

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 28¹⁾**Monophosphabutadiene**

Rolf Appel*, Falk Knoch und Holger Kunze

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,

Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 24. November 1983

Umsetzungen der Organylbis(trimethylsilyl)phosphane **1a** – **c** mit α,β -ungesättigten Säurechloriden **2a**, **b** und β -Chlorvinylketonen **3a**, **b** liefern 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-diphosphinine **5a** – **h**. Ihre Schwefelung führt zu den entsprechenden Disulfiden **7a**, **b**, **e**, **f**. Im Gegensatz hierzu reagiert **1d** mit **2a** und **3a** zu den 1,2-Diphosphetanen **6i**, **j**, deren Struktur durch Röntgenbeugungsanalyse von **6i** gesichert ist. Erst die Einführung des sterisch anspruchsvollen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Restes ermöglicht bei der Umsetzung von **1e** mit **2a** die Isolierung des 1-Phosphabutadiens **4k**. Reaktionen des α,β -ungesättigten Phosphans **8** mit den Säurechloriden **9a**, **b** führen zu den 2-Phosphabutadienen **10a**, **b**. Die spontane Bildung der 1,2-Diphosphinine **5a** – **h** und 1,2-Diphosphetane **6i**, **j** sowie die Stabilität der 2-Phosphabutadiene **10a**, **b** wird diskutiert.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 28¹⁾**Monophosphabutadienes**

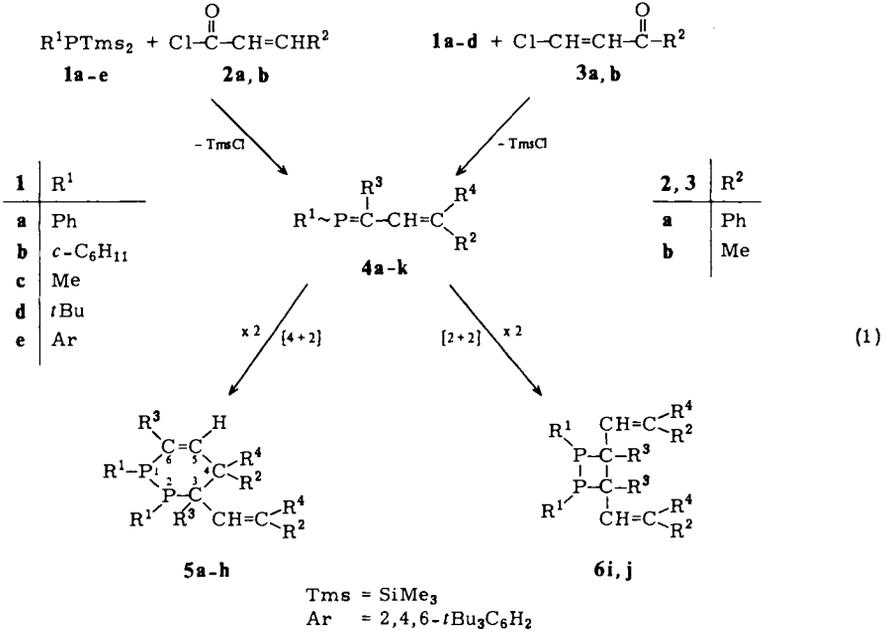
Reactions of organylbis(trimethylsilyl)phosphanes **1a** – **c** with α,β -unsaturated acyl chlorides **2a**, **b** and β -chlorovinyl ketones **3a**, **b** yield 1,2,3,4-tetrahydro-1,2-diphosphinines **5a** – **h**. Their sulfuration leads to the corresponding disulfides **7a**, **b**, **e**, **f**. On the contrary, **1d** reacts with **2a** and **3a** to yield the 1,2-diphosphetanes **6i**, **j**. Their structure is affirmed by x-ray structure determination of **6i**. Only the introduction of the bulky 2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl group in the reaction of **1e** with **2a** leads to the isolation of the 1-phosphabutadiene **4k**. Reactions of the α,β -unsaturated phosphane **8** with acyl chlorides **9a**, **b** yield the 2-phosphabutadienes **10a**, **b**. The spontaneous formation of the 1,2-diphosphinines **5a** – **h** and 1,2-diphosphetanes **6i**, **j** as well as the stability of the 2-phosphabutadienes **10a**, **b** is discussed.

Bei unseren Untersuchungen an Phosphaalkenen²⁾ sind wir wiederholt auf Parallelen zur Chemie der entsprechenden Alkene gestoßen, so z. B. bei der Entdeckung von Phospha-Cope-Umlagerungen^{3,4)} und Diels-Alder-Reaktionen^{5,6)}. Gerade diese pericyclischen Reaktionen legten es nahe, Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten von Systemen zu studieren, in denen die PC-Doppelbindung in Konjugation zu einer weiteren PC-⁷⁾ oder einer CC-Doppelbindung steht. Über letztgenannte Verbindungskategorie wird im folgenden berichtet.

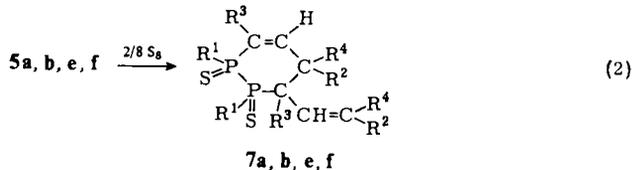
Tetrahydro-1,2-diphosphinine und 1,2-Diphosphetane über 1-Phospha-1,3-butadiene

Die Synthese von 1-Phospha-1,3-butadienen wurde nach dem klassischen Prinzip der Kondensation von Organylbis(trimethylsilyl)phosphanen **1a** – **c** mit α,β -ungesättigten

Säurechloriden **2a, b** versucht. Dabei ließ sich die Chlortrimethylsilan-Abspaltung und auch die 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe beobachten, doch schließen die ^{31}P -NMR-Signale (Tab. 1) das Vorliegen zweifach koordinierter P-Atome und somit der gesuchten Substanzklasse **4** aus. Alle spektroskopischen Befunde weisen die entstandenen Verbindungen als 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-diphosphinine*) **5a-d** aus. Von den acht möglichen Diastereomeren, die bei dieser regio-spezifischen Synthese in Betracht gezogen werden müssen, konnten drei beobachtet werden. Ihre Bildung erfolgt nicht zwangsläufig bei der Reaktion selbst, sie kann auch auf Umwandlungen in der



4, 5 6, 7	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
R^1	Ph	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Me	Ph	Ph	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Me	Ph	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	Ar
R^2	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Ph	Me	Ph	Ph	Ph
R^3	OTms	OTms	OTms	OTms	H	H	H	H	OTms	H	OTms
R^4	H	H	H	H	OTms	OTms	OTms	OTms	H	OTms	H



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

Reaktionslösungen beruhen, die sich bei einigen Vertretern von **5** sehr rasch vollzieht. Als Umwandlungsmechanismen kommen Gerüstflexibilität und Inversion am Phosphor in Betracht. Die ebenfalls auftretenden Isomerisierungen der Disulfide **7a, b, e, f**, die durch Schwefelung leicht zugänglich sind (Gl. 2), machen Gerüstumwandlungen wahrscheinlich.

Da bekanntlich 1,1-disubstituierte 1,3-Diene nur noch mit reaktiven Dienophilen cyclisieren, versuchten wir **4** durch eine Erhöhung des Substitutionsgrades zu stabilisieren. Dazu bot sich die Umsetzung von **1** mit der Verbindungsklasse der β -Chlorvinylketone **3** an. **3a, b** können als vinyloge Säurechloride aufgefaßt werden, die bei analogem Reaktionsablauf unter 1,5-Silylverschiebung 4,4-disubstituierte Diene **4e–h** liefern sollten. Wie aus Gleichung (1) ersichtlich, gelangt man jedoch auf diesem Weg zu den entsprechend substituierten 1,2-Diphosphininen **5e–h**. Im Vergleich zu **2** zeichnen sich die Verbindungen **3** durch eine verminderte Elektrophilie aus. Dies führt bei erheblich längeren Reaktionszeiten zu Nebenreaktionen, wodurch die Isolierung der Produkte erschwert und die Ausbeuten vermindert werden.

Einen völlig anderen Reaktionsablauf bewirkt die Variation des *P*-ständigen Organylrestes beim Übergang zur *tert*-Butylgruppe in **1d**. Die bei der Umsetzung mit **2a** nahezu quantitativ und isomerenrein anfallende Substanz ist nach dem Massenspektrum und kryoskopischer Molmassebestimmung ebenfalls ein Dimeres von **4i**, sie liegt aber nach der Analyse des ^{31}P -NMR-Spektrums (Singulett bei $\delta = 9.5$) als Vierering vor. Nach der Röntgenbeugungsanalyse von **6i** liegt dieser als PP-verknüpftes 1,2-Diphosphetan vor (Abb. 1). **6j** konnte nur als Isomergemisch isoliert werden.

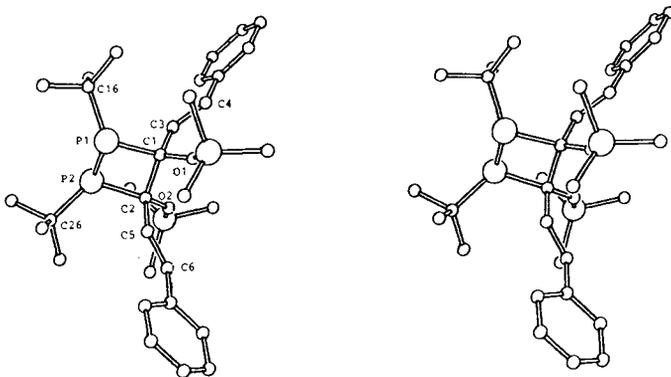


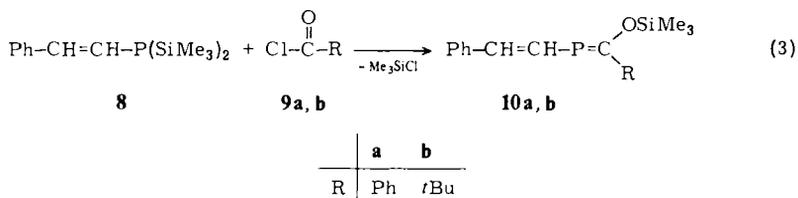
Abb. 1. Stereoplot der Molekülstruktur von **6i** ohne H-Atome

Alle bisher beschriebenen Umsetzungen lassen sich zwanglos über die Zwischenstufen **4a–j** formulieren, wenngleich ihr spektroskopischer Nachweis nicht gelang. Die Verfolgung der Reaktion durch ^{31}P -NMR bei tiefer Temperatur, die nur bei den reaktiven Säurechloriden **2a, b** durchgeführt werden kann, zeigt ab ca. -40°C die Bildung der Kondensationsprodukte an. Erwärmt man das Reaktionsgemisch, so treten mit einsetzender Silylgruppenwanderung ab -15°C sofort und ausschließlich die Signale der Endprodukte auf.

Erst mit der Einführung des sterisch voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Restes in **1e** gelingt es, die PC-Doppelbindung so abzuschirmen, daß keine Weiterreaktion des bislang als Primärprodukt postulierten Diens **4** mehr beobachtet werden kann. Das erhaltene **4k** zeigt die für diese Verbindungsklasse charakteristischen Verschiebungen sowohl des ^{31}P -NMR-Signals von 174 ppm, wie auch des ^{13}C -NMR-Signals von 193 ppm für den am P doppelt gebundenen Kohlenstoff. Von den sechs möglichen Stereoisomeren (unter der Voraussetzung eingeschränkter Drehbarkeit um die C2 – C3-Bindung) liegt nach NMR-Spektren nur eines vor.

2-Phospha-1,3-butadiene

Unter Beibehaltung des bereits beschriebenen Synthesprinzips wurde das α,β -unge-sättigte, bis-silylierte Phosphan **8** mit den Säurechloriden **9a, b** umgesetzt. Die Diene **10a, b** bilden sich nahezu quantitativ und fallen als isomerenreine niedrig schmelzende Festkörper an.



Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, daß **10a, b** zwischen -100 und $+110^\circ\text{C}$ in keinem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit einem ihrer möglichen Stereoisomeren stehen. **10a, b** gehen weder die bei **4a–j** beobachteten intermolekularen Cyclisierungsreaktionen ein, noch treten sie mit Dienophilen in Reaktion. Stattdessen fungiert die PC-Doppelbindung bei der Umsetzung mit Cyclopentadien als En-Komponente. Diese Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen an auf anderem Wege dargestellten 2-Phosphabutadienen⁸⁾.

Diskussion

Die zunächst überraschende Bildung von **5a–h** und **6i, j** läßt sich über intermediär gebildete Phosphabutadiene **4a–j** erklären. Diese Annahme sehen wir durch Isolierung von **4k** als gesichert an. Das Fehlen spektroskopischer Hinweise auf **4a–j** hat unseres Erachtens seine Ursache in der erst bei -15°C einsetzenden Silylgruppenwanderung. Vollzieht sich die Cyclisierung aber bereits bei tieferen Temperaturen, so ist das Fehlen meßbarer stationärer Konzentrationen bei -15°C erklärbar.

Umsetzungen mit **3a, b** laufen selbst bei Raumtemperatur langsam ab, so daß hier kein Hinweis auf mögliche Vorstufen zu erhalten ist. Die Genese von **5a–h** läßt sich demnach als Diels-Alder-Reaktion verstehen. Lösungsmittelunabhängigkeit sowie sterisch einheitlicher Verlauf stehen hiermit im Einklang. In den Fällen, in denen Isomere auftreten, beobachtet man immer ein sich mit der Zeit und Temperatur stetig änderndes Isomerenverhältnis, was zu der Annahme von Sekundärumlagerungen berechtigt. Über eine [2+2]-Cycloaddition von **4i, j** gelangt man zu **6i, j**. Der abweichende Reaktions-

verlauf muß durch den sterisch und/oder elektronischen Einfluß des *t*Bu-Restes bedingt sein. Er zählt mit seiner Kopf-Kopf-Verknüpfung zweier Phosphaalkene zu den Ausnahmen^{2,9)}.

Nach den bisherigen Beobachtungen ist die Stabilität von **10a, b** und das Ausbleiben 1,3-butadienanaloger Reaktionen bemerkenswert. Ein Grund hierfür kann mangelnde Delokalisierung der π -Elektronen sein. Ebenso wie die Ausgangsverbindung **8** zeigen **10a, b** im ¹H-NMR-Spektrum typische *trans*-Kopplungen der Vinylprotonen. Dementsprechend ist für die CC-Doppelbindung eine *E*-Konfiguration anzunehmen, was eine gegenseitige Beeinflussung der 1,4-ständigen Substituenten ausschließt. Nach Modellbetrachtungen liegen keine sterischen Beschränkungen für eine koplanare Einstellung der π -Orbitale vor. Aus den ³¹P-NMR-Verschiebungen von 138 ppm für **10a** bzw. 121 ppm für **10b** ist, wie auch aus den ¹³C-NMR-Verschiebungen für die PC-Doppelbindungskohlenstoffatome, kein Rückschluß auf eine Konjugation zu ziehen. Sie liegen in einem für Verbindungen mit diesen Strukturelementen charakteristischen Bereich²⁾. Eine weitere Erklärung bietet die Annahme einer fixierten *s-trans*-Konformation, wie wir sie bereits für ein 2,3-Diphosphabutadien fanden⁷⁾, aus der keine Diels-Alder-Reaktion möglich ist.

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

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeitsoperationen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Silylphosphane **1a, c, 8**¹⁰⁾, **1b, d**¹¹⁾ und **1e**¹²⁾, die α,β -ungesättigten Säurechloride **2a**¹³⁾ und **b**¹⁴⁾ sowie die β -Chlorvinylketone **3a**¹⁵⁾ und **b**¹⁶⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – ³¹P-NMR: Varian CFT 20, FT 80A, 32.4 MHz, H₃PO₄ ext. – ¹³C-NMR: Varian FT 80A, 20.0 MHz, Bruker WH 90, 22.6 MHz TMS int. – ¹H-NMR: Bruker WH 90, Varian EM 390, 90.0 MHz, TMS int.; einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. – Massenspektren: LKB 9000S Spektrometer. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-diphosphinine 5a – h: Zu einer Lösung von 40 mmol **1a – c** in 100 ml *n*-Pentan wird unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 2 h die Lösung einer äquimolaren Menge **2a, b** bzw. **3a, b** in 50 ml Toluol getropft. Im Falle von **3a, b** läßt man noch 24 h nachrühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum.

1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,4-triphenyl-3-(2-phenylethenyl)-3,6-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin (5a): Ausb. 9.7 g (78%), Schmp. 118 °C (aus Toluol/Acetonitril).

C₃₆H₄₂O₂P₂Si₂ (624.8) Ber. C 69.20 H 6.77
Gef. C 69.06 H 6.79 Molmasse 616 (kryoskop. in Benzol), 624 (MS)

1,2-Dicyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-phenyl-3-(2-phenylethenyl)-3,6-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin (5b): Ausb. 7.4 g (58%), Schmp. 105 °C (aus Toluol/Acetonitril).

C₃₆H₅₄O₂P₂Si₂ (636.9) Ber. C 67.89 H 8.55 Gef. C 67.68 H 8.49 Molmasse 636 (MS)

1,2,3,4-Tetrahydro-4-methyl-1,2-diphenyl-3-(1-propenyl)-3,6-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin (5d): Ausb. 4.8 g (48%), Sdp. 118 °C/10⁻⁴ Torr (drei Stereoisomere).

C₂₆H₃₈O₂P₂Si₂ (500.7) Ber. C 62.37 H 7.65 Gef. C 62.05 H 7.57 Molmasse 500 (MS)

1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,4-triphenyl-3-[2-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)ethyl]-4-(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin (5e): Ausb. 4.1 g (33%), Schmp. 124 °C (aus Toluol/Acetonitril).

$C_{36}H_{42}O_2P_2Si_2$ (624.8) Ber. C 69.20 H 6.77 P 9.91 Si 9.00

Gef. C 69.15 H 6.82 P 10.19 Si 8.90 Molmasse 624 (MS)

5f wurde direkt in das Disulfid **7f** übergeführt. **5c, g, h** fallen als gelbe bis rote Öle an.

Tab. 1. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten von **5a–h** und **7a, b, e, f** (C_6D_6 , δ -Werte in ppm)

	P-1	J(P,P) [Hz]	P-2		P-1	J(P,P) [Hz]	P-2
5a	-34.0	192.6	7.3	5g	-71.3	185.1	-51.4
5b	-30.4	229.4	-10.2	5h^{a)}	-51.3	167.1	-15.5
5c^{a)}	-59.4	202.6	-46.4	7a	33.6	105.0	42.0
5d^{a)}	-41.7	222.3	-15.9	7b	36.3	133.3	58.0
5e	-57.6	170.0	-20.4	7e	12.0	65.1	31.0
5f	-44.6	189.0	-33.9	7f	15.0	96.7	38.1

a) Werte des intensivstärksten Stereoisomeren.

Tab. 2. Ausgewählte 1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **5a, b, e** und **7a, e, f** (δ -Werte in ppm)

	1H -NMR ($CDCl_3$) ^{a)}			
	5-H	4-H	3-CH	3-C=CH
5a	5.8 (ddd, 3.2, 2.0, 7.2)	4.7, ddd, 3.2, 2.8, 7.0)	6.8 (dd, 16.0, 1.6)	5.9 (d, 16.0)
5b	5.4 (ddd, 3.6, 1.1, 9.3)	4.2 (dd, 3.6, 8.5)	6.5 (dd, 15.6, 0.6)	6.9 (d, 15.6)
7a	5.8 (ddd, 17.0, 1.3, 0.8)	5.1 (dpt, 5.5, 1.3)	5.9–6.2 (m)	

	5-, 6-H	3-H	3-CH
5e	6.4–6.8 (m)	3.5 (ddd, 10.4, 4.8, 2.1)	5.5 (ddd, 10.4, 1.8, 1.0)
7e	6.5–7.9 (m)	3.8 (ddd, 12.0, 10.6, 0.4)	4.7 (dd, 10.6, 7.6)
7f	6.1–7.1 (m)	4.1 (ddd, 22.4, 11.6, 8.6)	5.3 (dd, 11.6, 2.7)

	$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$) ^{a)}			
	C-4	C-3	C-4	C-3
5a	55.9 (dd, 30.5, 2.4)	87.9 (dd, 19.9, 2.7)	7a	52.6 (dd, 9.1, 0.8)
5b	54.8 (dd, 34.5, 1.5)	87.7 (dd, 20.5, 1.1)	7e	79.6 (pt, 3.4)
5e	79.9 (d, 14.4)	48.1 (d, 28.7)	7f	80.0 (pt, 2.7)
				87.8 (dd, 40.7, 14.5)
				54.2 (dd, 24.1, 10.7)
				52.1 (dd, 26.4, 7.1)

a) In Klammern Multiplizitäten, Kopplungskonstanten in Hz.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Disulfide 7a, b, e: Eine Mischung aus 5.0 mmol **5a, b, e** und der vierfachen äquivalenten Menge Schwefel in 20 ml Benzol wird bei 30 °C 1 Woche gerührt (höhere Temperaturen führen zu Isomerisierungen). Die i. Vak. eingeeengte Reaktionslösung wird nach Zugabe von Acetonitril durch Filtrieren von überschüssigem Schwefel befreit. Erneutes Einengen des Filtrats führt zur Ausfällung der Produkte.

1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,4-triphenyl-3-(2-phenylethenyl)-3,6-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin-1,2-disulfid (7a): Ausb. 1.8 g (52%), Schmp. 171 °C (aus Acetonitril).

$C_{36}H_{42}O_2P_2Si_2$ (689.0) Ber. C 62.76 H 6.14

Gef. C 62.30 H 6.12 Molmasse 671 (kryoskop. in Benzol)

1,2-Dicyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-phenyl-3-(2-phenylethenyl)-3,6-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin-1,2-disulfid (7b): Ausb. 2.2 g (63%), Schmp. 164 °C (aus Acetonitril).

1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,4-triphenyl-3-[2-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)ethenyl]-4-(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin-1,2-disulfid (7e): Ausb. 1.9 g (47%), Schmp. 154 °C (aus Acetonitril, Kristalle schließen äquimolare Menge Lösungsmittel ein).

$C_{36}H_{42}O_2P_2S_2Si_2 \cdot CH_3CN$ (730.0) Ber. C 62.52 H 6.21 S 8.78 Gef. C 62.51 H 6.23 S 8.68

1,2-Dicyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydro-4-phenyl-3-[2-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)ethenyl]-4-(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphinin-1,2-disulfid (7f): Es wird wie bei der Darstellung von **7a**, **b**, **e** verfahren mit dem Unterschied, daß **5f** als Rohprodukt eingesetzt wird. Ausb. 1.3 g (31.5%), Schmp. 170 °C (aus Chloroform, Kristalle schließen äquimolare Menge Lösungsmittel ein).

$C_{36}H_{54}O_2P_2S_2Si_2 \cdot CHCl_3$ (820.4) Ber. C 54.17 H 6.76 Gef. C 53.98 H 6.66

1,2-Di-tert-butyl-3,4-bis(2-phenylethenyl)-3,4-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-diphosphetan (6i): Zu einer Lösung von 4.7 g (20 mmol) **1d** in 50 ml *n*-Pentan wird unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 2 h die Lösung von 3.3 g (20 mmol) **2a** in 50 ml Toluol getropft. Anschließend engt man i. Vak. ein und versetzt mit Acetonitril. Ausb. 4.9 g (84%), Schmp. 134 °C. – $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 9.5$ (s). – $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CDCl₃): $\delta = 3.1$ (s, SiC), 30.0 (pt, $J_{PC} + J_{PPC} = 9.3$ Hz, CH₃), 31.0 (pt, $J_{PC} + J_{PPC} = 11.5$ Hz, CCH₃), 92.6 (pt, $J_{PC} + J_{PPC} = 10.1$ Hz, C-3 und C-4), 134.2 (pt, $J_{PCC=C} + J_{PPCC=C} = 4.3$ Hz, Vinyl-C), 126.3–136.8 (m, Aromaten-C). – 1H -NMR (CDCl₃): $\delta = 0.19$ (s, SiCH₃), 1.18 (pt, $J_{PPCH} + J_{PPCCH} = 7.0$ Hz, CCH₃), 6.6 (s, Vinyl-H), 7.1–7.5 (m, Aromaten-H).

$C_{32}H_{50}O_2P_2Si_2$ (584.9) Ber. C 65.72 H 8.62 P 10.59

Gef. C 65.66 H 8.69 P 10.60

Molmasse 574 (kryoskop. in Benzol), 584 (MS)

*Röntgenstrukturanalyse von 6i**: Ein Einkristall wurde aus Toluol/Acetonitril gewonnen, Größe 0.25 × 0.2 × 0.1 mm. $C_{32}H_{50}O_2P_2Si_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 1684.3$ (8), $b = 1032.9$ (4), $c = 2088.0$ (9) pm, $\beta = 94.18^\circ$ (4). $V = 3622.7$ (27) · 10⁶ pm³, $Z = 4$, $D_r = 1.07$ g/cm³. (Abstände und Winkel s. Tab. 3.)

Auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ 4761 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- K_α , Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 3178 Strukturfaktoren 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 wurden nach idealer Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome konstant gehalten. Der *R*-Wert konvergierte bei Verfeinerung von 380 Parametern gegen 0.054 ($R_w = 0.043$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

6j fällt bei analoger Darstellung aus *n*-Pentan als Isomerengemisch an.

[3-Phenyl-1-(trimethylsilyloxy)-2-propenyliden](2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphan (4k): Die Lösung von 2.1 g (5.0 mmol) **1e** und 0.83 g (5.0 mmol) **2a** in 20 ml Toluol wird 2 h unter Rühren

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50648, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Die wichtigsten Abstände und Winkel in **6i**. Standardabweichungen in Klammern

Abstände [pm]		Winkel [°]					
P1P2	219.8 (1)	C3C4	132.5 (5)	P2P1C1	77.3 (1)	O1C1C3	109.7 (3)
P1C1	192.9 (3)	C5C6	132.7 (5)	P1P2C2	78.1 (1)	C1C2O2	110.4 (3)
P2C2	192.2 (3)	C1O1	140.5 (4)	P1C1C2	95.2 (2)	O2C2C5	111.0 (3)
C1C2	158.2 (5)	C2O2	140.3 (4)	P2C2C1	94.6 (2)	C1C2C5	109.8 (3)
C1C3	149.9 (5)	P1C16	188.7 (4)	C2C1O2	111.3 (3)	C1P1C16	114.3 (2)
C2C5	149.2 (5)	P2C26	189.3 (4)	C2C1C3	110.7 (3)	P1P2C26	108.9 (1)
				C1C3C4	124.4 (3)	C2P2C26	113.6 (2)
				C2C5C6	124.6 (3)	P2P1C16	105.6 (1)

auf 60°C erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt mit wenig Acetonitril auf. **4k** fällt als gelber Feststoff aus. Ausb. 1.5 g (62%), Schmp. 109°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 174.5$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.8$ (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 5.6$ Hz, SiC), 31.5 (s, 2C, *o*-tBu), 33.2 (d, $J_{\text{PCC}} = 6.8$ Hz, 6C, *o*-tBu), 35.1 (s, 1C, *p*-tBu), 38.2 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 0.9$ Hz, 3C, *p*-tBu), 121.4–156.1 (, Aromaten- und Vinyl-C), 193.2 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 38.4$ Hz, P=C). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.47$ (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 1.0$ Hz, SiCH₃), 1.41 (s, *p*-tBu), 1.61 (d, $J_{\text{PCCCH}} = 0.6$ Hz, *o*-tBu), 5.85 (d, $J_{\text{HC}=\text{CH}} = 13.6$ Hz, CHPh), 6.84 (dd, $J_{\text{HC}=\text{CH}} = 13.6$, $J_{\text{P}=\text{CCH}} = 6.0$ Hz, CH=), 6.93–7.65 (m, Aromaten-H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{OPSi}$ (480.7) Ber. C 74.95 H 9.43 P 6.44

Gef. C 74.72 H 9.37 P 6.44 Molmasse 480 (MS)

(2-Phenylethenyl)[phenyl(trimethylsilyloxy)methylen]phosphan (**10a**) und [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden](2-phenylethenyl)phosphan (**10b**): Zu einer Lösung von 5.6 g (20 mmol) **8** in 60 ml *n*-Pentan wird bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 1 h die Lösung einer äquimolaren Menge **9a**, **b** in 30 ml *n*-Pentan getropft. Man rührt noch 2 h nach, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., löst den Rückstand in wenig *n*-Pentan und kühlt die Lösung langsam auf –30°C. **10a** fällt hierbei als gelber, **10b** als farbloser Feststoff an, der über eine geschlossene Fritte abfiltriert wird. Einengen des Filtrats und wiederholtes Abkühlen ergibt weiteres **10a**, **b**.

10a: Ausb. 4.6 g (74%), Schmp. 45°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 138.5$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.8$ (s, SiC), 124.3–142.8 (m, Aromaten- und Vinyl-C), 199.1 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 46.6$ Hz, P=C).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{OPSi}$ (312.4) Ber. C 69.20 H 6.77 P 9.91 Si 8.99

Gef. C 69.04 H 6.83 P 9.84 Si 9.05 Molmasse 312 (MS)

10b: Ausb. 3.6 (62%), Schmp. 28°C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 120.7$ (s). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.1$ (s, SiC), 29.0 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 14.0$ Hz, CCH₃), 42.6 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 25.7$ Hz, CCH₃), 126.3–140.9 (m, Aromaten- und Vinyl-C), 216.4 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 62.0$ Hz, P=C). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.33$ (s, SiCH₃), 1.21 (d, $J_{\text{P}=\text{CCH}} = 2.0$ Hz, CCH₃), 6.92–7.88 (m, Aromaten- und Vinyl-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{OPSi}$ (292.4) Ber. C 65.72 H 8.62 Gef. C 65.41 H 8.70 Molmasse 292 (MS)

- 1) 27. Mittel.: *R. Appel, C. Casser und F. Knoch*, Chem. Ber. **117**, 2693 (1984).
- 2) *R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert*, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); 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. Hühnerbein und F. Knoch*, Angew. Chem. **95**, 62 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 61 (1983).
- 5) *R. Appel, St. Korte, M. Halstenberg und F. Knoch*, Chem. Ber. **115**, 3610 (1982).
- 6) *R. Appel und R. Zimmermann*, Tetrahedron Lett. **24**, 3591 (1983).
- 7) *R. Appel, V. Barth und F. Knoch*, Chem. Ber. **116**, 938 (1983).
- 8) *R. Appel und U. Kündgen*, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 9) *G. Becker, W. Becker, G. Uhl, W. Uhl und H. J. Wessely*, vorgetragen auf der Conference International de Chemie du Phosphore, Nizza 1983.
- 10) *R. Appel und K. Geisler*, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).
- 11) *G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider*, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 42 (1978).
- 12) *W. Paulen*, Dissertation, Univ. Bonn 1984.
- 13) *H. Bergs*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 1617 (1934).
- 14) *R. C. Fuson, R. E. Christ und G. M. Whitman*, J. Am. Chem. Soc. **58**, 2450 (1936).
- 15) *N. K. Kochetkov, A. Ya. Khorlin und M. Ya. Karpeiskii*, Zh. Obshch. Khim. **36**, 595 (1956) [Chem. Abstr. **50**, 13799 (1956)].
- 16) *F. Asinger, L. Schröder und S. Hoffmann*, Liebigs Ann. Chem. **648**, 83 (1961).

[375/83]