

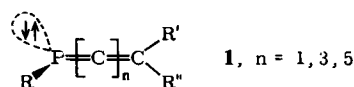
Eingegangen am 2. Juli 1986 [Z 1842]

- [1] M. B. Rubin, *Chem. Rev.* 75 (1975) 177.  
 [2] a) L. Horner, F. Maurer, *Chem. Ber.* 101 (1968) 1783; b) R. Gleiter, W. Dobler, *ibid.* 118 (1985) 1917; c) R. Gleiter, G. Krennrich, *Angew. Chem.* 98 (1986) 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 449.  
 [3] M. L. Miles, T. M. Harris, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1007.  
 [4] M. Regitz, H. J. Geelhaar, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1743.  
 [5] H. M. Teeter, E. W. Bell, *Org. Synth.* 32 (1952) 20.  
 [6] Für 4, 5 und 7 wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

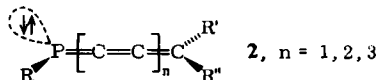
## 1-Phospha-1,2,3-butatriene

Von Gottfried Märkl\*, Hans Sejpka, Stefan Diel,  
 Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

Während in den letzten Jahren zahlreiche offenkettige, nicht mesomeriestabilisierte Phosphaalkene mit kinetischer oder elektronischer Stabilisierung dargestellt werden konnten<sup>[1]</sup>, wurde die Verbindungsklasse der Phosphacumulene erst vor kurzem mit der Synthese des Phosphaallens **1a** durch Yoshifuji et al.<sup>[2]</sup> und Appel et al.<sup>[3]</sup> eröffnet.

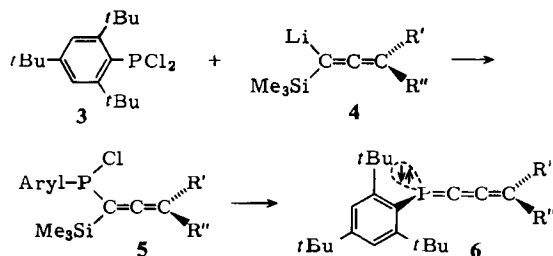


**1a**,  $n = 1$ ,  $R = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $R' = R'' = \text{Ph}$



Wie bei den Cumulenen empfiehlt es sich, die Phosphacumulene in die Spezies **1** mit ungerader Anzahl und die Spezies **2** mit gerader Anzahl von Atomen in der Polenkette einzuteilen. Bei Inversionsstabilität des Phosphors sind die Phosphacumulene **1** mit  $R' \neq R''$  chiral; bei den Analoga **2** mit  $R' \neq R''$  ist die Bildung von *E/Z*-Isomeren zu erwarten.

Wir beschreiben hier die Synthese der 1-Phospha-1,2,3-butatriene **6**, der ersten Phosphacumulene vom Typ **2**,  $n = 1$ . Bei der Umsetzung der monolithiierten Allene **4** mit dem Dichlorphosphan **3** bilden sich über die Kupplungsprodukte **5** durch Eliminierung von Trimethylchlorasilan in einer der Peterson-Wittig-Reaktion analogen Umsetzung unmittelbar die 1-Phosphabutatriene **6**.



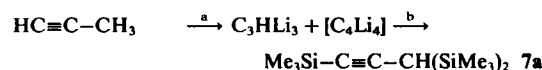
**a**,  $R' = R'' = \text{SiMe}_3$ ; **b**,  $R' = R'' = \text{Ph}$ ;

**c**,  $R' = \text{Me}(\text{SiMe}_3)$ ,  $R'' = \text{SiMe}_3(\text{Me})$

Aryl = 2,4,6-*t*-Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. Sejpka, S. Diel  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
 Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Die monolithiierten Allene **4** wurden durch Metallierung der entsprechenden Alkine **7** mit *n*BuLi in Tetrahydrofuran (THF) (2 h bei Raumtemperatur, 2–4 h bei Siedetemperatur) erhalten. Die Synthese von **7a** gelingt in Anlehnung an die Vorschrift von West et al.<sup>[4]</sup>; **7b** und **7c** (siehe<sup>[5]</sup>) wurden erstmals nach Schema 1 erhalten.



Schema 1. a) *n*BuLi. b) Me<sub>3</sub>SiCl. c) 1. EtMgBr/CuCl, 2. Ph<sub>2</sub>CHBr. d) 1. *n*BuLi, 2. Me<sub>3</sub>SiCl.

Die Phosphabutatriene **6** sind schwach gelbe Öle (**6a**, **6c**), die nach längerem Stehen in der Kälte kristallisieren, bzw. eine gelbe Festsubstanz (**6b**), die aus Ethanol in leuchtend gelben Blättchen kristallisiert.

Die spektroskopischen Daten von **6a-c** (Tabelle 1) sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des <sup>31</sup>P-Resonanzsignals von **6a**,  $R' = R'' = \text{SiMe}_3$  ( $\delta = +343.3$ ), entspricht den Werten für Phosphaalkene vom Typ **8**<sup>[6]</sup>. Der  $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert von **6b**,  $R' = R'' = \text{Ph}$  (+156.7), liegt näher am Wert von **9** (+233<sup>[7]</sup>). Der Vergleich mit der chemischen Verschiebung

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **6a-c** und **5b**. Alle NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>;  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz, <sup>1</sup>H-NMR bei 250 MHz.

**6a**, Ausb. 10%, schwach gelbes Öl, in der Kälte langsam kristallisierend. – <sup>1</sup>H-NMR: Aryl: 7.41 (d, <sup>4</sup> $J(\text{PH}) = 1.08$ ), *o*-*t*Bu: 1.45 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PH}) = 0.44$ ), *p*-*t*Bu: 1.32 (s), *E*-SiMe<sub>3</sub>: 0.26 (d, <sup>4</sup> $J(\text{PH}) = 0.97$ ), *Z*-SiMe<sub>3</sub>: –0.13 (s). – <sup>31</sup>P-NMR: 343.3. – <sup>13</sup>C-NMR: P=C: 167.3 (d,  $J = 73.9$ ), Aryl: C1: 139.8 (d,  $J = 68.3$ ), C2: 152.8 (s), C3: 122.1 (s), C4: 149.4 (s), P=C=C: 106.5 (d,  $J = 21.8$ ), P=C=C=C: 114.9 (d,  $J = 10.6$ ), *o*-*t*Bu: 38.2 (s), 33.0 (d,  $J = 6.0$ ), *p*-*t*Bu: 35.0 (s), 31.5 (s), *Z*-SiMe<sub>3</sub>: –0.04; *E*-SiMe<sub>3</sub>: –1.06 (d,  $J = 8.7$ ). – MS (70 eV):  $M^{\oplus}$ , 458 (20%);  $[M - ^\ominus\text{CH}_3]^{\oplus}$ , 443 (10%),  $m^+ = 428.3$ ;  $[M - ^\ominus\text{SiMe}_3]^{\oplus}$ , 385 (14%),  $m^+ = 323.6$ ;  $[M - (\text{SiMe}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^\oplus]^{\oplus}$ , 275 (100%);  $[275 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 219 (14%),  $m^+ = 174.4$

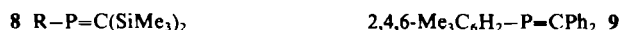
**6b**, <sup>1</sup>H-NMR: Ph: 7.10–7.58 (m), Aryl: 7.42 (d, <sup>4</sup> $J(\text{PH}) = 1.33$ ), *o*-*t*Bu: 1.60 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PH}) = 1.06$ ), *p*-*t*Bu: 1.36 (s). – <sup>13</sup>C-NMR (siehe Tabelle 2): Aryl: C1: 136.4 (d,  $J = 59.3$ ), C2: 154.4 (s), C3: 121.8 (s), C4: 149.9 (s), Phenyl: C1: 138.0 (d,  $J = 21.6$ ), C2–C4: 127.7–129.5; *o*-*t*Bu: 38.2 (s), 33.8 (d,  $J = 6.5$ ), *p*-*t*Bu: 35.0 (s), 31.4 (s). – MS (70 eV):  $M^{\oplus}$ , 466 (46%);  $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 410 (20%);  $m^+ = 360.7$ ;  $[M - ^\ominus\text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 409 (29%);  $[410 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 354 (30%),  $m^+ = 305.6$ ;  $[409 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 353 (15%);  $[354 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 298 (26%);  $[353 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 297 (15%);  $[M - \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}^\oplus]^{\oplus}$ , 275 (100%). – IR (KBr),  $\nu(\text{C}=\text{C})$ : breites Signal bei 1940 cm<sup>–1</sup> (w); das IR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem von **1a** [2]. – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 412$  nm ( $\epsilon = 20200$ ), 396 (19400), 305 (7000), 268 (19800), 238 (26700) [zum Vergleich:  $\lambda_{\text{max}}$  (Tetraphenylbutatrien) = 420 nm]

*E*-**6c**, Ausb. 10%, farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR: Aryl: 7.37 (d, <sup>4</sup> $J(\text{PH}) = 0.99$ ), CH<sub>3</sub>: 1.59 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PH}) = 7.39$ ), SiMe<sub>3</sub>: 0.21 (d, <sup>4</sup> $J(\text{PH}) = 1.04$ ), *o*-*t*Bu: 1.43 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PH}) = 0.53$ ), *p*-*t*Bu: 1.31 (s). – <sup>31</sup>P-NMR: 332.3. – <sup>13</sup>C-NMR: P=C: 170.5 (d,  $J(\text{PC}) = 71.8$ ), P=C=C: 82.3 (d, <sup>2</sup> $J(\text{PC}) = 23.1$ ), P=C=C=C: 108.2 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PC}) = 9.7$ ), CH<sub>3</sub>: 5.11 (s), SiMe<sub>3</sub>: –0.99 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PC}) = 8.5$ ). – MS (70 eV):  $M^{\oplus}$ , 400 (22%);  $[M - ^\ominus\text{CH}_3]^{\oplus}$ , 385 (19%);  $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 344 (7%);  $[M - ^\ominus\text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 343 (5%);  $[M - ^\ominus\text{SiMe}_3]^{\oplus}$ , 327 (22%);  $[M - \text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}=\text{CH}^\oplus]^{\oplus}$ , 276 (21%);  $[M - \text{Me}_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}=\text{CH}^\oplus]^{\oplus}$ , 275 (100%);  $[276 - \text{C}_4\text{H}_9]^{\oplus}$ , 219 (27%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2095$  cm<sup>–1</sup> (vw)

*Z*-**6c**, Ausb. ≈ 1%, farbloses Öl; <sup>1</sup>H-NMR: Aryl: 7.41 (d, <sup>4</sup> $J(\text{PH}) = 1.31$ ), CH<sub>3</sub>: 2.16 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PH}) = 13.75$ ), SiMe<sub>3</sub>: –0.15 (s), *o*-*t*Bu: 1.45 (d, <sup>3</sup> $J(\text{PH}) = 2.02$ ), *p*-*t*Bu: 1.30 (s). – <sup>31</sup>P-NMR: 288.6; die *E/Z*-<sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungsdifferenz von  $\Delta\delta = 43.7$  ppm entspricht den Befunden an *E/Z*-isomeren Phosphaalkenen [6]

**5b**, Ausb. 50%;  $T_f = 139\text{--}140^\circ\text{C}$  (hellgelbe Kristalle aus EtOH). – IR:  $\tilde{\nu}(\text{Allen})$ : 1885 cm<sup>–1</sup> (s). – <sup>31</sup>P-NMR: 73.3. – MS (70 eV):  $M^{\oplus}$ , 574 (<1%);  $[M - \text{Me}_3\text{SiCl}]^{\oplus}$ , 481 (≈ 1%);  $[M - \text{Me}_3\text{SiCl}]^{\oplus}$ , 466 (<1%);  $[\text{Aryl}-\text{P}-\text{Cl}]^{\oplus}$ , 311 (3%);  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CSiMe}_3]^{\oplus}$ , 263 (100%)

von **1a**,  $R' = R'' = \text{Ph}$  (+ 72<sup>[2]</sup>), läßt auf eine durch die unterschiedliche Orbitalgeometrie verursachte Alternanz der Werte von 2,  $n=0$ , 1 (entsprechend 8 und 9 bzw. 6), gegenüber denen von **1**,  $n=1$ , schließen.



In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **6** werden die Signale der *E*- bzw. *Z*-ständigen Reste  $R'$  und  $R''$  bei verschiedenen chemischen Verschiebungen beobachtet, wobei die Signale der *E*-ständigen Substituenten  $R'$  die größere Tieffeldverschiebung und die größere *P*/*H*-Kopplung zeigen<sup>[8]</sup>. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von rohem **6c** spricht – wie erwartet – für das Vorliegen eines *E*/*Z*-Isomerengemisches ( $\approx 10:1$ ). Durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether (40–60°C) lassen sich *E*-**6c** und *Z*-**6c** rein gewinnen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von *E*-**6c** ( $R' = \text{SiMe}_3$ ) zeigt das SiMe<sub>3</sub>-Signal gegenüber dem von *Z*-**6c** die größere Tieffeldverschiebung und *P*/*C*-Kopplung. Für das CH<sub>3</sub>-Signal in *Z*-**6c** gilt das Analoge.

Die in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren beobachtete Alternanz gibt sich auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erkennen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Vergleich von <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **9**, **1a** und **6b**.

	$\alpha$ Mesityl-P=CPh <sub>2</sub> <b>9</b>	$\alpha$ $\beta$ Aryl-P=C=CPh <sub>2</sub> <b>1a</b>	$\alpha$ $\beta$ $\gamma$ Aryl-P=C=C=CPh <sub>2</sub> <b>6b</b>
		$\alpha$ $\beta$	$\alpha$ $\beta$ $\gamma$
$\delta(^{13}\text{C})$	193.7	237.6    128.3	164.8    138.1    178.8 [a]
$J(\text{Hz})$	45.5	26.6    6.4	35.9    5.7    25.1

[a] Die umgekehrte Zuordnung von C<sub>α</sub> und C<sub>γ</sub> kann noch nicht ausgeschlossen werden.

In den Massenspektren von **6a** bis **6c** ist das durch Spaltung der P=C-Bindung unter Eliminierung von  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}]^{\oplus\oplus}$  gebildete Ion  $m/z$  275 der Basispeak.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **6b** bestätigt die angenommene stäbchenförmige Struktur für die Phosphabutatrien-Einheit (Abb. 1)<sup>[9]</sup>.

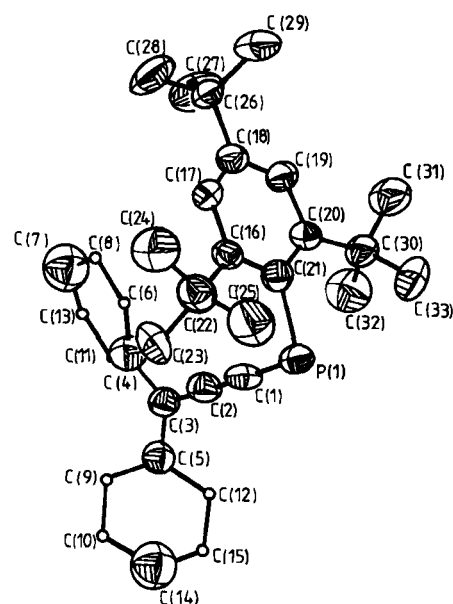


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=936.0(2)$ ,  $b=950.0(3)$ ,  $c=1840.0(7)$  pm,  $\alpha=80.91(3)$ ,  $\beta=85.59(2)$ ,  $\gamma=63.41(2)^\circ$ ,  $V=1444.7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>; 2074 von 5720 unabhängigen Reflexen, 313 Parameter verfeinert;  $R_{\text{min}}=0.068$ ,  $R_w=0.064$ . Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : P1-C1 1.647(8), C1-C2 1.253(10), C2-C3 1.348(10), P1-C21 1.868(5), C3-C4 1.487(10), C3-C5 1.487(5); C21-P1-C1 98.4(3), P1-C1-C2 178.4(5), C1-C2-C3 178.3(6), C2-C3-C4 118.8(5), C2-C3-C5 121.9(6).

## Arbeitsvorschrift

**4b:** Zu 15.0 mmol *n*BuLi (1.6N in *n*-Hexan) tropft man bei Raumtemperatur unter Schutzgas langsam eine Lösung von 3.97 g (15.0 mmol) **7b** in 35 mL wasserfreiem THF und erhitzt anschließend noch 1 h unter Rückfluß zum Sieden.

**6b:** Zur Lösung von 5.21 g (15.0 mmol) **3** in 45 mL wasserfreiem THF tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  die dunkelrote Lösung von **4b**, läßt in 4 h auf Raumtemperatur kommen und erhitzt noch 3 h unter Rückfluß zum Sieden [10]. Nach dem Abziehen des Solvens wird in Petrolether (40–60°C) aufgenommen und über Kieselgel von den Salzen abfiltriert. Die klare gelbe Lösung wird an ausgeheiztem Kieselgel mit Petrolether/Benzol (9/1) chromatographiert. Umkristallisation aus wasserfreiem Ethanol liefert 3.15 g (45%) **6b**, leuchtend gelbe Kristalle,  $F_p = 156\text{--}158^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 16. Juli,  
veränderte Fassung am 5. August 1986 [Z 1861]

- [1] Siehe z.B. Übersicht: R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [2] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809.
- [3] 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.
- [4] R. West, P. A. Carney, I. C. Mineo, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3788.
- [5] R. West, P. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6156.
- [6] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 85; A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakulski, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1656; D. Gudat, E. Niecke, B. Krebs, M. Dartmann, *Chimia* 39 (1985) 277.
- [7] T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4886.
- [8] G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 433 (1978) 53; K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 33; G. Becker, W. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 7; siehe auch [1] und [6].
- [9] Die beiden Phenylringe an C3 sind statistisch um die C5/C14- bzw. C4/C7-Achsen verteilt. Der besseren Übersicht halber ist jeweils nur eine Lage der Phenylringe gezeichnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52018, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Wenn man das Reaktionsgemisch **3** + **4b** nicht zum Sieden erhitzt, läßt sich das Chlorphosphan **5b** rein isolieren.

## Eine Beobachtung der Gleichgewichtsreaktion $2 \text{M} \rightleftharpoons \text{M}_4$ ( $\text{M} = \text{Übergangsmetall}$ ); Synthese und Struktur von Hexaisopropoxydiwolfram und seinem Dimer\*\*

Von Malcolm H. Chisholm\*, David L. Clark,  
Kirsten Folting und John C. Huffman

Lediglich bei einigen Elementen der zweiten Periode sind Mehrfachbindungssysteme unter Standardbedingungen stabil; z.B. ist  $\text{N} \equiv \text{N}$  stabiler als  $\text{N}_x$ . Aber schon  $\text{P} \equiv \text{P}$  dimerisiert zu  $\text{P}_4$  und oligomerisiert zu  $\text{P}_x$ . Bei Komplexen mit Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen wird die Umwandlung in Cluster durch Ligandeneffekte, seien sie sterischer oder elektrostatischer Natur, verhindert<sup>[1]</sup>. Seit unserer ersten Synthese von Verbindungen der Formel  $[(\text{RO})_3\text{M} \equiv \text{M}(\text{OR})_3]$ ,  $\text{M} = \text{Mo}^{[2]}$  und  $\text{W}^{[3]}$ , haben wir nach Hinweisen auf die Dimerisierung der  $[\text{M} \equiv \text{M}]^{6+}$ -Einheit gefahndet, wobei 12e- $\text{M}_4$ -Cluster mit Alkoxidliganden entstehen sollten. Obwohl wir eine Reihe von 12e- $\text{Mo}_4$ -Clustern mit Halogenid- und Alkoxidliganden charakterisiert haben<sup>[4–6]</sup>, gelang uns dies nicht bei einem  $[\text{M}_4(\text{OR})_{12}]$ -Cluster; entweder konnten keine Kristalle für eine Röntgen-

\* Prof. Dr. M. H. Chisholm, D. L. Clark,  
K. Folting, Dr. J. C. Huffman  
Department of Chemistry, Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem  
Wrubel Computing Center der Indiana University unterstützt.