

Beiträge zur Chemie des Phosphors, 131<sup>1,2)</sup>

## Synthese und Eigenschaften der Methylenediphosphirane (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = CR<sub>2</sub> (R = H, Me, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

Marianne Baudler\*, Franz Saykowski, Michael Hintze, Karl-Friedrich Tebbe,  
Thomas Heinlein, Antje Vissers und Magda Fehér

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 16. Juni 1983

Die ersten Methylenediphosphirane (Diphosphamethylencyclopropane) (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub> (**1**), (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = CMe<sub>2</sub> (**2**) und (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = C(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**) wurden durch [2 + 1]-Cyclokondensation von K(*t*-Bu)P – P(*t*-Bu)K mit den entsprechenden 1,1-Dichlorolefinen synthetisiert. Als Nebenprodukte entstehen die Homocyclophosphane (*t*-BuP)<sub>n</sub> (n = 4,3) und im Fall von **1** vor allem H(*t*-Bu)P – P(*t*-Bu)H. Die Dreiringheterocyclen **2** und **3** konnten als thermisch überraschend beständige Verbindungen in reiner Form isoliert werden. **3** besitzt nach der Röntgenstrukturanalyse annähernd die Symmetrie C<sub>2</sub> und enthält mit  $\bar{\varphi}$  (P – P – C) = 52.4° einen der kleinsten experimentell gesicherten Bindungswinkel am Phosphor. Längs [100] liegen fehlgeordnet mit *n*-Pentan gefüllte Kanäle vor.

Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 131<sup>1,2)</sup>

## Synthesis and Properties of the Methylenediphosphiranes (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = CR<sub>2</sub> (R = H, Me, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

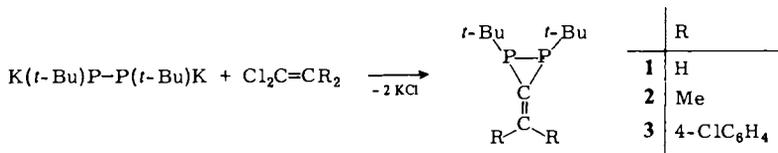
The first methylenediphosphiranes (diphosphamethylencyclopropanes) (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = CH<sub>2</sub> (**1**), (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = CMe<sub>2</sub> (**2**), and (*t*-BuP)<sub>2</sub>C = C(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**) were synthesized by [2 + 1] cyclocondensation of K(*t*-Bu)P – P(*t*-Bu)K with the corresponding 1,1-dichloroolefins. The homocyclophosphanes (*t*-BuP)<sub>n</sub> (n = 4,3) and in the case of **1** mainly H(*t*-Bu)P – P(*t*-Bu)H are formed as by-products. The three-membered heterocycles **2** and **3** could be purely isolated as surprisingly stable compounds. According to an X-ray single-crystal analysis **3** possesses approximately C<sub>2</sub> symmetry and exhibits one of the smallest bonding angles  $\bar{\varphi}$  (P – P – C) = 52.4° on a phosphorus atom experimentally proved so far. Along [100] there are canals filled with disordered *n*-pentane molecules.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über homo- und heterocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen<sup>3,4)</sup> konnten wir kürzlich über die ersten Diphosphirane (*t*-BuP)<sub>2</sub>CR<sub>2</sub> (R = H; H, Me; Me) berichten<sup>5,6)</sup>. Der Ersatz eines >P(*t*-Bu)-Ringgliedes in Tri-*tert*-butylecylotriphosphan<sup>7)</sup> durch eine >CR<sub>2</sub>-Gruppe setzt die Stabilität des Dreiringgerüsts nicht wesentlich herab. Daher interessierte es, ob auch entsprechende Methylenediphosphirane mit exocyclischer C = C-Doppelbindung existenzfähig und isolierbar sind. Cyclopropane mit exoständiger Methylengruppe besitzen im allgemeinen

eine hohe Reaktivität. Im folgenden wird über die Synthese der ersten Methylendiphosphirane (Diphosphamethylencyclopropane) (*t*-BuP)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (**1**), (*t*-BuP)<sub>2</sub>C=CMe<sub>2</sub> (**2**) und (*t*-BuP)<sub>2</sub>C=C(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**) berichtet, die thermisch überraschend beständig sind.

### Präparative Ergebnisse

**1–3** wurden durch [2 + 1]-Cyclokondensation von 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyldiphosphid<sup>8)</sup> mit 1,1-Dichlorethen, 1,1-Dichlor-2-methyl-1-propen bzw. 1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen (DDE) dargestellt.



Wie bei der Synthese anderer Phosphor-Dreiringheterocyclus<sup>3,4)</sup> wird die Umsetzung in *n*-Pentan oder Toluol durchgeführt, da polare Solventien, wie Tetrahydrofuran, Ringumlagerungsreaktionen begünstigen. Im Temperaturbereich zwischen –78 und 0°C ist die Bildung von **1–3** im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum jeweils durch ein Singulett in dem für Phosphor-Dreiringverbindungen charakteristischen Hochfeldbereich<sup>3,4)</sup> nachweisbar (siehe unten). Daneben entstehen größere Mengen von Tetra-*tert*-butylcyclotetraphosphan<sup>9)</sup>, etwas Tri-*tert*-butylcyclotriphosphan<sup>7)</sup> und im Fall von **1** weitere Organylphosphane, vor allem 1,2-Di-*tert*-butyldiphosphan<sup>10)</sup>. Während **1** im Reaktionsgemisch raschen Folgereaktionen unter Wasserstoff-Metall-Austausch an der Doppelbindung unterliegt und daher nur auf 70% angereichert werden konnte, wurden **2** und **3** analysenrein isoliert.

### Eigenschaften und Spektren der Methylendiphosphirane **1–3**

**1** und **2** sind bei Raumtemperatur farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten. **3** ist ein blaßgelber sublimierbarer Feststoff; aus verdünnten *n*-Pentan-Lösungen kristallisiert es in nahezu farblosen, durchscheinenden Nadeln, die im Ölpumpenvakuum zerspringen (siehe unten). **1–3** sind unter Schutzgas bei Raumtemperatur beständig und zeigen keine Tendenz zur Dimerisierung. Obgleich **1** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, kann es nach Abtrennung vom Reaktionssumpf im Gemisch mit H<sub>2</sub>(*t*-BuP)<sub>2</sub> ohne nachweisbare Veränderung auf 100°C erhitzt werden; **2** und **3** sind thermisch sogar noch beständiger. Alle Verbindungen werden durch Luftsauerstoff oxidiert, sind aber nicht selbstentzündlich und lösen sich leicht in Ethern sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

In den Massenspektren (12 eV) von **1–3** entspricht jeweils die intensivste Signalgruppe dem M<sup>+</sup>-Ion in der berechneten Isotopenverteilung. Die Fragmentierung erfolgt unter Abspaltung der *tert*-Butylgruppen sowie bei **3** eines Cl-Atoms, wodurch die Stabilität des P<sub>2</sub>C=C-Gerüsts belegt ist.

Die Molekülschwingungsspektren von **2** und **3** zeigen jeweils eine intensive Bande bei 1653 bzw. 1588 cm<sup>-1</sup>, die der C=C-Streckschwingung entspricht und im Vergleich zu

Methylencyclopropan<sup>11-13</sup>) um etwa 85 bzw. 145 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist.

Der Beweis für die Methylendiphosphiran-Struktur von 1–3 ergibt sich aus den Kernresonanzspektren.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum beobachtet man jeweils ein Hochfeld-Singulett [1: δ = -143.2 (Gemisch mit 30% H<sub>2</sub>(*t*-BuP)<sub>2</sub>, Benzol, 5%, 25 °C); 2: -139.1 (Benzol, 10%, 27 °C); 3: -149.5 ([D<sub>12</sub>]Cyclohexan, 20%, 25 °C)]. Die Signale aller Verbindungen liegen somit im charakteristischen Dreiringbereich<sup>3,4</sup>) und sind nahezu lagegleich mit den isoelektronischen aminosubstituierten Diphosphaborirane (*t*-BuP)<sub>2</sub>BNR<sub>2</sub><sup>14</sup>). Die Hochfeldverschiebung bei 3 gegenüber 1 und 2 dürfte auf Mesomerieeffekte zurückzuführen sein.

Die <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektren von 2 und 3 zeigen jeweils ein Singulett für die *tert*-Butylgruppen sowie bei 2 ein Singulett für die Methylgruppen und bei 3 vier Signale für die AA'BB'-Systeme der aromatischen Protonen. Bei Kopplung mit den Phosphorkernen spalten die Singulets der *tert*-Butylgruppen zu Pseudotripletts (Kopplung höherer Ordnung) auf. Im <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR-Spektrum von gelöstem grobkristallinen, nur kurzzeitig getrocknetem 3 tritt zusätzlich ein schwacher Signalberg für *n*-Pentan entsprechend einer mittleren Zusammensetzung der Kristalle von 3 · 0.5 *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> auf (siehe oben und Röntgen-Strukturanalyse).

Die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P}-NMR-Spektren von 2 und 3 weisen jeweils ein Singulett für die primären bzw. tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen sowie je eine Resonanzlinie für das Kohlenstoffatom im Ring und in der Methylengruppe auf; die Substituenten an der Doppelbindung erzeugen zusätzlich bei 2 ein Singulett, bei 3 vier Resonanzlinien. Die Zuordnung der Signale (siehe Exp. Teil) ergibt sich aufgrund der relativen Intensitäten, der chemischen Verschiebungen und der Aufspaltungen durch C–P- bzw. C–H-Kopplung in den entsprechenden unentkoppelten Spektren. Bemerkenswert ist die Vergrößerung des Betrages der <sup>1</sup>J(CP)-Kopplung im Ring gegenüber den Diphosphirane (*t*-BuP)<sub>2</sub>CR<sub>2</sub><sup>5,6</sup>).

Insgesamt bestätigen alle NMR-spektroskopischen Befunde, daß 1–3 Methylendiphosphirane sind. Bezüglich der räumlichen Anordnung der *tert*-Butylgruppen erlauben die NMR-Spektren keine eindeutigen Aussagen; doch sollten die Substituenten am Phosphor – wie in anderen (*t*-BuP)<sub>2</sub>X-Heterocyclen<sup>3,4</sup>) – *trans*-ständig zueinander angeordnet sein. Dies wird durch das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse von 3 bestätigt, die insbesondere zur Ermittlung der endocyclischen Winkel im Dreiring durchgeführt wurde.

### Kristall- und Molekülstruktur von (*t*-BuP)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · x *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> (x ≈ 0.5)

Die Nadeln von 3 zerfallen aufgrund der leichten Abgabe des eingelagerten Lösungsmittels (siehe unten) häufig zu aufgefasernten Büscheln und werden beim Trocknen im Vakuum völlig zerstört. Die Kristalldaten sind: *a* = 605.2(4), *b* = 1637.8(3), *c* = 2518.0(7) pm, β = 89.21(4)°, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (Nr. 14), monoklin, *Z* = 4. Lageparameter und Temperaturkoeffizienten sind in Tab. 1, wichtige Abstände und Bindungswinkel in Tab. 2 zusammengestellt.

Das wegen *trans*-Stellung der *tert*-Butyl-Substituenten chirale Molekül 3 hat im Kristall näherungsweise die Symmetrie C<sub>2</sub> (Abb. 1). Bedingt durch die exocyclische Dop-

pelbindung ( $d(C3 - C4) = 135(1) \text{ pm}$ ) und den  $P_2C$ -Dreiring ist das  $P_2C = C$ -Gerüst nahezu planar. Die beiden kaum verzerrten und fast ebenen  $C_6H_4$ -Gruppen sind erwartungsgemäß gegeneinander und gegen die Hauptebene des Moleküls verdreht. Jedes Chloratom liegt annähernd in der aus C4 und dem zugehörigen  $C_6H_4$ -Ring aufgespannten Ebene. Die Geometrie der *tert*-Butylsubstituenten gleicht der anderer entsprechender Phosphor-Dreiring-Verbindungen<sup>15)</sup>.

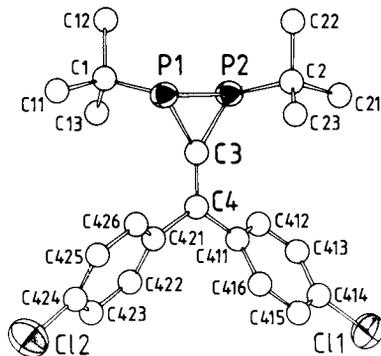


Abb. 1. Bild von **3** mit den Atombezeichnungen und Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) für P und Cl. Die Wasserstoff-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Tab. 1.  $(t\text{-BuP})_2C_2(4\text{-ClC}_6H_4)_2 \cdot x n\text{-C}_5H_{12}$  ( $x \approx 0.5$ ): Lageparameter und Temperaturkoeffizienten (Standardabweichung) der Atome der geordneten Teilstruktur. Die isotropen thermischen Parameter  $U [10^{-20} \text{ m}^2]$  sind über  $T = \exp[-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2]$ , die anisotropen  $U_{ij} [10^{-20} \text{ m}^2]$  über  $T = \exp[-2\pi^2 \cdot \sum_i \sum_j U_{ij} \cdot h_i h_j \cdot a_i^* a_j^*]$  definiert

| Atom  | x           | y            | z            | U          | Atom      | x            | y            | z            | U         |
|---|-------------|--------------|--------------|------------|-----------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| P1  | 0.1263 (5)  | 0.63285 (16) | 0.4175 (10)  |            | P2        | 0.3715 (5)   | 0.56654 (16) | 0.36912 (10) |           |
| C1  | 0.2879 (18) | 0.6771 (6)   | 0.4729 (4)   | 0.062 (3)  | C2        | 0.2070 (17)  | 0.4880 (6)   | 0.3320 (4)   | 0.051 (3) |
| C11   | 0.1330 (23) | 0.7380 (8)   | 0.5004 (5)   | 0.107 (5)  | C21       | 0.3517 (19)  | 0.4557 (7)   | 0.2875 (4)   | 0.074 (3) |
| C12   | 0.3500 (26) | 0.6118 (8)   | 0.5109 (5)   | 0.127 (5)  | C22       | 0.1580 (23)  | 0.4193 (7)   | 0.3713 (5)   | 0.104 (5) |
| C13   | 0.4888 (22) | 0.7242 (8)   | 0.4567 (5)   | 0.116 (5)  | C23       | -0.0069 (19) | 0.5207 (7)   | 0.3086 (4)   | 0.086 (4) |
| C3  | 0.2533 (16) | 0.6647 (5)   | 0.3557 (3)   | 0.044 (3)  | C4        | 0.2529 (16)  | 0.7266 (5)   | 0.3201 (3)   | 0.045 (3) |
| C411  | 0.3696 (16) | 0.7196 (5)   | 0.2684 (3)   | 0.041 (3)  | C421      | 0.1331 (16)  | 0.8050 (6)   | 0.3309 (3)   | 0.042 (3) |
| C412  | 0.5775 (17) | 0.6838 (6)   | 0.2632 (4)   | 0.045 (3)  | C422      | 0.2343 (17)  | 0.8782 (6)   | 0.3188 (4)   | 0.049 (3) |
| C413  | 0.6844 (18) | 0.6773 (6)   | 0.2140 (4)   | 0.053 (3)  | C423      | 0.1288 (18)  | 0.9530 (6)   | 0.3282 (4)   | 0.058 (3) |
| C414  | 0.5802 (17) | 0.7060 (6)   | 0.1703 (4)   | 0.050 (3)  | C424      | -0.0824 (18) | 0.9519 (6)   | 0.3493 (4)   | 0.058 (3) |
| C415  | 0.3801 (18) | 0.7434 (6)   | 0.1739 (4)   | 0.051 (3)  | C425      | -0.1856 (18) | 0.8797 (7)   | 0.3629 (4)   | 0.060 (3) |
| C416  | 0.2734 (16) | 0.7507 (6)   | 0.2225 (4)   | 0.048 (3)  | C426      | -0.0763 (17) | 0.8058 (6)   | 0.3533 (4)   | 0.050 (3) |
| Cl1   | 0.7114 (6)  | 0.69629 (19) | 0.10866 (11) |            | Cl2       | -0.2239 (6)  | 0.04295 (17) | 0.35746 (13) |           |
| $U_{11}$ $U_{22}$ $U_{33}$ $U_{12}$ $U_{13}$ $U_{23}$ |             |              |              |            |           |              |              |              |           |
| P1  | 0.054 (2)   | 0.053 (2)    | 0.045 (2)    | 0.008 (2)  | 0.010 (2) | 0.007 (2)    |              |              |           |
| P2  | 0.054 (2)   | 0.046 (2)    | 0.047 (2)    | 0.008 (2)  | 0.004 (2) | 0.007 (1)    |              |              |           |
| C11   | 0.133 (3)   | 0.086 (2)    | 0.058 (2)    | -0.000 (2) | 0.041 (2) | -0.008 (2)   |              |              |           |
| C12   | 0.131 (3)   | 0.064 (2)    | 0.112 (3)    | 0.051 (2)  | 0.003 (2) | -0.006 (2)   |              |              |           |

Ein besonders auffälliges Strukturmerkmal ist der endocyclische Winkel  $\bar{\varphi} (P - P - C) = 52.4(3)^\circ$ , welcher einer der kleinsten bisher experimentell gesicherten Bindungswinkel am Phosphor ist. Der Winkel  $\varphi (P - C - P)$  beträgt  $75.2(3)^\circ$  und ist damit wesent-

Tab. 2.  $(t\text{-BuP})_2\text{C}_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2 \cdot x n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  ( $x \approx 0.5$ ): Abstände in pm und Bindungswinkel in Grad (Standardabweichung)

| <u>Bindungslängen</u> |              |                |            |
|-----------------------|--------------|----------------|------------|
|                       | P1-P2        | 219.5 (4)      |            |
| P1-C3                 | 180.4 (8)    | P2-C3          | 179.4 (9)  |
| -C1                   | 186.1 (11)   | -C2            | 188.3 (10) |
| C1-C11                | 152.8 (17)   | C2-C21         | 150.8 (15) |
| -C12                  | 148.7 (17)   | -C22           | 152.5 (16) |
| -C13                  | 149.2 (17)   | -C23           | 152.7 (15) |
|                       | C3-C4        | 135.3 (11)     |            |
| C4-C411               | 147.7 (11)   | C4-C421        | 149.8 (13) |
| C411-C412             | 139.3 (14)   | C421-C422      | 137.8 (14) |
| C412-C413             | 139.4 (14)   | C422-C423      | 140.0 (14) |
| C413-C414             | 136.0 (15)   | C423-C424      | 137.8 (15) |
| C414-C415             | 135.9 (15)   | C424-C425      | 137.8 (15) |
| C415-C416             | 138.1 (14)   | C425-C426      | 139.9 (15) |
| C416-C411             | 139.7 (13)   | C426-C421      | 137.9 (14) |
| C414-C11              | 174.1 (11)   | C424-C12       | 173.0 (11) |
| <u>Bindungswinkel</u> |              |                |            |
|                       | P1-C3-P2     | 75.2 (3)       |            |
| P2-P1-C3              | 52.2 (3)     | P1-P2-C3       | 52.6 (3)   |
| P2-P1-C1              | 104.5 (4)    | P1-P2-C2       | 104.8 (3)  |
| C3-P1-C1              | 108.2 (4)    | C3-P2-C2       | 107.7 (4)  |
| P1-C1-C11             | 105.6 (8)    | P2-C2-C21      | 107.6 (7)  |
| -C12                  | 110.0 (8)    | -C22           | 106.3 (7)  |
| -C13                  | 115.5 (8)    | -C23           | 114.1 (7)  |
| C11-C1-C12            | 109.7 (9)    | C21-C2-C22     | 109.2 (9)  |
| -C13                  | 106.2 (9)    | -C23           | 108.8 (8)  |
| C12-C1-C13            | 109.6 (10)   | C22-C2-C23     | 110.5 (9)  |
| P1-C3-C4              | 141.6 (7)    | P2-C3-C4       | 143.2 (7)  |
| C3-C4-C411            | 121.4 (8)    | C3-C4-C421     | 121.8 (7)  |
|                       | C411-C4-C421 | 116.8 (7)      |            |
| C4-C411-C412          | 122.4 (8)    | C4-C421-C422   | 119.5 (8)  |
| -C416                 | 120.1 (8)    | -C426          | 121.5 (9)  |
| C416-C411-C412        | 117.5 (8)    | C426-C421-C422 | 119.0 (9)  |
| C411-C412-C413        | 121.6 (9)    | C421-C422-C423 | 121.6 (9)  |
| C412-C413-C414        | 118.6 (10)   | C422-C423-C424 | 118.2 (9)  |
| C413-C414-C415        | 121.6 (10)   | C423-C424-C425 | 121.4 (10) |
| C414-C415-C416        | 120.2 (9)    | C424-C425-C426 | 119.2 (10) |
| C415-C416-C411        | 120.4 (9)    | C425-C426-C421 | 120.6 (9)  |
| C413-C414-C11         | 118.6 (8)    | C423-C424-C12  | 119.3 (8)  |
| C415-C414-C11         | 119.7 (8)    | C425-C424-C12  | 119.2 (8)  |

lich größer als der Ringinnenwinkel am  $sp^2$ -hybridisierten C-Atom in Methylencyclopropan ( $63.87^\circ$ <sup>16)</sup> bzw. in 1-Methylen-*trans*-2,3-dicarboxycyclopropan ( $62^\circ$ <sup>17)</sup>). Beide Befunde dürften vor allem auf den größeren Kovalenzradius des Phosphors im Vergleich zum Kohlenstoff zurückzuführen sein. Wie beim Diphosphaboriran (*t*-BuP)<sub>2</sub>BNEt<sub>2</sub><sup>18)</sup> und in anderen Phosphor-Dreiringverbindungen<sup>15)</sup> werden offensichtlich auch bei **3** die endocyclischen Winkel weitgehend durch die Bindungsabstände bestimmt, die weniger flexibel als die Ringinnenwinkel sind.

Die Packung der Moleküle von **3** folgt den bekannten Prinzipien (Abb. 2), läßt aber Kanäle frei, die fast kontinuierlich mit Rest-Elektronendichte gefüllt sind. Diese wird durch eingelagerte *n*-Pentan-Moleküle verursacht, die wegen Incommensurabilität mit der Gittertranslation die Kanäle fehlgeordnet füllen. Aus Packungsgründen wird pro Molekül **3** ungefähr ein halbes *n*-Pentan-Molekül eingebaut.

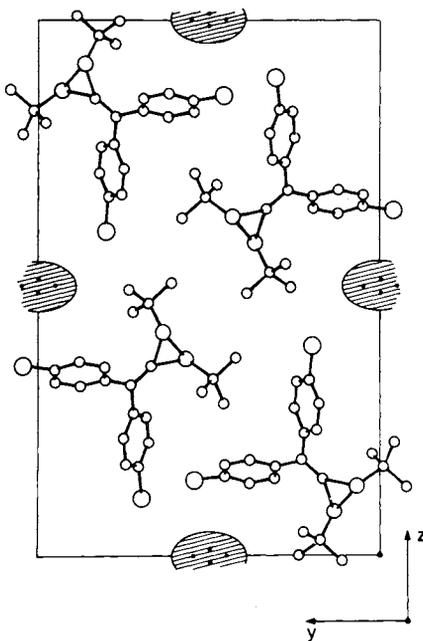


Abb. 2.  $(t\text{-BuP})_2\text{C}_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2 \cdot x n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  ( $x \approx 0.5$ ). Projektion der Kristallstruktur längs [100]. Die durch *n*-Pentan fehlgeordnet besetzten Kanäle sind schraffiert eingetragen und die Lagen des Split-Modells als Punkte gekennzeichnet

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

## Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und Ar-gesättigt.

NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer WP 60 (<sup>31</sup>P) und HX 90 E (<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) der Fa. Bruker-Physik AG sowie modifiziertes Kerninduktionsspektrometer KIS 2 (<sup>1</sup>H) der Fa. Spectro-

spin. – Massenspektren: Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 457 und 580. – Ramanspektren: Cary 82 Raman-Spektrophotometer (Argon- und Krypton-Laser der Fa. Coherent Radiation).

*1,2-Dikalium-1,2-di-tert-butylidiphosphid* wurde durch Spaltung von  $(t\text{-BuP})_4$ <sup>9)</sup> mit Kalium im Verhältnis 1 : 4 nach Lit.<sup>8)</sup> dargestellt.

*1,2-Di-tert-butyl-3-methylen-1,2-diphosphiran (1)*: 5.6 g (57.8 mmol) 1,1-Dichlorethen in 150 ml *n*-Pentan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren innerhalb von 2.5 h zu einer Suspension von 15.4 g (53.0 mmol)  $\text{K}_2(t\text{-BuP})_2 \cdot 0.5$  THF in 150 ml Pentan getropft. Man rührt 4 h bei  $-78^\circ\text{C}$  nach, saugt vom Niederschlag in der Kälte ab und zieht aus dem blaßgelben Filtrat das Lösungsmittel unterhalb von  $-20^\circ\text{C}$  vollständig ab. Aus dem Rückstand werden die leichter flüchtigen Bestandteile rasch bei  $10^{-2}$  Torr über ein Kniestück abdestilliert (Badtemp.  $\leq 110^\circ\text{C}$ , Vorlage  $-78^\circ\text{C}$ ). Man erhält 0.70 g Kondensat, das neben **1** ( $= 28$  mol-%) überwiegend aus  $\text{H}_2(t\text{-BuP})_2$  (66 mol-%) besteht. Abkondensieren der flüchtigeren Anteile (Raumtemp., Vorlage  $-16^\circ\text{C}$ ,  $10^{-2}$  Torr) ergibt als Rückstand etwa 70proz. **1** (Rest  $\text{H}_2(t\text{-BuP})_2$ , <sup>31</sup>P-NMR). – MS (12 eV,  $25^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 202$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 146 (80,  $\text{H}(t\text{-Bu})\text{P}_2\text{C}=\text{CH}_2^+$ ), 57 (8,  $t\text{-Bu}^+$ ).

*1,2-Di-tert-butyl-3-(1-methylethyliden)-1,2-diphosphiran (2)*: 4.4 g (35.2 mmol) 1,1-Dichlor-2-methyl-1-propen in 25 ml *n*-Pentan werden bei  $0^\circ\text{C}$  wie bei **1** innerhalb von 45 min mit 10 g (34.4 mmol)  $\text{K}_2(t\text{-BuP})_2 \cdot 0.5$  THF in 250 ml Pentan umgesetzt. Man rührt 15 h bei Raumtemp. nach, saugt vom Niederschlag ab, wäscht ihn 5mal mit je 20 ml Pentan und zieht aus dem vereinigten Filtraten das Lösungsmittel vollständig ab. Der Rückstand wird über eine Mikro-Zincke-Apparatur im Hochvakuum destilliert; bei  $36-40^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  Torr gehen 1.8 g **2** über (Reinheit 95%, Rest  $t\text{-BuP}(\text{HC}=\text{CMe}_2)_2$  und  $t\text{-BuP}(\text{HC}=\text{CMe}_2)(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)$ ; <sup>31</sup>P-NMR). Ein noch reineres Produkt wird erhalten, wenn anschließend bei 0.6 Torr über ein Destillationsrohr (25 cm  $\times$  5 mm) etwa 0.7 g Vorlauf abdestilliert werden und die restliche Substanz im Hochvak. redestilliert wird; Ausb. 1.0 g **2** (13%, bezogen auf eingesetztes Phosphid), Reinheit 100%. – <sup>1</sup>H(<sup>31</sup>P)-NMR (Benzol, 10proz.,  $26^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.06$  (s, 18 H,  $t\text{-Bu}$ ), 2.03 (s, 6 H, Me). – <sup>13</sup>C(<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P)-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, 50proz.,  $29^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 27.7$  (s, 2 C, =CMe<sub>2</sub>), 29.8 (s, 2 C, PC), 30.1 (s, 6 C, PCC), 128.6 (s, 1 C, P<sub>2</sub>C=), 145.8 (s, 1 C, P<sub>2</sub>C=C); <sup>1</sup>J(CP) = 63.5 (P<sub>2</sub>C=); <sup>2</sup>J(CCP) = 6.0 Hz (P<sub>2</sub>C=C). – MS (12 eV,  $25^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 230$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 174 (81,  $\text{H}(t\text{-Bu})\text{P}_2\text{C}=\text{CMe}_2^+$ ), 118 (3,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{C}=\text{CMe}_2^+$ ), 57 (1,  $t\text{-Bu}^+$ ). – IR (100%): 2950 sst, 2928 sst, 2892 sst, 2855 sst, 2768 sschw, 2737 sschw, 2708 schw, 1653 st, 1620 schw, 1468 st, 1457 st, 1442 st, 1437 Schw, 1388 m, 1362 sst, 1212 schw, 1171 st, 1100 schw, 1062 sschw, 1016 m, 948 sschw, 933 schw, 891 sschw, 845 sschw, 808 m, 778 sschw, 768 sschw, 578 m, 530 schw, 462 schw, 430 sschw, 397 schw, 369 schw, 317  $\text{cm}^{-1}$  schw. – Raman (Argon 514.5 nm): 150 m, 189 st, 241 m, 258 schw, 276 schw, 282 m, 320 sschw, 336 schw, 362 schw, 402 schw, 431 schw, 462 schw, 501 sschw, 532 schw, 561 sst, 580 m Schw, 731 sschw, 808 st, 892 schw, 936 schw, 1017 schw, 1062 schw, 1105 sschw, 1174 st, 1210 m, 1315 sschw, 1363 Schw, 1372 m, 1388 schw, 1442 st, 1458 m, 1620 Schw, 1654 sst, 1708 schw, 1727 schw, 2706 schw, 2769 schw, 2858 st, 2891 sst, 2900 Schw, 2917 Schw, 2930 Schw, 2950  $\text{cm}^{-1}$  st. – UV (*n*-Hexan):  $\lambda = 228$  nm ( $\epsilon = 18600$ ), 255 (7000).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{P}_2$  (230.3) Ber. C 62.59 H 10.51 P 26.90

Gef. C 62.68 H 10.50 P 26.80 Molmasse 221 (kryoskop. in Benzol)

*3-[Bis(4-chlorphenyl)methylen]-1,2-di-tert-butyl-1,2-diphosphiran (3)*: 5.0 g (15.7 mmol) 1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen (DDE) in 10 ml Toluol werden bei  $-33^\circ\text{C}$  wie bei **1** innerhalb von 30 min mit 4.4 g (15.2 mmol)  $\text{K}_2(t\text{-BuP})_2 \cdot 0.5$  THF in 60 ml *n*-Pentan umgesetzt. Es wird 1 h bei  $-33^\circ\text{C}$  und 2 h bei Raumtemp. nachgerührt und dann das Lösungsmittelgemisch vollständig abgezogen. Man nimmt den Rückstand in 50 ml Pentan auf, saugt vom Niederschlag

ab, wäscht ihn 3mal mit je 20 ml Pentan und zieht aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel vollständig ab. Der rote, ölige Rückstand (25–30 mol-% **3**,  $^{31}\text{P}$ -NMR) wird in 10 ml *n*-Hexan gelöst und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, i. Ölpumpenvak. ausgeheizt und mit Argon begast) mit *n*-Hexan chromatographiert (Säulenlänge 6 cm, Innendurchmesser 5.8 cm). Nach Abtrennen eines Vorlaufs von 600 ml, der nur  $(t\text{-BuP})_4$  enthält, wird eine rötlichgelbe Fraktion von etwa 700 ml aufgefangen, in der im wesentlichen **3** und  $(t\text{-BuP})_3$  vorliegen. Abziehen des Lösungsmittels, Zugabe von 5 ml Hexan und erneute Chromatographie mit Hexan (Säulenlänge 10 cm, Innendurchmesser 5.8 cm) ergibt nach einem Vorlauf von ca. 1 l eine blaßgelbe Fraktion von ca. 500 ml, aus der 0.8 g blaßgelbes Rohprodukt gewonnen werden. Letzte Reste von  $(t\text{-BuP})_4$ ,  $(t\text{-BuP})_3$  und DDE werden durch Kurzwegsublimation (Badtemp.  $30^\circ\text{C}$ ,  $10^{-4}$  Torr) entfernt; anschließend wird der Rückstand zweimal aus wenig *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 0.50 g (8%), Reinheit 100%, Schmp.  $118\text{--}120^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ , 20proz.,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.91$  (s, 18 H, *t*-Bu), 7.43 (Zentrum von 4 Signalen eines AA'BB'-Systems, 8 H,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ). –  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $[\text{D}_1]\text{Trichlormethan}$ , 25proz.,  $30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 29.84$  (s, 6 C, PCC), 32.00 (s, 2 C, PC), 128.47 (s, 4 C,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 2,6-Stellung), 130.33 (s, 4 C,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 3,5-Stellung), 134.00 (s, 2 C,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 1-Stellung), 138.48 (s, 1 C,  $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$ ), 141.70 (s, 2 C,  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ , 4-Stellung), 148.43 (s, 1 C,  $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$ );  $^1J(\text{CP}) = 65.9$  ( $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$ );  $^2J(\text{CCP}) = 4.1$  Hz ( $\text{P}_2\text{C}=\text{C}$ ). – MS (12 eV,  $70^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 422$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 388 (4,  $\text{M}^+ - \text{Cl} + \text{H}$ ), 366 (21,  $\text{H}(t\text{-Bu})\text{P}_2\text{C}=\text{C}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2$ ). – IR (KI-Preßling): 2960 m, 2950 Sch, 2927 m, 2890 m, 2856 m, 1908 schw, 1732 schw, 1600 m, 1588 m, 1490 st, 1468 m, 1456 st, 1442 Sch, 1415 Sch, 1398 m, 1390 Sch, 1362 st, 1300 sschw, 1262 st, 1170 st, 1101 Sch, 1093 st, 1015 st, 950 schw, 921 m, 858 m, 828 st, 807 st, 738 schw, 719 m, 703 schw, 688 sschw, 662 schw, 648 m, 618 m, 572 schw, 513 m, 490 st, 473 Sch, 423 m, 395 m, 354 sschw, 337  $\text{cm}^{-1}$  sschw. – Raman (Kristallpulver, Krypton 647.1 nm): 120 st, 173 st, 225 schw, 248 sschw, 308 schw, 332 schw, 360 schw, 404 m, 415 schw, 473 schw, 490 schw, 519 schw, 572 st, 618 schw, 632 schw, 708 sschw, 721 sschw, 736 schw, 809 m, 859 schw, 937 schw, 966 sschw, 1017 schw, 1095 m, 1173 st, 1257 m, 1285 m, 1302 schw, 1444 schw, 1458 schw, 1491 sschw, 1558 m, 1587 sst, 1599 st, 2855 m, 2888 m, 2912 m, 2928 m, 2947 schw, 3064  $\text{cm}^{-1}$  m.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{P}_2$  (423.3) Ber. Cl 16.75 P 14.63 Gef. Cl 16.21 P 14.18 Molmasse 422 (MS)

**Röntgenstrukturanalyse von  $(t\text{-BuP})_2\text{C}_2(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2 \cdot x n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  ( $x \approx 0.5$ )<sup>\*)</sup>:** Ein stäbchenförmiger Kristall (nach [100];  $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ ) wurde auf einem Rechner-gesteuerten Vierkreis-Diffraktometer (CAD 4 der Firma Nonius, Delft) vermessen ( $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ). Nach der Lorentz- und Polarisationskorrektur standen 2776 unabhängige Reflexe ( $2\theta \leq 41^\circ$ ) für die Strukturlösung mit direkten Methoden zur Verfügung, von denen 1500 mit  $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$  bei den Verfeinerungen berücksichtigt wurden (P, Cl anisotrop, C isotrop, über die ideale Geometrie berechnete H-Lagen). Die Atomformfaktoren wurden den internationalen Tabellen entnommen<sup>19)</sup>.

Nach der Fixierung des Dreiring-Moleküls ( $R = 0.114$ ,  $R_w = 0.171$ ) bleiben Restdichten  $\Delta\rho \leq 2.44 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ , die ihre Höhe in Abhängigkeit von der Ortskoordinate  $x$  kaum ändern (sehr flache Minima bei  $x \approx 1/4, 3/4$ ) und sich um  $(\cdot 1/2 0)$  und  $(\cdot 0 1/2)$  als elliptische Zylinder längs [100] beschreiben lassen. Sie sind auf fehlgeordnet eingelagerte *n*-Pentan-Moleküle zurückzuführen, die durch ein der Restdichte angepaßtes Split-Modell beschrieben wurden. Dessen Besetzungszahlen fordern, daß pro Molekül **3** ungefähr ein halbes *n*-Pentan-Molekül (0.520(6)) eingelagert ist; dies wird durch eine Volumenabschätzung über Inkremente gestützt. Das derart ergänz-

<sup>\*)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 502, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

te Strukturmodell konvergiert gegen  $R = 0.067$  und  $R_w = 0.071$  (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix). Die Differenz-Elektronendichte ist konturlos ( $|\Delta\rho| \leq 0.44 e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ).

- 
- 1) 130. Mitteil.: M. Baudler und W. Leonhardt, *Angew. Chem.* **95**, 632 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 632 (1983).
  - 2) Vorläufige Mitteilungen siehe Lit.<sup>3,4)</sup>.
  - 3) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* **52**, 755 (1980).
  - 4) M. Baudler, *Angew. Chem.* **94**, 520 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 492 (1982).
  - 5) M. Baudler und F. Saykowski, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1208 (1978).
  - 6) M. Baudler und F. Saykowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486**, 39 (1982).
  - 7) <sup>7a)</sup> M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch und G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1305 (1976). – <sup>7b)</sup> M. Baudler und Ch. Gruner, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1311 (1976); J. Hahn, M. Baudler, C. Krüger und Y.-H. Tsay, ebenda **37**, 797 (1982).
  - 8) M. Baudler, Ch. Gruner, G. Fürstenberg, B. Kloth, F. Saykowski und U. Özer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 169 (1978).
  - 9) K. Issleib und M. Hoffmann, *Chem. Ber.* **99**, 1320 (1966).
  - 10) M. Baudler, Ch. Gruner, H. Tschübunin und J. Hahn, *Chem. Ber.* **115**, 1739 (1982).
  - 11) J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3344 (1953).
  - 12) J. E. Bertie und M. G. Norton, *Can. J. Chem.* **48**, 3889 (1970).
  - 13) R. W. Mitchell und J. A. Merritt, *Spectrochim. Acta, Part A* **27**, 1609 (1971).
  - 14) M. Baudler und A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 18 (1981).
  - 15) K.-F. Tebbe und B. Freckmann, *Acta Crystallogr., Sect. C*, in Vorbereitung (1983), und dort zitierte Literatur.
  - 16) V. W. Laurie und W. M. Stigliani, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1485 (1970).
  - 17) D. R. Petersen, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 904.
  - 18) M. Fehér, R. Fröhlich und K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **474**, 31 (1981).
  - 19) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.

[208/83]