

Ambidente Poly(diphenylphosphino)ethane und -ethene

Hubert Schmidbaur*, Christos Paschalidis, Gabriele Reber und Gerhard Müller

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 29. Dezember 1987

Durch basenkatalysierte Hydrophosphorylierung mit Ph_2PH wurde $\text{CH}_2=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**1**) in 1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan (**2**) übergeführt. Aus diesem Produkt entsteht mit Schwefel ein Trisulfid **3** und mit MeI ein Monoquartärsalz **4**, in dem die Oniumfunktion an einem der geminal substituierten P-Atome auftritt. **4** kann mit KH in THF in das instabile korrespondierende Ylid **5** umgewandelt werden. Überschüssiges MeI reagiert mit **2** oder **4** unter P–C-Spaltung zu mehreren Produkten, unter denen nur $[\text{MePh}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Me}]_2$ (**6**) identifiziert wurde. – Die ebenfalls basenkatalysierte Addition von Ph_2PH an $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ ergibt Tris(diphenylphosphino)ethen (**7**), dessen Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt wurde. Die Konformation entspricht der in den Vergleichsverbindungen **1** und *cis*- $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{PPh}_2$. Nach den geringen Deformationen beurteilt, wird die C=C-Einheit in **7** offenbar weder durch sterische noch durch elektronische Effekte nennenswert belastet. Nebenprodukt der Hydrophosphorylierung von $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ mit Ph_2PH ist das gelbe 1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadien (**8**).

Mehrfunktionelle Phosphane sind wichtige Liganden für *d*-Block-Metalle und Ausgangsstoffe für zahlreiche bedeutende phosphororganische Verbindungen. Bei der Komplexbildung sind mehrzählige Phosphane wegen ihres Chelat-effekts den monofunktionellen Liganden weit überlegen. Die meisten der bekannten Liganden können aber meist nur in einer einzigen Art und Weise am Metall zangenartig angreifen und dabei Ringe einer bestimmten Größe bilden. Gleiches gilt auch für die Ringbildung mit anderen Substraten, wie etwa bei der Synthese zyklischer Carbodiphosphorane¹⁾. Prototypen für die genannten Verhältnisse sind Bis(diphenylphosphino)methan, -ethan, -propan usw. (dppm, dppe, dppp), die in einer Vielzahl von Komplexen auftreten²⁾ und Synthone für viele Phosphororganika sind³⁾.

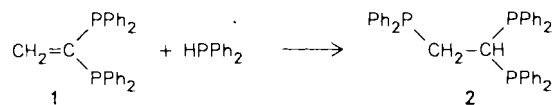
Im Zusammenhang mit einer Reihe von Arbeiten ganz unterschiedlicher Zielsetzung^{4–8)} interessieren wir uns nun für Phosphane, die in verschiedener Weise difunktionell auftreten können, also *ambident* sind. Einfachste Beispiele dafür sind dreifach diphenylphosphino-substituiertes Ethan und Ethen, in welchen sich die Funktionalitäten sowohl des dppm als auch des dppe bzw. des 1,1- und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethens finden^{9,10)}. Die Ethanverbindung wurde zwar in einer spektroskopisch orientierten Arbeit bereits erwähnt¹¹⁾, aber nicht näher beschrieben¹²⁾. Wir sahen nach der Erarbeitung eines günstigen Verfahrens zur Synthese ungesättigter Vorstufen^{4–8)} insbesondere in der Hydrophosphorylierung¹³⁾ neue Möglichkeiten der Darstellung der Zielverbindungen.

Ambidentate Poly(diphenylphosphino)ethanes and -ethenes

Base-catalyzed hydrophosphorylation of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{PPh}_2)_2$ (**1**) using Ph_2PH affords 1,1,2-tris(diphenylphosphino)ethane (**2**) in high yield. This product is converted into the trisulfide **3** when treated with sulfur, and into a monoquaternary salt **4**, when treated with MeI . The onium center appears at one of the two geminal phosphine groups. Treatment of **4** with KH in tetrahydrofuran yields the corresponding ylide **5** as an unstable product. Excess MeI reagent causes P–C cleavage in **1** or **4**, but only $[\text{MePh}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{Me}]_2$ (**6**) was identified among several products. – Base-catalyzed addition of Ph_2PH to $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ affords tris(diphenylphosphino)ethene (**7**) whose molecular structure has been determined by X-ray crystallography. The conformation is similar to that in the reference compounds **1** and *cis*- $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}=\text{CH}-\text{PPh}_2$. Judged from its only minor distortions, the C=C unit in **7** is not severely affected by either steric or electronic effects of the Ph_2P groups. The hydrophosphorylation of $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}_2$ with Ph_2PH yields yellow 1,2,3,4-tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadiene (**8**) as a by-product.

1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan

1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen (**1**) addiert in Toluol unter Rückflußbedingungen und bei Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat als Katalysator im Laufe eines Tages äquimolare Mengen an Diphenylphosphan unter Bildung von 1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan (**2**). Die Reinausbeute beträgt über 85%.



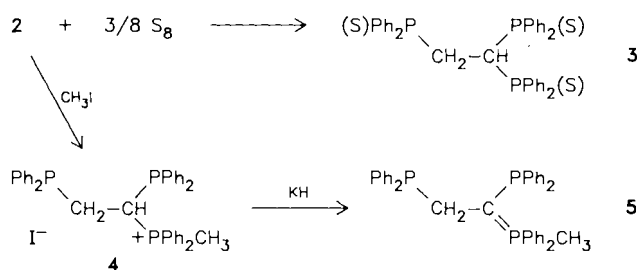
Die Struktur von **2** kann NMR-spektroskopisch leicht festgelegt werden (vgl. Exp. Teil). Hinweise auf die Bildung des 1,1,1-Isomeren oder anderer Nebenprodukte wurden nicht gefunden.

Verbindung **2** bildet mit drei Äquivalenten elementaren Schwefels in Tetrahydrofuran ein Trisulfid **3**, das wie **2** gut kristallisiert (Ausbeute 85%).

Mit Iodmethan in Toluol bei 0°C entsteht zunächst ein Monoquartärsalz **4**, dessen Onium-Zentrum an einem der geminal gebundenen Phosphinogruppen gebildet wird. Aber selbst mit einem Unterschub an CH_3I entstehen zahlreiche Nebenprodukte.

Das Salz **4** kann durch Behandeln mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran in das korrespondierende Ylid **5** übergeführt werden, dessen Struktur NMR-spektroskopisch wieder

leicht bestimmbar ist und auch die Identität von **4** rückbestätigt. Das tief gelbe Ylid **5** ist thermolabil und kann nur in Lösung gehandhabt werden.



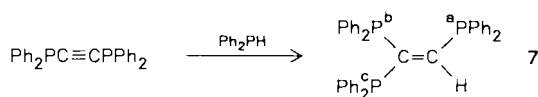
Die in **1–5** enthaltenen Strukturelemente sind auch in einfacheren Modellverbindungen vorgegeben, so daß ein direkter Vergleich spektroskopischer Daten möglich ist. Die Zuordnungen wurden entsprechend vorgenommen^{4–8}.

Ligand **2** ist eine Kombination von Strukturelementen des dppm und des dppe, Ligand **5** eine Kombination von dppe und Diphenyl(methyl)phosphonium-[(diphenylphosphino)methylid], $MePh_2P=CH-PPH_2$ ¹⁴. Auch letzteres ist ein vorzüglicher Komplexligand, da in ihm sowohl die Phosphino- als auch die Ylid-Funktion Zentren starker Nucleophilie und Donizität darstellen¹⁵.

Überschüssiges Iodmethan ergibt mit **2** bzw. **4** nicht eines der erwarteten Di- oder Triquartärsalze, sondern eine Reihe von Spaltprodukten, unter denen bisher nur das Ethan-1,2-bis[diphenyl(methyl)phosphonium-iodid] identifiziert werden konnte: $[MePh_2PCH_2CH_2PPh_2Me]I_2$ (**6**).

Tris(diphenylphosphino)ethen

Zur Darstellung der zu **2** analogen ungesättigten Verbindung kann von Bis(diphenylphosphino)ethin¹⁶ ausgegangen werden. Die Hydrophosphorylierung mit Ph_2PH in Toluol in Gegenwart von $KO-tBu$ ergibt nach 24 h eine Ausbeute von 50%.

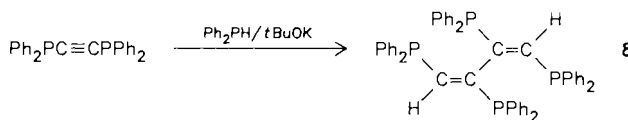


Die Ethenverbindung **7** ist eine farblose kristalline Substanz vom Schmp. 145°C, die wieder durch ihre spektroskopischen und analytischen Daten leicht charakterisierbar ist. Vergleichssubstanzen für die Zuordnung der Parameter sind 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen^{17,18} sowie *cis*- und *trans*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen^{19,20}.

Eine doppelte Hydrophosphorylierung des Acetyls zu einem Tetra(phosphino)ethan wurde unter den genannten Bedingungen nicht beobachtet. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur traten aber überraschend andere Nebenprodukte auf, von denen eines sich als *trans*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen identifizieren ließ.

Zusätzlich entstand eine gelbe mikrokristalline Substanz, der anhand spektroskopischer Daten die Struktur eines 1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphino)butadiens **8** zugeordnet

wird. Die Ausbeuten liegen unter 10%. Die Bildungsweise ist noch ungeklärt.



Molekülstruktur von Tris(diphenylphosphino)ethen (**7**)

Zur Abschätzung des Reaktionsverhaltens des neuen ambidenten Liganden und wegen des aktuellen Interesses an der Konformation von Vinylphosphanen^{4–7,10,21} wurde von **7** eine Strukturbestimmung ausgeführt. Diese Studie ergab das in Abb. 1 dargestellte Ergebnis. Ein Vergleich mit den erst kürzlich erhaltenen Daten für 1,1-Bis(diphenylphosphino)ethen¹⁰ (**1**) und *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen⁹ zeigt, daß sich für die jeweiligen Teilstrukturen in **7** annähernd gleiche Konformationskriterien wiederfinden: Die freien Elektronenpaare der Phosphoratome (P1, P2) am geminal substituierten C-Atom (C1) sind voneinander abgewendet, jene der vicinal stehenden Phosphoratome (P2, P3) aber aufeinander zugerichtet. Wie aus den Torsionswinkeln $C=C-P-C(Ph)$ hervorgeht (Tab. 2), befinden sich die freien Elektronenpaare allerdings nicht streng in der Doppelbindungsebene²¹, was sicherlich hauptsächlich sterische Ursachen hat.

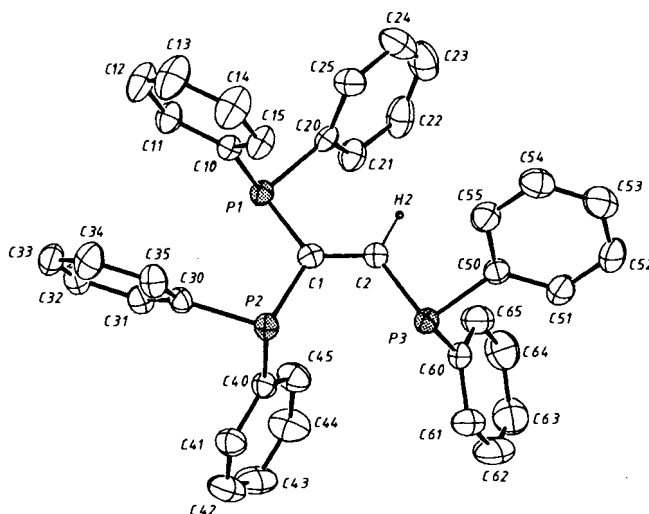


Abb. 1. Molekülstruktur von Tris(diphenylphosphino)ethen (**7**) (ORTEP, thermische Ellipsoide 50%; die H-Atome an den Phenylringen wurden weggelassen)

Bemerkenswerterweise liegen die P-Atome mit den C-Atomen der Doppelbindung in guter Näherung in einer Ebene (Abweichungen von der durch C1, C2, P1, P2 und P3 definierten besten Ebene: C1: 0.047, C2: 0.046, P1: -0.046, P2: -0.001, P3: -0.045 Å).

Dies bedeutet, daß weder die sterische Wechselwirkung noch die induktiven Effekte der Substituenten zu einer so starken Verdrillung des π -Systems führen wie etwa beim Tetrakis(trimethylsilyl)ethen²². Wir führen dies auf den verglichen mit den $Si(CH_3)_3$ -Gruppen viel geringeren I-Effekt

und die geringere Raumbeanspruchung der $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen zurück. Daraus folgt u. a., daß auch ein *Tetrais*(diphenylphosphino)ethen weder elektronisch noch sterisch nennenswert belastet sein sollte.

Es verwundert demnach auch nicht, daß die $C=C$ -Bindung in **7** nicht die auffallende Dehnung aufweist wie jene in der genannten Siliciumverbindung $(Me_3Si)_2C=C(SiMe_3)_2$ ²²⁾; Einzelheiten gibt Tab. 1.

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter von **7** ($U_{eq} = (U_1 \cdot U_2 \cdot U_3)^{1/3}$; U_1, U_2, U_3 sind die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix; Standardabweichungen in Klammern)

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{eq} |
|------|-----------|------------|-----------|----------|
| P1 | 0.4150(1) | 0.0354(1) | 0.9428(1) | 0.027 |
| P2 | 0.3915(1) | 0.3223(1) | 0.9083(1) | 0.028 |
| P3 | 0.2950(1) | 0.3264(1) | 0.8462(1) | 0.032 |
| C1 | 0.3746(1) | 0.1349(2) | 0.9116(1) | 0.026 |
| C2 | 0.3348(1) | 0.1243(2) | 0.8866(1) | 0.030 |
| C10 | 0.4216(1) | 0.0597(2) | 1.0410(1) | 0.028 |
| C11 | 0.4608(1) | 0.0330(3) | 1.0793(1) | 0.034 |
| C12 | 0.4684(1) | 0.0491(3) | 1.1529(2) | 0.046 |
| C13 | 0.4371(1) | 0.0943(4) | 1.1894(2) | 0.049 |
| C14 | 0.3975(1) | 0.1216(3) | 1.1524(2) | 0.048 |
| C15 | 0.3900(1) | 0.1052(3) | 1.0789(1) | 0.037 |
| C20 | 0.3838(1) | -0.1108(2) | 0.9308(1) | 0.026 |
| C21 | 0.3804(1) | -0.1659(3) | 0.8624(1) | 0.038 |
| C22 | 0.3583(1) | -0.2767(3) | 0.8472(2) | 0.044 |
| C23 | 0.3401(1) | -0.3372(3) | 0.8994(2) | 0.050 |
| C24 | 0.3435(1) | -0.2850(3) | 0.9674(2) | 0.053 |
| C25 | 0.3650(1) | -0.1721(3) | 0.9831(1) | 0.039 |
| C30 | 0.4450(1) | 0.3208(2) | 0.9600(1) | 0.028 |
| C31 | 0.4808(1) | 0.2757(3) | 0.9332(1) | 0.034 |
| C32 | 0.5197(1) | 0.2777(3) | 0.9755(2) | 0.037 |
| C33 | 0.5236(1) | 0.3254(3) | 1.0447(2) | 0.039 |
| C34 | 0.4889(1) | 0.3724(3) | 1.0717(2) | 0.042 |
| C35 | 0.4497(1) | 0.3699(3) | 1.0295(1) | 0.036 |
| C40 | 0.4050(1) | 0.3370(3) | 0.8165(1) | 0.029 |
| C41 | 0.4209(1) | 0.4537(3) | 0.7983(2) | 0.040 |
| C42 | 0.4319(1) | 0.4760(3) | 0.7308(2) | 0.049 |
| C43 | 0.4267(1) | 0.3833(4) | 0.6793(2) | 0.051 |
| C44 | 0.4106(1) | 0.2677(3) | 0.6956(2) | 0.051 |
| C45 | 0.3998(1) | 0.2439(3) | 0.7638(1) | 0.042 |
| C50 | 0.2482(1) | 0.1613(2) | 0.8751(1) | 0.030 |
| C51 | 0.2107(1) | 0.1485(3) | 0.8289(2) | 0.043 |
| C52 | 0.1747(1) | 0.1044(3) | 0.8546(2) | 0.050 |
| C53 | 0.1755(1) | 0.0732(3) | 0.9261(2) | 0.047 |
| C54 | 0.2125(1) | 0.0839(3) | 0.9720(2) | 0.045 |
| C55 | 0.2486(1) | 0.1263(3) | 0.9468(1) | 0.042 |
| C60 | 0.2895(1) | 0.1899(3) | 0.7510(1) | 0.032 |
| C61 | 0.2825(1) | 0.2851(3) | 0.6998(2) | 0.047 |
| C62 | 0.2774(1) | 0.2571(4) | 0.6270(2) | 0.060 |
| C63 | 0.2796(1) | 0.1354(4) | 0.6036(2) | 0.057 |
| C64 | 0.2867(1) | 0.0402(3) | 0.6534(2) | 0.054 |
| C65 | 0.2913(1) | 0.0661(3) | 0.2765(2) | 0.044 |

TMS. — ¹³C-NMR: Jeol JNM-FX60 (15.00 MHz) und JNM-GX270 (67.80 MHz), Standard-Lösungsmittel (int.), umgerechnet auf TMS. — ³¹P-NMR: Bruker XL90 (36.43 MHz) und Jeol JNM-GX270 (109.40 MHz), Standard 85% H₃PO₄ (ext.). — MS: Varian MAT 311A.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel und Torsionswinkel [°] in Tris(diphenylphosphino)ethen (**7**) (Standardabweichungen in Klammern)

| | | | |
|--------------------|----------|----------------|----------|
| P1 - C1 | 1.842(2) | P1 - C10 | 1.837(2) |
| P1 - C20 | 1.834(3) | P2 - C1 | 1.853(3) |
| P2 - C30 | 1.843(2) | P2 - C40 | 1.837(3) |
| P3 - C2 | 1.824(3) | P3 - C50 | 1.838(3) |
| P3 - C60 | 1.830(3) | C1 - C2 | 1.333(3) |
| C1 - P1 - C10 | 101.5(1) | C1 - P1 - C20 | 101.2(1) |
| C10 - P1 - C20 | 103.0(1) | C1 - P2 - C30 | 103.2(1) |
| C1 - P2 - C40 | 102.6(1) | C30 - P2 - C40 | 99.8(1) |
| C2 - P3 - C50 | 98.4(1) | C2 - P3 - C60 | 101.4(1) |
| C50 - P3 - C60 | 101.3(1) | P1 - C1 - P2 | 118.0(1) |
| P1 - C1 - C2 | 122.6(2) | P2 - C1 - C2 | 119.2(2) |
| P3 - C2 - C1 | 124.4(2) | | |
| C10 - P1 - C1 - C2 | -107.71 | | |
| C20 - P1 - C1 - C2 | -1.74 | | |
| C30 - P2 - C1 - C2 | 172.01 | | |
| C40 - P2 - C1 - C2 | -84.65 | | |
| C50 - P3 - C2 - C1 | -148.15 | | |
| C60 - P3 - C2 - C1 | 108.46 | | |

1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethan (**2**): Eine Lösung von 15 g **1** (37.8 mmol) in Toluol wird mit der katalytischen Menge von 1.4 g Kalium-*tert*-butylat (12.4 mmol) vermischt und mit 6.9 g Diphenylphosphan (6.46 ml, 37.2 mmol) versetzt. Anschließend wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende orangefarbene, viskose Öl aus Ethanol umkristallisiert; farblos kristalliner Feststoff; Ausb. 18.5 g (84%), Schmp. 96°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2 (AB₂MY₂, *N* = 27.5 Hz, 2H, CH₂), 3.1 (AB₂MY₂, *N* = 25.1 Hz, 1H, CH), 7.0 bis 7.4 (m, 30H, C₆H₅). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -3.4 [d, AX₂-System, ³J(PP) = 27.5 Hz, CP₂], -19.2 (t, CP). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.4 [dt, ¹J(PC) = 16.6, ²J(PC) = 10.3 Hz, CH₂], 29.6 [td, ¹J(PC) = 30.3, ²J(PC) = 10.7 Hz, CH], 127.8 bis 138.8 (m, C₆H₅).

C₃₈H₃₃P₃ (582.3) Ber. C 78.37 H 5.66 P 15.97
Gef. C 78.01 H 5.76 P 15.85

1,1,2-Tris(diphenylthiophosphinyl)ethan (**3**): Eine Lösung von 1.5 g **2** (2.6 mmol) in 20 ml THF wird mit 0.25 g Schwefel (7.8 mmol) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der überschüssige Schwefel abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methylchlorid/Methanol umkristallisiert; farblos kristalliner Feststoff; Ausb. 1.5 g (85%), Schmp. 250–253°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.7 (AB₂MY₂, *N* = 49.8 Hz, 2H, CH₂), 5.7 (AB₂MY₂, *N* = 43.9 Hz, 1H, CH), 7.2 bis 8.3 (m, 30H, C₆H₅). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 47.7 (m, AB₂-System, *N* = 100.7 Hz, Signale sind überlagert). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.6

Unsere Arbeiten wurden in großzügiger Weise gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG, Knapsack. Wir danken auch Herrn J. Riede für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter reinem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: ¹H-NMR: Jeol JNM-GX270 (270.05 MHz), Standard-Lösungsmittel (int.), umgerechnet auf

[d, $^1J(\text{PC}) = 49.4$ Hz, CH_2], 34.7 [t, $^1J(\text{PC}) = 39.1$ Hz, CH], 128.0 bis 133.0 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{P}_3\text{S}_3$ (678.3) Ber. C 67.26 H 4.86
Gef. C 65.53 H 5.14

1,2-Bis(diphenylphosphino)-1-(methylphenylphosphonio)ethaniodid (4): Eine Lösung von 10.0 g **2** (17.2 mmol) in 250 ml Toluol wird bei 0°C mit 4.8 g Methyljodid (2.1 ml, 34.3 mmol) tropfenweise versetzt. Nach 5 h Rühren bei 0°C wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert; farbloser Feststoff; Ausb. 4.3 g (35%), Schmp. 205–206°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.4$ bis 2.9 (m, 2H, CH_2), 2.7 [d, $^2J(\text{PH}) = 12.7$ Hz, 3H, CH_3], 5.0 (m, $N = 36.2$ Hz, 1H, CH), 6.6 bis 8.0 (m, 30H, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -19.2$ [dd, AMN-System, $^3J(\text{PP}) = 24.4$, $^3J(\text{PPCH}_3) = 15.3$ Hz, PCH_3], -10.9 [dd, $^2J(\text{PPCH}_3) = 70.2$ Hz, PC], 28.9 (dd, CH_3P). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.2$ bis 33.4 (AMNX, $N = 149.4$ Hz, Überlagerung der Signale von CH und CH_2), 8.9 [AMNN', $^1J(\text{PC}) = 62.6$ Hz, CH_3], 115.2 bis 136.6 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{39}\text{H}_{36}\text{P}_3\text{I}$ (724.2) Ber. C 64.67 H 4.97 P 12.82
Gef. C 63.99 H 5.05 P 12.16

Diphenylmethyl-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylidenphosphoran (5): Eine Suspension von 4.0 g **4** (5.5 mmol) in 100 ml THF wird bei 0°C mit der äquimolaren Menge von 0.22 g Kaliumhydrid (5.5 mmol) versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion wird weitere 3 h geführt. Das Ylid wird in Lösung erhalten, in der es eine gelbe Farbe besitzt; Ausbeute (titrimetrisch bestimmt): 1.75 g (53%). – $^1\text{H-NMR}$ (C_7D_8): $\delta = 1.7$ [dd, $^2J(\text{PH}) = 12.2$, $^4J(\text{PH}) = 3.4$ Hz, 3H, CH_3], 3.0 [dd, $^3J(\text{P}^+\text{H}) = 17.6$, $^2J(\text{PH}) = 4.4$ Hz, 2H, CH_2], 6.8 bis 7.7 (m, 30H, C_6H_5). – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_7H_8): $\delta = -14.4$ [d, $^3J(\text{PP}) = 15.3$ Hz, CH_2P], -2.6 [d, $^2J(\text{PP}) = 192.3$ Hz, $\text{P}=\text{CP}$], 18.7 (dd, $\text{C}=\text{P}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_7H_8): $\delta = 12.7$ [ddd, $^1J(\text{PC}) = 115.9$, $^1J(\text{PC}) = 23.5$, $^2J(\text{PC}) = 20.0$ Hz, $\text{P}=\text{C}$], 15.9 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 69.9$, $^3J(\text{PC}) = 24.9$, $^4J(\text{PC}) = 3.4$ Hz, CH_3], 31.5 [ddd, $^1J(\text{PC}) = 18.6$, $^2J(\text{P}^+\text{C}) = 12.3$, $^2J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, CH_2], 123.0 bis 144.0 (m, C_6H_5).

1,1,2-Tris(diphenylphosphino)ethen (7): Eine Lösung von 6 g Bis(diphenylphosphino)acetylen (15.2 mmol) in 150 ml Toluol wird mit der katalytischen Menge von 0.15 g Kalium-*tert*-butylat (1.3 mmol) vermischt und mit 2.9 g Diphenylphosphan (2.7 ml, 15.2 mmol) versetzt. Anschließend wird sie 24 h bei 70°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende viskose Öl aus Aceton umkristallisiert; farblose Kristalle; Ausbeute 4.4 g (50%), Schmp. 145°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.3$ bis 7.6 (m). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -26.5$ [dd, $^3J(\text{PP}) = 145.5$, $^3J(\text{PP}) = 9.9$ Hz P_a], -6.8 (d, P_b), -0.5 (d, P_c). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 127.6$ bis 135.7 (m, C_6H_5), 139.0 (AMNN', $N = 16.6$ Hz, CHP), 154.0 (m, $N = 85.6$ Hz, CP_2). – MS (EI): m/z (%) = 580 (19.6) [M^+].

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{P}_3$ (580.55) Ber. C 78.60 H 5.38
Gef. C 78.38 H 5.46

1,2,3,4-Tetrakis(diphenylphosphino)-1,3-butadien (8): Eine Lösung von 5.0 g Bis(diphenylphosphino)acetylen (12.7 mmol) in 150 ml Toluol wird mit 0.3 g Kalium-*tert*-butylat (2.5 mmol) vermischt und mit 2.4 g Diphenylphosphan (2.2 ml, 12.7 mmol) versetzt. Anschließend wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende Öl aus Methanol/Aceton umkristallisiert. Das im Vergleich zu **7**, das als Hauptprodukt entsteht, schwerer lösliche Nebenprodukt **8** wird reinst gewonnen; gelbe Kristalle; Ausbeute 0.50 g (8%), Schmp. 255°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.9$ bis 7.2 (m). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -7.8$ [dd, AA'XX'-System, $^3J(\text{PP}) = 12.7$, $^4J(\text{PP}) = 5.7$ Hz, CHP], -0.1 (dd, CCP). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 143.2$ (m, $N = 45.8$

Hz, CCP), 140.2 (m, $N = 31.1$ Hz, CHP), 127.5 bis 134.9 (m, C_6H_5). – MS (EI): m/z (%) = 790 (10.4) [M^+].

$\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{P}_4$ (790.8) Ber. C 78.8 H 5.50 P 15.60
Gef. C 77.3 H 5.27 P 14.59

Röntgenstrukturanalyse von Tris(diphenylphosphino)ethen (7): Kristalldaten: $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{P}_3$, $M_r = 580.59$, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), $a = 31.943(4)$, $b = 10.567(1)$, $c = 18.694(2)$ Å, $\beta = 97.87(1)^\circ$, $V = 6250.6$ Å³, $D_{\text{ber}} = 1.234$ gcm⁻³ für $Z = 8$, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 2.1$ cm⁻¹, $F(000) = 2432$, $T = -35^\circ\text{C}$, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Syntex-P2₁-Diffraktometer. Von einem in ein Markröhrchen unter Argon eingeschmolzenen Einkristall (0.15 × 0.4 × 0.5 mm³) von **7** (aus Aceton) wurden die integrierten Intensitäten von 5300 Reflexen vermessen. Nach Lp-Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten verblieben 4914 unabhängige Strukturparameter ($R_{\text{int}} = 0.02$), von denen 3682 mit $F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$ als „beobachtet“ eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden [ω -scan, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $(\sin\Theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$, $+h$, $+k$, $\pm l$]. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELXS-86). Das H-Atom an C2 konnte lokalisiert werden, alle anderen wurden nach idealisierter Geometrie berechnet. Die anisotrope Verfeinerung (370 Parameter, H-Atome konstant) konvergierte bei $R(R_w) = 0.042$ (0.036) [$w = 1/\sigma^2(F_o)$, SHELX-76]. Die Restelektronendichte betrug $+0.28/-0.23$ eÅ⁻³. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Abstände und Winkel. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur²³⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 84494-89-3 / 2: 83298-09-3 / 3: 113088-12-3 / 4: 113088-13-4 / 5: 113088-14-5 / 6: 16001-94-8 / 7: 113088-15-6 / 8: 113088-16-7 / Ph₃PH: 829-85-6 / Ph₂PC≡CPh₂: 5112-95-8

- ¹⁾ H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3063; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, *ibid.* **114** (1981) 1428.
- ²⁾ C. A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Ligands*, McMillan, London 1973.
- ³⁾ G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, seven volumes, Wiley-Interscience, New York 1972; Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band E1 und E2, Thieme-Verlag, Stuttgart 1982.
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, G. Reber, A. Schier, G. Müller, *Phosphorus Sulfur* **30** (1987) 273.
- ⁵⁾ H. Schmidbaur, T. Pollok, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1986) 1403; H. Schmidbaur, T. Pollok, *ibid.* **120** (1987) 1911; H. Schmidbaur, T. Pollok, R. Herr, F. E. Wagner, R. Bau, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **5** (1986) 566; H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, J. Riede, *ibid.* **4** (1985) 1208; H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, A. Schier, G. Müller, J. Riede, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3105; H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *ibid.* **117** (1984) 2322; H. Schmidbaur, R. Herr, C. E. Zybilla, *ibid.* **117** (1984) 3374.
- ⁶⁾ H. Schmidbaur, K. Dziwok, G. Reber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1905; T. Pollok, H. Schmidbaur, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1085.
- ⁷⁾ H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1748; H. Schmidbaur, P. Nußstein, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1456; H. Schmidbaur, B. Milewski-Mahrla, G. Müller, C. Krüger, *Organometallics* **3** (1984) 38; H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1393.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, G. Müller, *J. Organometal. Chem.* **281** (1985) 25; H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, G. Müller, J. Riede, *ibid.* **281** (1985) 33; H. Schmidbaur, A. Schier, S. Lauteschläger, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **3** (1984) 1906; H. Schmidbaur, S. Lauteschläger, B. Milewski-Mahrla, *J. Organometal. Chem.* **254** (1983) 59.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, G. Reber, A. Schier, F. E. Wagner, G. Müller, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, *Z. Chem.* **24** (1984) 378; H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2322.

- ¹¹⁾ J. L. Bookham, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1041.
- ¹²⁾ L. Weber, D. Wewers, R. Böese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3570.
- ¹³⁾ R. B. King, P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4158.
- ¹⁴⁾ M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31**, (1976) 721.
- ¹⁵⁾ H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* **113** (1980) 902; H. Schmidbaur, U. Deschler, *ibid.* **116** (1983) 1388; H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybill, *ibid.* **116** (1983) 3559; H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrle, *Angew. Chem.* **93** (1981) 598, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 586.
- ¹⁶⁾ C. Charrier, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1002.
- ¹⁷⁾ I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1915.
- ¹⁸⁾ R. Herr, *Dissertation*, Techn. Univ. München 1985.
- ¹⁹⁾ A. Aguiar, D. Daigle, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 2299.
- ²⁰⁾ H. Marsmann, H. G. Horn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **27** (1972) 137.
- ²¹⁾ C. Schade, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1399.
- ²²⁾ H. Sakurai, H. Tobita, M. Kira, Y. Nakadaira, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 3077.
- ²³⁾ Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH., D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52886, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[365/87]