

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 27¹⁾

Synthese und Reaktionen von Ethynylphosphaalkenen

Rolf Appel*, Carl Casser und Falk Knoch

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 24. Oktober 1983

Die Umsetzung der *P*-Chlorphosphaalkene **1a, b** mit den Grignard-Alkinen **2a, b** liefert die Ethynylphosphaalkene **5a – d** in hoher Ausbeute. Durch [2 + 2]-Cycloaddition entstehen daraus 1,3-Diphosphetane **7a, b, d**, deren Struktur mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung ermittelt wurde. Mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien erfolgt [2 + 4]-Cycloaddition zu den 1,2,3,6-Tetrahydrophosphininen **8**.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 27¹⁾

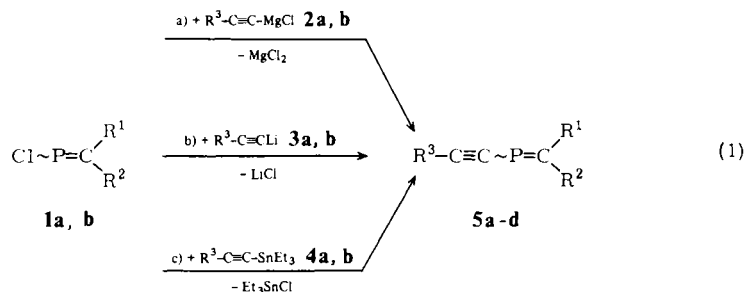
Synthesis and Reactions of Ethynylphosphaalkenes

Reactions of the alkyne grignards **2a, b** with *P*-chlorophosphaalkenes **1a, b** yield the ethynylphosphaalkenes **5a – d** in high yields. **5a, b, d** undergo [2 + 2]-cycloaddition forming the 1,3-diphosphetanes **7a, b, d**. The structures of **7** are confirmed by NMR spectroscopy and, in part, by X-ray structure determination. With 2,3-dimethyl-1,3-butadiene **5a – d** form the 1,2,3,6-tetrahydrophosphinines **8a – d** via [2 + 4]-cycloaddition.

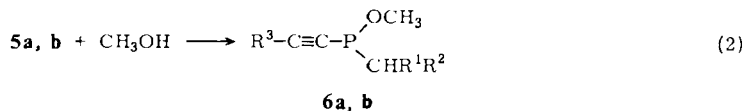
Ein Schwerpunkt der Hauptgruppenchemie befaßt sich zur Zeit mit der Synthese und dem Verhalten niederkoordinierter Verbindungen des Siliciums und Phosphors und deren Homologe. In diesem Zusammenhang richtete sich unser Interesse auf die Frage, inwieweit Phosphaalkene an pericyclischen Reaktionen teilnehmen können. Bisherige Ergebnisse, wie der Nachweis von Cope-Umlagerungen^{2,3,4)}, der glatte Ablauf von Diels-Alder-Reaktionen^{5,6,7)} und elektrocyclischen Reaktionen⁸⁾ weisen auf eine erstaunliche Verwandtschaft der PC-Doppelbindung mit der olefinischen CC-Bindung hin. Sie regen zu Versuchen an, die P = C-Sequenz der Phosphaalkene mit dem Strukturelement der Alkene⁹⁾ und Alkine zu kombinieren und das Reaktionsverhalten derartiger konjugierter Bindungssysteme zu studieren.

Zur Darstellung der Ethynylphosphaalkene **5** setzten wir die Chlorphosphaalkene **1** mit verschiedenen Acetylderivaten um (Gl. 1). Als geeignetste Methode erwies sich dabei die Grignard-Reaktion (Gl. 1a). Die Reaktion mit Lithiumacetylen **3** (Gl. 1b) führt zu einem erheblichen Anteil an Nebenprodukten, während die stannylierten Alkine **4** zu reaktionsträge sind (Gl. 1c).

Die Ethynylphosphaalkene **5** sind gelbe Öle, die im Kühlschrank lagerfähig sind, sich aber unter dem Einfluß von Licht und Wärme langsam zersetzen.



1-6	a	b	c	d	
R ¹	Tms	Tms	Tms	Tms	
R ²	Tms	Ph	Tms	Ph	
R ³	Tms	Ph	Ph	Tms	Tms = Si(CH ₃) ₃



Ihre ³¹P-NMR-Verschiebungswerte liegen in einem eng begrenzten Bereich. Dies zeigt, daß der Einfluß der Reste am Ethinylsubstituenten bei gleichen Resten am Methylenkohlenstoff gering ist. Bei den Derivaten **5b** und **d** treten im ³¹P-NMR-Spektrum unabhängig vom Syntheseweg jeweils zwei Signale mit einer Verschiebungsdifferenz von 18 ppm auf. Dies steht im Einklang mit den hierbei möglichen *E/Z*-Isomeren, die auch bei anderen Phosphaalkenen beobachtet wurden¹⁰. Auffällig ist die Hochfeldverschiebung der ³¹P-NMR-Signale von **5** gegenüber Methylenphosphanen vergleichbarer Struktur. Es hat sich gezeigt, daß Substituenten mit mesomeriefähigen Elektronenpaaren (OR, NR₂) an der P=C-Einheit das ³¹P-NMR-Signal zu höherem Feld verschieben¹⁰. Die ³¹P-Hochfeldverschiebung der Ethinylphosphaalkene **5** könnte somit auf eine Wechselwirkung des π-Systems der CC-Dreifachbindung mit dem der PC-Doppelbindung zurückzuführen sein.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **5a-d**. Aufnahmebedingungen im exp. Teil

	³¹ P{ ¹ H}_i-NMR [ppm]	¹³ C{ ¹ H}_i-NMR [ppm] ^{a)}			IR C≡C [cm ⁻¹]
		P=C (d)	PC≡ (d)	PC≡C (d)	
a	288.3	214.7 (78.7)	113.9 (94.0)	127.7 (25.0)	2065
b	208.3 226.3	211.4 (68.2)	92.9 (73.8)	113.1 (19.3)	2140
c	284.9	212.4 (78.4)	97.4 (93.0)	118.8 (22.0)	2115
d	210.7 228.4	213.7 (68.3)	109.0 (79.3)	122.0 (21.9)	2250

a) In Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz.

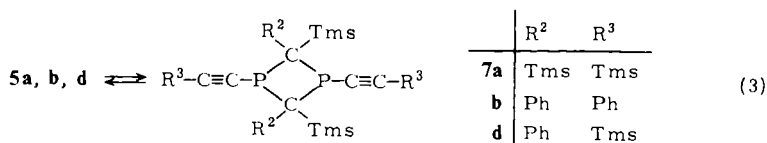
Die ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte der Methylenkohlenstoffe zeigen mit ca. 210 ppm eine deutliche Tieffeldverschiebung, die den Shiftlagen der Carbonylkohlenstoffe entspricht; auch die P – C-Kopplungskonstanten liegen mit ca. 70 Hz im üblichen Bereich. Das Vorhandensein einer CC-Dreifachbindung wird sowohl durch die ^{13}C -Daten als auch durch die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum dokumentiert.

Die Methanolyse von **5a, b** ergibt in exothermer Reaktion ausschließlich die Methoxyphosphane **6a, b**.

6a zeigt im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 113.8$ ein Quartett mit $^3J_{\text{POCH}_3} = 14.5$ Hz. Die gleiche Kopplungskonstante zeigt die Methoxygruppe im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 3.4$. Entsprechendes gilt für das Derivat **6b**. Somit verläuft in diesem Falle die 1,2-dipolare Addition entsprechend der Polarisierung der PC-Doppelbindung.

Cycloadditionen der Ethinylphosphaalkene 5

Von den beiden π -Bindungssequenzen der Ethinylphosphaalkene erweist sich die PC-Doppelbindung reaktiver als die CC-Dreifachbindung. Darauf deutet bereits die langsam bei Raumtemperatur einsetzende [2 + 2]-Cycloaddition von **5a, b, d** hin, die unter Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu den 1,3-Diphosphetanen **7** führt.



Derartige Cyclisierungen konnten bereits bei anderen Phosphaalkenen nachgewiesen werden^{11,12}. Sie verlaufen in der Regel als Kopf-Schwanz-Verknüpfung, gelegentlich wurde allerdings auch eine Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zu den 1,2-Diphosphetanen beobachtet^{13,14}.

Die Reaktionslösung von **7a** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 35.5$ (s) und 33.8 (s), die auf das Vorliegen zweier diastereomerer Formen (Abb. 1) zurückgeführt werden.

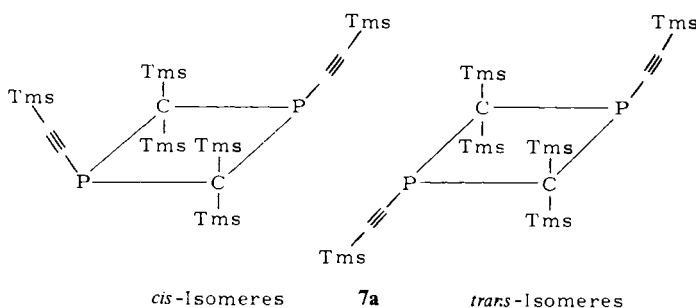


Abb. 1. Diastereomere von **7a**

NMR-spektroskopische und röntgenographische*) Befunde weisen das isolierte **7a** eindeutig als das Isomere aus, bei dem die (Trimethylsilyl)ethinyl-Gruppen *cis*-ständig angeordnet sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum besteht nur aus einem Signal und ist, wie erwartet, gegenüber **5a** zu höherem Feld verschoben ($\delta = 35.5$). Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Signale mit einem Integrationsverhältnis von 1:1:1. Dagegen sollten für das *trans*-Isomere nur zwei Signale im Verhältnis 2:1 beobachtet werden.

Beim 1,3-Diphosphetan **7d** können fünf Diastereomere gebildet werden (Abb. 2), von denen drei als einheitliche Kristallfraktionen isoliert werden konnten.

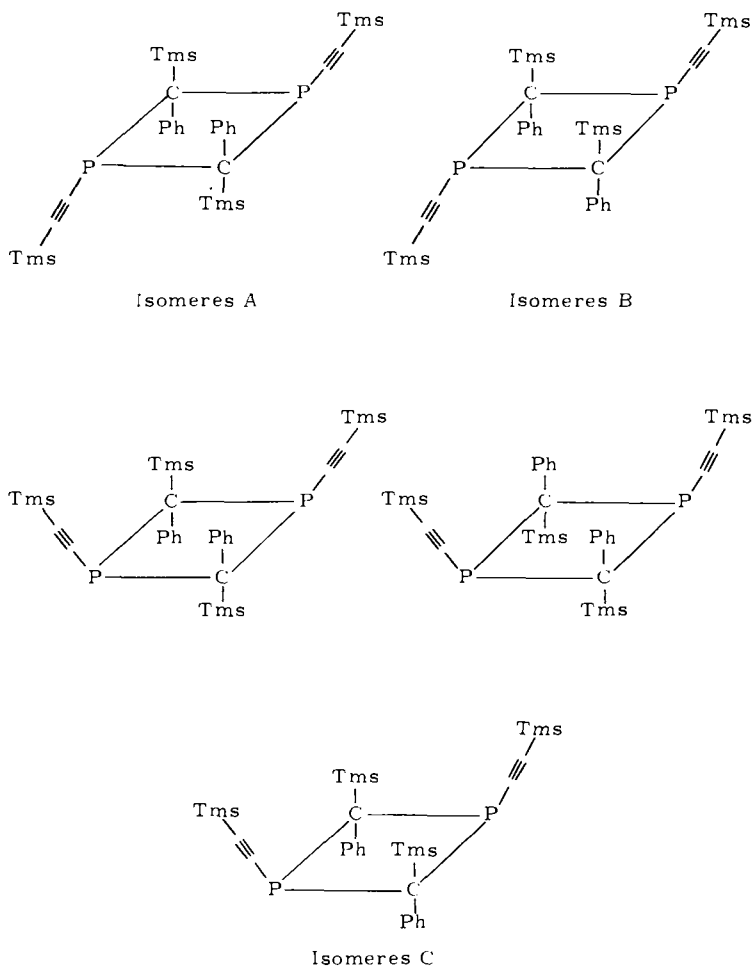


Abb. 2. Diastereomere von **7d**

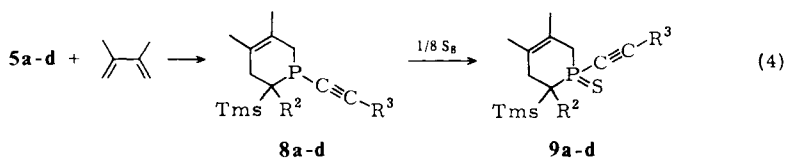
*) Ergänzung bei der Korrektur (4. 6. 1984): Inzwischen an Einkristallen von **7a** bestätigt.

Nach NMR-spektroskopischen Daten und Röntgenstrukturanalyse¹⁵⁾ handelt es sich hierbei um die Isomeren A, B und C. Das Isomere A zeigt im ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 26.9$, ebenso das Isomere C bei $\delta = 62.0$. Das Isomere B gibt erwartungsgemäß ein Doppeldublett ($\delta_A = 20.1$ (d), $\delta_B = -0.1$ (d)) mit einer Kopplungskonstanten von 29.0 Hz. Außerdem zeigt die Reaktionslösung von **7d** im ³¹P-NMR-Spektrum ein weiteres Signal bei $\delta = 73.0$ (s). Aufgrund einer korrekten Elementaranalyse der Isomerenmischung ordnen wir dieses Signal versuchsweise einem der verbleibenden Isomeren zu.

Werden Kristalle des Isomeren A erneut gelöst, so wandeln sie sich unter dem Einfluß von Tageslicht in die gleichen Produkte um, die bei der Dimerisierung von **5d** im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet werden. Hierbei läßt sich auch das monomere Phosphaalken **5d** ³¹P-spektroskopisch nachweisen. Setzt man dieser Lösung 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zu, so reagiert **5d** zum Tetrahydrophosphinin*) **8d**. Dieser Nachweis der Cycloreversion untermauert das Vorliegen eines pericyclischen Reaktionsmechanismus.

Die Reaktionslösung von **7b** zeigt in Intensität und Lage ein fast übereinstimmendes ³¹P-NMR-Spektrum wie **7d** (**7b**: $\delta = 79.4$ (s), 70.4 (s), 26.2 (s), 18.1 (d) und 0.5 (d) mit $J = 29.5$ Hz). Da sich **5d** und **b** nur in der Substitution der Ethinylgruppe unterscheiden, liegt der Schluß nahe, daß sich bei **7b** die entsprechenden Diastereomeren bilden.

Eine [2 + 4]-Cycloaddition wurde bei der Umsetzung von **5** mit Dimethylbutadien beobachtet. In stark exothermer Reaktion entstehen die 1,2,3,6-Tetrahydrophosphinine **8**, wobei im Falle von **5b, d** aufgrund des chiralen C-Atoms zwei Diastereomere anfallen, von denen sich das Isomere mit der ³¹P-NMR-Tiefeldverschiebung thermisch teilweise in das Isomere mit der ³¹P-NMR-Hochfeldverschiebung umwandeln läßt. Wie im Falle anderer Tetrahydrophosphinine⁷⁾, führen wir dies auf eine Inversion am Phosphor zurück. Die Struktur von **8** ist sowohl durch alle spektroskopischen Daten als auch durch Reaktion mit Schwefel zu **9** gesichert.



	a	b	c	d
R ²	Tms	Ph	Tms	Ph
R ³	Tms	Ph	Ph	Tms

Unsere Befunde demonstrieren erneut die enge Verwandtschaft der PC- und der CC-Doppelbindung und rechtfertigen die Bezeichnung dieser Stoffklasse als Phosphaalkene.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

*) Von der IUPAC wurden Phosphorine, Diphosphorine etc. kürzlich in Phosphinine, Diphosphinine etc. umbenannt, s. *W. H. Powell, Pure Appl. Chem.* **55**, 409 (1983).

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **1a, b**^{16,17)} wurden nach der Literatur dargestellt. Die Grignardverbindungen **2a, b** wurden analog zur Lit.¹⁸⁾ aus Methylmagnesiumchlorid und den entsprechenden Alkinen erhalten. – NMR-Spektren: ³¹P-NMR: Varian CFT 20, 85proz. H₃PO₄ ext., ¹³C-NMR: Bruker WH 90, FT 80 A, TMS int., ¹H-NMR: Varian EM 390, Varian EM 360, TMS int., einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. – IR: Perkin-Elmer Typ 457. – MS: LKB 9000 S. – Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ethinylphosphaalkene 5a – d: 80 mmol zur Trockene eingeeignetes Grignardreagenz **2a, b** werden in 120 ml Tetrahydrofuran aufgenommen. Die Lösung wird bei –60°C innerhalb 4 h zu einer Lösung von 80 mmol **1a, b** in 300 ml *n*-Pentan getropft. Es wird noch 2 h bei –60°C nachgerührt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschließend vom ausgefallenen Magnesiumchlorid abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird fraktioniert destilliert. Hierbei zersetzen sich **5c, d**.

[Bis(trimethylsilyl)methylen]bis(trimethylsilyl)ethinylphosphan (5a): Ausb. 12 g (52%), Sdp. 38°C/10^{–4} Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 288.3 (s). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –0.65 (s; SiC), 1.32 (d, J_{PCSiC} = 17.7 Hz; SiC), 1.60 (s; SiC), 113.87 (d, J_{PC} = 94; PC≡), 127.69 (d, J_{PCC} = 25.0; PC≡C), 214.70 (d, J_{PC} = 78.7; =C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.21 (s; 9H, SiCH₃), 0.22 (d, J_{PCSiCH} = 2.4; 9H, PCSiCH₃), 0.28 (s; 9H, SiCH₃). – IR (CCl₄): 2065 (C≡C), 1050 cm^{–1} (P=C).

C₁₂H₂₇PSi₃ (286.6) Ber. C 50.29 H 9.50 P 10.81 Si 29.40

Gef. C 49.93 H 9.63 P 10.80 Si 29.60

Molmasse 297 (kryoskop. in Cyclohexan), 286 (MS)

[Phenyl(trimethylsilyl)methylen]bis(trimethylsilyl)ethinylphosphan (5d): Ausb. 2.5 g (11%), Sdp. 53°C/10^{–4} Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 210.7 (s)/228.4 (s) (10:1). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –0.8 (d, J_{PCSiC} = 10.2 Hz; SiC), –0.7 (s; SiC), 109.0 (d, J_{PC} = 79.3; PC≡), 122.0 (d, J_{PCC} = 21.9; PC≡C), 125.1 (d, J = 10.1; C-Ph), 125.6 (s; C-Ph), 127.7 (s; C-Ph), 145.6 (d, J_{PCC} = 15.5; C-1-Ph), 213.7 (d, J_{PC} = 68.3; =C). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = –0.04 (s, 9H; SiCH₃), 0.18 (s (breit), 9H; SiCH₃), 6.89–7.40 (m, 5H; Ph). – IR (CHCl₃): 2250 cm^{–1} (C≡C).

C₁₅H₂₃PSi₂ (290.5) Ber. C 62.02 H 7.98 P 10.66 Si 19.34

Gef. C 61.97 H 7.97 P 10.50 Si 19.40

Molmasse 279 (kryoskop. in Cyclohexan), 290 (MS)

2,2,4,4-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,3-bis(trimethylsilyl)ethinyl-1,3-diphosphetan (7a): 2.0 g (7.0 mmol) **5a** werden lösungsmittelfrei ca. 5 Wochen bei Raumtemp. stehengelassen. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit dunkel, und es scheiden sich große farblose Kristalle ab. Ausb. 0.40 g (20%), Schmp. 110°C (Zers.). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 35.5 (s). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.22 (s, 18H; SiCH₃), 0.49 (t, J_{PCSiCH} = 1.8 Hz, 18H; SiCH₃), 0.75 (s, 18H; SiCH₃). – IR (KBr): 2070 cm^{–1} (C≡C).

C₂₄H₅₄P₂Si₆ (573.2) Ber. C 50.29 H 9.50 P 10.81

Gef. C 50.26 H 9.49 P 10.60 Molmasse 572 (MS)

2,4-Diphenyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-bis(phenylethinyl)-1,3-diphosphetan (7b): 2.9 g (10 mmol) **5b** werden in 5 ml Benzol ca. 2 Wochen bei Raumtemp. stehengelassen. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆) der Reaktionslösung: δ = 79.4 (s), 70.4 (s), 26.2 (s) und AB-System: δ_A = 18.1, δ_B = 0.5, J_{PCP} = 29.5 Hz.

2,4-Diphenyl-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3-bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-1,3-diphosphetan (7d)

Isomeres A: 2.9 g (10 mmol) **5d** werden lösungsmittelfrei ca. 3 Wochen bei Raumtemp. stehengelassen. Die Flüssigkeit wird in 5 ml *n*-Pentan aufgenommen. Bei -30°C scheiden sich farblose Kristalle ab. Ausb. 0.88 g (30%), Schmp. 157°C (aus Pentan). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.9$ (s). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.05$ (s, 18 H; SiCH_3), 0.12 (s, 18 H; SiCH_3), 7.2–7.4 (m, 10 H; Ph). – IR (KBr): 2080 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Si}_4$ (581.0) Ber. C 62.02 H 7.98 P 10.66 Gef. C 61.97 H 7.98 P 10.60
Molmasse 562 (kryoskop. in Cyclohexan), 580 (MS)

Isomeres B: Eine Lösung von 2.9 g (10 mmol) **5d** in 0.5 ml Benzol wird bei Raumtemp. ca. 5 Wochen stehengelassen. Nach ca. 3 Wochen scheiden sich große farblose Kristalle ab. Ausb. 0.30 g (10%), Schmp. 115°C (aus Benzol). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): Ab-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 20.1$, $\delta_{\text{B}} = -0.1$, $J_{\text{PCP}} = 29.0$ Hz). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.17$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 9.0$ Hz, 18 H; SiCH_3), 0.32 (s, 18 H; SiCH_3), 6.90–8.02 (m, 10 H; Ph). – IR (KBr): 2075 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). – MS (70 eV, 70°C): $m/e = 580$ (6%, M^+), 565 (1, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 507 (13, $\text{M}^+ - \text{Tms}$), 290 (1, $\text{M}^+/2$), 275 (1, $\text{M}^+/2 - \text{CH}_3$), 97 (8, TmsC_2), 73 (100, Tms).

Röntgenstrukturanalyse*) von **7d**, **Isomeres A:** Geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung von **7d** in *n*-Pentan gewonnen. Es wurde ein etwa $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm großer Kristall vermessen. **7d** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 703.2(3)$, $b = 2308.0(16)$, $c = 1126.8(7)$ pm, $\beta = 103.22^{\circ}(4)$. $V = 1780.3(1.8) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $d = 1.08$ g/cm 3 .

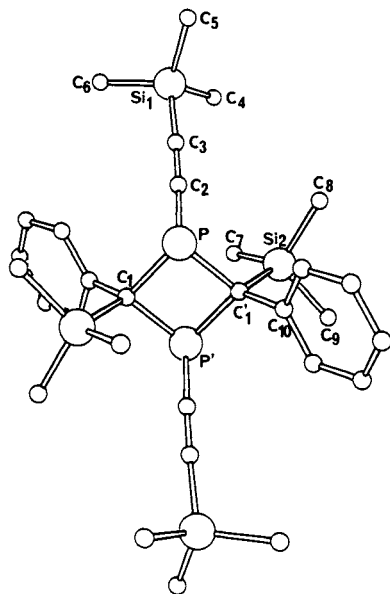


Abb. 3. Struktur und Atomnumerierung von **7d**, **Isomeres A**

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50617, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$ 4096 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 2844 Strukturaktoren mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der Kleinsten Quadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome der Phenylgruppe wurden nach idealer Geometrie berechnet und während der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom rotiert. Der R -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 181 Parametern gegen 0.054 ($R_w = 0.052$, $w = 1/\sigma^2$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

Tab. 2. Die wichtigsten Abstände und Winkel in **7d**, Isomeres A. Standardabweichungen in Klammern

Bindungsabstände [pm]		Bindungswinkel [°]	
C(1) – P	1.887(2)	C(1) – P – C'(1)	88.9(1)
C'(1) – P	1.892(2)	P – C(1) – P'	91.1(1)
C(2) – P	1.773(2)	C(2) – P – C'(1)	106.5(1)
C(2) – C(3)	1.191(4)	C(2) – P – C(1)	106.6(1)
C(3) – Si(1)	1.841(3)	C(3) – C(2) – P	170.8(3)
C(4) – Si(1)	1.830(4)	Si(1) – C(3) – C(2)	175.9(2)
C(5) – Si(1)	1.854(5)	C(10) – C(1) – P	112.6(2)
C(6) – Si(1)	1.852(5)	C(10) – C(1) – P'	121.5(2)
C(1) – C(10)	1.521(3)	P – C(1) – Si(2)	117.2(1)
C(1) – Si(2)	1.924(2)	P' – C(1) – Si(2)	106.8(1)
C(7) – Si(2)	1.862(3)	C(10) – C(1) – Si(2)	107.5(1)
C(8) – Si(2)	1.858(3)		
C(9) – Si(2)	1.865(4)		

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,2,3,6-Tetrahydrophosphinine 8a – d: Zu einer Lösung von 50 mmol **5a – d** in 200 ml Benzol werden 4.9 g (60 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 2 h nachgerührt.

1,2,3,6-Tetrahydro-4,5-dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]phosphinin (8a): Ausb. 14.7 g (80%), Sdp. $78^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.17$ (s, 18H; SiCH_3), 0.36 (s, 9H; SiCH_3), 1.65 (s, breit, 6H; CH_3), 1.99 – 2.53 (m, 4H; CH_2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{PSi}_3$ (368.7) Ber. C 58.64 H 10.11 P 8.40
Gef. C 58.23 H 10.10 P 8.29 Molmasse 368 (MS)

1,2,3,6-Tetrahydro-4,5-dimethyl-2-phenyl-1-(phenylethinyl)-2-(trimethylsilyl)phosphinin (8b): Ausb. 13.2 g (70%), Schmp. 118°C (aus Toluol). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.01$ (s, 9H; SiCH_3), 1.52 (s, 3H; CH_3), 1.65 (s, 3H; CH_3), 2.1 – 3.1 (m, 4H; CH_2), 6.76 – 7.82 (m, 10H; Ph).

$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{PSi}$ (376.5) Ber. C 76.55 H 7.76 P 8.23
Gef. C 76.80 H 7.68 P 8.03 Molmasse 361 (kryoskop. in Benzol), 376 (MS)

1,2,3,6-Tetrahydro-4,5-dimethyl-1-(phenylethinyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)phosphinin (8c): Ausb. 12.7 g (68%), Sdp. $140^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 0.14$ (s, 9H; SiCH_3), 0.27 (s, 9H; SiCH_3), 1.79 (s, breit, 6H; CH_3), 2.12 – 2.67 (m, 4H; CH_2), 7.23 – 7.60 (m, 5H; Ph).

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{PSi}_2$ (372.6) Ber. C 67.69 H 8.93 P 8.31
Gef. C 67.37 H 9.00 P 8.30 Molmasse 372 (MS)

Tab. 3. Spektroskopische Daten von **8a–d**

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}_n\text{-NMR (C}_6\text{D}_6)$ δ [ppm]		IR [cm^{-1}] C \equiv C	
8a	– 45.0		2085 (Film)	
8b	– 46.2/– 49.4 (5:1) ^{a)}		– (KBr)	
8c	– 45.5		2150 (Film)	
8d	– 46.8/– 49.2 (4:1) ^{a)}		2095 (KBr)	

	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}_n\text{-NMR (CDCl}_3\text{)}^{\text{b)}$, δ [ppm]				
	C-2 (d)	C-3	C-4 (d)	C-5 (d)	C-6 (d)
8a	11.59 (44.8)	33.45 (s)	125.83 (2.7)	127.16 (6.5)	29.87 (11.6)
8b	30.28 (25.4)	36.82 (s)	123.27 (1.1)	126.37 (5.7)	28.52 (8.5)
8c	11.02 (44.6)	33.05 (d, 0.6)	125.19 (2.9)	126.9 (6.4)	29.61 (11.1)
8d	30.10 (26.0)	36.56 (d, 2.0)	124.39 (2.3)	126.25 (6.9)	28.15 (8.4)

	PC \equiv (d)	4-CH ₃ (s)	5-CH ₃ (d)	PC \equiv C (d)
8a	110.93 (20.5)	21.08	21.09 (2.3)	112.30 (11.3)
8b	88.48 (32.3)	21.03	21.38 (3.4)	103.58 (3.4)
8c	92.29 (36.2)	20.98	21.72 (2.2)	103.18 (3.2)
8d	106.69 (36.4)	20.84	21.46 (3.7)	112.19 (9.1)

^{a)} Isomerenverhältnis vor der Reinigung, das Isomere mit der ^{31}P -NMR-Tiefeldverschiebung konnte isoliert werden. – ^{b)} In Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,2,3,6-Tetrahydrophosphinin-1-sulfide 9a–d: Zu einer Lösung von 20 mmol **8a–d** in 150 ml Benzol werden 0.60 g (20 mmol) Schwefel gegeben. Es wird solange bei 50°C gerührt, bis die Umsetzung quantitativ ist (ca. 2 h). Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben **9a** (zähes Öl), **9b** (Schmp. 153°C, aus CHCl_3), **9c** (Schmp. 80°C, aus Ethanol) und **9d** (Schmp. 95°C, aus CHCl_3).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Methoxyphosphane 6a, b: Zu einer Lösung von 10 mmol **5a, b** in 30 ml Diethylether werden bei 0°C 0.50 g (16 mmol) Methanol gegeben. Man läßt bei Raumtemp. 2 h rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben **6a, b** als zähe Öle.

[Bis(trimethylsilyl)methyl]methoxy[(trimethylsilyl)ethinyl]phosphan (6a): ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 113.8 (q, $J_{\text{POCH}} = 14.5$ Hz). – ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 0.20 (s, 9H; SiCH_3), 0.31 (s, 18H; SiCH_3), 1.28 (s, 1H; CH), 3.41 (d, $J_{\text{POCH}} = 14.5$ Hz, 3H; OCH_3). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}_n\text{-NMR (C}_6\text{D}_6)$: δ = 0.41 (s; SiC), 1.84 (d, $J_{\text{PCSiC}} = 6.3$ Hz; SiC), 2.43 (d, $J_{\text{PCSiC}} = 3.6$; SiC), 21.29 (d, $J_{\text{PC}} = 38.4$; PC), 55.09 (d, $J_{\text{POC}} = 16.6$, CH_3), 111.09 (d, $J_{\text{PC}} = 57.5$; PC \equiv), 118.31 (d, $J_{\text{PCC}} = 10.1$; PC \equiv C). – IR (Film): 2085 cm^{-1} (C \equiv C). – MS (70 eV, 20°C): 318 (1%, M^+), 303 (2, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 288 (1, $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$), 245 (1, $\text{M}^+ - \text{Tms}$), 214 (8, $\text{M}^+ - \text{TmsOCH}_3$), 156 (30, 214 – $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 89 (45, TmsO), 73 (100, Tms), 58 (45, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

Methoxy(phenylethinyl)[phenyl(trimethylsilyl)methyl]phosphan (6b): ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = 104.0 (q, $J_{\text{POCH}} = 11.8$ Hz)/95.2 (q, $J_{\text{POCH}} = 10.7$) (Diastereomerenverhältnis 5:1). – ^1H -NMR (C_6D_6 , nur die Signale der OCH_3 -Gruppe ausgewertet): δ = 3.68 (d, $J_{\text{POCH}} = 11.8$ Hz), 3.58 (d, $J_{\text{POCH}} = 10.7$).

Tab. 4. Spektroskopische Daten von **9a-d**

	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) δ [ppm]		IR [cm^{-1}] C \equiv C		
9a	20.60		2110 (Film)		
9b	23.54		2170 (KBr)		
9c	22.85		2170 (KBr)		
9d	22.40		2120 (KBr)		

	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) ^{a)} , δ [ppm]				
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
9a	20.31 (33.7)	34.70 (6.8)	123.19 (6.3)	126.83 (13.2)	43.58 (60.0)
9b	38.21 (41.0)	36.09 (4.1)	122.80 (7.2)	125.79 (14.2)	39.21 (62.3)
9c	20.22 (31.6)	34.51 (7.2)	122.80 (7.2)	126.38 (13.1)	43.43 (60.8)
9d	37.54 (40.5)	35.33 (3.9)	119.74 (2.9)	125.31 (14.6)	38.43 (61.3)

	PC \equiv	4-CH ₃	5-CH ₃	PC \equiv C
9a	102.41 (108.9)	20.28 (1.9)	20.79 (9.7)	110.91 (10.3)
9b	83.18 (134.6)	20.18 (1.8)	21.09 (12.3)	104.27 (20.7)
9c	85.88 (123.6)	19.98 (1.7)	20.49 (12.3)	101.10 (20.0)
9d	99.10 (117.1)	19.76 (1.9)	20.75 (11.9)	113.30 (10.0)

a) Alle Signale sind Dubletts. In Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz.

- 1) 26. Mitteil.: R. Appel, F. Knoch und H. Kunze, Angew. Chem., im Druck.
- 2) R. Appel, V. Barth, F. Knoch und I. Ruppert, Angew. Chem. **91**, 936 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- 3) R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, Chem. Ber. **115**, 1617 (1982).
- 4) R. Appel, J. Hünerbein und F. Knoch, Angew. Chem. **95**, 63 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 61 (1983).
- 5) R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg und F. Knoch, Chem. Ber. **115**, 3610 (1982).
- 6) A. Meriem, J.-P. Majoral, M. Revel und J. Navech, Tetrahedron Lett. **24**, 1975 (1983).
- 7) R. Appel und R. Zimmermann, Tetrahedron Lett. **24**, 3591 (1983).
- 8) R. Appel, V. Barth und F. Knoch, Chem. Ber. **116**, 938 (1983).
- 9) R. Appel, U. Kündgen und H. Kunze, in Vorbereitung.
- 10) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- 11) G. Becker und W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. **475**, 35 (1981).
- 12) G. Becker, W. Massa, O. Mundt und R. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **485**, 23 (1982).
- 13) R. Appel und C. Casser, unveröffentlicht.
- 14) G. Becker, Chemisches Kolloquium, Universität Köln, 24. Juni 1981.
- 15) Röntgenstrukturanalysen der Isomeren B und C wurden inzwischen fertiggestellt und unter der Nummer von A hinterlegt (Ergänzung bei der Korr. (4.6.1984)).
- 16) R. Appel und A. Westerhaus, Angew. Chem. **92**, 578 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 556 (1980).
- 17) R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. **22**, 4957 (1981).
- 18) J. W. Kroeger und J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1861 (1936).

[343/83]