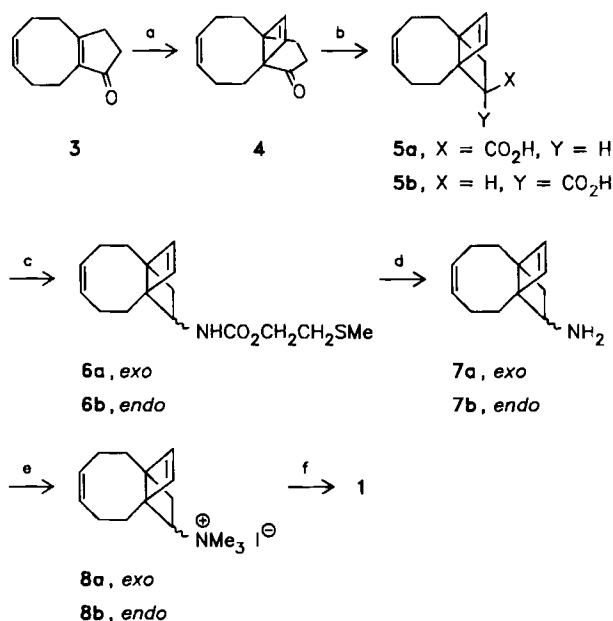
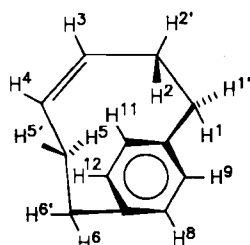


Umsetzung von **5a** zunächst mit Diphenylphosphorylazid^[5] und anschließend mit Methylthioethanol lieferte das Methylthioethylcarbammat **6a** in 78% Ausbeute; alkalische Hydrolyse^[6] des Sulfoniumsalzes ergab das *exo*-Amin **7a** (65%), das zum Ammoniumsalz **8a** (81%, Fp = 147–150°C) umgesetzt wurde. Nach Umwandlung in das entsprechende Hydroxid führte schließlich die Pyrolyse (120°C, 0.1 Torr) zu **1** (44%, farbloser Feststoff, Fp = 29–33°C). Obwohl das Isomer **2** nicht beobachtet werden konnte, ist sein Auftreten als Zwischenstufe wahrscheinlich. Das analog aus **5b** erhaltene *endo*-Ammoniumsalz **8b** (Fp = 161–163°C) lieferte beim Hofmann-Abbau **1** in geringerer Ausbeute (siehe Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1**: a) 1. ClHC=CHCl, *hν*; 2. HOCH₂CH₂OH, H⁺; 3. Na, NH₃; 4. H⁺. b) 1. HCO₂Et, EtONa; 2. TosN₃, Et₃N; 3. *hν*, MeOH; 4. KOH. c) (PhO)₂PON₃, HOCH₂CH₂SMe. d) 1. Me₂SO₄; 2. NaOH. e) MeI, KHCO₃. f) 1. Ag₂O, H₂O; 2. 120°C, 0.1 Torr.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **1**^[7], vor allem sein ¹H-NMR-Spektrum (360 MHz, CDCl₃, 25°C), sind für die Struktur charakteristisch. Das AA'XX'-Muster der Signale der aromatischen Protonen liegt bei δ = 7.20 und 7.07 (⁴J_{AX} = 1.0, ⁵J_{AX} = 0.9 Hz); Entkopplungsexperimente und Spektrensimulation bestätigen für die Vinylprotonen ein AA'BB'XX'-Muster, das durch Kopplung zu den Allylprotonen entsteht (³J_{AX} = 11.9, ⁴J_{AX} = -0.8, ³J_{BX} ≈ 5, ⁴J_{BX} ≈ -1, ³J_{XX} = 12.2 Hz); die Signale der beiden Paare von Benzyl- (H¹ und H⁶ sowie H^{1'} und H^{6'}) und Allylprotonen (H² und H⁵ sowie H^{2'} und H^{5'}) erscheinen jeweils bei verschiedenen Feldstärken. Bemerkenswert ist die starke Hochfeldverschiebung (ca. 1 ppm) der Signale der Vinylprotonen (δ = 4.68) und eines Paares der Allylprotonen (H² und H⁵: δ = 1.01) durch den Abschirmeffekt des



aromatischen Ringes. Darüber hinaus weisen die Schärfe der Signale und die fehlende Temperaturabhängigkeit der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren auf konformative Starrheit der Brücke in **1** hin.

Verglichen mit den UV-Absorptionen von [6]Paracyclophan^[8] sind die von **1** deutlich bathochrom verschoben (Hexan, λ_{max} = 310 (ε 340), 260 (3900), 227 (5400) nm) und sprechen damit für einen in **1** sehr viel stärker aus der Ebene herausgebogenen Benzolring. Es bleibt zu prüfen, wie die zusätzliche Spannung die Reaktivität des aromatischen Rings und der Doppelbindung beeinflusst.

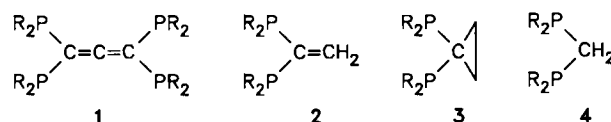
Eingegangen am 17. Dezember 1985,
ergänzte Fassung am 23. Januar 1986 [Z 1594]

- [1] a) V. V. Cane, A. D. Wolf, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2643; b) S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones, Jr., J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *ibid.* 99 (1977) 5815; c) Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, T. Hosaki, Y. Kai, N. Kasai, *ibid.* 105 (1983) 1376; d) Y. Tobe, K. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* 1983, 1645; e) J. Liebe, C. Wolff, W. Tochtermann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 171, 2439; f) C. Krieger, J. Liebe, W. Tochtermann, *ibid.* 24 (1983) 707; g) J. Liebe, W. Tochtermann, J. Weiss, *ibid.* 24 (1983) 2549.
- [2] a) L. W. Jenneskens, F. J. J. de Kanter, P. A. Kraakman, L. A. M. Turkenburg, W. E. Koolhaas, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, Y. Tobe, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3716; b) Y. Tobe, T. Kaneda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, *Chem. Lett.* 1985, 1301.
- [3] [8]Paracyclophan-Derivate mit einer *cis*- oder *trans*-Doppelbindung in der Brücke sind bereits bekannt: D. J. Cram, C. S. Montgomery, G. R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 515; A. C. Cope, B. A. Pawson, *ibid.* 90 (1968) 636; T. Tsuji, S. Nishida, *ibid.* 95 (1973) 7519; K.-L. Noble, H. Hopf, L. Ernst, *Chem. Ber.* 117 (1984) 474.
- [4] G. Mehta, K. S. Rao, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1839.
- [5] K. Ninomiya, T. Shioiri, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* 22 (1974) 1398.
- [6] H. Kunz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3639.
- [7] IR: ν = 790, 730, 700, 690 cm⁻¹; MS: *m/z* 158 (M⁺, 10%), 104 (M⁺ - C₄H₆, 100); ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃): δ = 7.20 (2H, dd, ⁴J = 1.0, ⁵J = 0.9 Hz, H⁸, H⁹), 7.07 (2H, dd, ⁴J = 1.0, ⁵J = 0.9 Hz, H¹¹, H¹²), 4.68 (2H, XX' von AA'BB'XX', ³J = 12.2, ³J = 11.9, ³J ≈ 5, ⁴J = -0.8, ⁴J ≈ -1 Hz, H³, H⁴), 2.79 (2H, ddd, ²J = 12.0, ³J = 3.5, ³J = 3.5 Hz, H¹, H⁶), 2.26 (2H, ddd, ²J = 12.0, ³J = 12.0, ³J = 3.0 Hz, H^{1'}, H^{6'}), 1.88 (2H, m, H², H⁵), 1.01 (2H, m, H^{2'}, H^{5'}). Einstrahlen bei δ = 4.68 vereinfacht die Multipletts bei δ = 1.88 und 1.01 zu ddd mit ²J = 12.0, ³J = 3.5, ³J = 3.0 Hz bzw. ²J = 12.0, ³J = 12.0, ³J = 3.5 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 142.9 (s), 136.0 (d), 132.1 (d), 132.0 (d), 35.8 (t), 34.2 (t).
- [8] [6]Paracyclophan: UV (Hexan): λ_{max} = 299 (ε 460), 251 (6500), und 214 (17000) nm.

Tetrakis(diphenylphosphino)allen**

Von Hubert Schmidbaur* und Thomas Pollok

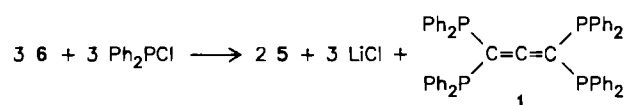
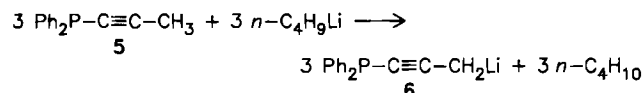
Phosphinoallene sind bis heute nur wenige bekannt^[1], und Beispiele mit vier Phosphinosubstituenten (**1**) fehlen völlig. Wegen des teilweise unerwarteten Reaktionsverhaltens von 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen **2**, R = Ph^[2], -cyclopropan **3**, R = Ph^[3] und -methan **4**, R = Ph^[4] bei Quaternisierung^[5,6], Oxidation^[7] und Komplexbildung^[8] haben wir die Titelverbindung **1**, R = Ph, synthetisiert.



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. T. Pollok
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG, Knapsack und Frankfurt, und der SKW Trostberg gefördert.

1 wurde aus 1-Diphenylphosphinopropin **5**^[9] durch Lithierung zu **6** und dessen Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan überraschend einfach in befriedigenden Ausbeuten (60%) und hoher Reinheit erhalten^[10]. Die in den beiden Reaktionsgleichungen angegebenen Molverhältnisse machen klar, daß mehrere Ummetallierungen stattfinden. Mit steigender Zahl der Phosphinosubstituenten nimmt offenbar die CH-Acidität der Zwischenprodukte zu, was den vollständigen Ersatz der Propin/Allen-H-Atome durch Ph₂P-Gruppen begünstigt. Die Umsetzungen von Lithium- oder Magnesium-propinid (Li₄C₃ bzw. Mg₂C₃) mit Chlordiphenylphosphan ergaben dagegen nur Tetraphenyldiphosphan^[11].



Das Allen **1** bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 224°C (Zers.), die sich selbst in Halogenkohlenwasserstoffen nur wenig lösen. Die Allen-Struktureinheit gibt sich im IR-Spektrum durch eine Absorption bei 1890 cm⁻¹ zu erkennen. Das Vorliegen des isomeren Tetrakis(diphenylphosphino)propins wird auch dadurch ausgeschlossen, daß **1** im ³¹P-NMR-Spektrum nur ein Signal gibt (δ = -6.9). Im ¹³C-NMR-Spektrum liefert das zentrale Allen-C-Atom ein Quintett (²J_{PC} = 9.8 Hz) bei δ = 209.7; die flankierenden C-Atome ergeben dagegen ein Singulett bei δ = 89.1. In Lösung sind die Ph₂P-Substituenten offenbar um die P-C-Bindungen frei drehbar (wie in **2**, R = Ph^[12]), so daß für die acht Phenylgruppen nur ein Satz von Signalen resultiert. Im Massenspektrum (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) rührt die Linie bei m/z 776 vom Molekülion her.

Das Allen **1** läßt sich durch vorsichtige Oxidation mit Bis(trimethylsilyl)peroxid in Tetrahydrofuran (THF) in das Tetraoxid **7a** überführen (87% Ausbeute, Fp = 258–260°C), von dem prächtige Einkristalle erhalten werden können^[12]. Auch Schwefel und Selen lassen sich an **1** addieren, wobei die entsprechenden Chalkogenide **7b** bzw. **7c** entstehen. Spektroskopische Daten von **1** und **7** enthält Tabelle 1.

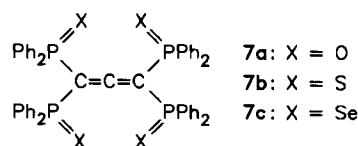
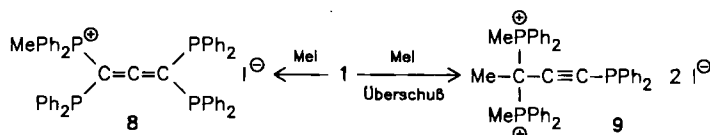


Tabelle 1. Ausgewählte NMR- und IR-Daten der Verbindungen **1** und **7a–c**.

	1	7a	7b	7c
³¹ P-NMR (CDCl ₃), δ-Werte	-6.9	23.5	45.6	37.2
¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ-Werte				
CP ₂	89.1	96.9	102.5	99.3
CC ₂	209.7	213.2	216.7	216.9
Ph-C1	135.5	130.6	138.8	verdeckt
Ph-C2, 6	134.1	132.1	133.8	134.6
Ph-C3, 5	127.8	127.9	127.5	127.3
Ph-C4	128.5	131.6	131.4	131.4
IR ν(C=C) [cm ⁻¹]	1890	1905	1880	1870

Von **7a** liegt darüber hinaus eine Röntgen-Strukturanalyse vor^[12].

Andere chemische Reaktionen verlaufen – ähnlich wie beim Vinyl-Derivat **2**, R = Ph^[13] – häufig unübersichtlich, da die Propin/Allen-Isomerie mehrere Angriffsmöglichkeiten zuläßt. So ergibt zwar die schonende Quaternisierung mit Iodmethan (in Benzol bei 0°C) noch das Monophosphoniumsalz **8**^[13], mit Reagens im Überschuß kommt es aber schon bei 20°C zur völlig unerwarteten Bildung



des Butinyl-phosphoniumsalzes **9**^[14]. Es muß angenommen werden, daß bei der Verlängerung der Allen/Propin-Kette ylidische Zwischenstufen eine Rolle spielen. Die fehlende Ph₂P-Einheit wird im Reaktionsgemisch als [Ph₂PMe₂]I wiedergefunden.

Eingegangen am 8. Januar,
ergänzte Fassung am 24. Januar 1986 [Z 1611]

- [1] W. Hewertson, I. C. Taylor, S. Trippett, *J. Chem. Soc. C* 1970, 1835; M.-P. Simonnin, C. Charrier, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* 267 (1968) 550. Vgl. auch: P. D. Landor in S. R. Landor (Hrsg.): *The Chemistry of Allenes*, Academic Press, New York 1982, S. 174; H. Hopf in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, New York 1980, S. 848.
- [2] H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2322; I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1915.
- [3] H. Schmidbaur, T. Pollok, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2175.
- [4] K. Issleib, D. W. Müller, *Chem. Ber.* 92 (1959) 3175; W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* 1962, 1490.
- [5] H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Angew. Chem.* 96 (1984) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 247.
- [6] H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, A. Schier, G. Müller, J. Riede, *Chem. Ber.* 118 (1985) 3105.
- [7] H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, *Z. Chem.* 24 (1984) 378.
- [8] H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* 5 (1986), im Druck.
- [9] A. M. Aguiar, G. W. Prejean, J. R. S. Ireland, C. J. Morrow, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 4024; C. Charrier, W. Chodkiewicz, P. Cadot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1002.
- [10] *Arbeitsvorschrift*: **1**: Eine Lösung von 1.99 g (8.87 mmol) **5** in 15 mL THF wird bei -70°C mit der äquivalenten Menge nBuLi (in Hexan) metalliert. Man läßt auf 20°C aufwärmen und kühlt nach 2 h erneut auf 0°C ab. Nach langsamer Zugabe (1 h) von 1.96 g (8.86 mmol) Ph₂PCl in 10 mL THF wird ca. 15 h gerührt und dann das Solvens abgezogen; der ölige Rückstand wird aus Ethanol kristallisiert und getrocknet; Ausbeute: 1.3 g (56%). Für **1**, **7a–c**, **8** und **9** liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- [11] Wir danken der SKW Trostberg für Chemikalien und Beratung.
- [12] G. Reber, G. Müller, unveröffentlicht.
- [13] Die Umsetzung von 1.17 g (1.51 mmol) **1** mit 2 mL (32.1 mmol) Iodmethan in 50 mL Benzol bei 0°C gibt nach 3 h 1.20 g **8** (87%), Zersetzungstemperatur: 203°C. IR: ν(C=C) = 1880 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.25 (br. d, J = 12.4 Hz, 3H, CH₃), 6.9–7.9 (m, 40H, C₆H₅). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.1 (d, J = 55.7 Hz, CH₃), 99.0 (m, CP₂), 117.9 (d, J = 86.9 Hz, C1), 207.3 (m, CC₂), Signale von C2–C6 sind überlagert. ³¹P-NMR (CDCl₃): AB₂X-Multiplett δ = -7 und +22. MS (FD): m/z 792 (M⁺).
- [14] Eine Lösung von 1.34 g (1.73 mmol) **1** und 2 mL (32.1 mmol) Iodmethan in 50 mL THF wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bildet sich **9** als gelber Niederschlag (Ausbeute: 1.52 g, 99%, Fp = 225°C (Zers.)). IR: ν(C=C) = 2120 cm⁻¹. MS (FD): m/z = 764 (M⁺ - 1, 100%), 319 (M⁺ - 21, 40.5). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.5–2.9 (m, 9H), 7.4–8.2 (m, 30H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.3 (t, ²J(PC) = 48.3 Hz, CH₃C), 18.2 (dt, ¹J(PC) = 110.3, ³J(PC) = 4.4 Hz, CP₂), 65.4 (dt, ¹J(PC) = 191.4, ³J(PC) = 6.3 Hz, P-C≡), 120.3 (d, ¹J(PC) = 99.6, C1 von PPh₂), 120.7 (AXX', N = 91.8 Hz, C1 von PPh₂Me), Signale von C2–C6 sind überlagert; 125.6 (dt, ²J(PC) = 36.0, ²J(PC) = 2.4 Hz, C-C≡). ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 (t, ⁴J(PP) = 7.3 Hz, P^{III}), 22.7 (d, P^V).