

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 62¹⁾Valenzisomerie am λ^3 -Monophosphahexadien und λ^3 -Monophosphahexenin

Rolf Appel*, Joachim Kochta und Volker Winkhaus

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

Eingegangen am 24. September 1987

[3,3]-Phospha-Kohlenstoff-Cope-Umlagerungen, bisher bei Tetra- und Diphosphahexadienen bekannt, wurden erstmals auch an Monophosphahexadienen und einem Monophosphahexenin beobachtet. Die umlagerungsfähigen Phosphaallyl-Systeme **3** wurden durch Umsetzung des Chlorphosphans **1** mit den Crotyl(**2a**), Allyl(**2b**)- und Cinnamyl(**2c**)-Grignard-Verbindungen, das Phosphapropargyl-System **7** aus dem Chlorethynylphosphan **6** mit **2a** erhalten. Mit **2c** reagiert **6** zum Monophosphahexenin **9**, das beim Tempern keine Umlagerungen zeigt, sondern vermutlich nach radikalischer Cinnamyl-Abspaltung und Dimerisierung über das Diphosphan **10** zum Cyclobuten **11** abreagiert.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 62¹⁾. — Valence Isomerisation of λ^3 -Monophosphahexadienes and λ^3 -Monophosphahexenyne

[3,3]-Phospha-carbon Cope rearrangement of monophosphahexadienes and of a monophosphahexenyne has been observed for the first time. The phosphaallyl systems **3** have been obtained by reaction of chlorophosphane **1** with crotyl (**2a**), allyl (**2b**), and cinnamyl (**2c**) Grignard reagents, whereas the phosphapropargyl system **7** has been prepared by reaction of chloroethynylphosphane **6** with **2a**. **6** reacts with **2c** to yield the monophosphahexenyne **9**, which shows no rearrangement even at high temperatures. Radical cleavage of the cinnamyl group of **9** forms the diphosphane **10**, which undergoes a cyclisation to the cyclobutene **11**.

Wir berichteten kürzlich über Valenzisomerisierungen an Diphosphahexadienen bzw. Diphosphahexadienen²⁾. Dabei erwies sich der Einfluß des sterisch anspruchsvollen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Restes am Phosphor als wesentlich für die Triebkraft der Reaktion. Wie wir nun zeigen konnten, werden unter drastischen Reaktionsbedingungen auch sterisch gehinderte Monophosphane durch Valenzisomerisie-

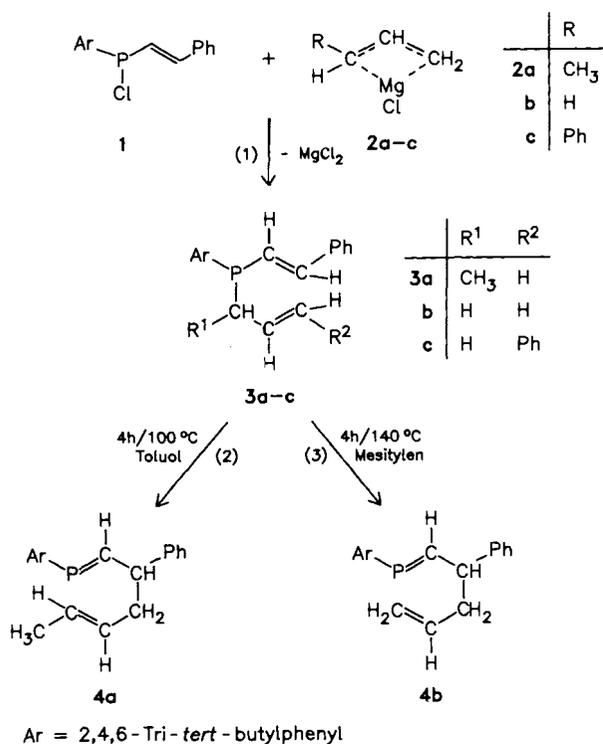
rungen in niederkoordinierte Phosphorverbindungen übergeführt.

Die Umsetzung des Chlorphosphans **1** mit Crotylmagnesiumchlorid (**2a**) und Allylmagnesiumchlorid (**2b**) in Tetrahydrofuran (THF) bzw. Cinnamylmagnesiumchlorid (**2c**) in Diethylether liefert die Triorganylphosphane **3a–c** nach Gl. (1).

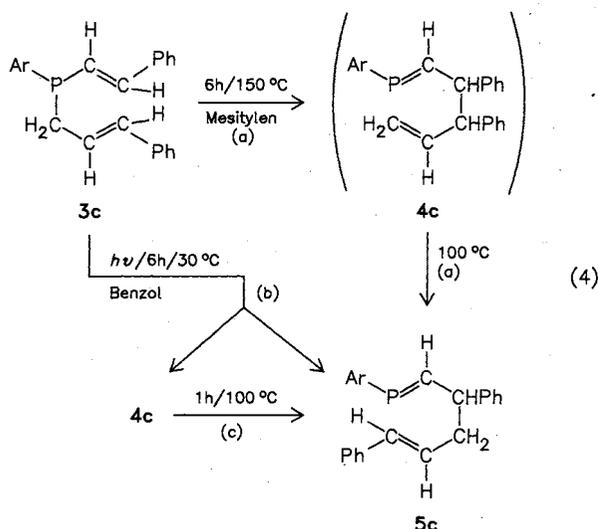
Da Verbindung **3a** sowohl am Phosphor als auch am benachbarten C-Atom ein Asymmetriezentrum besitzt, fällt es bei der Synthese als Diastereomergemisch an. Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen im charakteristischen Verschiebungsbereich für dreifach organylsubstituierte Phosphane die Signale von **3a** bei –13.8 und –15.3 ppm. **3b** zeigt erwartungsgemäß nur ein Signal bei –25.6 ppm, **3c** bei –25.0 ppm.

Erwärmt man **3a** 4 Stunden auf 100°C in einem höher siedenden Lösungsmittel (z.B. Toluol), so erfolgt eine vollständige irreversible Umlagerung zum Phosphaalken **4a** [Gl. (2)]. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt nun ein Singulett bei 247.1 ppm. Die Kopplung zum Methylen-H-Atom besitzt mit 24.6 Hz einen für *E*-konfigurierte Phosphaalkene charakteristischen Wert. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Methylgruppe an der CC-Doppelbindung bei 17.9 bzw. 12.9 ppm im Verhältnis 9:1. In Analogie zu den Verschiebungswerten des *cis*- bzw. *trans*-2-Butens besitzt demnach **4a** zu 90% *E*- und zu 10% *Z*-Konfiguration an der CC-Doppelbindung.

Eine analoge Umlagerungsreaktion zum Phosphaalken **4b** (248.1 ppm) zeigt **3b**. Aufgrund des fehlenden sterischen Einflusses der α -Methylgruppe von **3a** wird hierbei jedoch eine sehr viel höhere Umlagerungstemperatur (4 Stunden, 140°C) benötigt [Gl. (3)].



Ein unerwartetes Reaktionsprodukt liefert die Valenzisomerisierung des Phosphans **3c**. Erwärmt man **3c** in Mesitylen 6 Stunden auf 150 °C, erhält man ausschließlich das Phosphaalken **5c** [Gl. (4a)], dessen Entstehung auf Umlagerung des zunächst durch [3,3]-sigmatrope Verschiebung gebildeten Produktes **4c** zurückgeführt wird. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 248.5 ppm, die Kopplung zum Methylen-H-Atom mit 24.6 Hz weist eine *E*-konfigurierte PC-Doppelbindung aus. Bestrahlt man dagegen **3c** in Benzol 6 Stunden bei 30 °C, erscheinen im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung die Signale der Diastereomeren von **4c** (254.3 und 252.4 ppm als *E*-Isomere bzw. 245.2 und 241.2 ppm als *Z*-Isomere der PC-Doppelbindung) zu 33% sowie die des nochmals umgelagerten Produktes **5c** [mit einem Anteil von 40% des *Z*-Isomers (242.3 ppm)] zu 67% [Gl. (4b)].



Die uneinheitliche Produktzusammensetzung bei der photochemischen Reaktion wird durch einen anderen Mechanismus bewirkt. Während thermische Isomerisierungen von 1,5-Dienen konzertiert über einen cyclischen Übergangszustand verlaufen, erfolgt bei photochemisch herbeigeführten Umlagerungen eine Neuorientierung der aus den Edukten gebildeten Allyl-Radikale.

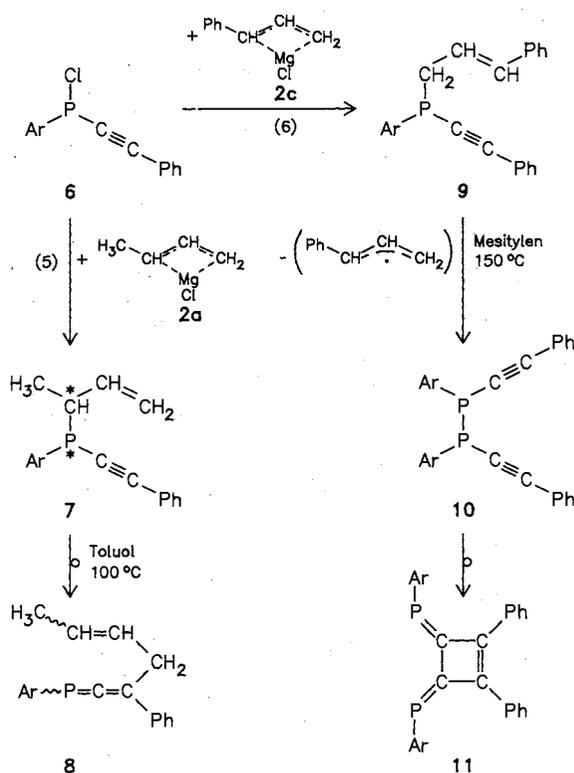
Erwärmt man dieses Reaktionsgemisch 1 Stunde auf 100 °C, so erfolgt eine vollständige Umlagerung aller Isomere von **4c** zu **5c** [Gl. (4c)], wobei in diesem Fall auch das *Z*-Isomere von **5c** beobachtet wird. Dieser Vorgang läßt sich nur über eine radikalische Bindungstrennung der C–C-Bindung der 1,2-Diphenylethylen-Einheit erklären und konnte bereits an einem analogen Beispiel^{2b)} von uns beobachtet werden. Da die Isomerisierung der Diastereomere **4c** zu **5c** bei sehr viel niedrigeren Temperaturen als die Cope-Umlagerung von **3c** zu **4c** erfolgt, wird deutlich, daß die thermische Umlagerung ausschließlich das zweifach umgelagerte Produkt ergibt.

Die beobachteten Umlagerungsreaktionen an Phosphaalken-Systemen legen die Frage nach analogen Isomerisierungen an Phosphapropargyl-Systemen nahe. Es wurde daher das Monophosphahexenin **7** synthetisiert, welches in glatter Reaktion aus dem Chlorethynylphosphan **6** und Crotylma-

gnesiumchlorid (**2a**) in Tetrahydrofuran erhalten wird [Gl. (5)]. Auch in diesem Fall entsteht **7** als Diastereomeregemisch, welches sich nicht weiter auftrennen ließ. Es erscheint im ³¹P-NMR-Spektrum mit der für Ethinylphosphane typischen Hochfeldverschiebung zu etwa gleichen Teilen bei –44.9 bzw. –45.2 ppm. Die Position der Methylgruppe in α -Stellung zum P-Atom geht eindeutig aus den ¹³C- und ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden hervor.

Erwärmt man eine Toluollösung des Isomerengemisches ca. 10 h auf 100 °C, so erfolgt vollständige Umwandlung zu einem neuen Produktpaar mit Phosphorresonanzen bei 67.5 bzw. 67.2 ppm. Wie diese Werte andeuten und wie aus weiteren spektroskopischen Befunden sowie der Elementaranalyse des isolierten Produktgemisches hervorgeht, handelt es sich um die *E/Z*-isomere Verbindung des 1-Phosphaalkens **8**. Durch mehrmaliges Umkristallisieren kann das vorherrschende *E*-Isomere mit $\delta^{31}\text{P} = 67.5$ praktisch rein isoliert werden.

Zeitabhängige Messungen des Reaktionsverlaufs bei unterschiedlichen Temperaturen weisen die Umsetzung als Reaktion erster Ordnung aus, so daß die beschriebene Phosphaalken-Bildung durch eine intramolekulare Valenzisomerisierung am Phosphahexenin **7** im Sinne einer Cope-Umlagerung gedeutet werden muß.



Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl

Setzt man andererseits das Chlorphosphan **6** nach Gl. (6) mit Cinnamylmagnesiumchlorid (**2c**) um, so erhält man stereospezifisch einheitlich das *E*-konfigurierte, farblose Monophosphahexenin **9** (Schmp. 80 °C) mit einer Phosphorresonanz bei –54.0 ppm. Wie aus den spektroskopischen Daten von **9** hervorgeht, erfolgt in diesem Fall der sterisch günstigste Angriff der Cinnamylgruppe so, daß sich die zu-

gehörige Phenylgruppe nicht in α -, sondern in γ -Stellung zum Phosphoratom anordnet.

Um eine nennenswerte Umwandlung von **9** zu erzielen, muß die Verbindung mehrere Stunden bei Temperaturen um 150°C in Mesitylen getempert werden. Hierbei bildet sich in der Hauptsache das Cyclobuten **11**, über welches wir bereits berichteten^{2c)} und das durch Vergleich mit authentischer Probe nachgewiesen wurde. Die Entstehung dieser Verbindung unter den gegebenen Bedingungen kann durch eine radikalische Cinnamyl-Abspaltung in **9** erklärt werden. Eine anschließende Dimerisierung der verbleibenden Phosphopropargyl-Radikale führt möglicherweise über die bekannte thermolabile und somit hier nicht nachweisbare Diphosphan-Zwischenstufe **10**^{2c)} nach Umlagerung zum Cyclobuten **11**.

Eine in diesem Fall nicht zu beobachtende Cope-analoge Umlagerung zum Phosphaallen führen wir auf unterschiedliche Ursachen zurück. Einerseits fehlt dem Phosphan **9** eine zusätzliche sterische Beanspruchung der zu trennenden PC-Bindung durch einen weiteren Substituenten am α -C-Atom, wie er in **7** vorliegt; andererseits behindert die vinylische Phenylgruppe aus sterischen Gründen einen denkbaren cyclischen Übergangszustand und wirkt zudem durch Konjugation einer Wanderung der Doppelbindung entgegen.

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

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden unter Argon und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **1**^{2b)}, **2a**³⁾, **2b**³⁾, **2c**⁴⁾, **6**^{2c)} wurden nach Literaturangaben hergestellt.

NMR-Spektren: ³¹P-NMR: Varian CFT 20, FT 80 A, 85proz. H₃PO₄ ext.; ¹H-NMR: Varian EM 390, Bruker AC 200, Tetramethylsilan int.; ¹³C-NMR: Varian FT 80 A, Bruker AC 200 (CDCl₃ als interner Standard, $\delta = 77.00$). Für Hochfeld(Tieffeld)-Verschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich negative (positive) Vorzeichen; Kopplungskonstanten *J* in Hz. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Typ 457. – Massenspektren: VG 12/250 GC/MS. – Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, D-5480 Remagen.

4-Methyl-1-phenyl-3-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3-phospha-1,5-hexadien (3a): Zu einer Lösung von 4.14 g (10.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C 11 ml (11.0 mmol) einer 1 M Crotylmagnesiumchlorid-Lösung (**2a**) in Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird bei Raumtemp. 12 h gerührt, die Reaktionslösung i. Vak. eingengt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach Entfernung des unlöslichen Niederschlages durch Filtration wird das gelbe Filtrat bis zum Öl eingengt. Eine Kristallisation aus unterschiedlichen Lösungsmitteln (Pentan, Diethylether, Toluol/Acetonitril) oder nach säulenchromatographischer Reinigung gelingt nicht. Ausb. 4.1 g (94%). – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -13.8$ [s, Diastereomer A (30%)], -15.3 [s, Diastereomer B (70%)]. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.63$ (dd, ³J_{HCCP} = 17, ³J_{HCCCH} = 7, 3H, CH₃), 1.33 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.56 (s, 18H, *o-t*Bu), 3.21 (m, 1H, CH₃CH), 5.03 (m, 2H, CH=CH₂), 5.16 (m, 1H, CH=CH₂), 6.62 (dd, ³J_{HCCCH} = 17, ³J_{HCCP} = 7, 1H, CH=CHPh), 7.12 (dd, ³J_{HCCCH} = 17, ²J_{HCP} = 14, 1H, CH=CHPh), 7.20–7.52 (m, 7H, Aromaten-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.0$ (d, ²J_{CCP} = 21, CH₃), 31.2 (s, *p-t*Bu-CH₃), 34.4 (d, ⁴J_{CCCP} = 7, *o-t*Bu-CH₃), 34.7 (s,

*p-t*Bu-CCH₃), 39.3 (d, ³J_{CCCP} = 4, *o-t*Bu-CCH₃), 39.9 (d, ¹J_{CP} = 16, P-CH), 114.3–158.9 (m, olefin. und Aromaten-C). – MS (180°C, 70 eV): *m/z* (%) = 434 (9%, M⁺), 379 (100, M⁺ - CH₃-CHCH=CH₂).

C₃₀H₄₃P Ber. 434.3102 Gef. 434.3100 (MS)

1-Phenyl-3-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3-phospha-1,5-hexadien (3b): Zu einer Lösung von 4.14 g (10.0 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei -78°C 30 ml (30.0 mmol) einer 1 M Allylmagnesiumchlorid-Lösung (**2b**) in Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird bei Raumtemp. 12 h gerührt, die Reaktionslösung i. Vak. eingengt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach Entfernung des unlöslichen Niederschlages durch Filtrieren wird das Lösungsmittel erneut abgezogen und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (44%), Schmp. 63°C. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -25.6$ (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.35$ (s, 9H, *p-t*Bu), 1.56 (s, 18H, *o-t*Bu), 2.98 (pt, ²J_{HCP} = ³J_{HCCCH} = 8, 2H, CH₂), 4.91–5.20 (m, 2H, CH=CH₂), 5.88 (m, 1H, CH=CH₂), 6.31 (dd, ³J_{HCCCH} = 17, ³J_{HCCP} = 5, 1H, CH=CHPh), 6.92 (dd, ²J_{HCP} = 20, ³J_{HCCCH} = 17, 1H, CH=CHPh), 7.15–7.30 (m, 5H, Phenyl-H), 7.49 (m, 2H, Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.2$ (s, *p-t*Bu-CH₃), 34.1 (d, ⁴J_{CP} = 7, *o-t*Bu-CH₃), 34.8 (s, *p-t*Bu-CCH₃), 35.6 (d, ¹J_{CP} = 24, CH₂), 39.2 (d, ³J_{CCCP} = 4, *o-t*Bu-CCH₃), 116.6 (d, ³J_{CCCP} = 14, CH=CH₂), 122.9 (d, ³J_{CCCP} = 7, Aryl-C-3,C-5), 125.8 (d, ⁴J_{CP} = 2, Phenyl-C-2,C-6), 126.9 (d, ⁶J_{CP} = 1, Phenyl-C-4), 128.5 (d, ⁵J_{CP} = 2, Phenyl-C-3,C-5), 130.7 (d, ¹J_{CP} = 44, Aryl-C-1), 132.1 (d, ¹J_{CP} = 38, PCH=CHPh), 132.3 (d, ²J_{CCP} = 10, CH=CH₂), 134.9 (d, ²J_{CCP} = 18, PCH=CHPh), 138.1 (d, ³J_{CCCP} = 4, Phenyl-C-1), 150.1 (d, ⁴J_{CP} = 2, Aryl-C-4), 158.5 (d, ²J_{CCP} = 13, Aryl-C-2). – MS (160°C, 70 eV): *m/z* (%) = 420 (8, M⁺), 405 (4, M⁺ - CH₃), 379 (77, M⁺ - CH₂CH=CH₂), 363 (11, M⁺ - CH₂-CH=CH₂ - CH₃).

1,6-Diphenyl-3-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3-phospha-1,5-hexadien (3c): Zu einer Lösung von 4.14 g (10.0 mmol) **1** in 50 ml Diethylether werden bei -30°C 110 ml (11.0 mmol) einer 0.1 M Cinnamylmagnesiumchlorid-Lösung (**2c**) in Diethylether getropft. Anschließend wird bei Raumtemp. 12 h gerührt, die Reaktionsmischung i. Vak. eingengt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen. Nach Filtration des unlöslichen Niederschlages wird das gelbe Filtrat erneut bis zur Trockene eingengt und der verbleibende Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 2.4 g (48%), Schmp. 112°C. – ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = -25.0$ (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.32$ (s, 9H, *p-t*Bu), 1.57 (s, 18H, *o-t*Bu), 3.10 (dd, ³J_{HCCP} = 18, ³J_{HCCCH} = 8, 2H, CH₂), 6.01 (dtd, ³J_{HCCCH} = 15, ³J_{HCCP} = 8, ³J_{HCCCH} = 8, 1H, CH₂CH=CHPh), 6.33 (dd, ³J_{HCCCH} = 15, ⁴J_{HP} = 4, 1H, CH₂CH=CHPh), 6.38 (dd, ³J_{HCCCH} = 17, ³J_{HCCP} = 5, 1H, PCH=CHPh), 6.96 (dd, ²J_{HCP} = 20, ³J_{HCCCH} = 17, 1H, PCH=CHPh), 7.21–7.28 (m, 10H, Phenyl-H), 7.45 (d, ⁴J_{HP} = 2, 2H, Aryl-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 31.3$ (s, *p-t*Bu-CH₃), 34.2 (d, ⁴J_{CP} = 7, *o-t*Bu-CH₃), 34.8 (s, *p-t*Bu-CCH₃), 35.0 (d, ¹J_{CP} = 25, CH₂), 39.3 (d, ³J_{CCCP} = 4, *o-t*Bu-CCH₃), 122.9 (d, ³J_{CCCP} = 7, Aryl-C-3,C-5), 126.0–126.2 (m, Phenyl-C-2), 126.9–127.2 (m, Phenyl-C-4), 128.5–128.7 (m, Phenyl-C-3), 130.8 (d, ¹J_{CP} = 44, Aryl-C-1), 131.4–133.5 (m, olefin. C), 137.7 (d, ¹J_{CP} = 3, Phenyl-C-1 oder Phenyl-C-1'), 138.1 (d, ¹J_{CP} = 4, Phenyl-C-1' oder Phenyl-C-1), 150.3 (d, ⁴J_{CP} = 2, Aryl-C-4), 158.6 (d, ²J_{CCP} = 13, Aryl-C-2,C-6). – MS (300°C, 70 eV): *m/z* (%) = 496 (2%, M⁺), 405 (1, M⁺ - CHPh), 393 (1, M⁺ - PhCH=CH), 379 (100, M⁺ - CH₂CH=CHPh), 275 (8, ArP⁺).

C₃₅H₄₅P (496.7) Ber. C 84.63 H 9.13 P 6.24

Gef. C 84.75 H 9.22 P 6.29

3-Phenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1-phospha-1,5-heptadien (4a): 4.34 g (10.0 mmol) des Diastereomergemisches von **3a** wer-

den in 20 ml Toluol 4 h bei 100°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein hellgelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ausb. 4.3 g (99%). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 247.1$ (s, *E*-Isomer). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 9H, *p*-tBu), 1.43 (s, 18H, *o*-tBu), 1.55 (s, br., 3H, CH_3), 2.59 (dd, $^3J_{\text{HCHC}} = 7$, $^3J_{\text{HCHC}} = 4$, 2H, CH_2), 3.89 (m, 1H, *CHPh*), 5.37–5.55 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.23 (s, br., 5H, Phenyl-H), 7.41 (s, br., 2H, Aryl-H), 7.48 (dd, $^2J_{\text{HCP}} = 22$, $^3J_{\text{HCHC}} = 10$, 1H, $\text{P}=\text{CH}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 12.9$ (s, CH_3 -Z, 10%), 17.9 (s, CH_3 -*E*, 90%), 31.4 (s, *p*-tBu- CH_3), 33.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 7$, *o*-tBu- CH_3), 34.8 (s, *p*-tBu- CCH_3), 38.1 (s, *o*-tBu- CCH_3), 39.1 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 14$, CH_2), 52.2 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 25$, *CHPh*), 119.3–129.0 (m, olefin. und Aromaten-C), 139.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 57$, Aryl-C-1), 143.6 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 12$, Phenyl-C-1), 149.1 (s, Aryl-C-4), 153.7 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 2$, Aryl-C-2, C-6), 181.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39$, C=P). — MS (170°C, 70 eV): m/z (%) = 434 (6%, M^+), 379 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHCH}_2$), 363 (8, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CHCH}_2 - \text{CH}_3$), 275 (13, ArP^+).

3-Phenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1-phospha-1,5-hexadien (4b): 4.2 g (10.0 mmol) **3b** werden in 20 ml Mesitylen 4 h bei 140°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 3.2 g (78%), Schmp. 57°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 248.1$ (s, *E*-Isomer). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.31$ (s, 9H, *p*-tBu), 1.43 (s, 18H, *o*-tBu), 2.66 (pt, $^3J_{\text{HCHC}} = ^3J_{\text{HCHC}} = 8$, 2H, CH_2), 3.93 (ddt, $^3J_{\text{HCCP}} = 16$, $^3J_{\text{HCHC}} = 10$, $^3J_{\text{HCHC}} = 8$, 1H, *CHPh*), 4.98 (dd, $^3J_{\text{HCHC, cis}} = 11$, $^2J_{\text{HCH}} = 2$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.02 (dd, $^3J_{\text{HCHC, trans}} = 17$, $^2J_{\text{HCH}} = 2$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.78 (ddt, $^3J_{\text{HCHC, trans}} = 17$, $^3J_{\text{HCHC, cis}} = 11$, $^3J_{\text{HCHC}} = 8$, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.21 (s, 5H, Phenyl-H), 7.38 (s, 2H, Aryl-H), 7.49 (dd, $^2J_{\text{HCP}} = 22$, $^3J_{\text{HCHC}} = 10$, 1H, $\text{P}=\text{CH}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.3$ (s, *p*-tBu- CH_3), 33.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 7$, *o*-tBu- CH_3), 34.9 (s, *p*-tBu- CCH_3), 38.2 (s, *o*-tBu- CCH_3), 40.2 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 15$, CH_2), 51.7 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 26$, *CHPh*), 116.5 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.6 (s, Aryl-C-3, C-5), 126.3 (s, Phenyl-C-4), 127.7 (s, Phenyl-C-3, C-5 oder Phenyl-C-2, C-6), 128.4 (s, Phenyl-C-2, C-6 oder Phenyl-C-3, C-5), 136.4 (s, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 139.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 56$, Aryl-C-1), 143.0 (s, Phenyl-C-1), 149.2 (s, Aryl-C-4), 153.8 (s, Aryl-C-2, C-6), 181.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39$, C=P). — MS (170°C, 70 eV): m/z (%) = 420 (4%, M^+), 405 (6, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 379 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 363 (12, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 275 (19, ArP^+), 57 (68, *tBu* $^+$).

$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{P}$ Ber. 420.2946 Gef. 420.2933 (MS)

3,6-Diphenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1-phospha-1,5-hexadien (5c): 4.96 g (10.0 mmol) **3c** werden in 20 ml Mesitylen 6 h bei 150°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 3.6 g (72%), Schmp. 161°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 248.5$ (s, *E*-Isomer). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (s, 9H, *p*-tBu), 1.53 (s, 18H, *o*-tBu), 2.65 (pq, $^3J_{\text{HCHC}} = 8$, $^4J_{\text{HP}} = 7$, $^3J_{\text{HCHC}} = 6$, 2H, CH_2), 4.02 (ddt, $^3J_{\text{HCCP}} = 15$, $^3J_{\text{HCHC}} = 11$, $^3J_{\text{HCHC}} = 8$, 1H, *CHPh*), 6.12 (dt, $^3J_{\text{HCHC}} = 15$, $^3J_{\text{HCHC}} = 6$, 1H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 6.31 (d, $^3J_{\text{HCHC}} = 15$, 1H, $\text{CH}=\text{CHPh}$), 7.00–7.25 (m, 10H, Phenyl-H), 7.51 (dd, $^2J_{\text{HCP}} = 25$, $^3J_{\text{HCHC}} = 11$, 1H, $\text{P}=\text{CH}$), 7.58 (d, $^4J_{\text{HP}} = 1$, 2H, Aryl-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.4$ (s, *p*-tBu- CH_3), 33.7 (d, $^4J_{\text{CP}} = 7$, *o*-tBu- CH_3), 34.9 (s, *p*-tBu- CCH_3), 38.2 (s, *o*-tBu- CCH_3), 39.6 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 14$, CH_2), 52.1 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 32$, *CHPh*), 121.6 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 1$, Aryl-C-3, C-5), 126.0–131.8 (m, olefin. und Aromaten-C), 137.6 (s, Phenyl-C-1 oder C-1'), 139.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 56$, Aryl-C-1), 143.4 (d, $J_{\text{CP}} = 11$, Phenyl-C-1 oder C-1'), 149.2 (s, Aryl-C-4), 153.7 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 2$, Aryl-C-2), 180.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 39$, C=P). — MS (240°C, 70 eV): m/z (%) = 496 (1%, M^+), 481 (1, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 439 (1, $\text{M}^+ - \text{tBu}$), 379 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHPh}$), 117 (9, $\text{PhCH}=\text{CHCH}_2^+$), 91 (11, C_7H_7).

4-Methyl-1-phenyl-3-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3-phospha-5-hexen-1-in (7): Zu einer Lösung von 4.12 g (10.0 mmol) **6** in 15 ml Tetra-

Tetrahydrofuran werden bei -40°C 11 ml (11.0 mmol) einer 1 M Crotylmagnesiumchlorid-Lösung (**2a**) in Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wird bei Raumtemp. 12 h gerührt, dann die dunkelbraune Reaktionslösung i. Vak. eingengt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Nach Entfernung des unlöslichen Niederschlages durch Filtration wird das gelbe Filtrat zum Öl eingengt. Nach einigen Tagen fallen Kristalle des Diastereomergemisches aus, welche noch zweimal aus Hexan umkristallisiert werden. Das Produkt besteht aus farblosen quaderförmigen Kristallen. Ausb. 2.72 g (63%), Schmp. (Isomergemisch) 82°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -44.9$ (s, P), -45.2 (s, P'). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.36$ (dd, $^3J_{\text{HCHC}} = 7$, $^3J_{\text{HCCP}} = 17$, 3H, CH_3), 1.33 (s, 9H, *p*-tBu), 1.34 (dd, $^3J_{\text{HCHC}} = 7$, $^3J_{\text{HCCP}} = 17$, 3H, CH_3), 1.35 (s, 9H, *p*-tBu), 1.67 (s, 18H, *o*-tBu), 1.69 (s, 18H, *o*-tBu'), 3.07 (pq, br., $^3J_{\text{HCHC}} = 7$, $^2J_{\text{HCP}} = 7$, 2H, PCH und PCH'), 4.00–4.56 (m, 2H, $\text{E}-\text{CC}=\text{CH}$ und $\text{E}-\text{CC}=\text{CH}'$), 4.78–5.24 (m, 2H, $\text{Z}-\text{CC}=\text{CH}$ und $\text{Z}-\text{CC}=\text{CH}'$), 5.76–6.24 (m, 2H, $\text{CCH}=\text{C}$ und $\text{CCH}=\text{C}'$), 7.29–7.67 (m, 14H, Ar-H und Ar-H', Ph und Ph'). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 15.1$ (d, $^2J_{\text{CCP}} = 23$, CH_3), 17.0 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 19$, CH_3), 31.2 (s, *p*-tBu- CH_3 und *p*-tBu'- CH_3), 34.3 (d, $J = 7$, *o*-tBu- CH_3 und *o*-tBu'- CH_3), 34.9 (s, *p*-tBu- CCH_3 und *p*-tBu'- CCH_3), 39.1 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 4$, *o*-tBu- CCH_3), 39.2 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 4$, *o*-tBu'- CCH_3), 40.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 11$, PCH), 40.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10$, PCH'), 89.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37$, $\text{PC}\equiv$), 89.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 29$, $\text{PC}\equiv$ '), 109.9 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 4$, $\text{PC}\equiv\text{C}$), 110.3 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 4$, $\text{PC}\equiv\text{C}'$), 114.1 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 12$, $=\text{CH}_2$), 114.6 (s, $^3J_{\text{CCCP}} = 11$, $=\text{CH}_2$), 122.1 (pt, $^3J_{\text{CCCP}} = 6$, $^3J_{\text{CCCP}} = 8$, Aryl-C-3, C-5 und Aryl-C-3, C-5'), 123.9 (s, Phenyl-C-1), 124.0 (s, Phenyl-C-1'), 128.3 (s, Phenyl-C-3, C-4, C-5 und Phenyl-C-3, C-4, C-5'), 129.6–131.8 (Aryl-C-1, Aryl-C-1'), 131.3 (d, $^4J_{\text{CCCP}} = 2$, Phenyl-C-2, C-6 und Phenyl-C-2, C-6'), 139.0 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 26$, $\text{CCH}=\text{C}$), 140.1 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 23$, $\text{CCH}=\text{C}'$), 150.1 (d, $^4J_{\text{CCCP}} = 3$, Aryl-C-4), 150.8 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 3$, Aryl-C-4'), 158.7 (m, br. Aryl-C-2, C-6 und Aryl-C-2, C-6'). — MS (180°C, 70 eV): m/z (%) = 432 (10, M^+), 417 (2, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 377 (100, $\text{M}^+ - \text{CHCH}=\text{CH}_2$), 375 (6, $\text{M}^+ - \text{tBu}$), 57 (45, *tBu* $^+$). — IR (KBr): 2190 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{P}$ Ber. 432.2946 Gef. 432.2947 (MS)

3-Phenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1-phospha-1,2,5-heptatrien (8): 4.32 g (10.0 mmol) des Diastereomergemisches von **7** werden in 13 ml Toluol gelöst und ca. 10 h bei 100°C gerührt. Das Phosphorspektrum zeigt dann fast vollständige Umwandlung an. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird auf ein kleines Volumen eingengt und wenig Acetonitril zugegeben. Nach einiger Zeit fallen Kristalle des *E/Z*-Isomergemisches von **8** aus, die abgetrennt und noch dreimal aus Hexan umkristallisiert werden. Man erhält quaderförmige farblose Kristalle des *E*-Isomeren. Ausb. 2.2 g (51%), Schmp. 138°C. — *E*-Isomer: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 67.5$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s, 9H, *p*-tBu), 1.61 (s, br., 3H, CH_3), 1.62 (s, 18H, *o*-tBu), 3.24–3.30 (m, 2H, CH_2), 5.42–5.50 (m, 2H, $\text{HC}=\text{CH}$), 7.18–7.45 (7H, Ph, Ar-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 18.0$ (s, CH_3), 31.4 (s, *p*-tBu- CH_3), 33.6 (d, $^4J_{\text{CCCP}} = 7$, *o*-tBu- CH_3), 35.0 (s, *p*-tBu- CCH_3), 35.1 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 12$, CH_2), 38.2 (s, *o*-tBu- CCH_3), 122.1 (s, Aryl-C-3, C-5), 124.0 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 8$, $\text{C}=\text{C}=\text{P}$), 125.6–128.1 (C=C, Ph), 131.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 68$, Aryl-C-1), 135.8 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 10$, Phenyl-C-1), 149.6 (s, Aryl-C-4), 154.1 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 4$, Aryl-C-2, C-6), 236.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 27$, C=P). — MS (200°C, 50 eV): m/z (%) = 432 (3, M^+), 431 (2, $\text{M}^+ - \text{H}$), 417 (6, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 377 (15, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$), 375 (61, $\text{M}^+ - \text{tBu}$), 57 (100, *tBu* $^+$), 55 (11, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2^+$). — *Z*-Isomer: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 67.2$ (s). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.2$ (s, CH_3).

$\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{P}$ (432.6) Ber. C 83.29 H 9.55

Gef. C 83.09 H 9.55

1,6-Diphenyl-3-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-3-phospha-5-hexen-1-in (9): Zu einer Lösung von 4.12 g (10.0 mmol) **6** in 15 ml Tetra-

hydrofuran werden bei -40°C 36 ml (11.0 mmol) einer 0.3 M Cinnamylmagnesiumchlorid-Lösung (**2c**) in Ether getropft. Anschließend wird bei Raumtemp. 24 h gerührt, die entstandene Suspension i. Vak. eingengt und in Pentan aufgenommen. Nach Abfiltrieren des Niederschlages wird die Lösung auf ein kleines Volumen eingengt und bei -5°C zur Kristallisation gebracht. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 3.75 g (76%), Schmp. 80°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 54.0$ (s). — ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.27$ (s, 9H, *p*-*t*Bu-CH₃), 1.67 (s, 18H, *o*-*t*Bu-CH₃), 2.5–3.0 (m, 2H, CH₂), 5.6–6.7 (m, 2H, HC=CH), 7.1–7.4 (m, 10H, Ph), 7.40 (d, $^4J_{\text{HCCCP}} = 2$, 2H, Ar-H). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.3$ (s, *p*-*t*Bu-CH₃), 34.2 (d, $^4J_{\text{CCCCP}} = 8$, *o*-*t*Bu-CH₃), 35.0 (s, *p*-*t*Bu-CCH₃), 36.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13$, CH₂), 39.2 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 4$, *o*-*t*Bu-CCH₃), 90.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 32$, PC \equiv), 110.1 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 6$, PC \equiv C), 122.7 (d, $^3J_{\text{CCCP}} = 7$, Aryl-C-3,C-5), 123.7–137.8 (Ar, CH=CH, Ph), 150.7 (d, $^4J_{\text{CCCCP}} = 2$, Aryl-C-4), 157.5 (d, $^2J_{\text{CCP}} = 14$, Aryl-C-2,C-6). — MS (180°C , 70 eV): *m/z* (%) = (5, M⁺), 479 (0.5, M⁺ – CH₃), 437 (1, M⁺ – *t*Bu), 377 (100, M⁺ – CH₂CH=CHPh), 117 (38, CH₂CH=CHPh⁺), 57 (18, *t*Bu⁺). — IR (KBr): 2138 cm^{-1} (C \equiv C).

$\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{P}$ Ber. 494.3102 Gef. 494.3106 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1: 105787-76-6 / **2a**: 6088-88-6 / **2b**: 2622-05-1 / **2c**: 51800-74-9 / **3a** (Isomer 1): 111291-59-9 / **3a** (Isomer 2): 111291-60-2 / **3b**: 111291-61-3 / **3c**: 111291-62-4 / (*E,E*)-**4a**: 111291-63-5 / (*E,Z*)-**4a**: 111291-64-6 / **4b**: 111291-65-7 / **5c**: 111291-66-8 / **6**: 106192-67-0 / **7** (Isomer 1): 111291-67-9 / **7** (Isomer 2): 111291-68-0 / (*E*)-**8**: 111291-69-1 / (*Z*)-**8**: 111291-70-4 / **9**: 111291-71-5

¹⁾ 61. Mitteilung: R. Appel, J. Hünerbein, N. Siabalis, *Angew. Chem.* **99** (1987) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 779.

²⁾ ^{2a)} R. Appel, J. Kochta, F. Knoch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 131. —

^{2b)} R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 125. — ^{2c)} R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 243.

³⁾ *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. **13/2a**, S. 89, 91, Thieme, Stuttgart 1973.

⁴⁾ R. H. De Wolfe, D. E. Johnson, R. I. Wagner, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4798.

[265/87]