

Lage der ersten Absorptionsbanden zunehmen und einem Grenzwert zustreben.

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.

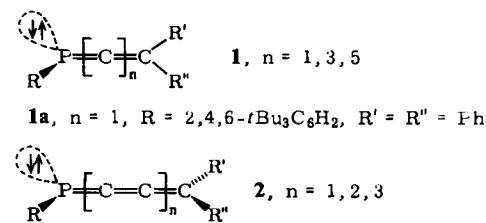
[5] H. M. Teeter, E. W. Bell, *Org. Synth.* 32 (1952) 20.

[6] Für 4, 5 und 7 wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

1-Phospha-1,2,3-butatriene

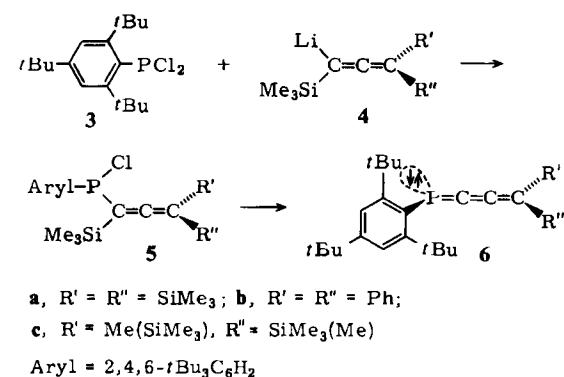
Von Gottfried Märkl*, Hans Sejpka, Stefan Dietl,
Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

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



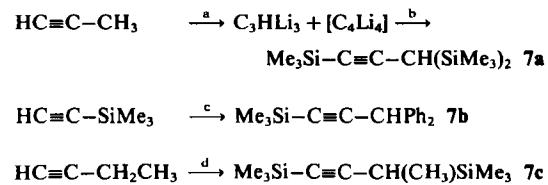
Wie bei den Cumulenen empfiehlt es sich, die Phosphacumulene in die Spezies **1** mit ungerader Anzahl und die Spezies **2** mit gerader Anzahl von Atomen in der Polyenkette einzuteilen. Bei Inversionsstabilität des Phosphors sind die Phosphacumulene **1** mit $R' \neq R''$ chiral; bei den Analoga **2** 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 Dichlorphosphoran **3** bilden sich über die Kupplungsprodukte **5** durch Eliminierung von Trimethylchlorsilan in einer der Peterson-Wittig-Reaktion analogen Umsetzung unmittelbar die 1-Phosphabutatriene **6**.



[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. Sejpka, S. Dietl
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 $nBuLi$ 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.^[4]; **7b** und **7c** (siehe^[5]) wurden erstmals nach Schema 1 erhalten.



Schema 1. a) $nBuLi$. b) Me_3SiCl . c) 1. $EtMgBr/CuCl$, 2. Ph_2CHBr . d) 1. $nBuLi$, 2. Me_3SiCl .

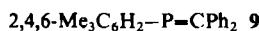
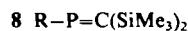
Die Phosphabutatriene **6** sind schwach gelbe Öle (**6a**, **6c**), die nach längerem Stehen in der Kälte kristallisieren, bzw. eine gelbe Festsubstanz (**6b**), die aus Ethanol in leuchtend gelben Blättchen kristallisiert.

Die spektroskopischen Daten von **6a–c** (Tabelle 1) sind in Einklang mit der angegebenen Struktur. Die ausgeprägte Tieffeldverschiebung des ^{31}P -Resonanzsignals von **6a**, $R' = R'' = SiMe_3$ ($\delta = +343.3$), entspricht den Werten für Phosphaalkene vom Typ **8**^[6]. Der $\delta(^{31}P)$ -Wert von **6b**, $R' = R'' = Ph$ (+156.7), liegt näher am Wert von **9** (+233^[7]). Der Vergleich mit der chemischen Verschiebung

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **6a–c** und **5b**. Alle NMR-Spektren in $CDCl_3$; δ -Werte, J in Hz, 1H -NMR bei 250 MHz.

6a , Ausb. 10%, schwach gelbes Öl, in der Kälte langsam kristallisierend. – 1H -NMR: Aryl: 7.41 (d, $^4J(PH) = 1.08$), $\sigma-tBu$: 1.45 (d, $^5J(PH) = 0.44$), $p-tBu$: 1.32 (s), $E-SiMe_3$: 0.26 (d, $^6J(PH) = 0.97$), $Z-SiMe_3$: -0.13 (s), – ^{31}P -NMR: 343.3. – ^{13}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, $J = 21.8$), $P=C=C$: 114.9 (d, $J = 10.6$), $\sigma-tBu$: 38.2 (s), 33.0 (d, $J = 6.0$), $p-tBu$: 35.0 (s), 31.5 (s), $Z-SiMe_3$: -0.04; $E-SiMe_3$: -1.06 (d, $J = 8.7$). – MS (70 eV): M^{+} , 458 (20%); $[M - {}^0CH_3]^{+}$, 443 (10%), $m^* = 428.3$; $[M - {}^0SiMe_3]^{+}$, 385 (14%), $m^* = 323.6$; $[M - (SiMe_3)_2C=C=CH^0]^{+}$, 275 (100%); $[275 - C_4H_8]^{+}$, 219 (14%), $m^* = 174.4$
6b , 1H -NMR: Ph: 7.10–7.58 (m), Aryl: 7.42 (d, $^4J(PH) = 1.33$), $\sigma-tBu$: 1.60 (d, $^5J(PH) = 1.06$), $p-tBu$: 1.36 (s), – ^{13}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; $\sigma-tBu$: 38.2 (s), 33.8 (d, $J = 6.5$), $p-tBu$: 35.0 (s), 31.4 (s). – MS (70 eV): M^{+} , 466 (46%); $[M - C_4H_8]^{+}$, 410 (27%); $m^* = 360.7$; $[M - {}^0C_4H_8]^{+}$, 409 (29%); $[410 - C_4H_8]^{+}$, 354 (30%), $m^* = 305.6$; $[409 - C_4H_8]^{+}$, 353 (15%); $[354 - C_4H_8]^{+}$, 298 (26%); $[353 - C_4H_8]^{+}$, 297 (15%); $[M - Ph_2C=C=CH^0]^{+}$, 275 (100%). – IR (KBr): $\tilde{\nu}(C=C-C)$: breites Signal bei 1940 cm^{-1} (w); das IR-Spektrum ist praktisch identisch mit dem von 1a [2]. – UV (n-Hexan): $\lambda_{max} = 412 \text{ nm}$ ($\epsilon = 20200$), 396 (19400), 305 (7000), 268 (19800), 238 (26700) [zum Vergleich: λ_{max} (Tetraphenylbutatrien) = 420 nm]
6c , Ausb. 10%, farbloses Öl. – 1H -NMR: Aryl: 7.37 (d, $^4J(PH) = 0.99$), CH_3 : 1.59 (d, $^5J(PH) = 7.39$), $SiMe_3$: 0.21 (d, $^6J(PH) = 1.04$), $\sigma-tBu$: 1.43 (d, $^7J(PH) = 0.53$), $p-tBu$: 1.31 (s). – ^{31}P -NMR: 322.3. – ^{13}C -NMR: $P=C$: 170.5 (d, $J(PC) = 71.8$), $P=C=C$: 82.3 (d, $J^2(PC) = 23.1$), $P=C=C=C$: 108.2 (d, $^3J(PC) = 9.7$), CH_3 : 5.11 (s), $SiMe_3$: -0.99 (d, $^5J(PC) = 8.5$). – MS (70 eV): M^{+} , 400 (22%); $[M - {}^0CH_3]^{+}$, 385 (19%); $[M - {}^0C_4H_8]^{+}$, 344 (7%); $[M - {}^0C_4H_8]^{+}$, 343 (5%); $[M - {}^0SiMe_3]^{+}$, 327 (22%); $[M - Me_3Si(CH_3)C=C=CH^0]^{+}$, 276 (21%); $[M - Me_3Si(CH_3)C=C=CH^0]^{+}$, 275 (100%); $[276 - {}^0C_4H_8]^{+}$, 219 (27%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2095 \text{ cm}^{-1}$ (vw)
Z-6c , Ausb. ~1%, farbloses Öl. – 1H -NMR: Aryl: 7.41 (d, $^4J(PH) = 1.31$), CH_3 : 2.16 (d, $^5J(PH) = 13.75$), $SiMe_3$: -0.15 (s), $\sigma-tBu$: 1.45 (d, $^5J(PH) = 2.02$); $p-tBu$: 1.30 (s). – ^{31}P -NMR: 288.6; die <i>E/Z</i> - ^{31}P -NMR-Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 43.7 \text{ ppm}$ entspricht den Befunden an <i>E/Z</i> -isomeren Phosphaalkenen [6]
5b , Ausb. 50%; $F_p = 139$ –140°C (hellgelbe Kristalle aus EtOH). – IR: $\tilde{\nu}(Alken)$: 1885 cm^{-1} (s). – ^{31}P -NMR: 73.3. – MS (70 eV): M^{+} , 574 (<1%); $[M - Me_3SiCl]^{+}$, 481 (~1%); $[M - Me_3SiCl]^{+}$, 466 (<1%); $[Aryl - P - Cl]^{+}$, 311 (3%); $[Ph_2C=C=CSiMe_3]^{+}$, 263 (100%)

von **1a**, $R' = R'' = \text{Ph}$ (+ 72²¹), 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 ¹H-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 zeigen¹⁸. Das ¹H-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 ¹H-NMR-Spektrum von *E*-**6c** ($R' = \text{SiMe}_3$) zeigt das SiMe_3 -Signal gegenüber dem von *Z*-**6c** die größere Tieffeldverschiebung und P/C-Kopplung. Für das CH_3 -Signal in *Z*-**6c** gilt das Analoge.

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

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

Mesityl-P=CPh ₂ 9	α		α		α		
	β	γ	β	γ	β	γ	
$\delta(^{13}\text{C})$	193.7	237.6	128.3	164.8	138.1	178.8 [a]	
J [Hz]	45.5	26.6	6.4	35.9	5.7	25.1	

[a] Die umgekehrte Zuordnung von C_α und C_γ kann noch nicht ausgeschlossen werden.

In den Massenspektren von **6a** bis **6c** ist das durch Spaltung der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung unter Eliminierung von $[\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}]^{19,20}$ gebildete Ion m/z 275 der Basispeak.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **6b** bestätigt die angenommene stäbchenförmige Struktur für die Phosphabutatrien-Einheit (Abb. 1)¹⁹.

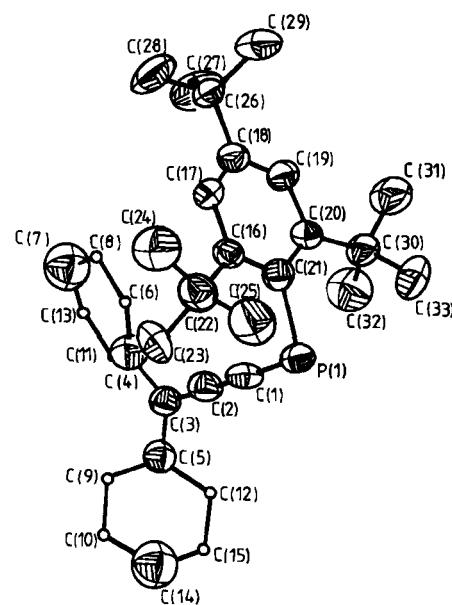


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall $\text{P}1$, $Z=2$, $a=936.0(2)$, $b=950.0(3)$, $c=1840.0(7)$ pm, $\alpha=80.91(3)$, $\beta=85.59(2)$, $\gamma=63.41(2)$ °, $V=1444.7 \cdot 10^6$ pm³; 2074 von 5720 unabhängigen Reflexen, 313 Parameter verfeinert; $R_{\text{aniso}}=0.068$, $R_w=0.064$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: 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 $n\text{BuLi}$ (1.6 N 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°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, $\text{Fp}=156\text{--}158$ °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 $\text{M}=\text{M} \rightleftharpoons \text{M}_4$ (M = Übergangsmetall); Synthese und Struktur von Hexaisopropoxydilowfam 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 $\text{N}=\text{N}$ stabiler als N_x . Aber schon $\text{P}=\text{P}$ dimerisiert zu P_4 und oligomerisiert zu P_x . Bei Komplexen mit Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen wird die Umwandlung in Cluster durch Ligandeneffekte, seien sie sterischer oder elektrostatischer Natur, verhindert¹¹. Seit unserer ersten Synthese von Verbindungen der Formel $[(\text{RO})_3\text{M}=\text{M}(\text{OR})_3]$, $\text{M} = \text{Mo}^{12}$ und W^{13} , haben wir nach Hinweisen auf die Dimerisierung der $[\text{M}=\text{M}]^{6+}$ -Einheit gefahndet, wobei 12e- M_4 -Cluster mit Alkoxidliganden entstehen sollten. Obwohl wir eine Reihe von 12e-Mo₄-Clustern mit Halogenid- und Alkoxidliganden charakterisiert haben¹⁴⁻⁶, 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 Rubbel Computing Center der Indiana University unterstützt.