

Die Ergebnisse machen deutlich, daß der Angriff des Sauerstoffs auf ein polycyclisches Organophosphan im wesentlichen durch sterische Faktoren bestimmt wird. Die beobachtete Isomerenhäufigkeit **1a**:**1b** = 4.5:1 (statistisch 2:1) ist ein Indiz, daß in  $P_6Bu_4$  das Fünfringatom  $P^3$  durch die *tert*-Butylgruppen stärker abgeschirmt wird als die Nachbaratome  $P^2$  und  $P^4$ . Bei  $P_7Bu_5$  ist die exocyclische Bindung von Sauerstoff an  $P^1$  und  $P^7$  offensichtlich gleich günstig, an  $P^2$  oder  $P^4$  dagegen durch die *endo*-Stellung der *t*Bu-Gruppe an  $P^7$  behindert. Daß bei **1** keine Isomere mit Sauerstoff am Dreiring gefunden wurden, dürfte auf den überwiegenden s-Charakter des freien Elektronenpaares an den betreffenden P-Atomen der Stammverbindung zurückzuführen sein.

Eingegangen am 10. Januar 1986 [Z 1615]

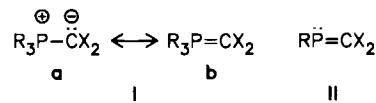
- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* **24** (1984) 352.
- [2] M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 967.
- [3] M. Baudler, M. Michels, J. Hahn, M. Pieroth, *Angew. Chem.* **97** (1985) 514; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 504.
- [4] **1a**, **1b**: In eine Lösung von 23.5 g (56.7 mmol)  $P_6Bu_4$ <sup>[2]</sup> in 500 mL Benzol werden unter Röhren innerhalb von 2 h 6.24 L trockene Luft eingeleitet. Das Fortschreiten der Oxidation wird  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, löst den Rückstand (ca. 40% **1a**, 60%  $P_6Bu_4$ ) in 20 mL Benzol und chromatographiert unter Schutzgas an  $Al_2O_3$  (im Vakuum ausgeheizt);  $P_6Bu_4$  wird mit n-Pentan, danach **1a**,**1b** mit Benzol/Methanol (80:20) eluiert. Zur Isomerentrennung wird nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches erneut mit Benzol über eine kurze Säule (8 cm) chromatographiert. Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **1a** und kristallisiert aus wenig Pentan/THF (2:1) bei  $-30^\circ C$  um; Ausbeute 0.16 g **1a** (0.7%, bezogen auf  $P_6Bu_4$ ). Eine zuvor eluierte Fraktion enthält hauptsächlich **1b** (ca. 55%), das durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (Nucleosil-5-C18-Säule, Acetonitril, Auffangkolben:  $-78^\circ C$ , rasches Abkondensieren des Lösungsmittels bei  $-30^\circ C$ ) isoliert wird; Ausbeute 0.11 g **1b** (0.5%, bezogen auf  $P_6Bu_4$ ). - **2a**,**2b**: Das Isomerengemisch wurde bei der Endreinigung von  $P_7Bu_5$  durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie [3] als Nebenprodukt gewonnen (0.21 g). Eine Trennung von **2a** und **2b** war wegen sehr ähnlicher Retentionszeiten nicht möglich.
- [5]  $^3H$ - $^{31}P$ -NMR ( $D_6$ Benzol,  $25^\circ C$ , 300.133 MHz): **1a**:  $\delta = 1.44$  ( $P^2Bu$ ,  $P^3Bu$ ), 1.21 ( $P^3tBu$ ), 0.89 ( $P^6Bu$ ); **1b**:  $\delta = 1.55$  ( $P^2Bu$ ,  $P^4tBu$ ), 1.37 ( $P^3Bu$ ), 0.88 ( $P^6Bu$ ); **2a**:  $\delta = 1.62$  ( $P^2Bu$ ), 1.31 ( $P^3Bu$ ), 1.36 ( $P^6Bu$ ), 1.19 ( $P^6tBu$ ), 1.40 ( $P^7Bu$ ); **2b**:  $\delta = 1.29$  ( $P^2tBu$ ), 1.46 ( $P^3tBu$ ), 1.30 ( $P^6Bu$ ), 1.36 ( $P^6tBu$ ), 1.40 ( $P^7Bu$ ).
- [6] K. G. R. Pachler, P. L. Wessels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 1038.
- [7] Beim Übergang von  $H(tBu)P-P(tBu)H$  zu  $H(tBu)(O)P-P(tBu)H$  wird für beide Isomere eine deutliche Zunahme des Betrages der negativen Kopplungskonstante  $^1J(PP)$  beobachtet (M. Baudler, H. Heumüller, unveröffentlicht).
- [8] Die Bezeichnung von **2b** als 7-Oxo-Derivat erleichtert den systematischen Vergleich mit der Stammverbindung und mit **2a**.
- [9] a) M. Baudler, G. Reuschenbach, J. Hahn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 847; b) M. Baudler, T. Pontzen, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 955; c) M. Baudler, J. Hellmann, T. Schmidt, *ibid.* **B 38** (1983) 537.

## Ein 2-Phosphonio-substituiertes 1-Phospha-1-alken: Mesomerie zwischen $P^{III}$ -Alken und $P^V$ -Ylid\*\*

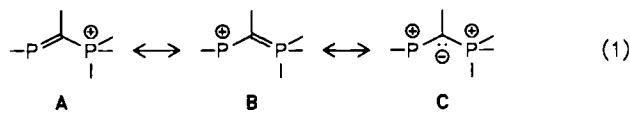
Von Hans H. Karsch\*, Hans-Ulrich Reisacher und Gerhard Müller

Während Verbindungen mit einer  $P^VC$ -„Doppelbindung“ I lange bekannt sind, jedoch am besten durch die

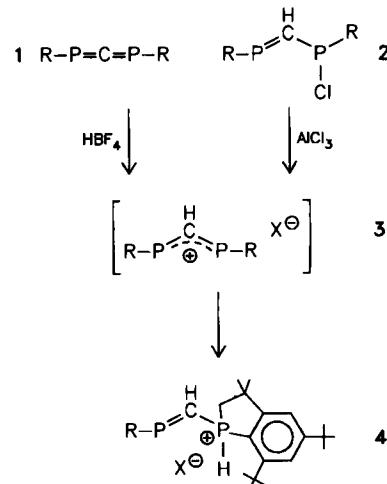
Ylid-Form **Ia** beschrieben werden<sup>[1]</sup>, sind die erst in jüngerer Zeit zugänglichen Verbindungen **II** mit einer  $P^{III}C$ -Doppelbindung als wesentlich weniger polarisiert aufzufassen<sup>[2]</sup>.



Wir haben nun untersucht, ob die 2-Phosphonio-Substitution eines 1-Phospha-1-alkens zu einer Mesomeriebeziehung gemäß Gleichung (1) führt. Dadurch würden der Charakter und die Reaktivität der  $P^{III}C$ -Doppelbindung entscheidend beeinflußt. Ein 2-Phosphonio-substituiertes 1-Phospha-1-alken **4** haben wir sowohl über das Diphosphaallen **1<sup>[3]</sup>** als auch über das Phosphino-substituierte Phosphaalken **2<sup>[3b]</sup>** erhalten.



Aus der als Zwischenstufe anzunehmenden 1,3-Diphosphaallyl-Spezies **3** entsteht **4** durch die bekannte C,H-Addition einer *tert*-Butylgruppe in Nachbarschaft zu einem elektropositiven Zentrum unter Ringbildung<sup>[4]</sup>. Die gelben, kristallinen Verbindungen **4a**<sup>[5]</sup> und **4b**<sup>[6]</sup> sind überraschend gut in Toluol löslich.



Die Mesomeriebeziehung gemäß Gleichung (1) zeigt sich in den NMR-Daten: Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **4** tritt das Resonanzsignal des  $P^{III}$ -Atoms bei ungewöhnlich tiefem Feld auf (vgl. <sup>[3b]</sup>) und erreicht damit den Bereich von Phosphenium-Ionen<sup>[7]</sup>. Dagegen hat im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum das Signal des verbrückenden  $sp^2$ -C-Atoms den niedrigsten bisher bei Phosphaalkenen gefundenen Verschiebungswert<sup>[8]</sup>:  $\delta = +109.94$  (**4a**) und  $+116.25$  (**4b**)<sup>[9]</sup>. Auch das Alken-H ist entsprechend abgeschirmt

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. H.-U. Reisacher, Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] 3. Mitteilung über Hauptgruppenelementverbindungen mit Phosphino-substituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 2. Mitteilung: [3a].

( $\delta^1\text{H}$ =6.84 (**4a**), verglichen z. B. mit 8.56 (**2**)). Die Größe der Kopplungskonstante  $^1\text{J}(\text{PC})$  entspricht ebenfalls der Erwartung. Daraus folgt ein beachtlicher Anteil der Resonanzstrukturen **B** und **C** [Gl. (1)] an der tatsächlichen Struktur von **4**. **B** ist ein mesomeriestabilisiertes Bis( $\sigma$ -organo)phosphonium-Ion<sup>[11]</sup>. Die Kation-/Anion-Wechselwirkung hat offensichtlich nur einen geringen Einfluß; Prototropie, d. h. das Auftreten tautomerer Formen (am Phosphoratom H-substituierte Ylide sind selten), wurde nicht beobachtet.

Die Verbindungen **4a,b** sind somit Beispiele für eine stark polarisierte  $\text{P}^{III}\text{C}$ -Doppelbindung und für eine Mesomeriebeziehung  $\text{P}^{III}=\text{C}(\text{sp}^2)/\text{P}^V=\text{C}(\text{sp}^2)$ . Eine vergleichbare Mesomeriebeziehung wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben<sup>[12]</sup>.

Auch bei Vinylphosphoniumsalzen beobachtet man eine Polarisierung der Doppelbindung, die zu einem entschirmten  $\beta$ -C-Atom mit erhöhter Elektrophilie führt<sup>[13]</sup>. Dies unterstreicht die aus der Schrägbeziehungsregel gefolgte Analogie von Kohlenstoff und Phosphor.

Eingegangen am 19. Dezember 1985,  
ergänzte Fassung am 10. Februar 1986 [Z 1596]

#### CAS-Registry-Nummern:

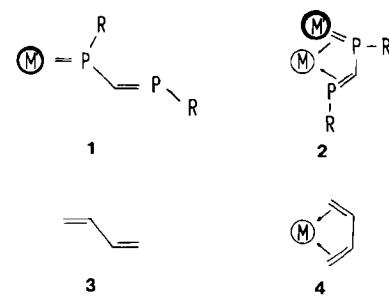
**4a:** 101519-15-7 / **4b:** 101519-16-8.

- [1] H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 205, zit. Lit.
- [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731, zit. Lit.
- [3] a) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* **96** (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 618; b) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3687; c) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* **96** (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 619; d) M. Yoshifumi, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.
- [4] a) A. H. Cowley, J. E. Kidluff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4845; M. Yoshifumi, I. Shiria, K. Ando, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 933; D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* **4** (1983) 1791; b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, noch unveröffentlicht, siehe auch [3b].
- [5] **4a**,  $F_p=153-155^\circ\text{C}$ ; NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, 25°C):  $^{31}\text{P}$ :  $\delta(\text{P}^{III})=383.3$ ,  $\delta(\text{P}^V)=11.0$ ,  $^2\text{J}(\text{PP})=111.5$  Hz,  $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H})=525$  Hz;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{PCHP})=109.94$  (dd,  $^1\text{J}(\text{P}^{III}\text{C})=7.8$  Hz,  $^1\text{J}(\text{P}^V\text{C})=82.0$  Hz);  $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{PCHP})=6.84$  (ddd,  $^2\text{J}(\text{P}^{III}\text{H})=17.8$  Hz,  $^2\text{J}(\text{P}^V\text{H})=9.0$  Hz,  $^2\text{J}(\text{HH})=10.5$  Hz),  $\delta(\text{P}^V\text{H})=7.76$  (d,  $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H})=525$  Hz). Die Konstitution folgt auch aus den röntgenographischen Untersuchungen; eine befriedigende Verfeinerung der Struktur war wegen der mangelnden Kristallqualität nicht möglich. Kristalldaten (**4a** · 2 Toluol): orthorhomatisch,  $P2_12_12_1$ ;  $a=13.567(4)$ ,  $b=15.212(3)$ ,  $c=26.106(8)$  Å;  $V=5387.79$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{rel}}=1.133$  g cm<sup>-3</sup> für  $Z=4$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=3.24$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000)=1968$ ,  $T=-35^\circ\text{C}$ .
- [6] **4b**,  $F_p=181-184^\circ\text{C}$ ; NMR ([D<sub>6</sub>]Toluol, 25°C):  $^{31}\text{P}$ :  $\delta(\text{P}^{III})=365.8$ ,  $\delta(\text{P}^V)=23.5$ ,  $^2\text{J}(\text{PP})=172.0$  Hz,  $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H})=535$  Hz;  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{PCHP})=116.25$  ( $^1\text{J}(\text{P}^{III}\text{C})=11.0$  Hz,  $^1\text{J}(\text{P}^V\text{C})=116.3$  Hz);  $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{PCHP})$  nicht bestimmt (Überlagerung mit Aromatenbereich);  $\delta(\text{P}^V\text{H})=8.94$  (ddd,  $^1\text{J}(\text{P}^V\text{H})=535.0$  Hz,  $^3\text{J}(\text{P}^{III}\text{H})=6.0$  Hz,  $^3\text{J}(\text{HH})=12.0$  Hz).
- [7] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* **85** (1985) 367, zit. Lit.
- [8] Bisher publizierte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Phosphaalkenen enthalten  $\delta$ -Werte von +137.1 (H(sBu)NN(sBu)P=C(Ph)SiMe<sub>3</sub>) [10a]) bis +252.5 (Me<sub>3</sub>SiP=C(OSiMe<sub>3</sub>)Re(NO)(CO)C<sub>6</sub>Me<sub>5</sub>) [10b]).
- [9] Bei Phosphaalkenen wie **2** liegt dieser Wert bei  $\delta \approx +170$  [3b]. Die Nachbarschaft eines Phosphoniumzentrums ließe dagegen eigentlich eine Entschirmung des  $\text{sp}^2$ -C-Atoms erwarten.
- [10] a) R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg, F. Knoch, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3610; b) L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* **97** (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 53.
- [11] Als bisher einziges Beispiel für ein Bis( $\sigma$ -organo)phosphonium-Ion kann das Bis(ferrocenyl)phosphonium-tetrachloroaluminat gelten [7].
- [12] Parallelen lassen sich aber zu 2-Phospha- und 2-Phosphonio-allyl-Kationen ziehen: R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **97** (1985) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 764.
- [13] a) Zur Reaktion von Vinylphosphoniumsalzen mit Nucleophilen siehe P. Keough, M. Grayson, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 631; b) zur Entschirmung des  $\beta$ -C-Atoms in Vinylphosphoniumsalzen siehe T. A. Albright, S. V. De Voe, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *ibid.* **40** (1975) 1651.

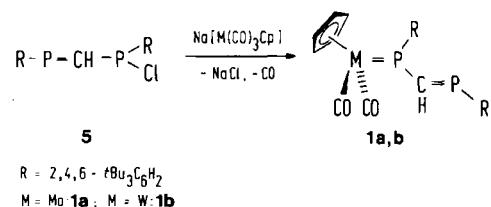
#### Phosphoranaloga ungesättigter Kohlenwasserstoffe: Ein (*s-trans*)-1,3-Diphospha-4-metallabutadien und dessen (*s-cis*)-Fe(CO)<sub>3</sub>-Komplex\*\*

Von Hans H. Karsch\*, Hans-Ulrich Reisacher,  
Brigitte Huber, Gerhard Müller,  
Wolfgang Malisch und Klaus Jörg

Analogien zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie sind bei gesättigten Systemen wohl dokumentiert<sup>[1]</sup> und wurden in den letzten Jahren auch auf ungesättigte Systeme übertragen<sup>[2,3]</sup>. Bisher konnten acyclische, konjugierte 1,3-Diphosphabutadiene nicht isoliert werden<sup>[3a]</sup>. Sie sind auch nicht als Komplexliganden bekannt, während es eine große Zahl von Komplexen mit einer isolierten PX-Mehrachbindungen gibt<sup>[4]</sup>. Die Einbeziehung eines Metalls in die Heterobutadieneinheit gelang bisher nur in cyclischen Verbindungen, die durch Komplexbildung stabilisiert sind<sup>[5]</sup>. Freie 1,3-Diphospha-4-metallabutadiene **1** und ihre Metallkomplexe **2**, die **1** als acyclischen  $\pi$ -Liganden enthalten, wurden bisher nicht beschrieben. Sie wären echte Analoga zu Butadien **3** (im Grundzustand *s-trans*-konformiert) und seinen (*s-cis*)-Metallkomplexen **4**.



Wir konnten nun Verbindungen des Typs **1** aus dem kürzlich beschriebenen 2-Chlorphosphino-substituierten 1-Phospha-1-alkenen **5**<sup>[6a]</sup> erhalten. **1a,b**<sup>[7,8]</sup> lassen sich als grüne, luftstabile Kristalle isolieren. Nach der Röntgen-Struk-



turanalyse von **1a** ( $M=\text{Mo}$ )<sup>[7]</sup> können sie als *s-trans*-Heterobutadiene formuliert werden (Abb. 1). Dabei ist ein (unkomplexiert nicht erhältliches) 1,3-Diphosphallylfragment<sup>[6b]</sup> „end-on“ über das planar koordinierte P1 an das Metallatom gebunden<sup>[9]</sup>. Eine (nicht kristallographische) SpiegelEbene kann durch Mo, P1, Cl und P2 gelegt wer-

- [\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. H.-U. Reisacher, cand. chem. B. Huber, Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
- Prof. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. K. Jörg  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg
- [\*\*] 4. Mitteilung über Hauptgruppenelementverbindungen mit Phosphindensubstituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung: [6b].