

Addition von Wasser an *o*-phenylethynylsubstituierte Triphenylphosphane und Reduktion der entstehenden Phosphanoxid-en-ine

Thomas Butters, Irene Haller-Pauls und Werner Winter*

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 18. Mai 1981

Die *o*-phenylethynylsubstituierten Triphenylphosphane **1a** – **c** liefern beim Erhitzen in wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln über eine intramolekulare nucleophile Addition des Phosphors an eine Dreifachbindung die Phosphanoxide **2a** – **c** stereoselektiv mit *trans*-Doppelbindung. Der Reaktionsmechanismus wird am Beispiel von **1b** näher erläutert, da hier zusätzlich das Spirocyclohexadien-phosphorin-allen **3** entsteht. Die Reduktion mit Trichlorsilan zu **4** gelingt aus sterischen Gründen nur bei **2a** und **b**, wobei **2b** unter Hydrosilylierung der Dreifachbindung und Hydrolyse zusätzlich das *o,o'*-Bis(phenylethenyl)-substituierte Triphenylphosphan **7** liefert. Mit Röntgenstrukturanalysen werden die Molekülstrukturen von **3** und **7** abgesichert (beide $P2_1/c$, $Z = 4$).

Addition of Water to *o*-Phenylethynyl-substituted Triphenylphosphanes and Reduction of the Formed Phosphane Oxide En-ynes

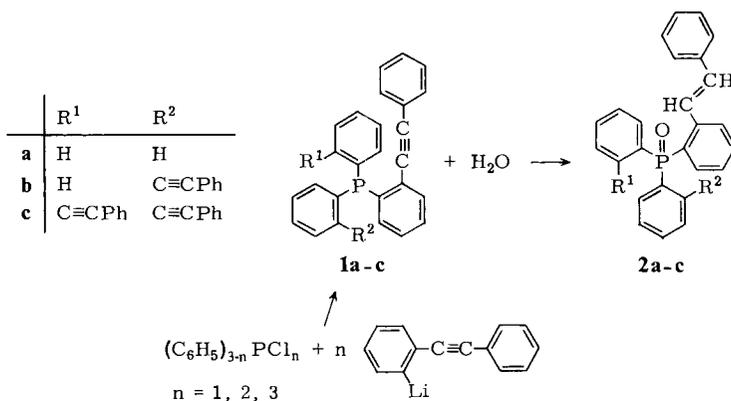
Heating of the *o*-phenylethynyl-substituted triphenylphosphanes **1a** – **c** in organic solvents containing water affords the phosphane oxides **2a** – **c** through an intramolecular nucleophilic addition of the phosphorus to the triple bond, stereoselectively with a *trans*-olefinic bond. The mechanism is illustrated with the example **1b**, because in this case a spirocyclohexadiene-phosphorin-allene **3** is formed additionally. Due to steric reasons, reduction to **4** by trichlorosilane is successful only with **2a, b**, **2b** leading in addition to the *o,o'*-bis(phenylethenyl)-substituted triphenylphosphane **7** by hydrosilylation of the triple bond and hydrolysis. The molecular structures of **3** and **7** are confirmed by means of X-ray crystal structure determinations (both $P2_1/c$ and $Z = 4$).

Seit längerem beschäftigen wir uns mit der Chemie und Komplexchemie von Triphenylphosphanen, die in *ortho*-Stellung Acetylengruppierungen tragen^{1–8}). Im Rahmen dieser Arbeiten beobachteten wir, daß acetylensubstituierte Phosphane **1** mit Wasser eine Additionsreaktion⁹) zu **2** eingehen.

Diese Reaktion und die anschließende Reduktion der entstandenen Oxide scheint einen interessanten Weg zur Darstellung von Liganden mit drei Elektronendonorstellen (das freie Elektronenpaar am Phosphoratom, eine Olefin- und eine Acetylengruppierung) zu eröffnen. Zur Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens dieser Liganden bei der Umsetzung mit Übergangsmetallen wollten wir prüfen, inwieweit solche Phosphane über den vorgeschlagenen Syntheseweg darstellbar sind.

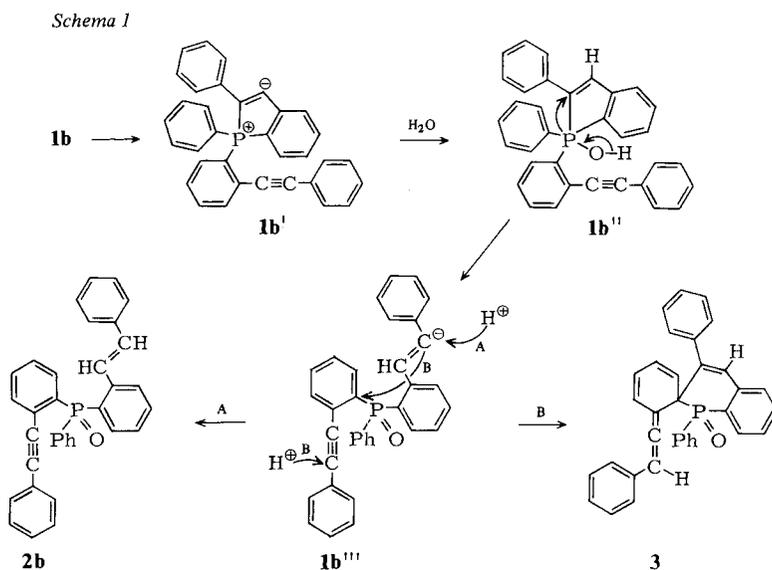
Umsetzung der Verbindungen **1a–c** mit Wasser

Die Ausgangsverbindungen **1a–c** wurden aus *o*-Lithiotolan¹⁰ und den entsprechenden Chlorphosphanen dargestellt.



Wie wir schon in einer Kurzmitteilung berichteten⁹⁾, findet beim Erhitzen von **1a–c** in handelsüblichem Ethanol eine „Addition“ von Wasser statt. Dabei entstehen die entsprechenden olefinsubstituierten Phosphanoxide **2a–c**. Überraschenderweise konnten im Falle der Verbindung **1b** zwei Reaktionsprodukte isoliert werden. Zur Aufklärung des Reaktionsablaufes und zur Identifizierung der zusätzlich entstandenen Verbindung **3** haben wir deren Struktur mit einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (s. u.).

Anhand von Schema 1 sei ein möglicher Reaktionsverlauf näher erläutert.



Durch intramolekulare nucleophile Addition des P-Atoms an die Acetylen-Gruppe entsteht das cyclische Carbanion **1b'**, das in Anwesenheit von Wasser das Hydroxyphosphoran **1b''** bildet. Diese Zwischenstufe zerfällt unter Protonenabspaltung und Ringöffnung am P-Atom zum Carbanion **1b'''**, welches entweder nach Reaktionsweg A unter Protonenaddition am carbanionischen Olefin-C-Atom das Produkt **2b** oder durch nucleophilen Angriff des carbanionischen Olefin-C-Atoms am Benzolring über Reaktionsweg B das Spirocyclohexadien-phosphorin-Allen **3** liefert.

Zur genaueren Untersuchung der Reaktion haben wir die Addition mit anderen Lösungsmittelgemischen durchgeführt. Bei Verwendung von Aceton/Wasser (6–15:1) verläuft die Reaktion etwas langsamer und ergibt schlechtere Ausbeuten, nimmt aber letztendlich genau denselben Verlauf (Produkte **2a–c** und **3**). Zur Frage der Herkunft der Protonen haben wir als Lösungsmittel absolutes Aceton/D₂O (ca. 15:1) verwendet. In den ¹H-NMR-Spektren der Produkte **2a–c** ist kein olefinisches AB-System mehr zu erkennen, was darauf schließen läßt, daß beide Wasserstoffatome der olefinischen Doppelbindung tatsächlich aus dem im Lösungsmittel vorhandenen Wasser stammen.

Bei Richtigkeit des oben vorgeschlagenen Mechanismus sollte bei Zugabe von Säure die Reaktion bevorzugt in Richtung A (zum Produkt **2b**) ablaufen. In der Tat wird bei der Umsetzung in Ethanol/Wasser die Bildung der Ringverbindung **3** durch Zugabe von einem Tropfen HCl fast vollständig unterdrückt.

Die Verbindungen **1a–c** und Produkte **2a–c** und **3** lieferten passende Analysen und Spektren (Tab. 1).

In den IR-Spektren der Produkte **2a–c** war, wie erwartet, die C≡C-Schwingung nur im Falle der monosubstituierten Verbindung **2a** verschwunden. Allen „normalen“ Additionsprodukten war eine starke Bande zwischen 1180 und 1210 (P=O)¹¹ und eine intensive Bande bei 960 cm⁻¹ gemeinsam. Letztere wird in der Literatur¹²) als Merkmal für ein *trans*-Olefin-Strukturelement beschrieben. Die Annahme, daß die Addition zu *trans*-Olefinen führt, läßt sich zudem durch die typische Kopplungskonstante von 16 bzw. 15.5 Hz¹³) im AB-System der ¹H-NMR-Spektren belegen. Das Allen **3** zeigt zudem bei 1910 cm⁻¹ eine für Verbindungen mit kumulierten C=C-Doppelbindungen charakteristische Bande¹⁴).

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **1a–c**, **2a–c** und **3**

	IR (KBr) (cm ⁻¹)	³¹ P{ ¹ H}-FT-NMR (CHCl ₃ , H ₃ PO ₄ ext.) δ	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS int.) (J _{AB} = 16 Hz)
1a	(C≡C) 2200 (s)	- 8.5	-
1b	(C≡C) 2210 (s)	- 11.9	-
1c	(C≡C) 2210 (s)	- 18.1	-
2a	(C=C _{trans}) 970 (st) (P=O) 1180 (sst)	+ 30.1	δ _B = 6.9 δ _A = 7.6
2b	(C=C _{trans}) 965 (s) (P=O) 1190 (sst) (C≡C) 2210 (s)	+ 29.5	δ _B = 6.9 δ _A = 7.8
2c	(C=C _{trans}) 960 (m) (P=O) 1190 (sst) (C≡C) 2210 (m)	+ 30.1	δ _B = 6.4 δ _A = 7.6
3	(P=O) 1210 (sst) (C=C=C) 1910 (s)	+ 26.3	-

Röntgenstrukturanalyse von 3^{*)}

Für die Strukturanalyse wurde ein leicht gelber Einkristall (aus Benzol/Cyclohexan) der ungefähren Dimensionen $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ verwendet. Die Symmetrie der Präzessionsaufnahmen und die systematischen Auslöschungsregeln ($h0l: l = 2n + 1$ und $0k0: k = 2n + 1$) sprachen für die Raumgruppe $P2_1/c$. Mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Enraf Nonius CAD-4, Graphitmonochromator, $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$) wurden bei Raumtemperatur anhand von 25 Reflexen genaue Zellparameter bestimmt:

$$a = 8.737 (2) \text{ \AA}$$

$$b = 18.17 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 16.398 (2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 104.16 (2)^\circ$$

$$V = 2524.6 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

$$d_{\text{ber}} = 1.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.096 \text{ mm}^{-1}$$

Im Θ -Bereich von $3-27^\circ$ wurden 5672 Reflexe gemessen; nach der üblichen LP-Korrektur wurden 2413 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F \geq 3 \sigma(F)$ als beobachtet eingestuft. Mit einer Kombination von Patterson-Synthese und direkten Methoden (Programmsystem SHELX, G. M. Sheldrick) gelang die Ermittlung einer Teilstruktur, die mit mehreren Verfeinerungszyklen und Differenz-Fourier-Synthesen schließlich zu einem vollständigen Strukturmodell erweitert werden konnte. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für P, C und O (H isotrop) führte zur Konvergenz des R -Wertes bei $R = 0.043$ ($R_G = 0.048$). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine signifikanten Maxima oberhalb des Untergrundes mehr.

Die aus den Atomlagen (Tab. 2, Atombezeichnungen gemäß Abb. 1) berechneten Atomabstände und Bindungswinkel sind der Tab. 3 zu entnehmen.

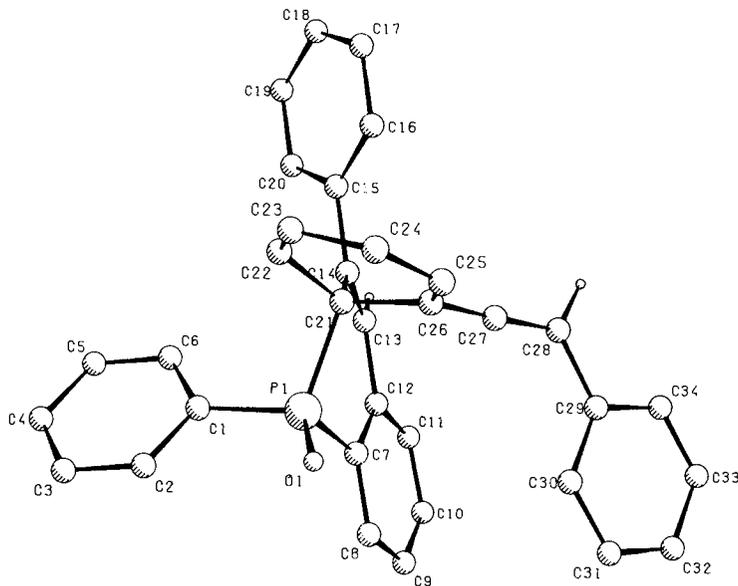


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur 3

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50070, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Lageparameter der Atome P, O und C in **3**. Standardabweichungen in Klammern

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
P1	-0.1672(1)	0.5083(1)	0.1859(1)	C17	0.4733(5)	0.3500(3)	0.3114(4)
O1	-0.2028(3)	0.5701(2)	0.1255(2)	C18	0.4494(6)	0.2796(3)	0.3359(4)
C1	-0.2736(4)	0.4256(2)	0.1439(2)	C19	0.3056(6)	0.2584(3)	0.3467(3)
C2	-0.3989(6)	0.4347(3)	0.0766(3)	C20	0.1840(5)	0.3095(2)	0.3347(3)
C3	-0.4926(7)	0.3764(3)	0.0411(4)	C21	0.0450(4)	0.4862(2)	0.2212(2)
C4	-0.4626(6)	0.3077(3)	0.0732(3)	C22	0.0822(5)	0.4479(2)	0.1494(2)
C5	-0.3377(6)	0.2974(3)	0.1407(4)	C23	0.1462(5)	0.4835(3)	0.0921(3)
C6	-0.2436(6)	0.3556(3)	0.1755(3)	C24	0.1996(6)	0.5589(3)	0.1073(3)
C7	-0.2219(4)	0.5263(2)	0.2825(2)	C25	0.1980(5)	0.5920(2)	0.1785(3)
C8	-0.3475(5)	0.5724(3)	0.2828(3)	C26	0.1363(4)	0.5576(2)	0.2436(2)
C9	-0.3938(5)	0.5847(3)	0.3564(4)	C27	0.1597(5)	0.5867(2)	0.3184(3)
C10	-0.3171(6)	0.5489(3)	0.4287(3)	C28	0.1907(5)	0.6177(2)	0.3920(3)
C11	-0.1951(5)	0.5007(3)	0.4286(3)	C29	-0.0942(5)	0.1724(2)	0.0781(3)
C12	-0.1440(4)	0.4891(2)	0.3554(2)	C30	0.4047(5)	0.1993(2)	0.1291(3)
C13	-0.0109(5)	0.4404(2)	0.3569(2)	C31	0.1299(6)	0.2530(3)	0.1006(4)
C14	0.0721(4)	0.4347(2)	0.2988(2)	C32	0.0772(9)	0.2798(3)	0.0199(5)
C15	0.2044(4)	0.3809(2)	0.3108(2)	C33	-0.0613(9)	0.2540(3)	-0.0304(4)
C16	0.3514(5)	0.4005(3)	0.2988(3)	C34	-0.1462(6)	0.2008(3)	-0.0023(3)

Tab. 3. Atomabstände und Bindungswinkel in **3** mit Standardabweichungen

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)	Atome	Bindungswinkel (Grad)	Atome	Bindungswinkel (Grad)
P1-O1	1.480(3)	C15-C20	1.380(6)	O1-P1-C1	111.8(0.2)	P1-C21-C14	109.8(0.3)
P1-C1	1.811(4)	C16-C17	1.382(7)	O1-P1-C7	113.2(0.2)	P1-C21-C22	104.2(0.2)
P1-C7	1.793(4)	C17-C18	1.372(8)	O1-P1-C21	114.7(0.2)	P1-C21-C26	106.7(0.2)
P1-C21	1.854(3)	C18-C19	1.366(8)	C1-P1-C7	105.3(0.2)	C14-C21-C22	114.1(0.3)
C1-C2	1.361(6)	C19-C20	1.387(7)	C1-P1-C21	107.7(0.2)	C14-C21-C26	110.1(0.3)
C1-C6	1.376(6)	C21-C22	1.511(6)	C7-P1-C21	103.3(0.2)	C22-C21-C26	111.6(0.3)
C2-C3	1.378(8)	C21-C26	1.552(5)	P1-C1-C2	116.4(0.3)	C21-C22-C23	122.9(0.4)
C3-C4	1.356(8)	C22-C23	1.318(7)	P1-C1-C6	126.3(0.3)	C22-C23-C24	121.4(0.4)
C4-C5	1.364(7)	C23-C24	1.449(7)	P1-C7-C8	119.8(0.3)	C23-C24-C25	120.9(0.5)
C5-C6	1.375(7)	C24-C25	1.316(7)	P1-C7-C12	119.2(0.3)	C24-C25-C26	122.8(0.4)
C7-C8	1.382(6)	C25-C26	1.450(7)	C7-C12-C13	121.9(0.4)	C21-C26-C25	117.4(0.3)
C7-C12	1.397(5)	C26-C27	1.306(6)	C11-C12-C13	119.9(0.3)	C21-C26-C27	121.6(0.4)
C8-C9	1.382(8)	C27-C28	1.299(6)	C12-C13-C14	127.2(0.4)	C25-C26-C27	121.1(0.4)
C9-C10	1.375(7)	C28-C29	1.463(7)	C13-C14-C15	119.7(0.3)	C26-C27-C28	176.4(0.5)
C10-C11	1.381(7)	C29-C30	1.383(6)	C13-C14-C21	123.2(0.3)	C27-C28-C29	126.9(0.5)
C11-C12	1.396(6)	C29-C34	1.385(6)	C15-C14-C21	117.0(0.3)	C28-C29-C30	122.0(0.4)
C12-C13	1.457(6)	C30-C31	1.377(8)	C14-C15-C16	121.7(0.4)	C28-C29-C34	119.3(0.5)
C13-C14	1.335(6)	C31-C32	1.378(9)	C14-C15-C20	120.3(0.4)		
C14-C15	1.490(5)	C32-C33	1.370(10)				
C14-C21	1.529(5)	C33-C34	1.366(9)				
C15-C16	1.393(6)						

3 gehört zur Klasse der mono-benzokondensierten Dihydrophosphorine. Dabei ist der heterocyclische Ring an C21 mit einem Cyclohexadienring zu einem Spirocyclus verknüpft.

Die Geometrie am P-Atom steht in Einklang mit den Daten bisher untersuchter Phosphanoxide¹⁵⁻²⁰. Ausgehend von einer tetraedrischen Umgebung sind die C-P-O-Winkel durch den Raumbedarf der P=O-Gruppe auf 111.8, 113.2 und 114.7° aufgeweitet. Die C-P-C-Winkel sind daher etwas kleiner als der theoretische Tetraederwinkel (103.3 (endocyclisch), 105.3 und 107.7°). Die lange P-C21-Bindung (1.854 Å) ist wohl mit dem sp³-Charakter von C21 zu erklären. Durch die langen P-C-

Bindungen im Phosphorinring sind die Winkel an den beiden olefinischen C-Atomen C13 und C14 auf 127.2 und 123.2° aufgeweitet. Der am Phosphorinring ankondensierte Benzolring C7–C12 zeigt ausgeglichene Bindungslängen und scheint mit seiner Umgebung in keine elektronische Wechselwirkung zu treten. Ebenso können die Bindungen C13–C14, C22–C23 und C24–C25 als isolierte Doppelbindungen angesehen werden (1.335, 1.318 und 1.316 Å).

Die Allenbindungen mit 1.306 und 1.299 Å sind, verglichen mit den von *Irrgartinger*²¹⁾ untersuchten Cumulenen und dem in den Internationalen Tabellen²²⁾ angegebenen Wert von 1.309 (5) Å für C=C=C-Bindungen, als völlig normal zu bezeichnen. Der Winkel am zentralen Allen-C-Atom C27 beträgt 176.4°. Ebenen durch C21–C26–C25 und C27–C28–C29 stehen im Winkel von 90.4° zueinander. Bindungsverkürzungen in den peripheren Phenylringen (min. Abstand 1.356 Å) sind auf die starke Schwingung der betroffenen Atome zurückzuführen (U_{eq} bis 0.09 Å²).

Der heterocyclische Sechsring kann am besten mit einer Halbsessel-Konformation beschrieben werden²³⁾. Gegenüber einer Ausgleichsebene durch die Atome C7, C12, C13 und C14 ($4.4242 X + 14.3001 Y + 3.5718 Z = 7.5763$) zeigen die sechs Atome im Heterocyclus folgende Abweichungen (in Å): P1 –0.3841, C7 –0.0234, C12 +0.0500, C13 –0.0528, C14 +0.0261, C21 +0.3366. Least-squares-Ebenen durch die beiden Ringe des Spirocyclus (max. Abweichung im Phosphorin 0.29 Å, im Cyclohexadien 0.12 Å) stehen in einem Winkel von 80.0° zueinander.

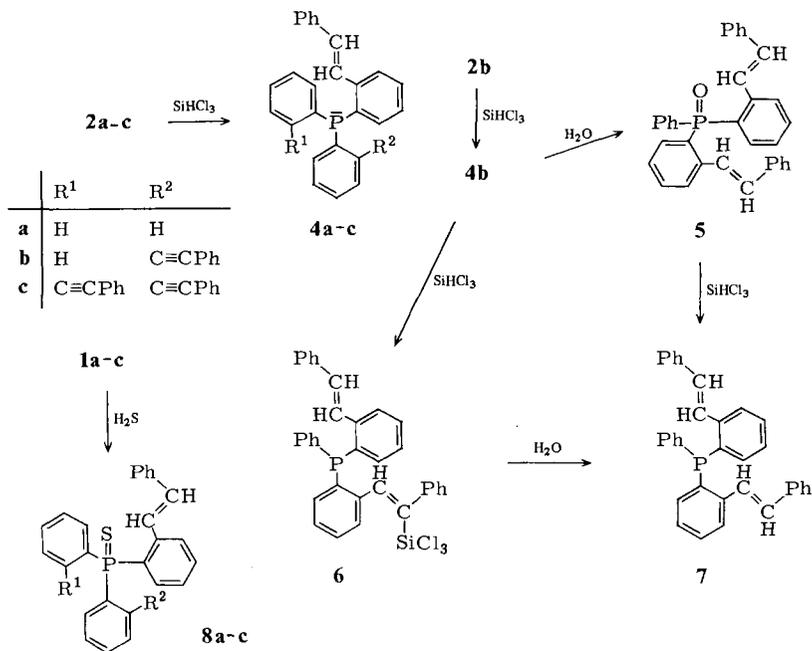
Reduktion der Phosphanoxide 2a–c

Zur Reduktion tertiärer Phosphanoxide werden in der Literatur²⁴⁾ vielerlei Reduktionsmittel beschrieben, wie z. B. LiAlH₄^{25–28)}, Ca(AlH₄)₂²⁵⁾, Na^{28,29)}, Phenylsilane³⁰⁾, Trichlorsilan^{31,32)} und Si₂Cl₆³³⁾. Am erfolgversprechendsten erschien uns die Reduktion mit Trichlorsilan, zumal wir mit dieser Methode bei der Darstellung eines Tribenzo[*b,d,f*]phosphepins²⁾ gute Erfahrungen gemacht hatten.

Es zeigte sich jedoch, daß die *o*-Substitution der Phenylringe in 2a–c zu einer sterischen Abschirmung der P=O-Gruppe und damit zu einer Erschwerung der Reduktion führt. Während Trialkyl- bzw. *p*-substituierte Triphenylphosphanoxide unter milden Bedingungen (CHCl₃/Raumtemperatur bis Benzol/Rückfluß) innerhalb kurzer Zeit (5–30 min) hohe Ausbeuten an reduzierten Phosphanen liefern^{30–33)}, benötigte bereits das Phosphanoxid 2a schärfere Reaktionsbedingungen, wie z. B. siedendes Toluol, hohen Trichlorsilan-Überschuß und Reaktionszeiten von 12–15 Stunden, um zu maximal 49% reduziert zu werden. Noch schwieriger verlief die Reduktion des zweifach *o*-substituierten Triphenylphosphanoxids 2b (maximale Ausbeute 32%), und beim dreifach *o*-substituierten 2c konnte schließlich überhaupt kein Reduktionsprodukt mehr nachgewiesen werden, auch nicht bei 140–150°C im Autoklaven.

Im ³¹P-NMR-Spektrum des Reduktionsprodukts von 2b traten zwei Signale unterschiedlicher Intensität auf ($\delta = -18.2$ und -23.8 , H₃PO₄). Offensichtlich waren zwei strukturell eng verwandte Verbindungen entstanden. Eine dünnschichtchromatographische Trennung war jedoch nicht möglich. Durch fraktionierende Kristallisation erhielten wir schließlich eine reine Komponente in Form von wenigen gut ausgebildeten, farblosen Kristallen. Nach dem Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse handelt es sich dabei um das Triphenylphosphan-bisolefin 7 (s. nächster Abschnitt), dessen

Entstehung auf Spuren von Feuchtigkeit im verwendeten Lösungsmittel zurückgeführt werden könnte.



Der Reaktionsverlauf ändert sich jedoch nicht, ob man mehrfach absolutiertes oder feuchtes Lösungsmittel verwendet oder sogar Wasser zusetzt. Wir neigen daher eher zu der Ansicht, daß die noch verbleibende Dreifachbindung in **4b** zu **6** hydrosilyliert wird, das nach Hydrolyse der Reaktionsmischung **7** liefert.

Normalerweise verlaufen Hydrosilylierungen von Acetylenen übergangsmetallkatalysiert bzw. mit Radikalstartern wie Benzoylperoxid oder UV-Licht^{34,35}. Gleichwohl sind auch Fälle bekannt, in denen Dreifachbindungen unter erhöhtem Druck bzw. erhöhter Temperatur hydrosilyliert wurden³⁵. Die bereits erwähnte sterische Abschirmung des Sauerstoffatoms in **2b** führte dazu, daß merkliche Mengen Phosphan **4b** nur bei etwa 10fachem Trichlorsilan-Überschuß, Temperaturen ab 110°C und mehreren Stunden Reaktionszeit entstanden. Eine präparativ verwertbare Trennung der Phosphane **4b** und **5** war jedoch nicht möglich.

Setzt man unter analogen Bedingungen direkt das Phosphan **1b** mit Trichlorsilan um, entsteht teilweise das Phosphan-en-in **4b** (nach Hydrolyse), während die doppelte Hydrosilylierung zu **7** nicht mehr abläuft. Eine Trennung von **1b** und **4b** war jedoch nur im analytischen Maßstab möglich.

Die Hydrosilylierung der Acetylen substituente tritt beim Phosphanoxid **2c** noch stärker in den Vordergrund, weil die Molekülperipherie zum größten Teil aus Tolan-Strukturelementen besteht: die Hydrolyse der Reaktionsmischung **2c/SiHCl₃** liefert nur noch polymere, unlösliche Produkte (s. exp. Teil). Auch die Zugabe von Triethyl-

amin, die *Horner* und *Balzer*³²⁾ zur Steigerung der Trichlorsilan-Reaktionsfähigkeit bei anderen Phosphanoxiden mit Erfolg angewandt haben, vermochte den geschilderten Reaktionsverlauf nicht zu ändern.

Mislow und Mitarbb.³³⁾ konnten mit Si_2Cl_6 eine ganze Reihe von Phosphanoxiden in guten Ausbeuten und bei relativ milden Bedingungen reduzieren. Bei **2a** – **c** versagte die Methode, ebenso die Reduktion mit LiAlH_4 ^{25–28)} bei Temperaturen bis 100 °C. Bei noch höheren Temperaturen (siedender Dibutylether) setzte schließlich Hydrogenolyse zu Tolan, Stilben und PH_3 ein.

Da sich Phosphansulfide leichter reduzieren lassen als Phosphanoxide^{26,28,36)}, versuchten wir, **2a** – **c** in die entsprechenden Sulfide zu überführen und diese zu reduzieren. Mit P_2S_5 ³⁶⁾ gelang jedoch nur die Umwandlung des einfach substituierten Derivats **2a** in **8a**. Die chromatographisch isolierten Produkte aus der Umsetzung mit **2b** und **c** (übelriechende Öle) erwiesen sich aufgrund der ³¹P-NMR-Spektren als schwer trennbare Substanzgemische (zahlreiche Absorptionssignale im Bereich von 33–63 ppm, CHCl_3 , H_3PO_4 ext. Standard). Eine Reduktion von **8a** mit SiHCl_3 oder LiAlH_4 gelang ebenfalls nicht.

Um auf direktem Weg zu den Phosphansulfiden **8** zu gelangen, haben wir versucht, die „Wasseradditionsmethode“ auf Schwefelwasserstoff zu übertragen. Beim Kochen von **1b** mit H_2S -gesättigtem, absolutem Ethanol entstand eine Reihe von Produkten, das zu 10% säulenchromatographisch isolierte Hauptprodukt war jedoch laut ³¹P-NMR-Spektrum ebenfalls ein Substanzgemisch. Offensichtlich führt die geringe Bindungsenergie der P=S-Bindung³⁷⁾ zu einem weniger einheitlichen und vollständigen Reaktionsverlauf als bei der Umsetzung mit Wasser. Wir haben die Reaktion nicht weiter verfolgt.

Als Fazit sind folgende Schlüsse zu ziehen: Die Addition von Wasser an *o*-phenylethynylsubstituierte Triphenylphosphane eignet sich zwar sehr gut, um Triphenylphosphanoxide mit *trans*-Olefin-Substituenten in *o*-Stellung zu synthetisieren, aber der Reduktion mit Trichlorsilan sind sterische Grenzen gesetzt, die unseres Wissens nach bislang nicht bekannt waren. Eine präparativ einfache und brauchbare Methode, um Phosphan-en-ine des Typs **4a** – **c** darzustellen, muß demnach unter Vermeidung eines Phosphanoxid-Zwischenprodukts verlaufen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Röntgenstrukturanalyse von **7***)

Durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan konnte **7** in reiner Form isoliert werden. An einem klaren Einkristall ($0.25 \times 0.3 \times 0.35 \text{ mm}^3$) der farblosen, luftstabilen Verbindung wurde mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen monokline Beugungssymmetrie ermittelt. Die Auslöschungsregeln ($h0l: l = 2n + 1$ und $0k0: k = 2n + 1$) wiesen auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin, die nach Strukturlösung auch bestätigt wurde.

Die Intensitätsmessung der 4643 Reflexe wurde bei Raumtemperatur mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nonius CAD-4) durchgeführt ($\omega/2\theta$ -scan, Graphitmonochromator,

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50070, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$), nachdem mit einem Ausgleichsverfahren an 25 starken Reflexen folgende Zellparameter bestimmt waren:

$$\begin{array}{ll} a = 9.660 (3) \text{ \AA} & V = 2600.9 \text{ \AA}^3 \\ b = 17.497 (8) \text{ \AA} & Z = 4 \\ c = 17.322 (3) \text{ \AA} & d_{\text{ber}} = 1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \beta = 117.28 (2)^\circ & \mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 0.986 \text{ mm}^{-1} \end{array}$$

Nach einer Korrektur auf Lorentz- und Polarisierungseffekte wurde die Struktur mit 3048 symmetrieunabhängigen Reflexen ($F \geq 2\sigma(F)$) und mit direkten Methoden im Programmsystem SHELX (G. M. Sheldrick) gelöst. Die *E*-Fourier-Synthesen wurden mit einer Patterson-Synthese hinsichtlich der Lage des Phosphoratoms überprüft, und das beste Strukturmodell wurde mit den üblichen Verfeinerungs- und Fourier-Techniken erweitert. Nach Auffinden aller H-Atome, Einführen von anisotropen Temperaturfaktoren für alle schweren Atome (H isotrop) und Eliminierung eines extinktionsgeschädigten Reflexes (2 0 0) konnte ein Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.059$ ($R_G = 0.055$) erreicht werden. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte trotz anisotroper Temperaturfaktoren eine Elektronendichte von $1.06 \text{ Elektronen/\AA}^3$ im Abstand von 1.29 \AA am P-Atom. Die übrige maximale Restelektronendichte betrug $0.21 \text{ Elektronen/\AA}^3$.

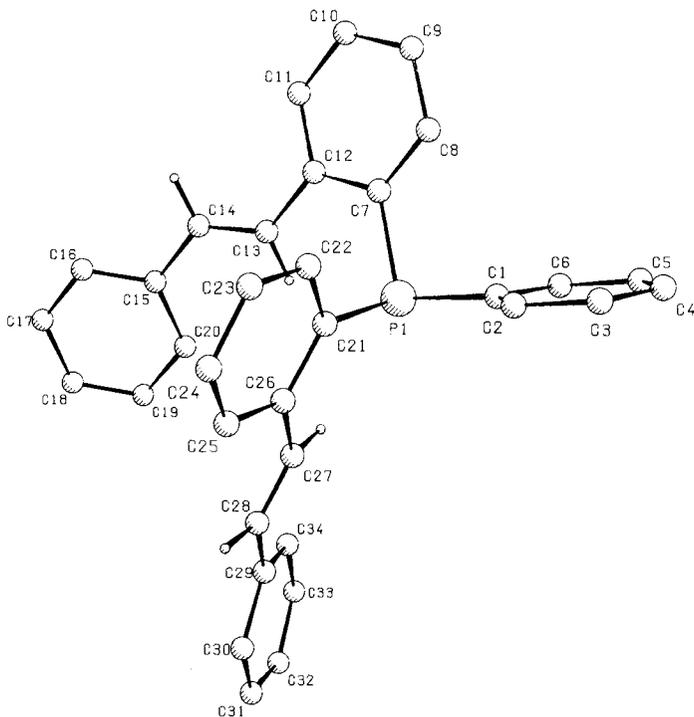


Abb. 2. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von 7

Aus den in Tab. 4 aufgelisteten Lageparametern der Atome errechnen sich die in Tab. 5 angegebenen Atomabstände und Bindungswinkel.

Tab. 4. Lageparameter der Atome in 7. Standardabweichungen in Klammern

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
P1	0,2607(1)	0,2192(1)	0,2277(1)	C18	0,2686(6)	-0,1896(3)	0,3340(3)
C1	0,2515(5)	0,3130(2)	0,1797(2)	C19	0,1945(6)	-0,1363(3)	0,2698(3)
C2	0,3782(5)	0,3550(2)	0,1875(2)	C20	0,1906(5)	-0,0601(3)	0,2901(3)
C3	0,3572(6)	0,4270(3)	0,1491(3)	C21	0,4669(4)	0,1938(2)	0,2757(2)
C4	0,2113(7)	0,4563(3)	0,1041(3)	C22	0,5763(5)	0,2361(2)	0,3657(2)
C5	0,0846(6)	0,4147(3)	0,1052(3)	C23	0,7333(6)	0,2209(3)	0,3800(3)
C6	0,1049(5)	0,3633(3)	0,1322(3)	C24	0,7058(6)	0,1645(3)	0,3453(3)
C7	0,2385(5)	0,2444(2)	0,3251(2)	C25	0,6803(5)	0,1207(2)	0,2780(3)
C8	0,2333(6)	0,3191(3)	0,3491(3)	C26	0,5200(5)	0,1335(2)	0,2427(2)
C9	0,2187(6)	0,3366(3)	0,4234(3)	C27	0,4115(5)	0,0819(2)	0,1735(3)
C10	0,2115(5)	0,2776(3)	0,4740(3)	C28	0,4496(5)	0,0243(3)	0,1393(3)
C11	0,2135(5)	0,2031(3)	0,4506(3)	C29	0,3477(5)	-0,0290(2)	0,0717(3)
C12	0,2277(5)	0,1045(2)	0,3767(2)	C30	0,4072(6)	-0,0709(3)	0,0265(3)
C13	0,2269(5)	0,1045(3)	0,3510(3)	C31	0,3144(8)	-0,1192(3)	-0,0406(4)
C14	0,2640(5)	0,0440(3)	0,4004(3)	C32	0,1649(8)	-0,1275(3)	-0,0619(4)
C15	0,2620(5)	-0,0357(2)	0,3759(3)	C33	0,1038(7)	-0,0912(3)	-0,0148(5)
C16	0,3337(5)	-0,0008(3)	0,4396(3)	C34	0,1990(7)	-0,0413(3)	0,0532(4)
C17	0,3377(6)	-0,1657(3)	0,4181(3)				

Tab. 5. Atomabstände und Bindungswinkel in 7 mit Standardabweichungen

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)	Atome	Bindungswinkel (Grad)	Atome	Bindungswinkel (Grad)
P1-C1	1,824(4)	C16-C17	1,364(7)	C1-P1-C7	101,5(0,2)	C14-C15-C16	119,9(0,4)
P1-C7	1,848(5)	C17-C18	1,371(7)	C1-P1-C21	104,0(0,2)	C14-C15-C20	122,7(0,4)
P1-C21	1,828(4)	C18-C19	1,375(7)	C7-P1-C21	101,6(0,2)	P1-C21-C22	119,9(0,3)
C1-C2	1,380(7)	C19-C20	1,383(7)	P1-C1-C2	125,4(0,3)	P1-C21-C26	121,5(0,2)
C1-C6	1,378(6)	C21-C22	1,400(5)	P1-C1-C6	116,3(0,4)	C21-C26-C27	122,1(0,4)
C2-C3	1,394(6)	C21-C26	1,406(6)	P1-C7-C8	122,4(0,4)	C25-C26-C27	119,2(0,4)
C3-C4	1,360(7)	C22-C23	1,378(7)	P1-C7-C12	117,9(0,3)	C26-C27-C28	126,5(0,4)
C4-C5	1,371(9)	C23-C24	1,367(8)	C7-C12-C13	121,3(0,4)	C27-C28-C29	128,8(0,5)
C5-C6	1,373(7)	C24-C25	1,376(8)	C11-C12-C13	120,5(0,4)	C28-C29-C30	119,3(0,5)
C7-C8	1,380(6)	C25-C26	1,397(6)	C12-C13-C14	128,2(0,4)	C28-C29-C34	123,3(0,5)
C7-C12	1,404(6)	C26-C27	1,483(5)	C13-C14-C15	128,6(0,4)		
C8-C9	1,392(8)	C27-C28	1,304(7)				
C9-C10	1,376(7)	C28-C29	1,466(6)				
C10-C11	1,369(7)	C29-C30	1,378(9)				
C11-C12	1,397(7)	C29-C34	1,338(8)				
C12-C13	1,464(6)	C30-C31	1,382(7)				
C13-C14	1,304(6)	C31-C32	1,324(11)				
C14-C15	1,455(6)	C32-C33	1,351(12)				
C15-C16	1,388(6)	C33-C34	1,408(8)				
C15-C20	1,389(6)						

Bei 7 handelt es sich um ein Triphenylphosphan, das an zwei Phenylringen in *o*-Stellung *trans*-Phenylethynyl-Gruppierungen enthält.

Das P-Atom und seine direkten Bindungspartner bilden eine trigonale Pyramide. Der VSEPR-Theorie^{38,39)} entsprechend sind durch den Raumbedarf des nichtbindenden Elektronenpaars am Phosphor die C-P-C-Winkel auf 101,5, 101,6 bzw. 104,0 (0,2)° verengt. Entsprechende Effekte wurden bisher bei allen „normal“ substituierten Triphenylphosphanen^{16,40-42)} gefunden. Eine Ausnahme ist Trimesitylphosphan⁴³⁾, dessen C-P-C-Winkel wegen des enormen Raumbedarfs der Mesitylgruppen zwi-

schen 107.9 und 111.2° liegen. *Dreissig* und *Plieth*¹⁷⁾ haben darauf hingewiesen, daß bei den Phosphanen die drei senkrecht zueinander stehenden p-Orbitale des Phosphors die Bindungen mit den Kohlenstoffatomen eingehen und daß die Aufweitungen der C–P–C-Winkel vom theoretischen Wert von 90° auf den Raumbedarf der Substituenten zurückzuführen sind. Betrachtet man jedoch die Bindungswinkel bei den Trihalogeniden des Phosphors (PX_3 , X = F, Cl, Br, I), dann stellt man eine nur geringe Abhängigkeit vom Raumbedarf der Halogenliganden fest ($98 - 102^\circ$)³⁹⁾, und die Strukturdaten verschied. substituierter Phosphane (Röntgenbeugung, Elektronenbeugung und Mikrowellenspektren)⁴⁴⁾ zeigen, daß die betreffenden Bindungswinkel relativ invariant bei $101 \pm 2^\circ$ liegen. Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse am dreibindigen Phosphor mit der VSEPR-Theorie erscheint uns daher plausibler.

7 enthält formal zwei *o*-substituierte Stilben-Strukturelemente. Diese sind im Gegensatz zu *trans*-Stilben⁴⁵⁾ nicht völlig eben, vielmehr sind die beiden Phenylringe aus Packungsgründen um 36.1° (bzw. 21.3°) gegeneinander verdreht.

Die beiden olefinischen C=C-Bindungslängen von 1.304 (7) Å sind im Vergleich zu der in den Internationalen Tabellen²²⁾ angegebenen C=C-Bindungslänge von 1.337 (6) Å signifikant verschieden, und interessanterweise finden auch *Finder*, *Newton* und *Allinger*⁴⁵⁾ bei einer verbesserten Strukturbestimmung von *trans*-Stilben zentrale Olefinbindungslängen von 1.318 und 1.295 Å. Die Bindungswinkel an den Olefin-C-Atomen sind auf 128.2 (4°), 128.6 (4°), 126.5 (4°) und 128.8 (5°) aufgeweitet.

Die Bindungslängen in den Phenylringen schwanken von $1.360 - 1.406$ Å, mit Ausnahme des Phenylrings C29–C34, dessen Bindungslängen von $1.324 - 1.408$ Å mit den starken Temperaturbewegungen der Atome an der Molekülperipherie zu erklären sind (maximale Werte für C31: $U_{11} = 0.1664$, $U_{22} = 0.0790$ und $U_{33} = 0.1185$ Å²).

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. Absolute Lösungsmittel wurden über Na/Paraffin-Suspension gekocht und abdestilliert. Bei allen Umsetzungen wurde mit Argon gesättigten Lösungsmitteln unter Ar-Atmosphäre gearbeitet.

Säulenchromatographie: Kieselgel (Merck, 0.0063–0.2 mm Korngröße), Al₂O₃ W250. – Dünnschichtchromatographie: Kieselgelplatten Merck. – Schmelzpunkte: Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (unkorrigiert). – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 oder HFX 90. – ³¹P-NMR-Spektren: Bruker HFX 90. – Massenspektren: MAT 711 Varian. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 221. – Elementaranalysen: vom hiesigen Institut bzw. Fa. I. Beetz, Kronach.

Röntgenstrukturanalysen: Die Berechnungen wurden auf der Großrechenanlage TR 440 am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt (Programmsysteme: SHELX, XANADU (Molekülgeometrie) und PLUTO (Zeichnungen)). Strukturfaktorlisten sowie Listen der anisotropen Temperaturparameter und Wasserstoffkoordinaten sind auf Anfrage erhältlich.

Darstellung der Phosphane 1a–c

Die Darstellung von **1b** wurde bereits veröffentlicht²⁾.

Diphenyl[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (1a): Zu 20.6 g (80 mmol) *o*-Bromtolan in 60 ml absol. Ether tropft man bei -20°C unter Rühren 52 ml einer 15proz. *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (Merck). Es entsteht eine hellgelbe Suspension, die man auf Raumtemp. kommen läßt. Dann tropft man eine Lösung von 17.6 g (80 mmol) Chlordiphenylphosphan in 80 ml absol. Ether so zu, daß die Reaktionsmischung siedet und erhitzt noch 30 min unter Rückfluß. Zur schwarzen Reaktionslösung wird solange Wasser gegeben, bis die Lösung rot ist. Dann fügt man 100 ml Benzol zu. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische dreimal mit Ar-gesättigtem Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird auf 30–40 ml eingengt und über eine Aluminiumoxidsäule (20 × 3 cm) unter Ar mit Benzol filtriert. Das hellgelbe Filtrat wird abgezogen und mit *n*-Hexan versetzt. **1a** kristallisiert im Kühlschrank. Ausb. 18.2 g (63%) gelbliche Kristalle, Schmp. 95°C . – MS (130°C): *m/e* (%) = 362 (34, M^+), 283 (16), 252 (13), 200 (19), 91 (100).
 $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{P}$ (362.4) Ber. C 86.17 H 5.28 Gef. C 86.04 H 5.22

Tris[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (1c): Zu 61.7 g (240 mmol) *o*-Bromtolan in 180 ml absol. Ether tropft man bei -20°C unter Rühren 120 ml einer 20proz. *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan. Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. gekommen ist, werden 11 g (80 mmol) Phosphortrichlorid in 60 ml Ether so zugegeben, daß die Reaktionsmischung siedet. Anschließend wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wird mit Eis gekühlt, mit 300 ml Benzol versetzt und mit 10proz. Salzsäure hydrolysiert. Die organische Phase wird dreimal mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtrieren über eine Al_2O_3 -Säule (20 × 3 cm) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert. Ausb. 19 g (42%) gelbe Kristalle, Schmp. 176°C . – MS (200°C): *m/e* (%) = 562 (100, M^+), 485 (49), 407 (25), 307 (35), 207 (20).
 $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{P}$ (562.4) Ber. C 89.70 H 4.80 Gef. C 90.99 H 5.04

Umsetzung der Phosphane **1a–c** mit Wasser

Diphenyl[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]phosphanoxid (2a): 4.35 g (12 mmol) **1a** werden in 200 ml handelsüblichem Ethanol 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Benzol/Cyclohexan (1 : 2) umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (66%) farblose Kristalle, Schmp. $169–170^{\circ}\text{C}$. – MS (200°C): *m/e* (%) = 380 (90, M^+), 303 (100), 225 (24), 199 (9), 78 (49).
 $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{OP}$ (380.4) Ber. C 82.09 H 5.66 P 8.14 Gef. C 82.34 H 5.83 P 7.87

Phenyl[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl][2-(2-phenylethynyl)phenyl]phosphanoxid (2b): 4.6 g (10 mmol) **1b** werden 45 min in 400 ml handelsüblichem Ethanol unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung im Rotationsverdampfer auf 25 ml eingengt. Über Nacht fallen gelbliche Kristalle aus, die abgesaugt, mehrmals mit Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.5 g (55%) farblose Kristalle, Schmp. $160–161^{\circ}\text{C}$. – MS (210°C): *m/e* (%) = 480 (73, M^+), 401 (100), 389 (15), 325 (28), 252 (39).
 $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{OP}$ (480.6) Ber. C 84.98 H 5.24 P 6.45 Gef. C 85.53 H 5.57 P 6.09

1,3-Diphenyl-6'-(phenylethenyliden)spiro[1-benzophosphorin-2(1H),1'-cyclohexa-2',4'-dien]-1-oxid (3): 2.0 g (4.3 mmol) **1b** werden in 200 ml handelsüblichem Ethanol 45 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die beiden Produkte **2b** und **3** säulenchromatographisch getrennt (60 × 3 cm Kieselgel, Benzol/Essigester = 1 : 1). Man erhält als erste Fraktion **2b** (Ausb. 0.92 g, 45%) und als zweite Fraktion **3** (Ausb. 0.29 g, 14%, gelbliche Kristalle, Schmp. 201°C). – MS (130°C): *m/e* (%) = 480 (100, M^+), 403 (73), 356 (64), 278 (37).
 $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{OP}$ (480.6) Ber. C 84.98 H 5.24 P 6.45 Gef. C 85.90 H 5.34 P 6.45

Sauer katalysierte Umsetzung von 1b mit Ethanol: 1.0 g (2.15 mmol) **1b** werden 30 min mit einem Tropfen konz. Salzsäure in 100 ml Ethanol gekocht. Nach Abkühlen wird die Lösung auf

wenige ml eingengt und zum Kristallisieren von **2b** einen Tag stehengelassen. Ausb. 0.63 g (59%).

Darstellung von 2b in Aceton/Wasser: 2.0 g (4.3 mmol) **1b** werden 12 h in 60 ml Aceton und 10 ml Wasser unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird **2b** säulenchromatographisch (60 × 3 cm Kieselgel, Benzol/Essigester = 1:1) isoliert und aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert, Ausb. 1.0 g (48%).

Darstellung von [D₂]-2b in Aceton/D₂O: 462 mg (1.0 mmol) **1b** werden 19 h in 80 ml absol. Aceton und 5 ml D₂O unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Cyclohexan/Benzol umkristallisiert. Ausb. 227 mg (47%) gelbliche Kristalle, Schmp. 157 °C.

C₃₄H₂₃D₂OP (482.6) Ber. C 84.63 H(D) 5.64 P 6.42 Gef. C 84.72 H(D) 5.52 P 6.00

[2-(trans-2-Phenylethenyl)phenyl]bis[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphanoxid (2c): 12 g (21 mmol) **1c** werden in 1000 ml handelsüblichem Ethanol 90 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird im Rotationsverdampfer auf 100 ml eingengt. Über Nacht fallen Kristalle aus, die abgesaugt und mit Ethanol gewaschen werden. Ausb. 11 g (88%) leicht gelbliche Kristalle, Schmp. 205–207 °C. – MS (200 °C): *m/e* (%) = 580 (100, M⁺), 503 (45), 488 (9), 472 (6), 290 (9), 178 (7).

C₄₂H₂₉OP (580.7) Ber. C 86.88 H 5.03 P 5.33 Gef. C 85.72 H 4.85 P 5.18

Darstellung von 2c in Aceton/Wasser: 562 mg (1.0 mmol) **1c** werden 10 h in 75 ml Aceton und 5 ml Wasser gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 493 mg (85%).

Darstellung von [D₂]-2c in Aceton/D₂O: Vorschrift analog Aceton/Wasser. Ausb. 357 mg (61%) farblose Kristalle, Schmp. 200 °C.

C₄₂H₂₇D₂OP (582.7) Ber. C 86.57 H(D) 5.36 P 5.32 Gef. C 87.37 H(D) 5.03 P 5.08

Darstellung der Phosphane 4a, b und 7

Diphenyl[2-(trans-phenylethenyl)phenyl]phosphan (4a): 1.0 g (2.7 mmol) **2a** wird in 40 ml absol. Toluol mit 2 ml Trichlorsilan (20 mmol) 20 h unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wird mit konz. Kalilauge hydrolysiert. Die abgetrennte organische Phase wird zweimal mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, 10 × 1 cm, Toluol, Ar) wird das Toluol abgezogen. Ausb. 472 mg (49%) weißliche Kristalle, Schmp. 83 °C. – IR (KBr): C = C_{trans} 960 cm⁻¹. – FT-¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ_B = 6.9, δ_A = 7.9, J_{AB} = 16 Hz. – ³¹P{¹H}-FT-NMR (CHCl₃, H₃PO₄ extern): δ = -14.2. – MS (250 °C): *m/e* (%) = 364 (100, M⁺), 287 (49), 183 (29).

C₂₆H₂₁P (364.4) Ber. C 85.69 H 5.81 Gef. C 84.91 H 5.71

Phenyl[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl][2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (4b) und Phenylbis[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]phosphan (7): 1.454 g (3.0 mmol) **2b** werden in 80 ml absol. Toluol mit 3 ml Trichlorsilan (30 mmol) 4 h unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit konz. Kalilauge hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, dreimal mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Säulenchromatographie erhält man 938 mg (66%) Gemisch aus **4b** und **7** (Säule 20 × 2 cm, Kieselgel, Toluol, Ar). – ³¹P{¹H}-FT-NMR (Toluol, H₃PO₄ ext.): δ = -18.2 (**4b**).

7: 480 mg (1.0 mmol) **2b** werden in 50 ml absol. Toluol mit 1 ml Trichlorsilan (10 mmol) 24 h unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie bei **4a**. Nach Übersichten des entstandenen Öls mit wenig *n*-Hexan fallen in der Kälte langsam Kristalle aus. Ausb. 67 mg (15%) gelbliche Kristalle, Schmp. 117 °C. – IR (KBr): C = C_{trans} 960 cm⁻¹ (sst). – FT-¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ_B =

6.9, $\delta_A = 7.8$, $J_{AB} = 16$ Hz. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR (CHCl_3 , H_3PO_4 ext.): $\delta = -23.8$. – MS (200°C): m/e (%) = 466 (77, M^+), 389 (40), 380 (65), 286 (100), 273 (29), 202 (27).

$\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{P}$ (466.6) Ber. C 87.53 H 5.83 Gef. C 88.37 H 6.38

Umsetzung von 2c mit Trichlorsilan: 580 mg (1.0 mmol) **2c** werden mit 1 ml Trichlorsilan (10 mmol) in 50 ml absol. Toluol 24 h unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Reaktionslösung wird mit 20 ml konz. Kalilauge hydrolysiert. Anschließend wird die organische Phase mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Dabei fällt ein gelbliches Produkt aus, das abfiltriert und bei 50°C/0.15 Torr einige Stunden in der Trockenpistole getrocknet wird. Das Pulver ist weder in Wasser noch in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich. – IR (KBr): 2210 cm^{-1} . – Glührückstand 54.86%.

Elementaranalyse: Gef. C 35.35 H 2.95 Cl 2.85

Diphenyl[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]phosphansulfid (8a): 1.0 g (2.6 mmol) **2a** werden zusammen mit 1.17 g (5.3 mmol) P_2S_5 in 70 ml Xylol 30 min unter Rückfluß gekocht. **8a** wird über eine Säule (Kieselgel, Toluol/Essigester = 8:1) gereinigt. Man erhält ein stark riechendes Öl, das nach einigen Stunden langsam kristallisiert. Ausb. 685 mg (66%) gelbliche Kristalle, Schmp. 118–120°C. – IR (KBr): C=C_{trans} 955 (m), P=S 635 cm^{-1} (st). – FT- ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int.): $\delta_B = 6.8$, $\delta_A = 7.8$, $J_{AB} = 16$ Hz. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR (Toluol, H_3PO_4 ext.): $\delta = +40.6$. – MS (200°C): m/e (%) = 396 (7, M^+), 363 (2), 294 (9), 256 (30), 149 (27), 105 (100).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{PS}$ (396.5) Ber. C 78.76 H 5.34 S 8.09 Gef. C 78.77 H 5.41 S 8.36

- 1) *W. Winter*, Tetrahedron Lett. **1975**, 3913.
- 2) *W. Winter*, Chem. Ber. **109**, 2405 (1976).
- 3) *W. Winter*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1116 (1976).
- 4) *W. Winter* und *J. Strähle*, Chem. Ber. **110**, 1477 (1977).
- 5) *W. Winter*, Chem. Ber. **110**, 2168 (1977).
- 6) *W. Winter*, Angew. Chem. **87**, 172 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 170 (1975).
- 7) *W. Winter*, Angew. Chem. **88**, 260 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 241 (1976).
- 8) *W. Winter* und *J. Strähle*, Angew. Chem. **90**, 142 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 128 (1978).
- 9) *W. Winter*, Angew. Chem. **90**, 1003 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 947 (1978); zum Mechanismus und zur Reaktion von PPh_3 , Phenylacetylen und H_2O s. auch *S. Trippett* und *B. J. Walker*, Chem. Commun. **1965**, 106; *D. W. Allen* und *J. C. Tebby*, Tetrahedron **23**, 2795 (1967), sowie *E. M. Richards* und *J. C. Tebby*, Chem. Commun. **1969**, 494.
- 10) 10a) *I. E. Mulvaney* und *L. J. Carr*, J. Org. Chem. **33**, 3286 (1968). – 10b) *E. Müller* und *G. Zountsas*, Chem.-Ztg. **98**, 41 (1974).
- 11) *E. Pertsch*, *T. Clerk*, *J. Seibl* und *W. Simon*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, S. I 235, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- 12) Lit. ¹¹⁾, S. I 25.
- 13) Lit. ¹¹⁾, S. H 205.
- 14) Lit. ¹¹⁾, S. I 70.
- 15) *W. Winter*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1335 (1977).
- 16) *T. S. Cameron* und *B. Dahlèn*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 1737.
- 17) *W. Dreissig* und *K. Plieth*, Acta Crystallogr., Sect. B **27**, 1140 und 1147 (1971).
- 18) *G. Bandoli*, *G. Bartolozzo*, *D. A. Clemente*, *U. Croatto* und *C. Panattoni*, J. Chem. Soc. A **1970**, 2778.
- 19) *J. J. deBoer* und *D. Bright*, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 797 (1974).
- 20) *M. Ul-Haque*, J. Chem. Soc. B **1971**, 117, s. dort weitere Literaturstellen.
- 21) *H. Irngartinger* und *H.-U. Jäger*, Angew. Chem. **88**, 615 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 562 (1976).
- 22) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 276, The Kynoch Press, Birmingham 1968.

- 23) W. L. Duax, C. M. Weeks und D. C. Rohrer, *Top. Stereochem.* **9**, 271 (1976).
- 24) L. Maier, Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphines, in *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 5, S. 27 ff., ed. F. A. Cotton, Interscience Publishers Inc., New York 1963.
- 25) F. Hein, K. Issleib und H. Rabold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **287**, 208 (1956).
- 26) L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958).
- 27) K. Issleib und G. Grams, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **299**, 58 (1959).
- 28) K. Sasse in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XII/1, Thieme, Stuttgart 1963.
- 29) L. Maier, *Helv. Chim. Acta* **47**, 2137 (1964).
- 30) H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* **97**, 1988 (1964).
- 31) H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.* **98**, 171 (1965).
- 32) L. Horner und W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1157.
- 33) K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7012 (1969).
- 34) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 407 (1979).
- 35) S. Pawlenko in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. XIII/5, S. 106 ff., Thieme, Stuttgart 1980.
- 36) L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, *Chem. Ber.* **92**, 2088 (1959).
- 37) D. E. C. Corbridge, *Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, S. 24, Second Edition, Elsevier, New York 1980.
- 38) J. Emsley und D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, Publishers, London, New York, Hagerstown, San Francisco 1976.
- 39) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London 1972.
- 40) W. Dreissig und K. Plieth, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **135**, 294 (1972).
- 41) H. J. Kuhn und K. Plieth, *Naturwissenschaften* **53**, 359 (1966).
- 42) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- 43) E. D. Morris jr. und C. E. Nordman, *Inorg. Chem.* **8**, 1673 (1969).
- 44) L. Maier in *Organic Phosphorus Compounds*, S. 95 ff., Herausg. L. Maier und G. M. Kosolapoff, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 45) C. J. Finder, M. G. Newton und N. L. Allinger, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 411 (1974).

[198/81]