

Ylid-Komplexe von Alkali- und Erdalkalimetallen, VI [1]

Neutrale und anionische Ferrocenylmethylide und Fluorenylide

Ylide Complexes of Alkali and Earth Alkaline Metals, VI [1]

Neutral and Anionic Ferrocenylmethylides and Fluorenylides

Hubert Schmidbaur*, Ulrich Deschler und Dietmar Seyferth⁺

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching, und

⁺ Massachusetts Institute of Technology, Department of Chemistry,
Cambridge, Massachusetts 02139, USA

Z. Naturforsch. **37 b**, 950–956 (1982); eingegangen am 2. März 1982

Ylides, Alkali Complexes, Phosphonium Salts, Phosphonium Ferrocenylmethylides

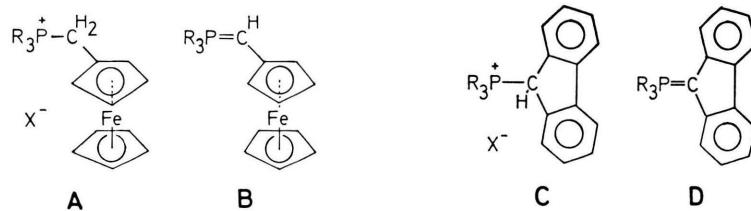
Coordination properties of phosphorus ylides towards electropositive metals are greatly improved in systems, where the carbanionic charge can be delocalized into the aromatic rings of substituents, as illustrated in the title compounds. The ferrocenyl-substituted ylide **2**, synthesized from bis(diphenylphosphino)methane and (ferrocenyl)trimethylammonium iodide *via* the phosphonium salt intermediate **1**, is thus easily converted into the alkali complexes **3a, b** on treatment with NaNH₂ or KH in tetrahydrofuran, respectively. The intensely coloured products are soluble in a number of organic solvents. NMR spectra of these solutions provide evidence for an interaction between alkali cations and the ferrocenyl rings. – From (C₆H₅)₂CH₂P(C₆H₅)₂ and ferrocenylmethyl chloride a diquaternary salt **4** is obtained, which yields a double-ylide mixture **5a, b** on treatment with base. Hydrolysis of this product affords the ylidic phosphine oxide **6**. – The reaction of the ylides **7** and **9** (described previously) with NaNH₂, KH or barium metal (in liquid ammonia) leads to the (earth) alkali complexes **8a–c** and **10a, b**, respectively. With the exception of **8c**, but similar to **3a**, these materials contain tetrahydrofuran solvate molecules. The ²³Na NMR spectrum of **8a** and the pronounced quadrupole broadening of the P(III) signals by the alkali cations in the ³¹P NMR spectra of **8a, b** allow structural suggestions for the solution state as proposed in the formulae. Further treatment of **10b** with KH yields a potassium complex **11**, characterized, *i.a.*, via a corresponding diquaternary salt **12**.

Ylide des Phosphors, deren carbanionische Zentren durch Delokalisierung der Elektronendichte in mesomeriefähige Gruppen stabilisiert sind, eignen sich vorzüglich als chelatisierende Komplexliganden für elektropositive Metalle [1–3]. Dabei übernehmen häufig allein die Kohlenstoffatome der Ylide die Donorfunktionen, so daß echte metallorganische Verbindungen resultieren, deren Strukturen an mehreren Beispielen im Detail aufgeklärt werden konnten [2a, b].

In Fortführung dieser Untersuchungen berichten wir nun über Ylide, deren Carbanionfunktionen an

Ferrocenylsubstituenten gebunden oder Bestandteil eines Fluorenringes ist. Beide Systeme sind zur Übernahme negativer Ladung vom Ylid-C-Atom befähigt und sollten Verhältnisse ergeben, die denen in analogen Phenyl- [2a, b] und Pyridinverbindungen vergleichbar sind [1].

Ferrocenylsubstituierte Phosphoniumsalze **A** oder Ylide **B** sind in der Literatur bisher wenig beschrieben [4], so daß zu ihrer Darstellung neue oder modifizierte Wege gefunden werden mußten. Über zugehörige Fluorenylverbindungen **C, D** wurde dagegen mehrfach berichtet [5].



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schmidbaur.

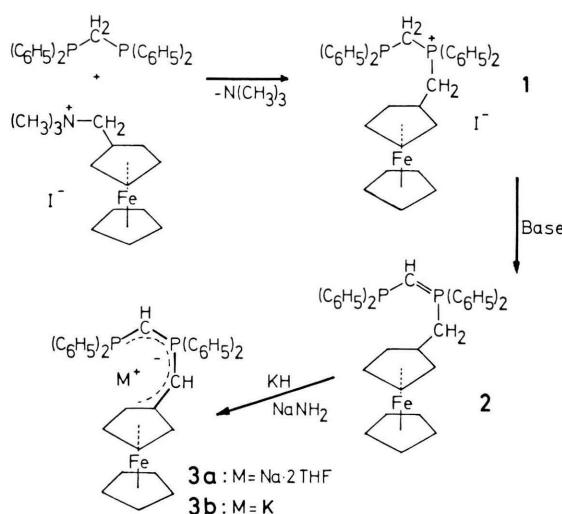
0340-5087/82/0800-0950/\$ 01.00/0

Ferrocenylverbindungen

Zur Chelatisierung der Metalle war zusätzlich zu den Ylidfunktionen in den Liganden die Präsenz einer weiteren Donorgruppe wünschenswert. Hierfür wurde wie in früheren Fällen [1, 2a] der Diphenylphosphino-Rest gewählt. Zur Synthese der Ligandkomponente mußte daher vom Bis(diphenylphosphino)methan ausgegangen werden, das mit einem Äquivalent (Ferrocenylmethyl)trimethylammonium-iodid quantitativ in ein Monoquartärsalz **1** übergeführt wird.

Das Kation dieses Salzes wird nun bei der Behandlung mit Trimethylphosphoniummethylylid (im Sinne einer Umylisierung) an der PCH_2P - und nicht an der PCH_2Fe -Brücke (Fer = Ferrocenyl) deprotoniert, wobei das Ylid **2** gebildet wird. **2** fällt in fast 90% Ausbeute als rotbrauner Feststoff an. Dieses Ergebnis beweist, daß die carbanionstabilisierende Wirkung der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe der des Ferrocenylsubstituenten überlegen ist. Die Struktur von **2** ist durch die NMR-Daten zweifelsfrei festlegbar (vgl. Experimentellen Teil).

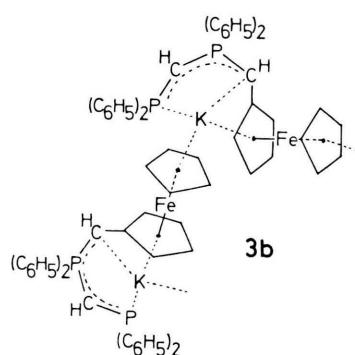
Die weitere Deprotonierung des Ylids **2** mit Natriumamid oder Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran führt zu den Alkali-Komplexen **3a, b**, die ebenfalls in hohen Ausbeuten als dunkelrote bzw. rotbraune Produkte anfallen. Sie sind in Benzol bzw. Dioxan oder Tetrahydrofuran löslich und in diesen Lösungen leicht NMR-spektroskopisch charakterisierbar.



Der Vergleich der ^{13}C -NMR-Parameter von **2** und **3a** zeigt die Erhöhung der Ladungsdichte im sub-

stituierten Cyclopentadienyl-Ring auf, der offensichtlich erhebliche Carbanionladung übernimmt. Seine Koordination zum Alkalimetall ist zumindest in Lösung im zeitlichen Mittel symmetrisch, da für C_2/C_5 und C_3/C_4 jeweils magnetische Äquivalenz gefunden wird. Dieser C_5H_4 -Ring ist damit einerseits an das Eisen- andererseits an das Alkalimetall koordiniert.

In **3a** ist das Natriumatom zusätzlich an zwei Tetrahydrofuranmoleküle gebunden. **3b** dagegen ist solvatfrei, so daß die Koordinationssphäre im Festkörper vermutlich durch eine Wechselwirkung mit der Rückseite eines Ferrocenylliganden eines weiteren Anions abgesättigt wird, wie es in folgender schematischer Formulierung vorgeschlagen wird. Ähnliche Assoziationen wurden auch bei zwei weiteren Kaliumkomplexen von Yliden festgestellt [1, 2b]. Sie finden sich darüber hinaus z. B. bei Kaliumfluorenylid [6] oder Natriumcyclopentadienid [7].

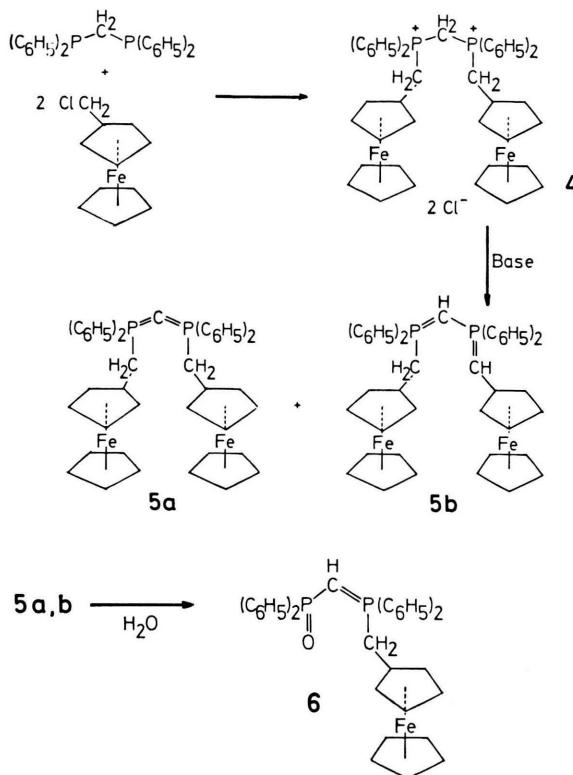


Da **3b** (im Gegensatz zu **3a**) nicht in aromatischen Kohlenwasserstoffen, sondern nur in Dioxan löslich ist, sind die Verhältnisse in Lösung bei **3a** und **3b** nicht vergleichbar. Immerhin ist das ^1H -NMR-Signal der C_5H_5 -Gruppe in **3b** verglichen mit dem von **3a** deutlich zu hohem Feld verschoben und verbreitert. Die ^{31}P -NMR-Signale sind demgegenüber kaum verschieden, so daß die Unterschiede lediglich im Ferrocenylteil signifikant sind.

Quaternierungsversuche am $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Ferrocenylmethylchlorid ergeben auch bei einer 1:1-Stöchiometrie der Ansätze nur das Produkt der doppelten Addition, **4**. Bei Anwesenheit einer guten Abgangsgruppe (Cl^-) bewirkt offenbar die carbokationstabilisierende Wirkung des Ferrocenylrests [8] eine beschleunigte Reaktion im obigen Sinne, während mit der schlechten Abgangsgruppe $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ die Chancen für die Monoquartärsalzbildung günstiger

werden. Die Ausbeuten an **4** sind wegen der Zersetzungslöslichkeit des Ferrocenylmethylchlorids gering.

Aus **4** ist mit $(CH_3)_3P=CH_2$ ein instabiles Ylid-Gemisch **5a, b** erhältlich, das nur bei tiefen Temperaturen ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Das Isomerenverhältnis beträgt in Toluol-d₈ bei $-40^\circ C$ ungefähr 1:2. Die ungünstigen Eigenschaften ließen weitere Umsetzungen zu Alkali-Komplexen nicht angezeigt erscheinen.



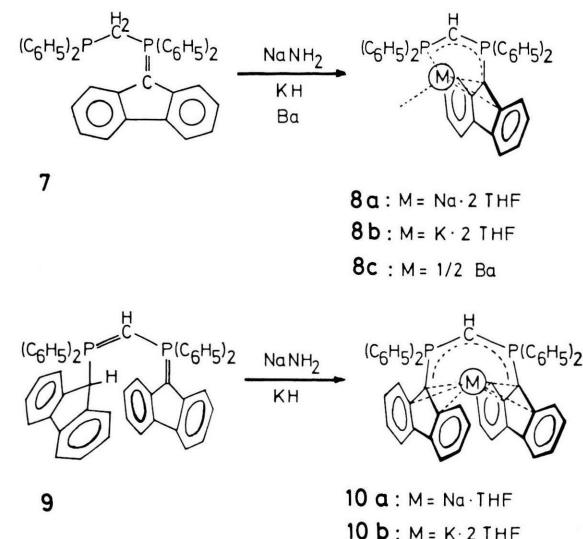
Die Hydrolyse des Ylid-Gemisches ergibt Halb-oxid **6**, das ebenfalls NMR-spektroskopisch leicht identifizierbar ist.

Fluorenylverbindungen

Im Rahmen einer systematischen Untersuchung über das Isomerieverhalten von Carbodiphosphorananen wurden kürzlich auch die Fluorenylverbindungen **7** und **9** beschrieben [9]. Aus ihnen können durch Umsetzung mit $NaNH_2$ oder KH in THF wiederum die korrespondierenden Alkalikomplexe **8a, b** bzw. **10a, b** dargestellt werden. Auch eine Bariumverbindung **8c** ist erhältlich, wenn **7** mit einer blauen

Lösung von Bariummetall in flüssigem Ammoniak behandelt wird. Die vier Alkali-Komplexe fallen ausnahmslos als THF-Solvate an, **8c** ist solvatfrei.

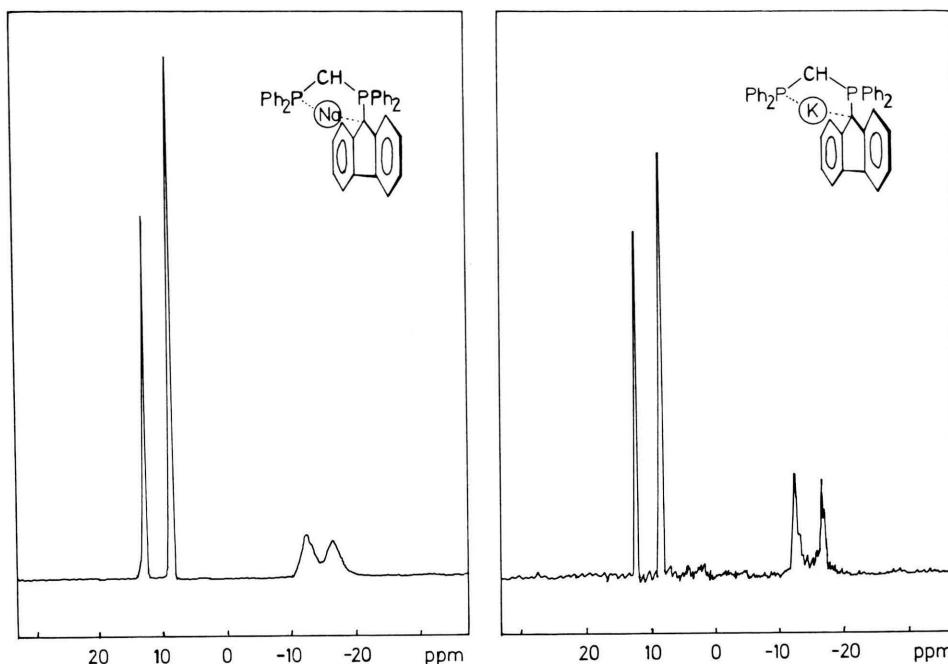
Mit Ausnahme von **8c** sind die Fluorenylid-Komplexe in zahlreichen Solventien gut löslich, so daß wieder detaillierte NMR-Studien möglich sind. Von **8a** wurden (in THF und in C_6D_6) auch ^{23}Na -NMR-Spektren registriert, die jeweils ungewöhnlich scharfe Linien mit Halbwertsbreiten von nur 430 Hz ($\delta = -10,7$ ppm) bzw. 850 Hz ($\delta = -12,5$ ppm, rel. NaCl aq.) zeigen. Dieser Befund deutet eine verhältnismäßig symmetrische Umgebung des Metalls mit geringem Feldgradienten am Metallatom an.



Das Natrium dürfte also wohl in Lösung in der Spiegelebene senkrecht zum fünfgliedrigen Ring des Fluorens angeordnet sein.

Von noch größerem diagnostischem Wert sind die ^{31}P -NMR-Spektren von **8a** und **8b**, die in Abb. 1 a, b wiedergegeben sind. Beide Male ist das Dublett des dreiwertigen Phosphoratoms zu hohem Feld sehr stark verbreitert, nicht aber das des fünfwertigen Phosphoratoms. Wir führen dieses seltene Phänomen auf den intimen Kontakt des erstgenannten P-Atoms mit den Quadrupolkernen der Alkalimetalle zurück. Damit ist der Chelatcharakter der Anionen mit Phosphan- und Ylid-Kontakt überzeugend demonstriert.

Die signalreichen 1H - und ^{13}C -NMR-Daten bestätigen die übrigen Struktureinheiten der Komplexe. Die einzelnen Werte der chemischen Ver-

Abb. 1. ^{31}P -NMR-Spektrum des Natrium-Komplexes **8a** (in THF/C₆D₆).Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum des Kalium-Komplexes **8b** (in Dioxan-d₈).

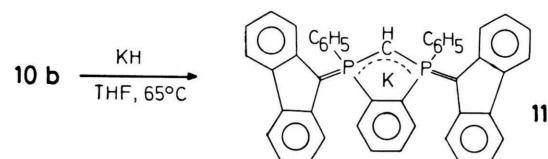
schiebung und der Kopplungskonstanten sind im Experimentalteil zusammengefaßt.

8c ist nur in Dioxan soweit löslich, daß ^1H - und ^{31}P -Spektren erhalten werden können. Sie bestätigen das Vorliegen des gleichen Anions wie in **8a, b**.

In **10a, b** sind die P-Atome im Gegensatz zu **8a–e** chemisch äquivalent, was sich in den Spektren entsprechend ausdrückt. Analog ist jeweils die Gleichwertigkeit der vier Phenyl- und der beiden Fluorenylylid-Reste zu konstatieren.

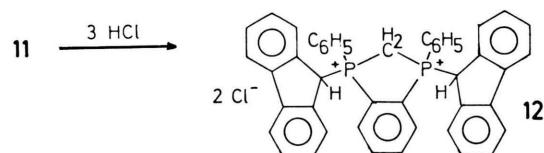
10a, b besitzen am Brücken-C-Atom zwischen den P-Atomen noch ein Wasserstoffatom. Die Deprotonierung an dieser Stelle sollte zu einer Carbodiphosphoran-Funktion führen.

Die Behandlung von **10b** mit KH unter verschärften Bedingungen (siedendes THF) führt in der Tat zu einer deutlichen Intensivierung und Veränderung der Farbe der Lösung, und das ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt dementsprechend ein Singulett größerer chemischer Verschiebung. Umkristallisation aus THF/Toluol liefert ein reines orangefarbenes Material, dem aber nach Auswertung aller spektroskopischen und analytischen Daten unerwartet vorerst nur die Struktur **11** zugeordnet werden kann:



Die PCP-Brücke trägt nämlich laut ^1H - und ^{13}C -Spektrum nach wie vor ein H-Atom. Off-resonance ^1H -entkoppelte ^{13}C -NMR-Experimente beweisen diesen Punkt ebenso wie $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektren.

Überschüssige etherische Chlorwasserstoffsäure wandelt **11** in das Diquartärsalz **12** um. Letzteres ist nur in CF_3COOH löslich und zeigt darin die erwarteten NMR-Spektren, wenngleich die Lokalisation aller ^{13}C -Signale nicht lückenlos gelingt. Im übrigen ist zu bedenken, daß **12** prinzipiell in verschiedenen diastereomeren Formen existieren könnte, von denen aber offenbar nur eine verwirklicht ist.



Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. NMR-Spektrometer: Jeol C-60 HL, FX 60; Bruker XL 90, CXP 200. Die analytischen Arbeiten wurden im Mikrolaboratorium des Instituts ausgeführt. Wir danken Frl. U. Graf und Herrn M. Barth für die sorgfältigen Bestimmungen.

(Diphenylphosphinomethyl)(ferrocenylmethyl)-diphenylphosphoniumiodid (**1**)

Man löst 3,84 g $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$ und 3,86 g (Ferrocenylmethyl)-trimethylammonium-iodid (je 10 mmol) in 60 ml Dimethylformamid und röhrt das Gemisch 5 h bei 120 °C [10]. Nach Abkühlen auf 20 °C wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Toluol und Pentan je dreimal gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. Ausb. 7,0 g (98,5%), orangefarbener Feststoff, Schmp. 235 °C unter Zersetzung.

1H -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\delta = 3,9$ ppm, d, $^2J(PH) = 13,5$ Hz, PCH_2C ; 4,0, br, C_5H_4 ; 4,3 s, C_5H_5 ; 4,7, d, $^2J(PH) = 12,0$, PCH_2P ; 7,2–8,0, m, C_6H_5 .

^{31}P -NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\delta = 21,6$ und —28,4, je d, $^2J(PP) = 58,0$, $\{^1H\}$.

(Diphenylphosphinomethylen)(ferrocenylmethyl)-diphenylphosphoran (**2**)

3,20 g **1** werden in 50 ml Tetrahydrofuran mit 0,54 ml $(CH_3)_3PCH_2$ (je 4,5 mmol) umyliert. Nach Filtration vom ausgefallenen $(CH_3)_4P^\ominus I^\oplus$ und Abziehen des Solvens vom Filtrat verbleibt **2** als rotbrauner Feststoff, Ausb. 2,31 g (88%), Schmp. 61 °C (aus Toluol/Pentan bei —78 °C).

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6): 1,40, dd, $^2J(PH) = 10,5$ und 2,0, $PCHP$; 3,60, d, $^2J(PH) = 12,0$, PCH_2 ; 3,8, br, C_5H_4 ; 3,90, s, C_5H_5 ; 6,9–8,1, m, C_6H_5 .

^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6): 20,7 und —20,7, je d, $^2J(PP) = 155,7$, $\{^1H\}$.

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6): 6,7, dd, $^1J(PC) = 116,2$ und 9,7, $PCHP$; 31,3, dd, $^1J(PC) = 57,6$ und 8,8, CH_2 ; 79,2, s, C_1 ; 70,6, s, C_2/C_5 ; 68,0, s, C_3/C_4 (alle C_5H_4); 69,1, s, C_5H_5 ; 132,6, dd, $^1J(PC) = 80,1$ und 3,9, C_1 ; 133,0, d, $^1J(PC) = 8,8$, C_2/C_6 ; 128,4, d, $^1J(PC) = 6,8$, C_3/C_5 ; 131,1, d, $^1J(PC) = 2,9$, C_4 (alle $C_6H_5P(V)$); 148,0, „t“, $^1J(PC) = 9,7$, C_1 ; 132,4, d, $^1J(PC) = 18,5$, C_2/C_6 ; 127,9, s, C_3/C_5 ; 126,7, s, C_4 (alle $C_6H_5P(III)$), $\{^1H\}$.

$C_{36}H_{32}FeP_2$ (582,5)

Ber. P 10,64 Fe 9,59,
Gef. P 10,11 Fe 9,21.

Bis(tetrahydrofuran)-natrium(*I*)-[diphenylphosphonium(diphenylphosphinomethylidyl)(ferrocenylmethylidyl)] (**3a**)

1,17 g **2** (2,0 mmol) werden in 30 ml THF mit 0,20 g $NaNH_2$ (5,1 mmol, Überschuß) 4 h am Rück-

fluß erhitzt. Es tritt Ammoniakentwicklung ein. Nach Filtration vom Unlöslichen wird vom Filtrat i. Vak. das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Toluol/THF durch Überschichten mit Pentan kristallisiert. Ausb. 1,36 g (91%), dunkelroter Feststoff, Schmp. 72 °C.

1H -NMR-Spektrum (C_6D_6): 1,6, „t“, $J(PH) = 9,7$, $PCHP$; 1,90, d, $J(PH) = 10,5$, $PCHC$; 3,9 und 4,3, br, C_5H_4 ; 4,0, s, C_5H_5 ; 6,9–7,5 und 7,7–8,4, m, C_6H_5 .

^{31}P -NMR-Spektrum (C_6D_6): 15,1 und —17,4, je d, $^2J(PP) = 131,2$, $\{^1H\}$.

^{13}C -NMR-Spektrum (C_6D_6): 70,2, s, C_1 ; 60,1, d, $J(PC) = 10,7$, C_2/C_5 ; 63,5, s, C_3/C_4 (alle C_5H_4); 67,4, s, C_5H_5 ; 127,1 bis 133,0, m, überlagerte C_6H_5 -Resonanzen. $PCHP$ und $PCHC$ waren nicht lokalisierbar, $\{^1H\}$.

$C_{44}H_{47}FeNaO_2P_2 \equiv C_{36}H_{31}FeNaP_2 \cdot 2C_4H_8O$ (748,7)

Ber. P 8,27,
Gef. P 8,11.

Kalium(*I*)-[diphenylphosphonium-(diphenylphosphinomethylidyl)(ferrocenylmethylidyl)] (**3b**)

Ähnlich wie für **3a** beschrieben entsteht aus 1,17 g **2** (2,0 mmol) und 0,3 g KH (7,5 mmol, Überschuß) das Produkt **3b** in einer Ausb. von 1,06 g (85%) als rotbrauner Feststoff, Schmp. 148 °C.

1H -NMR-Spektrum (Dioxan-d₈): 1,1, „t“, $J(PH) = 9,5$, $PCHP$; 1,6, d, $J(PH) = 12,8$, $PCHC$; 3,7, br, und 3,9, br, C_5H_4 ; 3,5, s, C_5H_5 ; 7,0 bis 8,2, m, C_6H_5 .

^{31}P -NMR-Spektrum (Dioxan-d₈): 13,4 und —15,5, je d, $^2J(PP) = 137,3$, $\{^1H\}$.

^{13}C -NMR-Spektrum (Dioxan-d₈): 70,8, s, C_1 ; 59,0, d, $J(PC) = 11,7$, C_2/C_5 ; 63,2, s, C_3/C_4 , alle C_5H_4 ; 68,6, s, C_5H_5 ; 125,8–133,4, m, überlagerte C_6H_5 -Resonanzen. $PCHP$ und $PCHC$ waren nicht lokalisierbar, $\{^1H\}$.

$C_{36}H_{31}FeKP_2$ (620,6)

Ber. P 9,98,
Gef. P 8,91.

(Die Substanz zeigt ungeregeltes Verbrennungsverhalten bei analytischen Bestimmungen.)

Methylen-bis(ferrocenylmethyl)-diphenylphosphoniumchlorid (**4**)

Zu einer Lösung von 1,08 g Ferrocenylmethylealkohol (5,0 mmol) in 25 ml Diethylether gibt man 3,0 g $CaCl_2$ und leitet dann unter Eiskühlung 1 h lang trockenes HCl-Gas ein. Nach Filtration vom Unlöslichen und Einengen des Filtrats zur Trockne wird das verbleibende Ferrocenylmethylechlorid in 25 ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 1,15 g $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$ (3,0 mmol, Überschuß) in 25 ml Toluol versetzt. Im Laufe von 30 min bildet

sich ein orangebrauner Niederschlag, der abfiltriert und mit Toluol und Pentan gewaschen wird. Ausb. 0,75 g (35%); aus CH_2Cl_2 lange Nadeln, Schmp. 167 °C (unter Zersetzung).

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CD_3OD): 3,9 und 4,1, br, C_5H_4 ; 4,3, s, C_5H_5 ; 4,5 bis 4,9, br, $\text{PC}\underline{\text{H}}_2\text{P}$ und $\text{PC}\underline{\text{H}}_2\text{C}$; 7,4 bis 8,1, m, C_6H_5 .

$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (CD_3OD): 17,5, s { ^1H }.

Methandiyilden-bis[(ferrocenylmethyl)diphenylphosphoran*] (**5a**) und [*((Ferrocenylmethyl)diphenylphosphoranylidene)methyl*-]*(ferrocenylmethyl)diphenylphosphoran* (**5b**)*

Das Isomerengemisch entsteht bei der Umylidierung von 0,68 g **4** (0,8 mmol) in 30 ml THF mit 0,19 ml $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ (1,6 mmol). Nach Filtration und Einengen des Filtrats verbleiben 0,54 g rotbrauner Feststoff (87%), der sehr oxidationsempfindlich ist.

$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (Toluol-d₈, -40 °C): -9,7, s, **5a**; 17,7 und 1,8, je d, $^2J(\text{PP}) = 30,5$, **5b**; (Integral 1:2).

Bis(tetrahydrofuran)natrium(I)-[diphenylphosphonium(9-fluorenylid)-(diphenylphosphinomethylid*)] (**8a**)*

Die Darstellung erfolgt wie oben für **3a** beschrieben aus 1,37 g **7** (2,5 mmol) und 0,4 g NaNH_2 (10,3 mmol, Überschuß) in 30 ml THF. Ausb. 1,73 g (97%), orangegelber Feststoff, Schmp. 151 °C.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6): 2,0, ,t,, $J(\text{PH}) = 9,0$, PCHP ; 6,7 bis 7,4, 7,6 bis 8,0 und 8,2 bis 8,5, m, C_6H_n .

$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6 /THF): 13,1 und -13,2, je d, $^2J(\text{PH}) = 146,5$; in C_6D_6 : 10,7, d und -15,0, d, Halbwertsbreite 80 Hz, $^2J(\text{PP}) = 146$ Hz; { ^1H }.

$^{23}\text{Na-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6): -12,5, Halbwertsbreite 850 Hz; in THF: -10,7, 430 Hz.

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (Dioxan-d₈, THF): 12,2, dd, $J(\text{PC}) = 124,0$ und 9,7, $\text{PC}\underline{\text{H}}\text{P}$; 114,1, 119,3, 119,4 und 122,3, alle s, C_{13}H_8 ; 140,1, dd, $J(\text{PC}) = 81,1$ und 3,9, C1; 133,0, d, $J(\text{PC}) = 9,7$, C2/C6; 128,2, d, $J(\text{PC}) = 15,7$, C3/C5; 129,8, d, $J(\text{PC}) = 2,0$, C4 (alle $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{V})$); 149,7, dd, $J(\text{PC}) = 9,7$ und 5,9, C1; 132,5 d, $J(\text{PC}) = 16,6$, C2/C6; 128,0, s, C3/C5; 126,6, s, C4 (alle $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{III})$). (C_6H_4)₂C-Atome waren nicht lokalisierbar, { ^1H }.

$\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{NaP}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (714,8)

Ber. C 77,30 H 6,35 P 8,67,
Gef. C 76,52 H 6,27 P 8,70.

Bis(tetrahydrofuran)kalium(I)-(diphenylphosphonium(9-fluorenylid)-*(diphenylphosphinomethylid*)] (**8b**)**

Die Darstellung erfolgt wie oben für **3b** beschrieben aus 1,10 g **7** (2,0 mmol) und 0,3 g KH (7,5 mmol,

Überschuß) in 30 ml THF. Ausb. 1,42 g (97%), orangefarbener Feststoff, Schmp. 257 °C.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6): 2,1, ,t,, $J(\text{PH}) = 9,0$, PCHP ; 7,1 bis 7,6 und 7,8 bis 8,3, m, C_6H_n .

$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (Dioxan-d₈): 10,3 und -14,5, je d, $^2J(\text{PP}) = 149,6$, { ^1H }.

$\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{KP}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (730,9)

Ber. C 75,59 H 6,21,
Gef. C 75,54 H 6,27.

*Barium(II)-bis[diphenylphosphonium-(9-fluorenylid)(diphenylphosphinomethylid)] (**8c**)*

0,34 g Bariummetall (2,5 mmol) werden bei -70 °C in 50 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Zu dieser blauen Lösung werden langsam 2,74 g **7** (5,0 mmol) zugegeben. Man läßt 30 min bei -40 °C röhren. Anschließend wird vom gebildeten Niederschlag filtriert und das Produkt i. Vak. getrocknet. Ausb. 2,28 g (74%), orangefarbener Feststoff, Schmp. 137 °C.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Dioxan-d₈): 2,1, ,t,, $J(\text{PH}) = 7,8$, PCHP ; 6,8 bis 8,5, m, C_6H_n .

$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (Dioxan-d₈): 13,7 und -8,4, je d, $^2J(\text{PP}) = 134,4$, { ^1H }.

(Tetrahydrofuran)natrium(I)- und Bis(tetrahydrofuran)kalium(I)-[*(fluorenylid)(diphenylphosphoranylidene)fluorenylid*(*diphenylphosphonio*)methanid] (**10a, b**)**

Wie oben für **3a, b** beschrieben, entstehen aus 2,49 g **9** (3,5 mmol) und 0,4 g NaNH_2 (10,3 mmol) bzw. aus 2,14 g **9** (3,0 mmol) und 0,3 g KH (7,5 mmol) die Komplexe **10a** (2,60 g, 92% Ausb.) und **10b** (2,31 g, 86% Ausb.). Es handelt sich um orangegelbe Feststoffe, Schmp. 215 °C (**10a**) bzw. 298 °C (**10b**).

10a: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6): 2,1, br s, CH ; 6,6 bis 7,4 und 7,5 bis 8,3, m, C_6H_n . - $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (C_6D_6): 4,0, s, { ^1H }. - $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (THF): 6,4, t, $J(\text{PC}) = 125$, $\text{PC}\underline{\text{H}}\text{P}$; 113,9, 118,4, 119,0 und 121,6, alle s, C_6H_4 ; 141,6, t, AXX', N = 6,9, C1; 132,8, t, AXX', N = 4,9, C2/C6; 128,3, t, AXX', N = 5,9, C3/C5, 129,9, s, C4 (alle C_6H_5); C9 in C_{13}H_8 war nicht lokalisierbar, { ^1H }.

$\text{C}_{51}\text{H}_{37}\text{NaP}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (806,9)

Ber. C 81,87 H 5,62,
Gef. C 80,99 H 5,70.

10b: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Dioxan-d₈, 90 °C): 2,5, br s, $\text{PC}\underline{\text{H}}\text{P}$; 7,1 bis 7,7 und 7,8 bis 8,5, m, C_6H_n . - $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (THF/ C_6D_6 , 80 °C): 4,0, s, { ^1H }.

$\text{C}_{51}\text{H}_{37}\text{KP}_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (895,1)

Ber. C 79,17 H 5,97 P 6,92,
Gef. C 77,96 H 5,84 P 6,95.

(Tetrahydrofuran)kalium(I)-1,3-bis-(9-fluorenylido)-1,3-diphenyl-4,5-benzo-1 λ^5 .3 λ^5 -diphospholid (11)

1,79 g **10b** (2,0 mmol) werden in 25 ml THF unter Erwärmung gelöst, mit 0,20 g KH (5 mmol) versetzt und 6 h am Rückfluß erhitzt (Badtemperatur 80 °C). Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat i. Vak. auf 10 ml eingeengt und mit 10 ml Toluol versetzt, worauf bei —78 °C das Produkt als orangefarbener Feststoff ausfällt (Ausb. 0,82 g, 55%), Schmp. 199 °C unter Zersetzung.

¹H-NMR-Spektrum (Dioxan-d₈, C₆D₆, 90 °C): 6,8 bis 8,5, m, C₆H_n; PCHP von THF verdeckt.

³¹P-NMR-Spektrum (THF/C₆D₆): 13,3, s, {¹H}.

¹³C-NMR-Spektrum (THF/C₆D₆): 6,1, t, ²J(PH) = 112,3, PC₆H₅; 113,8, 118,5, 118,6 und 121,4, alle s, C₁₃H₈; 142,6, t, J(PC) = 7,8, C1; 132,8, t, J(PC) = 5,9, C₂/C₆; 129,0, t, J(PC) = 7,8, C₃/C₅; 131,0, s, C4 (alle C₆H₅, AXX'); 140,2, d, J(PC) = 3,9; 130,3, s; 129,5, d, J(PC) = 5,9 (alle C₆H₄); C(C₆H₄)₂ war nicht lokalisierbar.

C₄₅H₃₁KP · C₄H₈O (744,9)

Ber. C 79,01 H 5,28 P 8,32,
Gef. C 78,65 H 5,47 P 7,89.

Bei schrittweiser Addition von etherischem HCl wurden im *³¹P-NMR-Spektrum* folgende Resonanzen beobachtet:

- a) 4,2 und —16,7, je d, ²J(PP) = 61,2;
- b) 7,9, s;
- c) 29,0 und 17,9, je d, ²J(PP) = 51,8;
- d) 47,2, s (12).

Zu a) bis c) gehören vermutlich unsymmetrische bzw. symmetrische Phosphoniumsalze, die auf die sukzessive Protonierung des Anions zurückgehen. Endprodukt ist **12**:

1,3-Bis(9-fluorenyl)-1,3-diphenyl-2-H-4,5-benzo-1 λ^5 .3 λ^5 -diphosphol-1,3-diium-dichlorid (12)

Zusatz von überschüssigem etherischen HCl zu einer etherischen Suspension einer Probe von **11** ergibt einen farblosen Niederschlag, Schmp. 420 °C mit Zersetzung.

¹H-NMR-Spektrum (CF₃COOH): 4,2, br t, ²J(PH) = 9,5, PCH₂P; 6,1, d, ²J(PH) = 15,0, CH(C₆H₄)₂; 6,3 bis 8,6, m, C₆H_n.

³¹P-NMR-Spektrum (CF₃COOH/D₂O): 47,2, s, {¹H}.

¹³C-NMR-Spektrum (CF₃COOH/CDCl₃): 17,5, t, ¹J(PC) = 43,0, CH₂; 47,6, d, ¹J(PC) = 39,1, CH(C₆H₄)₂; 124,5, s; 131,2, s; 133,5, s; 134,9, d, J(PC) = 3,9; 135,7, d, J(PC) = 4,9; 140,1, s (alle C₁₃H₉); 117,9, d, J(PC) = 81,1, C1; 134,4, s, C₂/C₆; 128,3, d, J(PC) = 6,9, C₃/C₅; 144,2, t, N = 1,9, C4 (alle C₆H₅); 137,0, t, N = 8,8, C₆H₄ (alle anderen C₆H₄-Signale sind überdeckt).

[(Ferrocenylmethyl)diphenylphosphoranylidene-methyldiphenylphosphinoxid] (6)

Werden Lösungen von **5a**, **b** in Toluol der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so tritt unter Verfärbung nach gelborange Hydrolyse zu **6** ein. Das Produkt zeigt in C₆D₆ ein charakteristisches *³¹P-NMR-Spektrum*: δ = 27,4 und 19,0, je d, ²J(PP) = 21,4, {¹H}. Diese Werte unterscheiden sich nur minimal von denen anderer Homologen dieser Reihe.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – und von der Fa. Hoechst AG. Herrn Dr. P. Burkert verdanken wir das *²³Na-NMR-Spektrum*. U. D. dankt der Procter & Gamble, Europe, für ein Stipendium.

- [1] V. Mitteil.: H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrila, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] a) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 902 (1980);
b) H. Schmidbaur, U. Deschler, M. Milewski-Mahrila und B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **114**, 608 (1981).
- [3] H. Schmidbaur, T. Costa und B. Milewski-Mahrila, *Chem. Ber.* **114**, 1428 (1981).
- [4] P. L. Pauson und W. E. Watts, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2990.
- [5] a) L. A. Pinck und G. E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 723 (1947);
b) G. Wittig und H. Laib, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **580**, 57 (1953);
c) A. W. Johnson, *J. Org. Chem.* **24**, 282 (1959);
d) A. W. Johnson und H. L. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5232;
e) N. Holy, U. Deschler und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **115**, 1379 (1982).
- [6] R. Zerger, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5441 (1974).
- [7] T. Aoyagi, H. M. M. Shearer und K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 164.
- [8] M. Cais, *Organomet. Chem. Rev.* **1**, 435 (1966).
- [9] H. Schmidbaur und U. Deschler, *Chem. Ber.* **114**, 2401 (1981).
- [10] H. Hellmann und O. Schumacher, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **640**, 79 (1961).