceiredo, J. Fischer, G. Bertrand, *J. Org. Chem.* **54**, 4426 (1989).
- [15] H.-J. Bestmann, R. Zimmermann in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie* (Hrsg. M. Regitz), S. 616, Thieme, Stuttgart (1982) und dort zitierte Literatur.
- [16] H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Chem. Ber.* **122**, 1411 (1989).
- [17] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, *Chem. Ber.* **128**, 379 (1995).
- [18] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **33**, No. 4, 471 (1992).
- [19] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientied, *New J. Chem.* **13**, 363 (1989).
- [20] Eine entsprechende 1,1-Addition des  $\text{BH}_4^-$ -Ions kennt man auch von einem cyclischen Phosphonium: M. Bürklin, E. Hanecker, H. Nöth, W. Storch, *Angew. Chem.* **97**, 980 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 999 (1985). Ebenso können bei der Umsetzung von Chlorphosphanen mit Natriumboranat die  $\text{BH}_3$ -Komplexe der Phosphane entstehen: H. Nöth, J. Vetter, *Chem. Ber.* **96**, 1298 (1963); C. Schön, Dissertation an der Universität München (1993).
- [21] A. Schmidpeter, H. Roßknecht, *Z. Naturforsch.* **26b**, 81 (1971).
- [22] H. Nöth, L. Meinel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **349**, 225 (1967).
- [23] A. Schmidpeter, H. Roßknecht, *Angew. Chem.* **81**, 572 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 614 (1969).
- [24] A. K. Bhattacharya, N. K. Roy, in (Hrsg. F. R. Hartley): *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, S. 195, Wiley, New York (1992).
- [25] K. Issleib, R. Lindner, *Liebigs Ann. Chem.* **707**, 120 (1967).
- [26] G. H. Birum, C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4193 (1966).
- [27] T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, V. A. Švoren', P. V. Petrovskii, M. I. Kabachnik, *Zh. Obshch. Khim.* **47**, 2454 (1977).
- [28] D. Seyferth, K. A. Brändle, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2055 (1961).
- [29] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.* **21**, 2269 (1980).
- [30] O. I. Kolodiaznyi, *Zh. Obshch. Khim.* **50**, 1485 (1980).
- [31] T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, M. I. Kabachnik, *Pure Appl. Chem.* **52**, 945 (1980) und dort zitierte Literatur.
- [32] G. Hägele, M. Engelhard, W. Boenig, QCPE-Programm Nr. 518.
- [33] J. C. Tebb, *CRC Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data*, CRC-Press, Boca Raton (1991).
- [34] D. S. Stephenson, G. Binsch, *Org. Mag. Res.* **14**, 226 (1980).
- [35] D. S. Stephenson, G. Binsch, *Mol. Phys.* **43**, 697 (1981).
- [36] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* **94**, 696 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 654 (1982).
- [37] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **94**, 614 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 567 (1982).
- [38] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).
- [39] H. Schumann, K.F. Thom, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1**, 167 (1963).
- [40] K. Issleib, B. Walther, E. Fluck, *Z. Chem.* **8**, 67 (1968).