

Neue Carbodiphosphorane. Notiz zur Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)fluormethylidenphosphoran und *n*-Butyllithium

New Carbodiphosphoranes. Note on the Reaction between Bis(dimethylamino)fluoromethylidene-phosphorane and *n*-Butyllithium

Winfried Plass^a, Manfred Spahn^a, Gernot Heckmann^a und Ekkehard Fluck^{*b}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-W-7000 Stuttgart 80

^b Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40/42, D-W-6000 Frankfurt/M. 90

Z. Naturforsch. **47b**, 947–951 (1992); eingegangen am 11. Dezember 1991

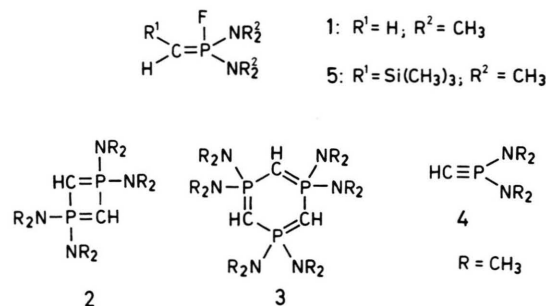
Diaminofluoromethylidenephosphorane, Carbodiphosphoranes, NMR Spectra, Mass Spectra

The main product from the reaction between bis(dimethylamino)fluoromethylidene-phosphorane (**1**) and *n*-butyllithium in the presence of tetramethylethylenediamine is *n*-butyl-dimethylamino-methyl-[[tris(dimethylamino)phosphoranylidene]methylene]-phosphorane (**7**). As a by-product from the reaction between methyl-bis(dimethylamino)difluorophosphorane and *n*-butyllithium bis(dimethylamino)-methyl-[[*n*-butyl-bis(dimethylamino)phosphoranylidene]methylene]-phosphorane (**9**) was isolated in small yield. The new carbodiphosphoranes **7** and **9** are characterized by their ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR and mass spectra.

1. Einleitung

Als Hauptprodukt der Umsetzung von Bis(dimethylamino)fluormethylidenphosphoran (**1**) mit *n*-Butyllithium wird 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1 λ⁵,3 λ⁵-diphosphet (**2**) gebildet [1]. Daneben entsteht 1,1,3,3,5,5-Hexakis(dimethylamino)-1 λ⁵,3 λ⁵,5 λ⁵-triphosphorin (**3**) [2]. Es erhebt sich die Frage nach dem Bildungsweg der Verbindungen **2** und **3**.

Da in der Literatur λ⁵σ³-Phosphaalkine lediglich bei thermolytischen bzw. photolytischen Reaktionen beobachtet worden sind, deren Verhalten eher dem eines λ³-Phosphanocarbens entspricht und außerdem in keinem Fall das Dimerisierungsprodukt der formalen λ⁵-P≡C-Dreifachbindung auftrat [3–12], liegt die Annahme nahe, daß die Bildung von **2** und **3** nicht über das λ⁵σ³-Phosphaalkin **4** als reaktive Zwischenstufe verläuft. Diese Vermutung steht auch im Einklang mit den von uns [13] gemachten Beobachtungen bei Umsetzungen von Phosphor-Fluor-Yliden, die am α-Kohlenstoffatom substituiert sind und bei denen Alkylierung am Phosphor eintritt.



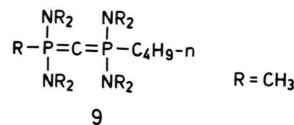
den Endprodukten vor. Der letzte Schritt bei ihrer Bildung ist eine Protonenwanderung. Spektroskopische Nachweise der Zwischenstufen liegen nicht vor. Auf diese Prototropie waren wir an anderer Stelle eingegangen [17 u. dort zit. Literatur]. **7** ist identisch mit der Verbindung, die das oben bei der Reaktion von **1** mit *n*-Butyllithium erwähnte AB-Spinsystem verursacht und kann durch fraktionierte Destillation isoliert werden.

Das Ergebnis der Untersuchung bestärkt uns in der Annahme, daß die Bildung der Verbindungen **2** und **3** nicht über ein $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphaalkin als reaktive Zwischenstufe, sondern durch sukzessive Kettenverlängerung des primär gebildeten, metallierten Phosphor-Fluor-Ylids verläuft.

3. Reaktion von Methyl-bis(dimethylamino)difluorphosphoran mit *n*-Butyllithium

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen aus der Umsetzung von $\text{CH}_3\text{PF}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit der zweifach molaren Menge an *n*-Butyllithium wird sporadisch ein AB-Spinsystem mit geringer Signalintensität beobachtet. Um die Natur der verursachenden Verbindung zu ermitteln, wurde die Umsetzung in größerem Maßstab durchgeführt. Nachdem 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1,3,3,3-tetrafluor-2,2-diphosphor (**2**) als Hauptprodukt durch Destillation isoliert worden war, konnte bei 90–100 °C/2 · 10⁻² Torr als zweite Fraktion mit etwa 1-proz. Ausbeute eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit aufgefangen werden,

die das fragliche ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt. ^1H -, ^{13}C - und weitere ^{31}P -NMR-Untersuchungen, sowie die Elementaranalyse und das in Tab. I auszugsweise wiedergegebene Massenspektrum sind im Einklang mit dem Carbodiphosphoran **9**.



4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt, wobei eine Feinvakuumapparatur zur Verfügung stand, an der die Glasgeräte auf 10⁻³ Torr evakuiert und mit getrocknetem Reinstargon begast werden konnten. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und mit Argon gesättigt.

Zur Aufnahme der NMR-Spektren stand ein AM 200-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ beziehen sich auf 85-proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard, $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^1\text{H})$ auf TMS.

Die Massenspektren wurden mit einem MAT 711-Spektrometer der Fa. Varian registriert [18].

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer und CDS-Datenstation.

<i>m/e</i>	Rel. Int. 20 eV (%) 295 K	Rel. Int. 70 eV (%) 295 K	Fragment
322	29,4	14,6	M ⁺
278	6,0	9,7	(M - NMe ₂) ⁺
264	24,9	24,9	(M - NMe ₂ - Me + H) ⁺
251	6,1	10,3	(M - Bu - Me + H) ⁺
235	20,5	24,7	(M - 2 NMe ₂ + H) ⁺
222	100,0	100,0	(M - Bu - NMe ₂ + H) ⁺
177	4,7	14,3	(M - Bu - 2 NMe ₂) ⁺
119	11,9	32,3	(P(NMe ₂) ₂) ⁺
76	—	49,2	(HPNMe ₂) ⁺
44	4,0	39,2	(NMe ₂) ⁺
42	5,7	26,8	(NMe ₂ - 2 H) ⁺

Me = CH₃, Bu = C₄H₉

Tab. I. Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum von **9** [18].

n-Butyl-dimethylamino-methyl- $\{[tris(dimethylamino)phosphoranylidene]methyl\}$ -phosphoran (7) (Umsetzung von 1 mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Tetramethylethylendiamin)

Zu 10 ml einer 2,5-molaren Lösung von *n*-Butyllithium (25 mmol) in *n*-Hexan werden langsam 5 ml Tetramethylethylendiamin (3,90 g; 33,6 mmol) getropft. Die entstandene Suspension wird unter starkem Rühren langsam mit 3,80 g (25 mmol) $CH_2 = PF[N(CH_3)_2]_2$ (1) versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf etwa 50 °C. Nach dem Abkühlen fügt man 50 ml *n*-Pentan zu und trennt anschließend den Feststoff mittels einer Glasfritte ab. Das Filtrat wird i. V. destilliert. Im Bereich 60–85 °C/10⁻² Torr wird eine hellgelbe Flüssigkeit (1,28 g) aufgefangen, die ein Gemisch aus 6 und 7 im Molverhältnis 1:4 darstellt. Die physikalischen Daten von 6 sind literaturbekannt [17].

Massenspektrum, 295 K (*m/e*; rel. Int. in % bei 20 eV; rel. Int. in % bei 70 eV; Fragment): 322; 7,8; 5,6; M⁺ – 266; 12,1; 8,9; [M–C₄H₉+H]⁺ – 264; 18,1; 16,5; [M–N(CH₃)₂–CH₃+H]⁺ – 235; 9,3; 11,3; [M–2N(CH₃)₂+H]⁺ – 222; 100,0; 100,0; [M–N(CH₃)₂–C₄H₉+H]⁺ – 177; 23,4; 42,5; [M–2N(CH₃)₂–C₄H₉]⁺.

Massenfeinbestimmung: M⁺ ber. 322,2415; gef. 322,2414.

NMR-Spektren: ¹H (in C₆D₆): 0,9 ppm (m) [P(CH₂)₃CH₃]; 1,39 ppm (d), ²J(HP) = 12,5 Hz [P–CH₃]; 1,25–1,85 ppm (m) [P–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃]; 2,50–2,70 ppm (m) [P{N(CH₃)₂}CH₃ und P{N(CH₃)₂}₃]. ¹³C{¹H} (in C₆D₆): 1,7 ppm, ¹J(PC) = 207,9/216,9 Hz [P=C=P]; 14,3 ppm (s) [P(CH₂)₃CH₃]; 17,1 ppm, ¹J(PC) = 90,0 Hz [P–CH₃]; 24,8 ppm, ²J(PC) = 16,6 Hz [P–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃]; 26,4 ppm [P–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃]; 30,7 ppm, ¹J(PC) = 96,0 Hz [P–CH₂–]; 37,1 ppm, ²J(PC) = 2,6 Hz [P{N(CH₃)₂}₃]; 38,2 ppm, ²J(PC) = 3,1 Hz [P{N(CH₃)₂}CH₃]. ³¹P{¹H} (in C₆D₆): 24,0 ppm, ²J(PP) = 166,8 Hz [P{N(CH₃)₂}CH₃]; 33,8 ppm [P{N(CH₃)₂}₃].

Bis(dimethylamino)-methyl- $\{[n$ -butyl-bis(dimethylamino)phosphoranylidene]methyl\}-phosphoran (9)

295,68 g (1,718 mol) CH₃PF₂[N(CH₃)₂]₂ werden in 1,5 l *n*-Pentan bei –70 °C vorgelegt und innerhalb von 4 h unter Rühren tropfenweise mit 1,374 l einer 2,5-molaren Lösung von *n*-Butylli-

thium (3,435 mol) in *n*-Hexan versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wird danach innerhalb von 12 h auf R.T. erwärmt. Das mittels einer Glasfritte abgetrennte LiF wird zweimal mit 100 ml *n*-Pentan eluiert und das Eluat mit dem Filtrat vereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. V. wird das zurückbleibende braune Öl im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion liefert reines, farbloses 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,3,3,5,5-diphosphet (2). Als zweite Fraktion (90–100 °C/2·10⁻² Torr) wird 9 in Form einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei Luftkontakt bräunlich verfärbt, aufgefangen. Ausbeute: 5,41 g, d. s. 1 % d. Th.

Analyse: C₁₄H₃₆N₄P₂ (322,42)

Gef. C 50,55 H 11,31 N 17,24,

Ber. C 52,15 H 11,26 N 17,38.

Massenfeinbestimmung: M⁺ ber. 322,2415; gef. 322,2413.

Auszug aus dem E.I.-Massenspektrum s. Tab. I.
NMR-Spektren: ¹H (in C₆D₆): 0,88 ppm (t), ³J(HH) = 7,1 Hz [P(CH₂)₃CH₃]; 1,35 ppm (d), ²J(HP) = 16,0 Hz [P–CH₃]; 1,2–1,8 ppm (m) [P–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃]; 2,50 ppm (m) [PN(CH₃)₂]. ¹³C{¹H} (in C₆D₆): 1,55 ppm, ¹J(PC) = 209,4/218,4 Hz [P=C=P]; 14,3 ppm, ⁴J(PC) = 0,5 Hz [P(CH₂)₃CH₃]; 17,2 ppm, ¹J(PC) = 90,1 Hz, ³J(PC) = 1,0 Hz [P–CH₃]; 24,8 ppm, ²J(PC) = 16,7 Hz [P–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃]; 26,4 ppm, ³J(PC) = 2,0 Hz [P–CH₂–CH₂–CH₂–CH₃]; 30,7 ppm, ¹J(PC) = 96,1 Hz, ³J(PC) = 3,1 Hz [P–CH₂–]; 37,1 ppm [PN(CH₃)₂]. ³¹P{¹H} (in C₆D₆): 23,9 ppm; 33,4 ppm; ²J(PP) = 167,7 Hz.

IR-Spektrum (cm⁻¹, kapillarer Film zwischen CsBr-Scheiben): 2990 s; 2960 s; 2930 vs; 2870 vs; 2830 s; 2790 s; 1480 s, sh; 1460 s, b; 1410 s, b; 1375 s, b; 1285 s; 1255 m; 1205 s; 1170 s; 1145 m; 1090 w; 1060 m; 1040 w; 990 s, sh; 970 vs; 953 vs; 905 w, sh; 885 s; 878 s; 812 m; 778 w; 747 w; 730 m; 705 m; 678 s; 630 s; 603 vw; 580 vw; 485 m; 450 m, sh; 437 m; 375 vw, b; 320 w, b. (vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter).

Dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, danken wir für die freundliche Unterstützung der Arbeiten. Zwei von uns (W.P.; M.S.) danken der Max-Planck-Gesellschaft für ein Doktorandenstipendium.

- [1] J. Svara, E. Fluck und H. Riffel, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1258 (1985).
- [2] E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, M. Spahn und H. Borrmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1**, 1223 (1990).
- [3] R. Appel, U. Kündgen und F. Knoch, *Chem. Ber.* **118**, 1352 (1985).
- [4] H. Keller, G. Maas und M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **27**, 1903 (1986).
- [5] A. Baceiredo und G. Bertrand, *Phosphorus Sulfur* **26**, 57 (1986).
- [6] A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenave und J. J. Bonnet, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7868 (1986).
- [7] G. Bertrand, A. Baceiredo, G. Sicard und M. Granier, *Phosphorus Sulfur* **30**, 353 (1987).
- [8] A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo und G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6463 (1988).
- [9] M. T. Nguyen, M. A. McGinn und A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **25**, 2185 (1986).
- [10] A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier und G. Bertrand, *Angew. Chem.* **101**, 617 (1989).
- [11] A. Baceiredo, G. Bertrand, J.-P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud und J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6088 (1984).
- [12] G. R. Gillette, A. Baceiredo und G. Bertrand, *Angew. Chem.* **102**, 1486 (1990).
- [13] B. Neumüller, H. Riffel und E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **588**, 147 (1990).
- [14] E. Fluck und W. Plass, *Chem.-Ztg.* **114**, 112 (1990).
- [15] L. Brandsma, H. Verkruijsse: *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer Verlag (1987).
- [16] A. R. Lepley, W. A. Khan, A. B. Giumanini und A. G. Giumanini, *J. Org. Chem.* **31**, 2047 (1966).
- [17] E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon und H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **567**, 23 (1988).
- [18] Herrn Dr. W. Rozdzinski, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.