

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 45¹⁾

Gemischt substituierte Bismethylenphosphorane durch Einwirkung von Carbenoiden auf Phosphaalkene

Rolf Appel*, Thomas Gaitzsch, Falk Knoch und Gerhard Lenz

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

Eingegangen am 9. Dezember 1985

Aus der Reaktion der bekannten Methylenphosphane **1a–e** mit Lithio- α -chlororganyle **2a, b** erhält man in sehr guten Ausbeuten die Bismethylenphosphorane **3a–f**. Die Verbindungen **3c–f** sind die ersten gemischt substituierten Vertreter der $\lambda^5\sigma^3$ -Bismethylenphosphorane, die mit Ausnahme von **3e, f** isoliert werden können. Die Verbindungen **3e, f** lagern in die neuen Phosphirane **6a, b** um. Die Reaktion des Methylenphosphans **1b** mit Diphenyldiazomethan (**4**) verläuft über ein spektroskopisch erfaßbares Dihydrodiazaphosphol **5** zum Produkt **3e**. Die Reaktionsverläufe, die spektroskopischen Daten sowie die Röntgenstrukturen von **3d** und **6a** werden diskutiert.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 45¹⁾

Mixed Substituted Bismethylenphosphoranes by the Reaction of Carbenoides with Phosphaalkenes

The known methylenephosphanes **1a–e** react with lithio- α -chloroorganyls **2a, b** to give the bismethylenephosphoranes **3a–f** in high yields. The compounds **3c–f** represent the first mixed substituted $\lambda^5\sigma^3$ -bismethylenephosphoranes, that except **3e, f** could be isolated. Products **3e, f** rearrange to the new phosphiranes **6a, b**. The reaction of the methylenephosphane **1b** with diphenyldiazomethane (**4**) leads via spectroscopic conceivable dihydrodiazaphosphole **5** to compound **3e**. The course of the reactions, the spectroscopic data as well as the X-ray structure analyses of **3d** and **6a** are discussed.

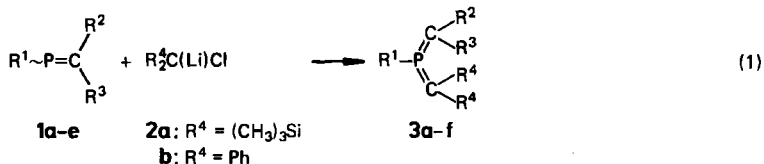
Bisher kannte man nur verschiedene Vertreter der an den Methylen-C-Atomen tetrasilylierten $\lambda^5\sigma^3$ -Bismethylenphosphorane (z. B. **3a, b**)^{1,2a–c}. Frühere Versuche zur Darstellung gemischt organylsubstituierter Verbindungen hatten stets zu den isomeren Phosphiranen geführt³⁾.

Wie wir jetzt fanden, lassen sich die am Methylenkohlenstoff gemischt substituierten $\lambda^5\sigma^3$ -Phosphorane **3a–f** durch äquimolaren Umsatz der Phosphaalkene **1a–e** mit Lithio- α -chlororganyle **2a, b** in Form roter Kristalle erhalten. Auch die schon bekannten tetrasilylierten Bismethylenphosphorane sind so zugänglich. *P*-Phosphino-substituierte Methylenphosphane reagieren analog⁴⁾.

Sehr wahrscheinlich entstehen **3a–f** über einen Carben-Additions-Mechanismus. Hierfür spricht, daß die Umsetzung von **2a** mit dem gebräuchlichen Car-

benfänger Cyclohexen das Additionsprodukt 7,7-Bis(trimethylsilyl)norcaran liefert⁵⁾.

Die Verbindungen **2a, b** sind bei -110°C in THF/Pentan/Ether (10:1:1) gut herzustellen und reagieren in Abwesenheit weiterer Reaktionspartner unter dimerisierender α -Eliminierung zu tetrasubstituierten Ethylenen^{6a,b)}.



1,3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	3
a	<i>t</i> Bu	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	a	<i>t</i> Bu	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	Ph	f
b	Ph	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	b	Ph	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	Ph	e
c	<i>t</i> Bu	(CH ₃) ₃ Si	Ph	(CH ₃) ₃ Si	e	Mes	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si	Ph	d
d	Mes	Ph	Ph	(CH ₃) ₃ Si						

Mes = 2, 4, 6-Trimethylphenyl

Die ³¹P-NMR-Signale der gemischt substituierten Bismethylenphosphorane **3c–f** erscheinen im selben Bereich wie die der tetrasilylierten Vertreter. Auffällig ist die Tieffeld-Signalverschiebung der organylsubstituierten Methylen-C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum gegenüber den silylsubstituierten (vgl. Lit.^{2a,c)} und Exp. Teil).

Die Bismethylenphosphorane **3e, f** sind nicht stabil, sie lagern in Analogie zur bekannten Arsirangene⁷⁾ in die Phosphirane **6a, b** um.

Die spektroskopischen Befunde von **6a, b** lassen das Vorliegen der Dreiringstruktur gut erkennen.

Röntgenstrukturanalysen von **3d** und **6a**

Im Phosphiran **6a** beträgt die PC-Bindungslänge 187 bzw. 189 pm, der CC-Abstand im Ring 156 pm. Diese Werte entsprechen Einfachbindungsabständen. Im Bismethylenphosphoran **3d** ist die PC-Bindungslänge auf den Doppelbindungsabstand von 166 bzw. 167 pm verkürzt. Der nichtbindende CC-Abstand beträgt 296 pm und ist analogen Bismethylenphosphoranen vergleichbar¹⁾, der C=P=C-Bindungswinkel liegt mit 125° im üblichen Bereich und ist damit, wie erwartet, erheblich gegenüber dem Phosphiran **6a** (49° im Dreiring) aufgeweitet. Die Umgebung des 5-bindigen Phosphoratoms in **3d** ist wie in allen Bismethylenphosphoranen planar, während im Phosphiran **6a** die Bindung zum P-ständigen Phenylrest um 65° gegenüber der Dreiring-Ebene abgewinkelt ist; das Phosphoratom nimmt somit eine verzerrte pyramidale Anordnung ein. Die Silyl- und C-Phenylsubstituenten am Dreiring sind mit Torsionswinkeln von 85 und 84° aus der Ebene gedreht und kommen so der sterisch günstigsten rechtwinkligen Anordnung sehr nahe. In der Verbindung **3d** beträgt dieser Anstellwinkel für die

CSi₂-Ebene gegenüber der PC₂-Ebene 44°, ähnlich wie in vergleichbaren Bismethylenphosphoranen, während die sterisch anspruchsloseren Phenylreste mit 28° eine geringere Auslenkung bewirken. Die Verdrehung des Mesitylrestes beträgt 59°, der abgelenkte *P*-Phenylrest im Phosphiran ist zusätzlich noch um 65° um die PC-Achse verdreht.

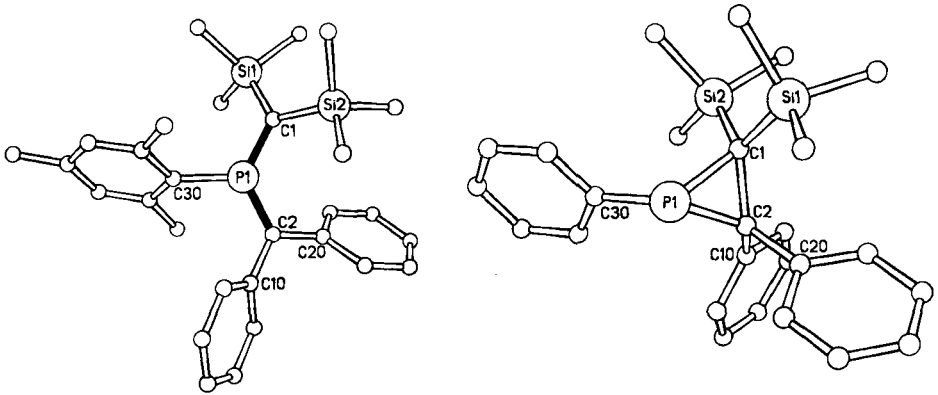
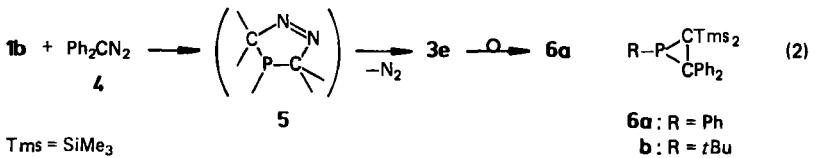


Abb. 1. Stereoplots von Phosphoran **3d** (links) und Phosphiran **6a** (rechts)

Wie sich aus den experimentellen Befunden erkennen läßt, läuft die Umlagerungsreaktion (2) offensichtlich bevorzugt ab, wenn keine sterische Hinderung am Methylen-C-Atom vorhanden ist und/oder keine sterischen und elektronischen Einflüsse am Phosphoratom wirksam sind.

Bei der Umsetzung von Phosphaalkenen mit Diazoalkanen zu gemischt substituierten Bismethylenphosphoranen muß ein anderer Reaktionsmechanismus angenommen werden³. Die Reaktion von **1b** mit Diphenyldiazomethan (**4**) führt über das spektroskopisch nachweisbare Dihydrodiazaphosphol **5** unter N₂-Eliminierung zum Bismethylenphosphoran **3e**.



Hierfür spricht auch, daß sterisch anspruchsvollere Methylenphosphane (**1a, e**) nicht in der gewünschten Weise reagieren. Im Falle von **1d** bleibt die Reaktion auf der Stufe des Dihydrodiazaphosphols stehen⁸.

Die besonders sperrig substituierten (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)methylenphosphane Ar-P=CXY mit X, Y = (CH₃)₃Si, (CH₃)₃Si⁹, (CH₃)₃Si, Ph¹⁰, Ph, Ph (s. Exp. Teil) sowie H, H¹¹) reagieren nicht nach (2). Als Ursache dafür sehen wir die Abschirmung des freien Elektronenpaares am Phosphor durch den sperrigen Arylrest an.

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

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian CFT 20, FT 80 A, 85proz. H_3PO_4 ext.; ^{13}C -NMR: FT 80 A, Bruker WH 90 (in CDCl_3 interner Standard, $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.00$); ^1H -NMR: Varian EM 360/390, TMS int.; Für Hochfeld(Tieffeld)-Verschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich negative(positive) Vorzeichen. — UV-Spektren: Varian Cary 17 Spectrometer. — Schmelzpunkte: Abgeschmolzene Kapillaren, unkorrigiert, Apparatur Büchi, Flävil. — Massenspektren: LKB 9000 S, Kratos AE 1 MS 50 mit DS 50 Data System (HRMS), beide Direkteinlaß. — Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

Kristallisiertes Diphenyldiazomethan (**4**) wurde, etwas abgewandelt, nach Lit.^{12,13} erhalten. Durchführung aller Operationen unter Argon bei 0°C , in getrockneten Lösungsmitteln sowie Durchmischung der heterogenen Phase mittels eines Trika-Magnetrührers. — Dichlordiphenylmethan wurde nach Lit.¹⁴, Dichlorbis(trimethylsilyl)methan nach Lit.¹⁵ dargestellt. — *tert*-Butyl(bzw. Phenyl)[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**1a, b**) wurde nach Lit.¹⁶, *tert*-Butyl[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**1c**) nach Lit.¹⁰ erhalten; [Bis(trimethylsilyl)methylen](2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**1e**) wurde durch Umsetzung von Mesitylmagnesiumbromid mit [Bis(trimethylsilyl)methylen]chlorphosphan in Tetrahydrofuran bei -65°C gewonnen (Lit.¹⁷, ohne Synthesevorschrift); Sdp. $73^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, ^{31}P -NMR: $\delta = 382$ (s). (Diphenylmethylen)(2,4,6-trimethylphenyl)phosphan (**1d**) wurde nach Lit.¹⁸ erhalten.

Chlorbis(trimethylsilyl)methylithium (2a): Man kühlt die Lösung von 11.45 g (50 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan in 300 ml Tetrahydrofuran, 30 ml Diethylether und 30 ml *n*-Pentan auf -110°C und tropft unter Rühren 31.25 ml einer käuflichen 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan so zu, daß die Innentemp. nicht über -108°C ansteigt. Zur vollständigen Lithierung wird noch 4 h bei -110°C gerührt.

Chlordiphenylmethylithium (2b): Man kühlt die Lösung von 13.04 g (50 mmol + 5 mmol Überschuß) Dichlordiphenylmethan in 500 ml Tetrahydrofuran, 50 ml Diethylether und 50 ml *n*-Pentan auf -115°C und tropft unter Rühren 34.38 ml einer käuflichen 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan so zu, daß die Innentemp. nicht über -112°C ansteigt. Zur vollständigen Lithierung wird noch 20 min bei -115°C gerührt.

7,7-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[4.1.0]heptan: Zu der wie oben fertigen Lösung von **2a** gibt man langsam 4.11 g (50 mmol) Cyclohexen in 20 ml Tetrahydrofuran und läßt über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Wasserstrahlvak. abgezogen, der Rückstand wird in 100 ml Wasser aufgenommen und die Lösung dreimal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden über MgSO_4 getrocknet, der Ether wird abdestilliert und der Rückstand über eine kurze Kolonne im Ölpumpenvak. fraktioniert. Ausb. 9.2 g (87%), Sdp. $80^\circ\text{C}/2$ Torr. — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 0.65$ (s; SiCH_3), 14.05 (s; CH-1, -6), 23.63 (s; CH_2), 29.42 (s; CH_2), 37.29 (s; CH_2), 53.18 (s; C-7); Spin-Echo-Aufnahme; weitere analytische Daten siehe Lit.⁴.

tert-Butyl(bzw. Phenyl)bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**3a, b**): Zu der oben beschriebenen fertigen Lösung von **2a** gibt man auf einmal die auf -20°C gekühlte Lösung von 12.30 g (bzw. 13.30 g) (50 mmol) Phosphaalken **1a** (bzw. **1b**) in 30 ml Tetrahydrofuran. Die rote Reaktionslösung läßt man über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen, zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und nimmt den Rückstand tropfenweise in 100 ml *n*-Pentan

auf. Es wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und erneut eingeeengt. Verbindung **3a** wird aus wenig Dichlormethan bei -50°C in Form roter Kristalle gefällt, **3b** im Hg-Dampfstrahlvak. fraktioniert. Sdp. $136^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr. Analytische Daten siehe Lit.^{2a,c}

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*]-*tert*-butyl[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (**3c**): Zu der oben beschriebenen fertigen Lösung von **2a** gibt man auf einmal die auf -20°C gekühlte Lösung von 12.50 g (50 mmol) Phosphaalken **1c** in 15 ml Tetrahydrofuran. Die rote Reaktionslösung läßt man über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen, zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und nimmt den Rückstand tropfenweise in 100 ml *n*-Pentan auf. Es wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und erneut eingeeengt. Der Rückstand wird aus wenig Dichlormethan (10 ml) nach Schockgefrieren mit fl. Stickstoff bei -50°C in Form roter Kristalle gefällt. Ausb. 17.1 g (81%), Schmp. 34°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 188.00$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 0.84$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 3.90$ Hz; SiC), 4.74 (d, $J_{\text{PCSiC}} = 4.39$ Hz; SiC), 30.33 (s; PCC_3), 30.63 (d, $J_{\text{PC}} = 33.32$ Hz; PCC_3), 46.03 (d, $J_{\text{PC}} = 29.32$ Hz; $\text{P}=\text{CSi}_2$), 125.71 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 3.12$ Hz; C-3-Ph), 127.53 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 1.42$ Hz; C-4-Ph), 130.31 (d, $J_{\text{PCC}} = 15.59$ Hz; C-1-Ph), 139.33 (d, $J_{\text{PC}} = 72.13$ Hz; $\text{P}=\text{CSiPh}$), 140.71 (d, $J_{\text{PCCC}} = 7.4$ Hz; C-2-Ph). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.15$ (s, 18H; SiCH_3), 0.27 (s, 9H; SiCH_3), 1.10 (d, $J_{\text{PCC}} = 7.5$ Hz, 9H; PCCH_3), 7.00–7.45 (m, 5H; Ph). — MS (70 eV, 70°C): $m/z = 407$ (14%, M^+), 350 (26, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 334 (12, $\text{M}^+ - \text{Tms}$), 249 (12, $\text{M}^+ - \text{CTms}_2$), 192 (24, PCPhTms), 73 (100, Tms), 57 (58, C_4H_9).

$\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{PSi}_3$ (408.8) Ber. C 61.76 H 10.05 P 7.60 Si 20.59
Gef. C 61.69 H 9.98 P 7.58 Si 20.20

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*](diphenylmethylen)(2,4,6-trimethylphenyl)phosphoran (**3d**): Zu der oben beschriebenen fertigen Lösung von **2a** (bzw. **2b**) gibt man tropfenweise die auf -20°C gekühlte Lösung von 15.80 g (bzw. 15.40 g) (50 mmol) Phosphaalken **1d** (bzw. **1e**) in 30 ml Tetrahydrofuran. Die tiefrote Reaktionslösung läßt man über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen, zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und nimmt den Rückstand tropfenweise in 100 ml *n*-Pentan auf. Es wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid sowie von etwa ausgefallenem Tetraphenylethen (aus **2b**) abfiltriert. Die tiefrote Lösung wird an der Ölpumpe eingeeengt ($+40^{\circ}\text{C}$) und sodann in einer Hochvak.-Destillationsanlage mit 40 mm lichter Weite fraktioniert. Sdp. $138^{\circ}\text{C}/8 \times 10^{-6}$ Torr. Das Destillat wird aus wenig *n*-Hexan bei -20°C umkristallisiert. Ausb. 17 g (72%), Schmp. 95°C (purpure hexagonale Prismen). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 120.00$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.91$ (s; SiC), 21.43 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 1.47$ Hz; *p*- CH_3), 23.09 (d, $J_{\text{PCCC}} = 6.59$ Hz; *o*- CH_3), 50.56 (d, $J_{\text{PC}} = 41.02$ Hz; $\text{P}=\text{CSi}_2$), 117.48 (d, $J_{\text{PC}} = 125.24$ Hz; $\text{P}=\text{CPh}_2$), 125.61–131.86 (C, Aryl, Ph), 142.79 (d, $J_{\text{PC}} = 47.61$ Hz; C-1-Ar), 142.79 (d, $J_{\text{PCC}} = 24.17$ Hz; C-1-Ph), 142.80 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 33.69$ Hz; C-4-Ar), 142.90 (d, $J_{\text{PCC}} = 35.20$ Hz; C-2-Ar). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s, 18H, SiCH_3), 2.60 (s, 3H; *p*- CH_3), 3.00 (s, 6H; *o*- CH_3), 7.00–8.00 (m, 12H; Aromat-H). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 258 nm (4.20); 319 (4.01); 479 (4.08). — MS (180°C , 70 eV): $m/z = 474.2337$ (M^+ , ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{PSi}_2$ 474.7729), 459 (5%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 401 (15, $\text{M}^+ - \text{Tms}$), 308 (50, $\text{M}^+ - \text{CPh}_2$), 73 (100, Tms).

$\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{PSi}_2$ (474.8) Ber. C 73.37 H 8.28 P 6.52 Gef. C 73.59 H 8.27 P 6.28

[*Bis(trimethylsilyl)methylen*](diphenylmethylen)phenylphosphoran (**3e**)

Weg A: Zu der oben beschriebenen fertigen Lösung von **2b** gibt man auf einmal die -70°C kalte Lösung von 13.30 g (50 mmol) Phosphaalken **1b** in 50 ml Tetrahydrofuran. Die rote Reaktionslösung läßt man über Nacht auf Raumtemp. aufwärmen, zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und nimmt den Rückstand tropfenweise in 100 ml *n*-Pentan

auf. Es wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid sowie Tetraphenylethen abfiltriert. Die rote Lösung wird an der Ölpumpe eingengt.

Weg B: Zu 13.30 g (50 mmol) Phosphaalken **1b** in 100 ml *n*-Pentan tropft man langsam bei 0°C eine Lösung von 9.70 g (50 mmol) Diphenyldiazomethan (**4**) in 100 ml *n*-Pentan. Es wird noch bis zum Ende der Stickstoffentwicklung gerührt, dann wird die Lösung auf -70°C gekühlt und etwa ausgefallenes Diphenylketon-azin abfiltriert. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. abgezogen. Man erhält **3e** ³¹P-NMR spektroskopisch sauber als zähes dunkelrotes Wachs. - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 133.00 (s). - ¹³C{¹H}-NMR: δ = 2.69 (d, J_{PCSiC} = 5.13 Hz; SiC), 19.60 (d, J_{PC} = 40.28 Hz; P = CSi₂), 114.29 (d, J_{PC} = 125.98 Hz; P = CPh₂), 125.20-143.80 (Ph-C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.30 (s, 18H; SiCH₃), 7.30-8.20 (m, 15H; Aromat. H). - MS (70°C, 70 eV): m/z = 432 (20%, M⁺), 73 (100, Tms).

1,2,2-Triphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)phosphiran (6a): 21.60 g (50 mmol) **3e** (roh) in 30 ml Benzol läßt man 6 Wochen am diffusen Tageslicht stehen, erwärmt 24 h auf 60°C oder belichtet mit einer UV-Lampe bis zur weitgehenden Farblosigkeit. Das Benzol wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 19.2 g (89%), farblose hexagonale Prismen, Schmp. 130°C (Zers.). - ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -139.00 (s). - ¹³C{¹H}-NMR: δ = 3.25 (d, J_{PCSiC} = 9.50 Hz; SiC), 6.18 (s; SiC), 25.25 (d, J_{PC} = 51.27 Hz; PCSi₂), 60.45 (d, J_{PC} = 46.14 Hz; PCPh₂), 126.49-135.84 (3 Ph-C), 137.82 (s; C-1, Ph^γ), 143.65 (d, J_{PCC} = 1.47 Hz; C-1, Ph^γ), 148.04 (d, J_{PC} = 12.5 Hz; PC-1, Ph). - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.22 (d, J_{PCSiCH} = 1.5 Hz, 9H; SiCH₃), 0.30 (s, 9H; SiCH₃), 7.40-8.20 (m, 15H; Ph). - MS (180°C, 70 eV): m/z = 432.1859 (M⁺, ber. für C₂₆H₃₃PSi₂ 432.6925), 359 (5%, M⁺ - Tms), 258 (15, PPh₂Tms), 135 (45, PhPCCCH₃), 73 (100, Tms).

C₂₆H₃₃PSi₂ (432.7) Ber. C 72.17 H 7.69 P 7.16 Gef. C 71.70 H 7.70 P 6.85

tert-Butyl[bis(trimethylsilyl)methylen](diphenylmethylen)phosphoran (3f): Zu der oben beschriebenen fertigen Lösung von **2b** gibt man tropfenweise die auf -20°C gekühlte Lösung von 12.30 g (50 mmol) Phosphaalken **1a** in 50 ml Tetrahydrofuran. Die dunkelrote Reaktionslösung läßt man auf -15°C aufwärmen, zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab und nimmt in 300 ml auf -20°C gekühltem *n*-Pentan auf. Es wird vom Lithiumchlorid abfiltriert und bei -15°C bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand enthält ³¹P-NMR-spektroskopisch sauber das Produkt **3f** als dunkelrote Festsubstanz. - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 167.00 (s).

1-tert-Butyl-2,2-diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)phosphiran (6b): Man läßt die dunkelrote Reaktionslösung von **3f** auf Raumtemp. aufwärmen und 2 d rühren. Danach zieht man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab, nimmt den Rückstand tropfenweise in 300 ml warmem *n*-Pentan auf und filtriert vom Lithiumchlorid ab. Man engt auf 150 ml ein und läßt auskristallisieren. Ausb. 15.9 g (77%) farblose Quader, Schmp. 140°C (Zers.). - ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -95.00 (s). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 3.90 (d, J_{PCSiC} = 12.45 Hz; PCSiC), 7.93 (s; PCSiC), 22.30 (d, J_{PC} = 57.13 Hz; PCSi₂), 31.70 (d, J_{PCC} = 21.24 Hz; PCC₃), 31.90 (d, J_{PC} = 66.65 Hz; C₃CP), 59.59 (d, J_{PC} = 49.81 Hz; PCPh₂), 126.07-132.22 (2 Ph-C), 144.17 (d, J_{PCC} = 1.47 Hz; C-1, Ph^γ), 149.72 (d, J_{PCC} = 10.99 Hz; C-1, Ph^γ). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.24 (d, J_{PCSiCH} = 2.50 Hz, 9H; SiCH₃), 0.75 (s, 9H; SiCH₃), 1.64 (d, J_{PCCCH₃} = 14 Hz, 9H, *t*Bu), 7.40-8.30 (m, 10H; 2 Ph). - MS (180°C, 70 eV): m/z = 412.2171 (M⁺ ber. für C₂₄H₃₇PSi₂ 412.7021), 355 (30%, M⁺ - *t*-C₄H₉), 266 (14, M⁺ - 2Tms), 167 (38, Ph₂CH⁺), 73 (100, Tms).

C₂₄H₃₇PSi₂ (412.7) Ber. C 69.85 H 9.04 Gef. C 69.79 H 9.12

Röntgenstrukturanalysen¹⁹⁾ von 3d und 6a: Automatischer Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m), Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, ω -Scan 2.0–29.3°/min, Reflexbreite 1.2°. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppe verfeinert. Isotrope Wasserstoffatome, Wichtung der letzten Verfeinerung (R_w) mit $1/\sigma^2$. Atom- und Temperaturfaktorexponenten s. Tab. 1, 2.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U -Werte des anisotropen Temperaturfaktorexponenten ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^{*} für 3d

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
P (1)	3618 (1)	6950 (1)	1196 (1)	54 (1)	C (10)	4013 (5)	4464 (5)	1537 (2)	51 (2)
C (1)	2751 (4)	7947 (5)	845 (2)	49 (2)	C (25)	850 (6)	6121 (6)	1617 (2)	72 (3)
C (2)	3117 (4)	5995 (4)	1396 (2)	48 (2)	C (24)	-445 (6)	5889 (7)	1639 (2)	82 (3)
Si (1)	2633 (2)	9684 (1)	1002 (1)	60 (1)	C (23)	-907 (6)	4746 (7)	1480 (2)	98 (3)
C (16)	2611 (6)	9948 (5)	1680 (2)	79 (3)	C (22)	-119 (5)	3824 (6)	1278 (2)	90 (3)
C (37)	1057 (6)	10330 (6)	770 (3)	111 (3)	C (21)	1190 (5)	4065 (6)	1254 (2)	76 (3)
C (18)	3951 (6)	10680 (6)	732 (2)	94 (3)	C (20)	1718 (5)	5241 (6)	1420 (2)	55 (2)
Si (2)	1991 (2)	7263 (2)	279 (1)	63 (1)	C (35)	6105 (4)	7952 (5)	1136 (2)	56 (2)
C (26)	227 (5)	7058 (6)	315 (2)	85 (3)	C (34)	7139 (5)	8616 (5)	1332 (2)	69 (3)
C (27)	2700 (6)	5680 (5)	99 (2)	99 (3)	C (33)	7267 (5)	8862 (5)	1832 (2)	67 (2)
C (28)	2321 (6)	8435 (6)	-245 (2)	98 (3)	C (32)	6334 (4)	8385 (5)	2146 (2)	62 (2)
C (15)	3763 (5)	3689 (5)	1949 (2)	68 (2)	C (31)	5263 (4)	7714 (4)	1973 (2)	51 (2)
C (14)	4568 (5)	2687 (5)	2084 (2)	95 (3)	C (30)	5125 (4)	7520 (4)	1454 (2)	44 (2)
C (13)	5660 (7)	2430 (7)	1826 (3)	107 (4)	C (36)	4288 (5)	7223 (5)	2343 (2)	71 (2)
C (12)	5932 (7)	3181 (8)	1422 (3)	101 (4)	C (37)	8390 (6)	9632 (6)	2036 (3)	108 (3)
C (11)	5123 (6)	4190 (6)	1277 (2)	73 (3)	C (38)	6078 (6)	7688 (6)	588 (2)	90 (3)

* Definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors der Form $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka^{*b}U_{12})]$.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U -Werte des anisotropen Temperaturfaktorexponenten ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)^{*} für 6

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
P (1)	2934 (1)	2851 (1)	3998 (1)	42 (1)	C (11)	1662 (1)	3563 (2)	6585 (3)	48 (1)
C (1)	2938 (2)	4156 (2)	3557 (3)	38 (1)	C (10)	1959 (1)	4160 (2)	5603 (3)	41 (1)
C (2)	2237 (1)	3783 (2)	4248 (3)	37 (1)	C (25)	1217 (2)	4382 (2)	2773 (4)	56 (1)
Si (1)	2997 (1)	4253 (1)	1587 (1)	54 (1)	C (24)	602 (2)	4247 (3)	1980 (4)	71 (1)
C (3)	2505 (2)	3321 (2)	618 (3)	64 (1)	C (23)	345 (2)	3356 (3)	1749 (4)	75 (2)
C (4)	2665 (3)	5428 (3)	902 (4)	111 (2)	C (22)	682 (2)	2593 (2)	2318 (4)	67 (1)
C (5)	3943 (2)	4109 (4)	1004 (4)	119 (2)	C (21)	1297 (2)	2719 (2)	3119 (3)	52 (1)
Si (2)	3606 (1)	4945 (1)	4529 (1)	55 (1)	C (20)	1578 (2)	3617 (2)	3337 (3)	41 (1)
C (6)	3502 (2)	6195 (2)	3906 (4)	95 (2)	C (35)	3328 (2)	2595 (2)	6902 (3)	54 (1)
C (7)	4548 (2)	4571 (3)	4134 (5)	104 (2)	C (34)	3802 (2)	2272 (2)	7909 (4)	69 (1)
C (8)	3568 (2)	4981 (3)	6472 (4)	80 (2)	C (33)	4471 (2)	1956 (3)	7518 (4)	86 (2)
C (15)	1882 (2)	5130 (2)	5816 (4)	57 (1)	C (32)	4640 (2)	1943 (3)	6139 (4)	87 (2)
C (14)	1554 (2)	5473 (2)	7004 (4)	74 (1)	C (31)	4173 (2)	2262 (2)	5141 (4)	68 (1)
C (13)	1281 (2)	4857 (3)	7977 (4)	75 (2)	C (30)	3504 (2)	2616 (2)	5532 (3)	44 (1)
C (12)	1337 (2)	3909 (3)	7766 (3)	60 (1)					

* Siehe Tab. 1.

Röntgenstrukturdaten von 3d: Säulen, aus *n*-Hexan gewonnen, Einkristall mit den Maßen 0.45 \times 0.25 \times 0.25 mm. Winkelbereich 3° < 2 Θ < 52°, 7158 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 5628 Reflexe, davon 2323 mit $F > 5\sigma(F)$ „beobachtet“. Monokline Symmetrie, $a = 1035.4(4)$, $b = 1028.9(5)$, $c = 2699.9(12)$ pm, $\beta = 90.10(3)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/n$, $V = 2876.2(22) \times 10^6$ pm³, $d = 1.10$ g/cm³, $Z = 4$, $R = 0.070$, $R_w = 0.055$, 316 verfeinerte Parameter.

Röntgenstrukturdaten von 6a: Säulen, aus Methanol gewonnen, Einkristall mit den Maßen 0.45 \times 0.2 \times 0.2 mm. Winkelbereich 3° < 2 Θ < 52°, 6180 Reflexe gemessen. Asymmetri-

scher Datensatz 5657 Reflexe, davon 4262 mit $F > 4\sigma(F)$ „beobachtet“. Orthorhombische Symmetrie, $a = 1863.6(4)$, $b = 1413.9(3)$, $c = 961.9(2)$ pm, Raumgruppe $Pna2_1$, $V = 2534.6(8) \times 10^6$ pm³, $d = 1.13$ g/cm³, $Z = 4$, $R = 0.053$, $R_w = 0.043$, 280 verfeinerte Parameter.

(Diphenylmethyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphan: 26.9 g (100 mmol) Dichlor(diphenylmethyl)phosphan und 60.6 g (600 mmol) Triethylamin werden in 300 ml Toluol mehrere Tage bei Raumtemp. gerührt, bis sich ein maximaler Umsatz von ca. 95% zu Chlor(diphenylmethyl)phosphan zeigt (³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 233$ (s)). Diese Reaktionslösung tropft man unter kräftigem Rühren zügig bei -85°C zu 25.2 g (100 mmol) 2,4,6-Tri-tert-butylphenyllithium in 1000 ml Tetrahydrofuran. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen, zieht die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in 400 ml Wasser auf und schüttelt dreimal mit 150 ml Ether aus. Die vereinigten Etherphasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt, und der Rückstand wird aus 150 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 22.98 g (52%), Sdp. $74^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr, Schmp. 130°C , gelbe Prismen. — ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 241.00$ (s). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.60$ (s; *p*-CC₃), 33.27 (d, $J_{\text{PCCC}} = 8.1$ Hz; *o*-CC₃), 35.03 (s; *p*-CC₃), 38.20 (s; *o*-CC₃), 121.90 (s; C-3, Ar), 136.00 (d, $J_{\text{PC}} = 69.99$ Hz; C-1, Ar), 142.60 (d, $J_{\text{PCC}} = 16.85$ Hz; C-1, Ph'), 146.00 (d, $J_{\text{PCC}} = 28.56$ Hz; C-1, Ph''), 150.70 (s; C-4, Ar), 154.70 (d, $J_{\text{PCC}} = 2.2$ Hz; C-2, Ar), 180.40 (d, $J_{\text{PC}} = 54.41$ Hz; P=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.75$ (s, 9H; *p*-t-C₄H₉), 1.86 (s, 18H, *o*-t-C₄H₉), 6.70–7.90 (m, 12H; Ar, Ph). — MS (60°C, 70 eV): $m/z = 442$ (20%, M⁺), 276 (100, M⁺ – CPh₂), 166 (80, M⁺ – ArP), 57 (60, C₄H₉).

C₃₁H₃₉P (442.6) Ber. C 84.12 H 8.9 Gef. C 84.19 H 8.83

CAS-Registry-Nummern

1a: 78928-40-2 / **1b:** 78928-41-3 / **1c:** 81979-44-4 / **1d:** 67565-91-7 / **1e:** 89982-70-7 / **2a:** 27483-93-8 / **2b:** 13828-76-7 / **3a:** 96041-40-6 / **3b:** 80359-67-7 / **3c:** 100938-89-4 / **3d:** 100993-28-0 / **3e:** 100938-91-8 / **3f:** 100938-90-7 / **4:** 883-40-9 / **6a:** 100938-92-9 / **6b:** 100938-93-0 / Dichlorbis(trimethylsilyl)methan: 15951-41-4 / Dichlordiphenylmethan: 2051-90-3 / Cyclohexen: 110-83-8 / 7,7-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[4.1.0]heptan: 56431-99-3

- ¹⁾ 44. Mittel: R. Appel, E. Gaitzsch, K.-H. Dunker und F. Knoch, Chem. Ber. **119**, 535 (1986).
- ^{2a)} R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, Angew. Chem. **94**, 76 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 80 (1982). — ^{2b)} R. Appel und A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. **23**, 2017 (1982). — ^{2c)} R. Appel, K.-H. Dunker, E. Gaitzsch und Th. Gaitzsch, Z. Chem. **24**, 384 (1984).
- ³⁾ E. Niecke, W. W. Schoeller und D. A. Wildbrecht, Angew. Chem. **93**, 119 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 131 (1981).
- ⁴⁾ R. Appel und K.-H. Dunker, unveröffentlicht.
- ⁵⁾ D. Seyferth und R. L. Lambert jr., J. Organomet. Chem. **88**, 287 (1975).
- ^{6a)} G. Köbrich, Angew. Chem. **79**, 15 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 41 (1967). — ^{6b)} G. Köbrich, Angew. Chem. **84**, 557 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 473 (1972).
- ⁷⁾ R. Appel und Th. Gaitzsch, Angew. Chem. **97**, 421 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 419 (1985).
- ⁸⁾ Th. A. v. d. Knaap, Th. C. Kleebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt, Tetrahedron **40**, 991 (1984).
- ⁹⁾ A. H. Cowley, J. E. Kilduff, M. Pakulski und C. A. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1655 (1983).
- ¹⁰⁾ R. Appel, U. Kündgen und F. Knoch, Chem. Ber. **118**, 1352 (1985).
- ¹¹⁾ R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel und F. Knoch, Angew. Chem. **96**, 905 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 895 (1984).

- ¹²⁾ *H. Szmant* und *C. McGinnis*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2890 (1950).
¹³⁾ *J. B. Miller*, *J. Org. Chem.* **24**, 560 (1959).
¹⁴⁾ *R. Stroh* und *W. Hahn* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V/3, S. 914, Thieme, Stuttgart 1962.
¹⁵⁾ *D. R. Dimmel*, *C. A. Wilkie* und *F. Ramon*, *J. Org. Chem.* **37**, 2662 (1972).
¹⁶⁾ *K. Issleib*, *H. Schmidt* und *C. Wirkner*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473**, 85 (1981).
¹⁷⁾ *R. H. Neilson*, *Phosphorus Sulfur* **18**, 43 (1983).
¹⁸⁾ *Th. A. v. d. Knaap*, *Th. C. Kleebach*, *F. Visser* und *F. Bickelhaupt*, *Tetrahedron* **40**, 765 (1984).
¹⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 706, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[286/85]