

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_6tBu_4 das Fünfringatom P^3 durch die *tert*-Butylgruppen stärker abgeschirmt wird als die Nachbaratome P^2 und P^4 . Bei P_7tBu_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]

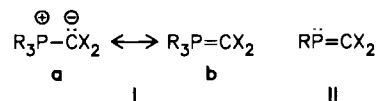
- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [2] M. Baudler, Y. Ahtalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. 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_6tBu_4 in 500 mL Benzol werden unter Rühren 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**, **1b**, 60% P_6tBu_4) in 20 mL Benzol und chromatographiert unter Schutzgas an Al_2O_3 (im Vakuum ausgeheizt); P_6tBu_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_6tBu_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_6tBu_4). - **2a**, **2b**: Das Isomerengemisch wurde bei der Endreinigung von P_7tBu_5 durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie [3] als Nebenprodukt gewonnen (0.21 g). Eine Trennung von **2a** und **2b** war wegen sehr ähnlicher Retentionszeiten nicht möglich.
- [5] 1H ^{31}P -NMR ($[D_6]Benzol$, $25^\circ C$, 300.133 MHz): **1a**: δ = 1.44 (P^2tBu , P^4tBu), 1.21 (P^3tBu), 0.89 (P^6tBu); **1b**: δ = 1.55 (P^2tBu , P^4tBu), 1.37 (P^3tBu), 0.88 (P^6tBu); **2a**: δ = 1.62 (P^2tBu), 1.31 (P^3tBu), 1.36 (P^4tBu), 1.19 (P^6tBu), 1.40 (P^7tBu); **2b**: δ = 1.29 (P^2tBu), 1.46 (P^3tBu), 1.30 (P^4tBu), 1.36 (P^6tBu), 1.40 (P^7tBu).
- [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**

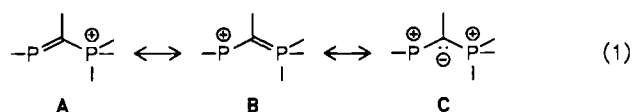
Von Hans H. Karsch*, Hans-Ulrich Reisacher und Gerhard Müller

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

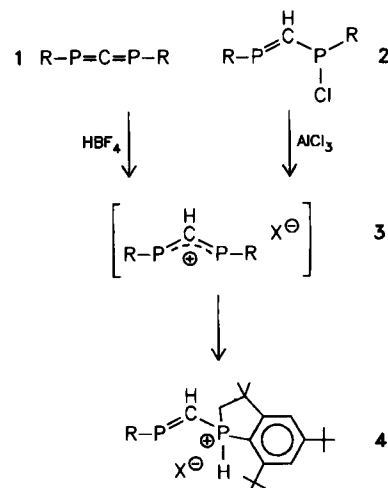
Ylid-Form **Ia** beschrieben werden^[1], sind die erst in jüngerer Zeit zugänglichen Verbindungen **II** mit einer P^{III} -C-Doppelbindung als wesentlich weniger polarisiert aufzufassen^[2].



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**^[3] als auch über das Phosphino-substituierte Phosphaallen **2**^[3b] 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^[4]. Die gelben, kristallinen Verbindungen **4a**^[5] und **4b**^[6] sind überraschend gut in Toluol löslich.



R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

a, X = AlCl₄; b, X = BF₄

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. ^[3b]) und erreicht damit den Bereich von Phosphenium-Ionen^[7]. Dagegen hat im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal des verbrückenden sp^2 -C-Atoms den niedrigsten bisher bei Phosphaallen gefundenen Verschiebungswert^[8]: δ = +109.94 (**4a**) und +116.25 (**4b**)^[9]. 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 Phosphinidensubstituenten. 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 $^1J(\text{PC})$ 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(σ -organo)phosphenium-Ion^[11]. 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 $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$ -Doppelbindung und für eine Mesomeriebeziehung $\text{P}^{\text{III}}=\text{C}(\text{sp}^2)/\text{P}^{\text{V}}=\text{C}(\text{sp}^2)$. Eine vergleichbare Mesomeriebeziehung wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben^[12].

Auch bei Vinylphosphoniumsalzen beobachtet man eine Polarisierung der Doppelbindung, die zu einem entschirmten β -C-Atom mit erhöhter Elektrophilie führt^[13]. Dies unterstreicht die aus der Schrägbeziehungsregel gefolgerte Analogie von Kohlenstoff und Phosphor.

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

CAS-Registry-Nummern:

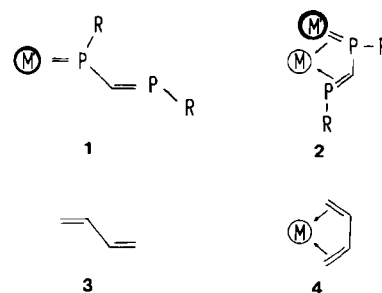
4a: 101519-15-7 / 4b: 101519-16-8.

- [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. Yoshifuji, 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. Yoshifuji, 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**, $\text{Fp}=153\text{--}155^\circ\text{C}$; NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): ^{31}P : $\delta(\text{P}^{\text{III}})=383.3$, $\delta(\text{P}^{\text{V}})=11.0$ ($^2J(\text{PP})=111.5$ Hz; $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=525$ Hz); ^{13}C : $\delta(\text{PCHP})=109.94$ (dd, $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C})=7.8$ Hz, $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C})=82.0$ Hz); ^1H : $\delta(\text{PCHP})=6.84$ (ddd, $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{H})=17.8$ Hz, $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=9.0$ Hz, $^2J(\text{HH})=10.5$ Hz), $\delta(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=7.76$ (d, $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=525$ 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): orthorhombisch, $\text{P}2_12_1$; $a=13.567(4)$, $b=15.212(3)$, $c=26.106(8)$ Å; $V=5387.79$ Å³, $\rho_{\text{ver.}}=1.133$ g cm⁻³ für $Z=4$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=3.24$ cm⁻¹, $F(000)=1968$, $T=-35^\circ\text{C}$.
 [6] **4b**, $\text{Fp}=181\text{--}184^\circ\text{C}$; NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25°C): ^{31}P : $\delta(\text{P}^{\text{III}})=365.8$; $\delta(\text{P}^{\text{V}})=23.5$ ($^2J(\text{PP})=172.0$ Hz, $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=535$ Hz); ^{13}C : $\delta(\text{PCHP})=116.25$ ($^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C})=11.0$ Hz; $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C})=116.3$ Hz); ^1H : $\delta(\text{PCHP})$ nicht bestimmt (Überlagerung mit Aromatenbereich); $\delta(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=8.94$ (ddd, $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=535.0$ Hz, $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{H})=6.0$ Hz, $^2J(\text{HH})=12.0$ Hz).
 [7] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367, zit. Lit.
 [8] Bisher publizierte ^{13}C -NMR-Daten von Phosphaalkenen enthalten δ -Werte von +137.1 ($\text{H}(\text{sBu})\text{NN}(\text{sBu})\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ [10a]) bis +252.5 ($\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{C}_6\text{Me}_5$ [10b]).
 [9] Bei Phosphaalkenen wie **2** liegt dieser Wert bei $\delta\approx+170$ [3b]. Die Nachbarschaft eines Phosphoniumzentrums ließe dagegen eigentlich eine Entschirmung des 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(σ -organo)phosphenium-Ion kann das Bis(ferrocenyl)phosphenium-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 β -C-Atoms in Vinylphosphoniumsalzen siehe T. A. Albright, S. V. De Voe, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *ibid.* 40 (1975) 1651.

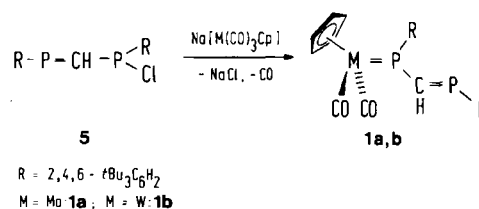
Phosphoranaloga ungesättigter Kohlenwasserstoffe: Ein (*s-trans*)-1,3-Diphospha-4-metallabutadien und dessen (*s-cis*)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex**

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^[1] und wurden in den letzten Jahren auch auf ungesättigte Systeme übertragen^[2,3]. Bisher konnten acyclische, konjugierte 1,3-Diphosphabutadiene nicht isoliert werden^[3a]. Sie sind auch nicht als Komplexliganden bekannt, während es eine große Zahl von Komplexen mit einer isolierten PX-Mehrfachbindung gibt^[4]. Die Einbeziehung eines Metalls in die Heterobutadieneinheit gelang bisher nur in cyclischen Verbindungen, die durch Komplexierung stabilisiert sind^[5]. Freie 1,3-Diphospha-4-metallabutadiene **1** und ihre Metallkomplexe **2**, die **1** als acyclischen π -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-alken **5**^[6a] erhalten. **1a,b**^[7,8] lassen sich als grüne, luftstabile Kristalle isolieren. Nach der Röntgen-Struk-



turanalyse von **1a** ($\text{M}=\text{Mo}$)^[7] können sie als *s-trans*-Heterobutadiene formuliert werden (Abb. 1). Dabei ist ein (unkomplexiert nicht erhältliches) 1,3-Diphosphaallylfragment^[6b] „end-on“ über das planar koordinierte P1 an das Metallatom gebunden^[9]. Eine (nicht kristallographische) Spiegelebene kann durch Mo, P1, C1 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 Phosphinidensubstituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 3. Mitteilung: [6b].