

## Ein cyclisches Carbodiphosphan und eine offenkettige Vergleichsverbindung

Hubert Schmidbaur\* und Thomas Costa

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 3. Februar 1981

Aus Bis(diphenylphosphino)methan (**1**) und 1,3-Dibrompropan wird über ein Diphosphoniumsalz **6** und ein Semiquartärsalz **7** durch Umylidierung mit salzfreiem Trimethylmethylenphosphoran das cyclische Carbodiphosphan **8** dargestellt. Der Strukturbeweis gelingt über  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR- und Massenspektrum sowie durch eine Röntgenbeugungsanalyse. Durch wasserfreien Chlorwasserstoff wird das Diphosphoniumsalz **6** zurückgebildet. Mit Tetrahydrofuran-Boran wird ein 1:1-Komplex **9** erhalten, der den  $\text{BH}_3$ -Akzeptor am Doppelylid-Brückenkohlenstoffatom gebunden hat. In gleicher Position erfolgt die Methylierung mit Methyljodid (**10**). Mit Dimethylzink und -cadmium entstehen 1:1-Komplexe (**11**, **12**) vermutlich dimerer Struktur, die in Lösung raschen  $\text{CH}_3$ -Austausch zeigen. – Das schon bekannte offenkettige Analogon  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$  (**4**) gleicht in vielen Eigenschaften, einschließlich seiner Molekülstruktur, dem Heterocyclus **8**. Bei der Komplexbildung mit Metallen erfolgt hier jedoch bevorzugt Eintritt in die  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Der Nickelkomplex **5** ist dafür ein charakteristisches Beispiel.

### A Cyclic Carbodiphosphorane and an Open-chain Reference Compound

The cyclic carbodiphosphorane **8** is prepared from bis(diphenylphosphino)methane (**1**) and 1,3-dibromopropane, via a diphosphonium salt **6** and a semiquaternary salt **7**, through transylidation with salt-free trimethyl methylene phosphorane. The structure is established by  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR and mass spectrometry, as well as by x-ray diffraction. Reprotonation with anhydrous HCl regenerates the diphosphonium salt **6**. With tetrahydrofuran-borane, **8** is converted into a 1:1-borane complex **9**, with the  $\text{BH}_3$  acceptor attached to the double-ylide carbon bridge. Methylation with  $\text{CH}_3\text{I}$  occurs in the same position (**10**). 1:1-complexes (**11**, **12**) are also formed with dimethylzinc and -cadmium. The products are probably dimeric and show a rapid  $\text{CH}_3$ -exchange in solution. – The already known open-chain analogue  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$  (**4**) resembles **8** in many respects, including the molecular structure. In the coordination interaction with metals a metalation in the  $\text{CH}_3$ -groups is strongly favoured, however, as it is again shown in the nickel complex **5**.

Carbodiphosphaner  $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$  beanspruchen – 20 Jahre nach ihrer Entdeckung<sup>1)</sup> – wieder zunehmendes Interesse<sup>2,3)</sup>, da sie wertvolle Hilfsmittel für die organische Synthese darstellen<sup>4,5)</sup> und bezüglich ihrer Struktur und ihrer Elektronenkonfiguration reizvolle Problemstellungen aufwerfen<sup>6,7)</sup>. Daneben zeigen sich neue Aspekte in der Koordinationschemie dieser Doppelylide<sup>8,9)</sup>.

In Fortsetzung eigener Arbeiten<sup>10,11)</sup> berichten wir nun über die Synthese eines ersten cyclischen Carbodiphosphanes, in dem die  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Struktureinheit in ein sechsgliedriges Ringsystem integriert ist. Zum Vergleich wird auch kurz nochmals auf die einfachste offen-

kettige, symmetrische Dialkyltetraaryl-Verbindung eingegangen, die vor allem in den Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Strukturaufklärung eine wichtige Vergleichssubstanz darstellt<sup>12</sup>. Die Grundzüge der Ergebnisse wurden in vorläufigen Mitteilungen vorgestellt<sup>13</sup>.

## I. *sym*-Dimethyltetraphenylcarbodiphosphoran (4)

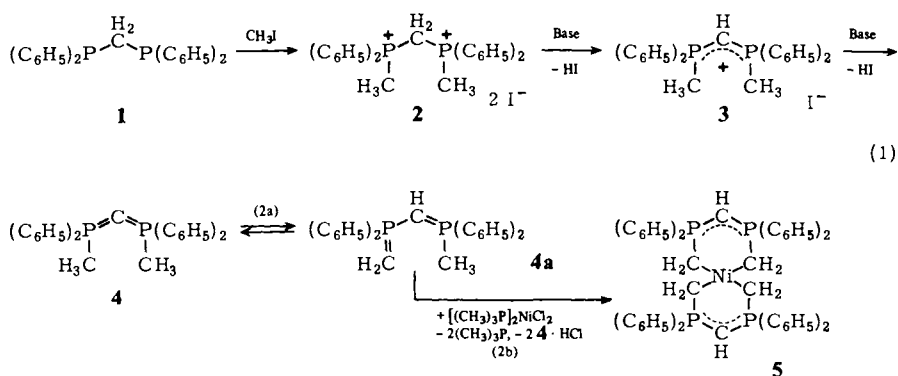
(bearbeitet u. a. von *M. S. Hussain*<sup>10b</sup>), *G. Haßberger*<sup>13a</sup>) und *U. Deschler*<sup>13a</sup>)

Das Carbodiphosphoran  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$  (**4**) ist wie sein Hexaphenyl-Analoges<sup>1,2</sup> leicht aus geeigneten Salzvorstufen zugänglich<sup>10b</sup>.

Es bildet leuchtend gelbe Kristalle, die im Gegensatz zur gängigsten  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Modifikation<sup>7</sup> nicht tribolumineszent sind<sup>13a</sup>.

Die Molekülstruktur besitzt im Kristall<sup>13a</sup>) nur einen  $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Valenzwinkel von  $121.8(3)^\circ$ . Diese Beobachtung wurde zum Ausgangspunkt für die Syntheseveruche des cyclischen Homologen (s. u.).

<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-Daten von Lösungen<sup>10b</sup>) geben keine Anhaltspunkte für ein Tautomeriegleichgewicht mit **4a** nach Gl. (2a). In den Spektren sind nämlich sämtliche <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-Kopplungen erhalten. Trotzdem konnte jetzt gezeigt werden, daß **4** mit Metallsalzen wie  $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$  aus der tautomeren Form **4a** heraus Komplexe vom Typ **5** ergibt.



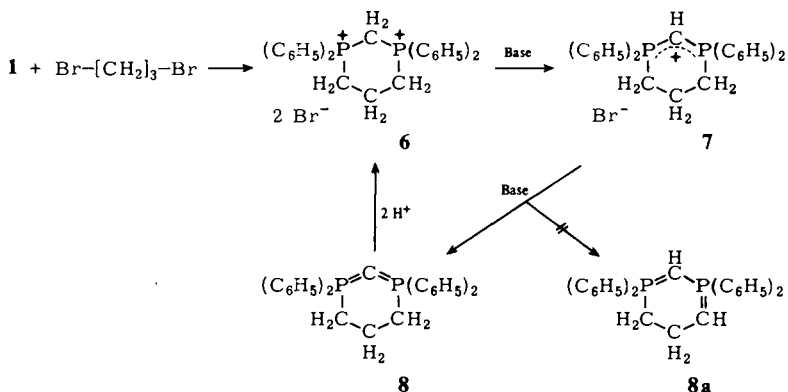
Hierin zeigen sich die Parallelen zum  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$ <sup>10c, f</sup>) und die Gegensätze zum  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>8, 9</sup>).

Molekülstrukturen derartiger Komplexe (**5**) sind bereits röntgenographisch gesichert, und auch entsprechende Zn- und Cd-Komplexe sind bekannt<sup>10c, f</sup>). Die unten zu beschreibende cyclische Variante **8** zeigt dagegen ein völlig unterschiedliches Komplexbildungsverhalten.

## II. Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen des cyclischen *sym*-Tetraphenylcarbodiphosphorans (**8**)

Die für ein cyclisches Carbodiphosphoran **8** erforderlichen Salzvorstufen sind analog den Schritten in Gl. (1) aus 1,3-Dibrompropan und Bis(diphenylphosphino)methan (**1**) leicht zugänglich. Erstaunlich ist eigentlich nur, daß auch die letzte Dehydrohalogenie-

rungsstufe **7** → **8** problemlos verwirklicht werden kann. Daraus wird nämlich deutlich, daß die Integration der P=C=P-Gruppierung in das Ringsystem praktisch ohne Schwierigkeiten möglich ist. Insbesondere wird von der Alternative **8a** kein Gebrauch gemacht, obwohl man hierfür viel eher eine spannungsfreie Geometrie vorhersagen würde.



Wie bei **4** findet sich für **8** weder im Kristall<sup>12)</sup> noch in Lösung (s. u.) ein Hinweis auf ein Isomergleichgewicht (**8** = **8a**) oder einen Protonenaustausch.

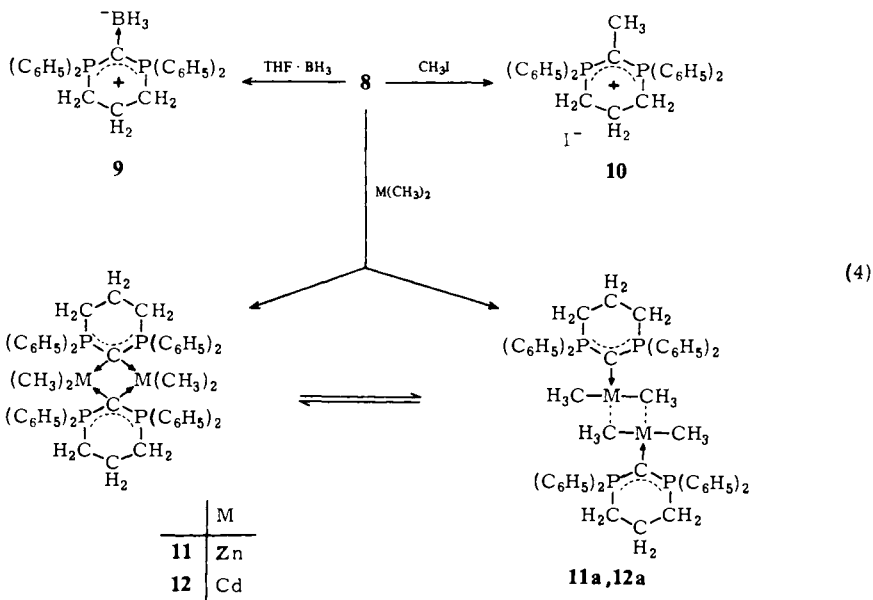
**8** bildet zitronengelbe hexagonale Kristalle<sup>12)</sup>, die in den gängigen inerten organischen Solventien schwer und vor allem langsam löslich sind. Ab +35 °C tritt – ebenfalls langsam – Zersetzung ein.

Im EI-Massenspektrum wird das Molekülion, vor allem aber auch die Masse ( $M^+ - 1$ ) beobachtet. Weitere wichtige Fragmente entsprechen der sukzessiven Abspaltung von drei Phenylgruppen ( $m/e = 424, 423, 346, 269$  und 192). Die P=C=P-Brücke absorbiert im IR-Spektrum bei 1205  $\text{cm}^{-1}$ . Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Singulett-signal bei  $\delta = -9.63$  die Äquivalenz der beiden Phosphoratome nach. Starke Signalaufspaltungen machen das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum selbst bei  $\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplung demgegenüber unübersichtlich und schwer interpretierbar. Das korrekte Integralverhältnis von aliphatischen und aromatischen Protonen ist davon aber unberührt. Die NMR-Daten werden weiter unten mit denen der Vorstufen verglichen.

**8** wird von überschüssigem wasserfreiem *Chlorwasserstoff* in die Salzvorstufe **6a** zurückgeführt ( $\text{Cl}^-$  anstatt  $\text{Br}^-$ ). Dieses Experiment zeigt, daß bei der Ylidbildung das sechsgliedrige Ringsystem erhalten geblieben ist.

Die Addition von *Monoboran* (durch Einwirken des Tetrahydrofuran-Addukts  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{BH}_3$ ) ergibt ein gelbes Monoaddukt **9**, dessen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nach wie vor eine Äquivalenz der P-Atome nachweist. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt entsprechend nur ein Singulett ohne P-Kopplung. IR-Absorptionen bei 2180, 2230 und 2300  $\text{cm}^{-1}$  sind einer endständigen  $\text{BH}_3$ -Gruppe zuzuordnen.  $\nu(\text{PCP})$  ist gegenüber **8** auf 1150/1125  $\text{cm}^{-1}$  reduziert. **9** ist nur schwer löslich und nicht flüchtig, wodurch die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektren vereitelt wird. In letzterem tritt jedoch bei höherer Quellentemperatur das Muster des freien Liganden **8** auf.

Die Anlagerung von *Methyliodid* erfolgt wie HCl- und  $\text{BH}_3$ -Addition am C-Atom der Doppelylid-Funktion und liefert das Halbquartärsalz **10**, welches kein weiteres  $\text{CH}_3\text{I}$  aufnimmt. Der Konstitutionsbeweis gelingt wie bei **9** ( $\delta\text{P} = 17.41$ , s;  $\nu(\text{PCP}) = 1195/1185 \text{ cm}^{-1}$ ). Darüber hinaus erscheint im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal der brückenständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppe als 1:2:1-Triplett bei  $\delta = 1.38$ ,  $^3J(\text{PH}) = 15.0 \text{ Hz}$ .



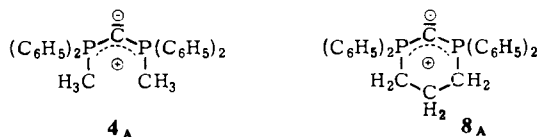
*Dimethylzink* und *Dimethylcadmium* ergeben als Vierelektronen-Akzeptoren mit dem Carbodiphosphoran **8** 1:1-Komplexe, die aber vermutlich dimer zu formulieren sind. In beiden Fällen wird kein Methan entwickelt. Dieser Befund unterscheidet **8** prinzipiell von **4**, da letzteres mit  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  unter  $\text{CH}_4$ -Abspaltung reagiert und das Metall als Substituent in die  $\text{CH}_3$ -Substituenten eintreten läßt.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beweisen für **11** und **12** den Erhalt und die Äquivalenz der beiden metallständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen sowie die Beibehaltung der Spiegelsymmetrie des Carbodiphosphorans (P-Äquivalenz, Äquivalenz der  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ -Gruppen).  $\nu(\text{PCP})$  ist auf 1145/1120 (**11**) bzw. 1150/1130  $\text{cm}^{-1}$  (**12**) reduziert. In den Massenspektren treten die Ionen der Komponenten auf, was ebenfalls einen Erhalt der Bausteine belegt. Offenbar gelingt die Anlagerung der Metallalkyle an **8** zwar leicht und vollständig, doch ist der Prozeß auch reversibel. Die Veränderung der  $\nu(\text{PCP})$ -Absorption durch die verhältnismäßig lockere Addition geht daher nicht über jene bei der Anlagerung eines  $\text{BH}_3$ -Akzeptors hinaus. **11** und **12** sind insofern Ausnahmefälle, als nur in ihnen (wie beim 1:2-Komplex von  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{CH}_3)_3$  mit  $\text{AuCH}_3^{10a}$ ) beide Elektronenpaare der  $\text{P}-\overline{\text{C}}-\text{P}$ -Brücke zur Koordination beansprucht werden.

### III. Vergleich NMR-spektroskopischer Daten

Die enge Analogiebeziehung zwischen den offenkettigen und cyclischen Diphosphoniumsalzen **2** und **6** und den korrespondierenden Carbodiphosphoranen **4** und **8** zeigt

sich nicht nur in den kristallographisch bestimmten Molekülstrukturen<sup>12)</sup>, sondern auch in den NMR-Daten. So liegt  $PCH_2P$  für **2** und **6** bei  $\delta = 5.53$  und  $4.90$  mit Kopplungskonstanten von  $16.5$  bzw.  $15.0$  Hz, und  $\delta P$  wird zu  $19.06$  und  $16.10$  gefunden. **4** und **8** haben demgegenüber  $\delta P$ -Werte von  $-6.70$  und  $-9.63$  ( $\delta PCP$  war wegen der geringen Löslichkeit für **8** nicht zu beobachten, für **4** beträgt es  $12.6$  (t,  $^1J(PC) = 92.8$  Hz). Der Einbau in den Ring bringt also für das  $P=C=P$ -Strukturelement *keine* auffallenden Besonderheiten.

Die gesamten Werte der chemischen Verschiebung weisen den P-Atomen in den Doppelyliden einen erheblich reduzierten Oniumcharakter zu, dem Brücken-C-Atom umgekehrt eine hohe negative Ladungsdichte (bei **4**). Zusammen mit der großen  $^1J(P=C)$ -Konstanten von  $92.8$  Hz, die einen  $sp^2$ -Charakter abschätzbar macht, läßt sich daraus eine Formelschreibweise **4<sub>A</sub>** und **8<sub>A</sub>** konzipieren, die auch mit den Röntgenbeugungsdaten am besten in Übereinstimmung gebracht werden kann.



Aus den gleichen Formeln heraus ist weiter die ausgeprägte Basizität (**2**, **3**, **6**, **7**), Nucleophilie (**10**) und Donorfähigkeit (**9**, **11**, **12**) unmittelbar verständlich.

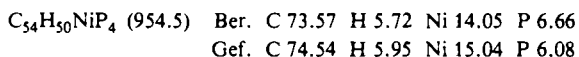
Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, sowie – durch Chemikalienspenden – von der Fa. *Hoechst AG*.

## Experimenteller Teil

*Versuchsbedingungen und Geräte:* Alle Arbeiten wurden in einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. – NMR: Varian EM 360, Jeol C 60 HL, Jeol FX 60 und Bruker XL 90. – MS: Varian MAT 311 A. – IR: Perkin-Elmer 577. – Leitfähigkeit: Philips PW 9501.

*Bis[methanidobis(diphenylphosphonium-methylido)]nickel(II) (5):* Zu einer Lösung von  $0.85$  g ( $3.03$  mmol) Bis(trimethylphosphan)nickel-dichlorid in  $10$  ml Benzol wird bei  $20^\circ C$  unter Rühren langsam eine Lösung von  $5.00$  g ( $12.1$  mmol) **4** (bereitet nach Lit.<sup>10b)</sup> zugegeben. Es fällt ein gelber Niederschlag aus und die violettrote Lösung hellt sich auf. Nach einwöchigem Rühren bei  $20^\circ C$  wird abfiltriert und der Niederschlag mit  $CH_2Cl_2$  mehrfach kräftig ausgewaschen. Es verbleiben  $2.3$  g ( $80\%$ ) **5**, das in allen gängigen Solventien schwer löslich ist, Schmp.  $215^\circ C$  (Zers.).

Im  $CH_2Cl_2$ -Auszug wird als Nebenprodukt **2** (Cl statt I) gefunden (NMR-, IR-Vergleich). Im IR-Spektrum von **5** wird  $\nu(NiCl)$  bei  $395$ ,  $\nu(PCP)$  bei  $1198\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.



*1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-diphosphoniacyclohexan-dibromid (6):* Man erhitzt eine Lösung von  $5.0$  g ( $13.0$  mmol) Bis(diphenylphosphino)methan (**1**) und  $2.6$  g ( $13.0$  mmol) 1,3-Dibrompropan in  $75$  ml Toluol  $20$  h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Methanol/Ether erhält man farblose Kristalle. Ausb.  $6.25$  g ( $82\%$ ), Schmp.  $260^\circ C$  (Zers.).  $\Lambda_M = 89.8\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2$  (in Me-

thanol bei 22°C). –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta\text{CH}_2 = 4.9$ , t,  $^2J(\text{PH}) = 15.0$  Hz;  $\text{PCH}_2\text{C}$  3.3, m;  $\text{CCH}_2\text{C}$  2.7, m;  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.0–7.6, m. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{P} = 16.1$ , s. – **6a** ( $\text{Cl}^-$  statt  $\text{Br}^-$ ) gibt fast übereinstimmende Werte. – MS:  $m/e = 507$  ( $\text{M}^+ - ^{79}\text{Br}$ ); 505 ( $\text{M}^+ - ^{81}\text{Br}$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{P}_2$  (586.3) Ber. C 57.36 H 4.81 Gef. C 56.85 H 4.97

*1,1,3,3-Tetraphenyl-1-phosphonia-3 $\lambda^5$ -phospha-2-cyclohexen-bromid* (**7**): Zu einer Suspension von 2.0 g (3.4 mmol) **6** in 30 ml THF tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.36 g (4.0 mmol) Trimethylmethylphosphoran in 20 ml THF. Nach 60 h Rühren wird die gelbliche Suspension filtriert, der Rückstand zunächst mit Ether gewaschen und dann mit 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Extrakt wird eingengt, mit Ether versetzt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei entsteht ein Niederschlag, der abgefrittet, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.9 g (52%). Das Produkt ist nicht frei von  $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+ \text{Br}^-$  (NMR, Analyse!). –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta\text{CH} = 1.6$ , t,  $^2J(\text{PH}) = 6.0$  Hz;  $\text{PCH}_2\text{C}$  3.1, m;  $\text{CCH}_2\text{C}$  2.6, m;  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.5–7.9, m. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{P} = 15.1$ , s.

$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{BrP}_2$  (505.4) Gef. C 60.01 H 5.67

Die berechneten Werte für reines **7** (C 66.55, H 5.39) sind um 15%  $\text{Me}_4\text{P}^+ \text{Br}^-$  zu modifizieren.

*1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-di- $\lambda^5$ -phospha-1,2-cyclohexadien* (**8**): Man suspendiert 1.67 g (2.9 mmol) **7** in 20 ml Benzol und tropft unter Eiskühlung eine Lösung von 0.50 g (5.6 mmol) Trimethylmethylphosphoran in 5 ml Benzol zu. Nach 2stdg. Rühren wird vom Ungelösten filtriert und die gelbe Lösung auf 15 ml eingengt. Auf Zusatz von Pentan kristallisieren bei  $0^\circ\text{C}$  zitronengelbe Würfel. Ausb. 0.86 g (72%), Schmp.  $35^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta\text{CH}_2 = 1.4$ – $1.7$ , m;  $\text{C}_6\text{H}_5$  6.4–6.7 und 7.3–7.6, m. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{P} = -9.63$ , s. – MS:  $m/e = 423$  ( $\text{M}^+ - 1$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{P}_2$  (424.5) Ber. C 79.23 H 6.17 Gef. C 79.11 H 6.62

*1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-diphosphoniacyclohexan-dichlorid* (**6a**): Man löst 0.5 g (1.2 mmol) **8** in 10 ml Benzol und versetzt mit 2 ml einer 1.7 M Lösung von HCl in Ether. Die gelbe Farbe der Lösung verblaßt, und es setzt sich ein farbloser Niederschlag ab, der abfiltriert und aus Methanol/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 0.40 g (68%), Schmp.  $215^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{P}_2$  (497.4) Ber. C 67.62 H 5.67 Gef. C 66.72 H 5.78

*[1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-di- $\lambda^5$ -phospha-1,2-cyclohexadien]-Monoboran(1/1)* (**9**): Man suspendiert 0.50 g (1.2 mmol) **8** bei  $-40^\circ\text{C}$  in 20 ml THF und versetzt langsam mit 0.59 ml einer 2.05 M Lösung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  in THF. Unter Rühren läßt man auf Raumtemp. erwärmen, entfernt nach 24 h das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf. Bei Zusatz von Ether kristallisieren zartgelbe Nadeln. Ausb. 0.42 g (81%), Schmp.  $229^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{CH}_2 = 2.2$ – $2.9$ , m;  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.3–8.2, m;  $\text{BH}_3$  über 5 ppm stark verbreitert. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{P} = 13.32$ , s. –  $^{11}\text{B-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{B} = -29.84$ , s.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{BP}_2$  (438.3) Ber. C 76.73 H 6.67 Gef. C 75.71 H 6.56

*1,1,3,3-Tetraphenyl-2-methyl-1-phosphonia-3 $\lambda^5$ -phospha-2-cyclohexen-iodid* (**10**): Zu einer Lösung von 0.40 g (0.9 mmol) **8** in 10 ml Benzol tropft man eine Lösung von 0.15 g (0.9 mmol) Methyljodid in 5 ml Benzol. Man erhält einen schwach gelblichen Niederschlag, der aus Methanol/Ether umkristallisiert werden kann. Ausb. 0.5 g (quantitativ), Schmp.  $158^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 1.38$ , t,  $^3J(\text{PH}) = 15.0$  Hz;  $\text{CH}_2$  2.4–3.3, m;  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.4–7.7, m. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{P} = 17.41$ , s.

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{IP}_2$  (566.4) Ber. C 61.50 H 5.16 Gef. C 62.08 H 5.48

*[1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-di- $\lambda^5$ -phospha-1,2-cyclohexadien]-Dimethylzink(1/1)* (**11**): Eine Lösung von 0.40 g (0.9 mmol) **8** in 10 ml THF wird unter Eiskühlung mit 0.09 g (0.9 mmol) Di-

methylzink in 5 ml Ether versetzt. Man rührt 1 h, filtriert und versetzt das Filtrat mit wenig Pentan. Man erhält farblose Nadeln. Ausb. 0.41 g (84%), Schmp. ab 65 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta\text{CH}_3 = -1.15$ , s;  $\text{CH}_2$  2.4–3.1, m;  $\text{C}_6\text{H}_5$  8.0–8.8. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{P} = 5.36$ , s. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{CH}_3 = -5.08$ , s;  $\text{CCH}_2\text{C}$  19.40, s;  $\text{PCH}_2\text{C}$  28.2, „t“,  $\text{AXX}'$ ,  $N = 60.4$  Hz;  $\text{C}_6\text{H}_5$ : C-1 140.23,  $\text{AXX}'$ ,  $N = 80.3$  Hz; C-2 133.4,  $N = 8.8$  Hz; C-3 129.17,  $N = 11.7$  Hz; C-4 131.64, s. – Im Massenspektrum findet man die Ionen des Liganden **8** (s. o.).

$\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{P}_4\text{Zn}_2$  (1039.8) Ber. C 69.31 H 6.20 Gef. C 68.89 H 6.34

[1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-di- $\lambda^5$ -phospha-1,2-cyclohexadien]-Dimethylcadmium(1/1) (**12**): Analog zu **11** erhält man aus 0.5 g (1.2 mmol) **8** und 0.17 g (1.2 mmol) Dimethylcadmium in 30 ml Benzol blaßgelbe Nadeln. Ausb. 0.5 g (75%), Schmp. 86 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta\text{CH}_3 = -1.20$ , s (auch bei –60 °C in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  ohne Satelliten);  $\text{CH}_2$  1.3–2.4, m;  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.1–8.0, m. –  $^{31}\text{P-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{P} = 4.94$ , s. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (wie  $^1\text{H}$ ):  $\delta\text{CH}_3 = -6.0$ , s, br;  $\text{CCH}_2\text{C}$  17.09, s;  $\text{PCH}_2\text{C}$  26.05,  $N = 60.3$  Hz;  $\text{C}_6\text{H}_5$ : C-1 136.09,  $N = 98.6$  Hz; C-2 131.86,  $N = 5.9$  Hz; C-3 128.35,  $N = 5.9$  Hz; C-4 130.63, s. – Im Massenspektrum treten die Ionen der Komponenten auf.

$\text{C}_{60}\text{H}_{64}\text{Cd}_2\text{P}_4$  (1133.9) Ber. C 63.56 H 5.60 Cd 19.83 Gef. C 63.56 H 5.81 Cd 19.7

- 1) F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961).
- 2) C. N. Matthews und G. H. Birum, Acc. Chem. Res. **2**, 373 (1969).
- 3) H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Techn. Labor. **27**, 620 (1979).
- 4) H. J. Bestmann, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 349 (1977).
- 5) R. Appel und K. Waid, Angew. Chem. **91**, 177 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 169 (1979), dort frühere Literatur.
- 6) C. Glidewell, J. Organomet. Chem. **159**, 23 (1978); T. A. Albright, P. Hofmann und A. R. Rossi, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 343 (1980).
- 7) J. I. Zink, Acc. Chem. Res. **11**, 289 (1978).
- 8) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2847 (1974); W. C. Kaska und R. F. Reichelderfer, J. Organomet. Chem. **78**, C 47 (1974); J. C. Baldwin und W. C. Kaska, Inorg. Chem. **18**, 686 (1979).
- 9) S. Z. Goldberg und K. N. Raymond, Inorg. Chem. **12**, 2923 (1973).
- 10) <sup>10a)</sup> H. Schmidbaur und O. Gasser, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6281 (1975); Angew. Chem. **88**, 542 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 505 (1976). – <sup>10b)</sup> M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 721 (1976). – <sup>10c)</sup> H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, Chem. Ber. **110**, 3501 (1977). – <sup>10d)</sup> E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **110**, 3508 (1977). – <sup>10e)</sup> H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, Chem. Ber. **110**, 3517 (1977). – <sup>10f)</sup> C. Krüger, J. C. Sekutowski, H.-J. Füller, O. Gasser und H. Schmidbaur, Isr. J. Chem. **15**, 149 (1976/77).
- 11) <sup>11a)</sup> A. Wohlleben und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **89**, 428 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 417 (1977). – <sup>11b)</sup> H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 510 (1979). – <sup>11c)</sup> H. Schmidbaur und U. Deschler, Chem. Ber. **114**, 2491 (1981).
- 12) U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **114**, 3070 (1981), nachstehend.
- 13) <sup>13a)</sup> H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein und A. Frank, Angew. Chem. **91**, 437 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 408 (1979). – <sup>13b)</sup> H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla und U. Schubert, Angew. Chem. **92**, 557 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 555 (1980).

[32/81]