

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 46¹⁾

2,4-Diphospha-1-butene

Rolf Appel*, Carl Casser und Falk Knoch

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

Eingegangen am 29. Januar 1986

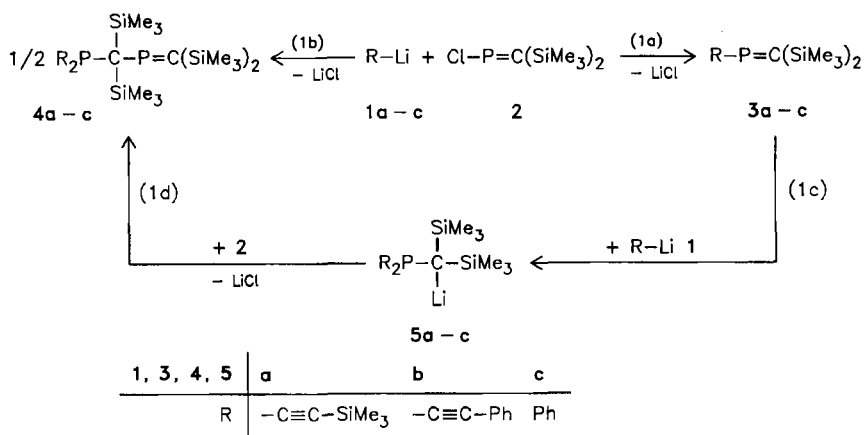
Die Umsetzung der Lithiumorganyle **1a–c** mit dem *P*-Chlorphosphaalken **2** liefert die 2,4-Diphospha-1-butene **4a–c** in hohen Ausbeuten. Ihre Strukturen werden NMR-spektroskopisch, im Falle von **4a** auch durch Röntgenstrukturanalyse belegt. Durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition lagert sich **4a** zum Diphosphiran **7** um.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 46¹⁾

2,4-Diphospha-1-butenes

Reactions of the organolithium reagents **1a–c** with the *P*-chlorophosphaalkene **2** yield the 2,4-diphospha-1-butenes **4a–c** in high yields. Their structures are well documented by NMR data and in the case of compound **4a** also by an *X*-ray analysis. **4a** rearranges to the diphosphirane **7** by means of intramolecular [2 + 2]-cycloaddition.

Wie an vielen Beispielen^{2–4)} gezeigt wurde, eignen sich *P*-Chlorphosphaalkene hervorragend zur Derivatisierung durch Nucleophile. Die Umsetzung mit metallorganischen Reagenzien, die bei tiefen Temperaturen zu den Chlorphosphaalkenen getropft werden, führt hierbei zu *P*-organylsubstituierten Phosphaalkenen (Gl. 1a).



Wir fanden nun, daß hierbei im Falle sterisch nicht besonders sperriger Reste R die Reihenfolge der Komponentenzugabe entscheidend für die Produktbildung

ist. Wird das Chlorphosphaalken **2** zu einer Lösung der Lithiumorganyle **1** getropft – inverse Reaktionsführung zu Gleichung (1a) – bilden sich statt der substituierten Phosphaalkene **3** quantitativ die 2,4-Diphospha-1-butene **4**, die nach Aufarbeitung kristallisiert und in hohen Ausbeuten erhalten werden (Gl. 1b).

2,4-Diphosphabutene **4** weisen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein AX-System mit einer PCP-Kopplungskonstante von ca. 7 Hz auf. Die chemischen Verschiebungen der niederkoordinierten Phosphoratome liegen erwartungsgemäß bei sehr tiefem Feld. Auch die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der dreifach koordinierten Phosphoratome sind mit ca. -60 bzw. -10 ppm für ethinyl- bzw. phenylsubstituierte Phosphane charakteristisch.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die Signale der Methylenkohlenstoffatome bei ca. 180 ppm als Doppeldublett und damit in dem für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome typischen Tieffeldbereich. Ein weiteres signifikantes Strukturmerkmal von **4** ist das sp^3 -hybridisierte C-Atom. Da dieses von zwei Phosphoratomen benachbart ist, spaltet sein ^{13}C -NMR-Signal zum Doppeldublett auf. Auch das Vorhandensein der CC-Dreifachbindungen bei den Derivaten **4a, b** wird durch die ^{13}C -NMR-Daten dokumentiert.

Tab. 1. Charakteristische NMR-Daten von **4a–c**

	^{31}P -NMR [ppm] ^{a)} δ_X/δ_A	=C (dd)	^{13}C -NMR [ppm] ^{b)}		
			PCP (dd)	PC \equiv (dd)	PC \equiv C (d)
a	383/–59 (7)	183.5 (108/17)	37.9 (107/61)	104.4 (25/3)	116.5 (4)
b	383/–60 (7)	184.1 (108/17)	38.0 (107/62)	87.2 (20/2)	107.2 (4)
c	460/–10 (5)	180.3 (105/65)	41.2 (113/8)	–	–

^{a)} In Klammern J_{PCP} in Hz. – ^{b)} In Klammern Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz.

Diskussion des Reaktionsverlaufes

Folgender Reaktionsmechanismus erklärt unter den genannten Reaktionsbedingungen die Bildung der 2,4-Diphosphabutene **4**. Im ersten Schritt bilden sich unter Lithiumchlorid-Abspaltung die substituierten Phosphaalkene **3**. Da die Lithiumorganyle **1** vorgelegt werden und somit während der Reaktion stets im Überschuß vorhanden sind, findet spontan eine 1,2-dipolare Addition von **1** an die PC-Doppelbindung der Phosphaalkene **3** statt (Gl. 1c)^{5,6)}. Die so gebildeten lithiierten Verbindungen **5** reagieren mit einem weiteren Molekül **2** unter LiCl-Abspaltung zu den 2,4-Diphosphabutenen **4** (Gl. 1d).

Am Beispiel von **4a** konnte dieser Reaktionsmechanismus nachvollzogen werden. Hierzu wurde zu einer etherischen Lösung von **3a** bei -78°C die äquimolare Menge des lithiierten Acetylen **1a** getropft. Die Bildung des Additionsproduktes **5a** wurde durch Dunkelfärbung der Reaktionslösung angezeigt. Nach Zugabe der äquivalenten Menge **2** konnte im Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktions-

mechanismus im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur das 2,4-Diphosphabutene **4a** nachgewiesen werden.

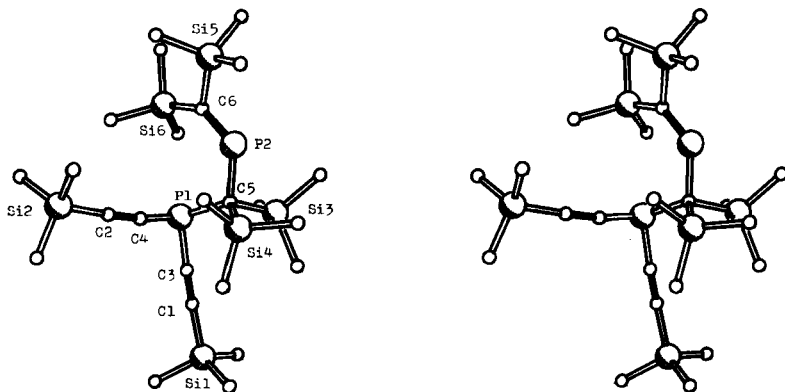


Abb. 1. Stereobild von **4a** mit Indizierung der Atome

Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel in **4a**, Standardabweichungen in Klammern

Bindungsabstände [pm]				Bindungswinkel [°]			
C1-C3	119.5(6)	C5-Si3	192.9(4)	C6-P2-C5	121.7(2)	P2-C6-Si5	104.8(2)
C2-C4	120.7(6)	C5-Si4	195.3(4)	P2-C5-P1	114.8(2)	P2-C6-Si6	140.3(2)
C3-P1	178.4(4)	C6-Si5	190.5(4)	C5-P1-C4	105.6(2)	C3-C1-Si1	175.0(4)
C4-P1	177.3(4)	C6-Si6	190.0(4)	C5-P1-C3	103.8(2)	C4-C2-Si2	177.0(4)
P1-C5	186.3(3)	C1-Si1	183.1(4)	P1-C4-C2	167.4(4)	Si3-C5-Si4	112.1(2)
C5-P2	186.4(4)	C2-Si2	183.8(5)	P1-C3-C1	172.9(4)	Si5-C6-Si6	114.8(2)
P2-C6	166.2(4)			C3-P1-C4	100.5(2)		

Tab. 3. Atom- ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$)^{*} für **4a**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C(1)	-49(4)	1607(4)	3857(1)	66(2)	Si(3)	3238(1)	2006(1)	4391(1)	66(1)
C(3)	723(3)	2293(4)	3758(1)	56(2)	C(31)	4679(4)	2214(5)	4708(1)	96(2)
C(2)	985(4)	5625(5)	3188(1)	64(2)	C(32)	2143(4)	1553(5)	4736(1)	100(2)
C(4)	1320(4)	4653(4)	3392(1)	56(2)	C(33)	3385(5)	500(4)	4058(1)	110(3)
F(1)	1962(1)	3122(1)	3597(1)	52(1)	Si(4)	2110(1)	5015(1)	4391(1)	65(1)
C(5)	2833(3)	3632(4)	4078(1)	45(1)	C(41)	2269(5)	6772(4)	4171(2)	97(2)
P(2)	4208(1)	4555(1)	4016(1)	53(1)	C(42)	2854(4)	5092(5)	4921(1)	94(2)
C(6)	4806(3)	4499(4)	3586(1)	50(2)	C(43)	528(4)	4732(5)	4413(1)	94(2)
Si(1)	-1234(1)	653(1)	4046(1)	76(1)	Si(5)	5986(1)	5864(1)	3644(1)	67(1)
C(11)	-688(5)	-1059(5)	4211(2)	111(3)	C(51)	7476(4)	5107(5)	3712(2)	113(3)
C(12)	-2449(4)	554(6)	3644(2)	139(3)	C(52)	5790(4)	7019(4)	3193(1)	89(2)
C(13)	-1686(6)	1593(5)	4491(2)	135(3)	C(53)	5884(5)	7050(5)	4085(1)	101(2)
Si(2)	552(1)	7146(2)	2883(1)	81(1)	Si(6)	4635(1)	3584(1)	3080(1)	63(1)
C(21)	864(6)	6857(6)	2359(1)	132(3)	C(61)	4291(4)	1711(4)	3104(1)	88(2)
C(22)	1450(7)	8581(6)	3085(2)	185(5)	C(62)	6052(4)	3604(5)	2851(1)	90(2)
C(23)	-969(5)	7438(9)	2899(3)	255(6)	C(63)	3541(4)	4487(5)	2720(1)	80(2)

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

Röntgenstrukturanalyse von 4a

Der PC-Doppelbindungsabstand ist mit 166.2 pm für Methylenphosphane charakteristisch^{4,7,8}. Wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist, befindet sich die Dreifachbindung zwischen C-2 und C-4 oberhalb der PC-Doppelbindung, sie ist gegenüber dieser um ca. 90° gedreht. Eine derartige Anordnung zweier π -Systeme wird für eine thermische [2 + 2]-Cycloaddition nach den Woodward-Hoffmann-Regeln gefordert⁹.

Auffällig sind auch die relativ kurzen Abstände zwischen den Atomen der PC-Doppelbindung und denen der CC-Dreifachbindung (P2 ··· C2: 451 pm, C4 ··· C6: 402 pm). Diese Werte liegen nur geringfügig über der Summe der entsprechenden van der Waals-Radien (P 185, C 170 pm), so daß eine Wechselwirkung beider π -Systeme nicht ausgeschlossen werden kann.

Thermolyse von 4a

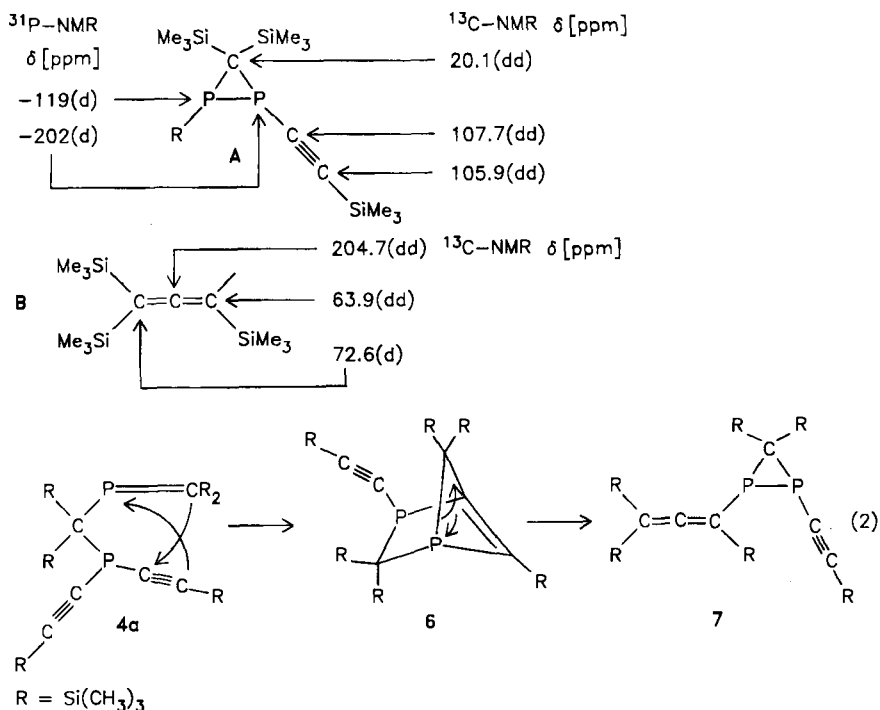
Beim Versuch, das 2,4-Diphosphabutene 4a destillativ zu reinigen, wurde ein dunkelgelbes Öl (Sdp. 100°C/10⁻⁴ Torr) erhalten. Ein Tempern von 4a auf 100°C führte zur gleichen Verbindung, die chromatographisch über Kieselgel gereinigt werden konnte. Sowohl das hochaufgelöste Massenspektrum als auch die Elementaranalyse führen zu der Summenformel C₂₄H₅₄P₂Si₆, wonach das Thermolyseprodukt ein Konstitutionsisomeres von 4a sein muß.

Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das Thermolyseprodukt ein AB-System ($\delta_A = -119.4$, $\delta_B = -202.8$) mit einer Kopplungskonstante von 178 Hz, die auf eine PP-Verknüpfung hinweist. Auffällig ist die extreme Hochfeldverschiebung der Phosphorsignale. Da das ¹H-gekoppelte ³¹P-NMR-Spektrum keine Hinweise auf das Vorliegen von PH- oder PSiMe₃-Phosphanen gibt, liegt die Vermutung nahe, daß ein Diphosphiranring vorliegt. Ähnliche ³¹P-NMR-Hochfeldverschiebungen zeigen auch in anderen Arbeitskreisen dargestellte gespannte Dreiringssysteme¹⁰.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwischen 0 und 1 ppm sechs Signale mit gleicher Integration. Danach müssen beim Thermolyseprodukt sämtliche Trimethylsilylgruppen von 4a erhalten geblieben sein. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man bei 20.1 ppm ein Doppeldublett mit zwei Kopplungskonstanten von 86 und 66 Hz. Sowohl diese chemische Verschiebung als auch die Kopplungskonstanten stehen mit einer Diphosphiranstruktur in Einklang. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum ist weiter ersichtlich, daß im Molekül eine an Phosphor gebundene Ethinylgruppe vorhanden ist, was auch mit der Valenzschwingung bei 2080 cm⁻¹ im IR-Spektrum übereinstimmt. Die bisherigen spektroskopischen Daten weisen auf das Strukturelement A hin.

Für den fehlenden Rest R ergibt sich die Summenformel C₁₂H₂₇Si₃. Da das ¹H-NMR-Spektrum noch drei weitere Trimethylsilylgruppen zeigt, wird die Summenformel zu (Me₃Si)₃C₃. Dieses Bruchstück ist auch im hochaufgelösten Massenspektrum vorhanden. Aufgrund der verbleibenden ¹³C-NMR-Daten sowie einer starken Schwingungsbande bei 1855 cm⁻¹ im IR-Spektrum ordnen wir dem verbleibenden Rest R Struktur B zu.

Die ¹³C-NMR-Verschiebungen des Allensystems korrelieren gut mit den Daten von Verbindungen vergleichbarer Struktur¹¹. Weiterhin lassen sich die Feinstrukturen dieser Signale gut durch Kopplung mit den Phosphoratomen des Diphosphiranringes erklären, was zusammen mit den vorerwähnten Befunden zu dem Strukturvorschlag 7 führt.



Für die ungewöhnliche Bildung des Diphosphirans **7** nehmen wir den in Gleichung (2) angegebenen Reaktionsmechanismus an. Zuerst erfolgt eine intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition zwischen der PC-Doppelbindung und einer CC-Dreifachbindung. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ist hierbei unter thermischen Bedingungen ein $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Prozeß zu erwarten, bei dem sich die Fragmente kornenzieherartig zueinander nähern. Eine derartige Anordnung beider π -Systeme wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **4a** untermauert. Der gebildete Bicyclus **6** enthält entgegen der Bredt'schen Regel an einem Brückenkopfatom eine Doppelbindung. Derartige Systeme sind aufgrund der hohen Ringspannung instabil, wodurch eine intramolekulare Umlagerung von **6** zum stabilen Diphosphiranring **7** eingeleitet wird.

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

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **2**¹²⁾ und **3a**³⁾ wurden nach der Literatur dargestellt. — NMR-Spektren: ³¹P-NMR: Varian CFT 20, FT 80 A, 85proz. H₃PO₄ ext., ¹³C-NMR: Bruker WM 400, WH 90, Varian FT 80 A (in CDCl₃ als interner Standard, $\delta_{CDCl_3} = 77.00$); ¹H-NMR: Varian EM 390, Bruker WM 400, TMS int. Einheitlich gelten für Tiefeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. — IR: Perkin-Elmer Typ 457. — AE I MS 50 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß), LKB 9000 S. — Mikroanalysen: Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2,4-Diphospha-1-buten 4a, b: Zur Lösung von 40 mmol (Trimethylsilyl)- bzw. Phenylacetylen in 150 ml Ether tropft man bei -40°C innerhalb 1 h 25 ml (40 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren, kühlt die Lösung auf -78°C und tropft innerhalb 2 h 9.0 g (40 mmol) **2** in 100 ml Ether hinzu. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. erwärmt und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird mit 200 ml *n*-Pentan versetzt. Vom ausgefallenen Lithiumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Das Produkt wird umkristallisiert.

1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)-4,4-bis[(trimethylsilyl)ethinyl]-2,4-diphospha-1-buten (4a): Ausb. 8.2 g (70%), Schmp. 69°C (Ether). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): AX-Spektrum mit $\delta_X = 383.16$, $\delta_A = -59.24$ ($J_{\text{PCP}} = 7.3$ Hz). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.17$ (s, 18H; SiCH_3), 0.25 (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 3.1$ Hz, 9H; SiCH_3), 0.42 (m, 27H; SiCH_3). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 0.53$ (d, $J_{\text{PCCSiC}} = 0.9$ Hz; SiC), 2.85 (dd, $J_{\text{PCSiC}} = 2.7$, $J_{\text{PCCSiC}} = 9.1$ Hz; SiC), 4.11 (dd, $J_{\text{PCSiC}} = 21.2$, $J_{\text{PCPCCSiC}} = 1.0$ Hz; SiC), 5.28 (dd, $J_{\text{PCSiC}} = 15.3$, $J_{\text{PCPCCSiC}} = 2.4$ Hz; SiC), 37.87 (dd, $J_{\text{PC}} = 107.2$, $J_{\text{PC}} = 61.0$ Hz; PCP), 104.39 (dd, $J_{\text{PC}} = 25.4$, $J_{\text{PCPC}} = 2.5$ Hz; $\text{PC}\equiv$), 116.78 (d, $J_{\text{PCC}} = 4.3$; $\text{PC}\equiv\text{C}$), 183.62 (dd, $J_{\text{PC}} = 107.9$, $J_{\text{PCPC}} = 17.1$; =C).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_6$ (573.2) Ber. C 50.29 H 9.50 P 10.81

Gef. C 50.08 H 9.46 P 10.90 Molmasse 572 (MS)

4,4-Bis(phenylethinyl)-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-2,4-diphospha-1-buten (4b): Ausb. 7.0 g (60%), Schmp. 100°C (Zers.) (Toluol/Acetonitril). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AX-Spektrum mit $\delta_X = 383.04$, $\delta_A = -60.35$ ($J_{\text{PCP}} = 7.2$ Hz). — ^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 0.24$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 3.0$ Hz, 9H; SiCH_3), 0.48 (m, 27H; SiCH_3), 7.32–7.61 (m, 10H; Ph). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.71$ (dd, $J_{\text{PCSiC}} = 2.5$, $J_{\text{PCCSiC}} = 9.1$ Hz; SiC), 4.41 (d br., $J_{\text{PCSiC}} = 21.0$ Hz; SiC), 5.36 (dd, $J_{\text{PCSiC}} = 15.7$, $J_{\text{PCPCCSiC}} = 2.1$ Hz; SiC), 37.98 (dd, $J_{\text{PC}} = 107.1$, $J_{\text{PC}} = 61.5$ Hz; PCP), 87.20 (dd, $J_{\text{PC}} = 19.8$, $J_{\text{PCPC}} = 2.4$ Hz; $\text{PC}\equiv$), 107.19 (d, $J_{\text{PCC}} = 3.7$ Hz; $\text{PC}\equiv\text{C}$), 123.10 (d, $J_{\text{PCC}} = 1.7$ Hz; C-Ph), 128.34 (s; C-Ph), 128.76 (s; C-4-Ph), 131.51 (d, $J = 2.4$ Hz; C-Ph), 184.13 (dd, $J_{\text{PC}} = 107.8$, $J_{\text{PCPC}} = 17.4$ Hz; =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 61.48 H 7.97 P 10.50 Molmasse 580 (MS)

4,4-Diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(trimethylsilyl)-2,4-diphospha-1-buten (4c): Die Darstellung erfolgt analog zu **4a, b** aus einer 1.6 M Phenyllithiumlösung und **2**. Ausb. 54%, Schmp. 130°C (Benzol). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): AX-Spektrum mit $\delta_X = 495.85$, $\delta_A = -10.42$ ($J_{\text{PCP}} = 4.6$ Hz). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.01$ (s br., 9H; SiCH_3), 0.36 (s br., 27H; SiCH_3), 7.24–7.46 (m, 10H; Ph). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 4.85$ (d, $J = 14.0$ Hz; SiC), 5.25 („t“, $J = 6.1$ Hz; SiC), 41.16 (dd, $J_{\text{PC}} = 112.6$, $J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz; PCP), 127.66 (s; C-4-Ph), 128.00 (d, $J = 5.6$ Hz; C-Ph), 132.49 (d, $J = 17.9$ Hz; C-Ph), 138.69 (dd, $J_{\text{PC}} = 21.1$, $J_{\text{PCPC}} = 5.0$ Hz; C-1-Ph), 180.29 (dd, $J_{\text{PC}} = 105.0$, $J_{\text{PCPC}} = 65.0$ Hz; =C). — MS (70 eV, 180°C): $m/z = 532.2161$ (M^+ ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Si}_4$ 532.2152).

Alternative Darstellung von 4a: Zu einer Lösung von 2.0 g (20 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in 80 ml Ether werden bei -40°C 12.5 ml (20 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan getropft. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt und dann bei -78°C zu einer Lösung von 5.7 g (20 mmol) **3a** in 100 ml Ether getropft. Man läßt 1 h bei -40°C nachrühren und tropft dann bei -78°C 4.5 g (20 mmol) **2** in 50 ml Ether hinzu. Nach Filtrieren wird das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand enthält ^{31}P -NMR-spektroskopisch sauber das Produkt **4a**.

3,3-Bis(trimethylsilyl)-2-[(trimethylsilyl)ethinyl]-1-[1,3,3-tris(trimethylsilyl)propadienyl]-1,2-diphosphiran (7): Die Lösung von 2.85 g (5.0 mmol) **3a** in 10 ml Toluol wird ca.

20 min auf 100°C erhitzt. Die Umsetzung wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel/Chloroform) erhält man **7** analysenrein als hellgelbes Öl. Ausb. 1.2 g (42%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): AB-Spektrum mit $\delta_{\text{A}} = -119.4$, $\delta_{\text{B}} = -202.83$ ($J_{\text{PP}} = 178.5$ Hz). — ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.07$ (d, $J = 0.6$ Hz, 9H; SiCH₃), 0.24 (s, 9H; SiCH₃), 0.26 (s, 9H; SiCH₃), 0.29 (d, $J = 0.4$ Hz, 9H; SiCH₃), 0.33 (s, 9H; SiCH₃), 0.44 (d, $J = 0.4$ Hz, 9H; SiCH₃). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -0.19$ (s; SiC), 0.42 („t“, $J = 2.5$ Hz; SiC), 1.29 (s br.; SiC), 1.65 (d, $J = 1.4$ Hz; SiC), 2.75 (d, $J = 10.3$ Hz; SiC), 3.22 (d, $J = 9.9$ Hz; SiC), 20.11 (dd, $J_{\text{PC}} = 86.1$, $J_{\text{PC}} = 65.9$ Hz; PCP), 63.88 (dd, $J_{\text{PC}} = 88.9$, $J_{\text{PPC}} = 12.1$ Hz; PC=), 72.64 (d, $J_{\text{PCCC}} = 3.7$ Hz; PC=C=C), 105.87 (dd, $J_{\text{PCC}} = 13.8$, $J_{\text{PPCC}} = 4.6$ Hz; PC≡C), 107.67 (dd, $J_{\text{PC}} = 79.5$, $J_{\text{PPC}} = 11.0$ Hz; PC≡), 204.68 (dd, $J_{\text{PCC}} = 8.2$, $J_{\text{PPCC}} = 3.7$ Hz; =C=). — IR (Film): 2080 (C≡C), 1855 cm^{-1} (C=C=C). — MS (70 eV/180°C): $m/z = 572.2312$ (M^+ ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_6$ 572.2316).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_6$ (573.2) Ber. C 50.29 H 9.50 P 10.81 Gef. C 50.46 H 9.50 P 10.70

Röntgenstrukturanalyse von **4a**¹³: Es wurde ein automatischer Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) verwendet. Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, ω -Scan mit 2.0–29.3°/min, Reflexbreite 1.4°. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppe verfeinert. Isotrope Wasserstoffatome, Wichtung der Verfeinerung mit $1/\sigma^2$.

Säulenförmige Kristalle aus Toluol/Acetonitril gewonnen, Einkristall mit den Maßen $0.6 \times 0.3 \times 0.2$ mm³. Winkelbereich $3^\circ < 2\Theta < 48^\circ$, 9017 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz mit 5775 Reflexen, davon 3684 mit $F > 4\sigma(F)$ „beobachtet“. Monokline Symmetrie, $a = 1159.4(6)$, $b = 977.8(4)$, $c = 3332.3(16)$ pm, $\beta = 96.52^\circ(4)$, Raumgruppe = $P2_1/c$, $V = 3753.4(31) \cdot 10^6$ pm³, $d = 1.02$ g/cm³ ($Z = 4$), $R = 0.057$, $R_w = 0.046$, 344 verfeinerte Parameter.

CAS-Registry-Nummern

1c: 591-51-5 / **2**: 79454-85-6 / **3a**: 92981-88-9 / **4a**: 102536-42-5 / **4b**: 102536-43-6 / **4c**: 102536-44-7 / **7**: 102536-45-8 / Trimethylsilylacetylen: 1066-54-2 / Phenylacetylen: 536-74-3

- ¹ 45. Mitteilung: R. Appel, T. Gaitzsch, F. Knoch und G. Lenz, Chem. Ber. **119**, 1977 (1986).
- ² R. Appel und U. Kündgen, Angew. Chem. **94**, 227 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 219 (1982).
- ³ R. Appel, C. Casser und F. Knoch, Chem. Ber. **117**, 2693 (1984).
- ⁴ R. Appel, U. Kündgen und F. Knoch, Chem. Ber. **118**, 1352 (1985).
- ⁵ R. H. Neilson, Phosphorus Sulfur **18**, 43 (1983).
- ⁶ T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens und F. Bickelhaupt, Proceedings of the 1981 International Conference, ACS Symposium Series 171, 401-3.
- ⁷ R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- ⁸ A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter und H.-M. Zhang, J. Am. Chem. Soc. **106**, 7015 (1984).
- ⁹ E. Schaumann und R. Ketcham, Angew. Chem. **94**, 231 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 225 (1982).
- ¹⁰ M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 225 (1982).
- ¹¹ E. Breitmaier und G. Bauer, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, S. 60, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- ¹² R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, Tetrahedron Lett. **22**, 4957 (1981).
- ¹³ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51762, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[16/86]