

Beiträge zur Synthese und Strukturchemie einiger Alkenyl- und Allenylphosphane

Hubert Schmidbaur*, Carlos M. Frazão, Gabriele Reber und Gerhard Müller

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

Eingegangen am 27. Juli 1988

Keywords: Hydrophosphorylation / Phosphines, alkenyl- / Phosphines, allenyl-

Durch basenkatalysierte Hydrophosphorylierung von 1,3-Diphenylpropin mit Ph_2PH wird 2-(Diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propen (**1**) erhalten, dessen Stereochemie durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Als Nebenprodukt werden auch geringe Mengen des regioisomeren 1-(Diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propens (**2**) isoliert. Deprotonierung von **1** mit *n*-BuLi und nachfolgende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan liefert das doppelt-phosphorylierte Produkt (*R,S*)-2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propen (**3**). Durch Methylierung von **1** läßt sich das entsprechende Phosphoniumsalz **4** darstellen. Ebenfalls ausgehend von 1,3-Diphenylpropin wird nach doppelter Lithiierung, gefolgt von der Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan, das erste 1,3-Diphosphino-substituierte Allen **5** synthetisiert. Aus diesem läßt sich durch starke Basen (RLi) eine Phosphinogruppe abspalten, wobei das Monophosphinoallen **6** entsteht. Oxidation sowie Addition von Schwefel und Selen ergeben die zugehörigen Dichalkogenide **5a–c**. Hydrophosphorylierung von **5** führt auf einem anderen Weg zu **3**.

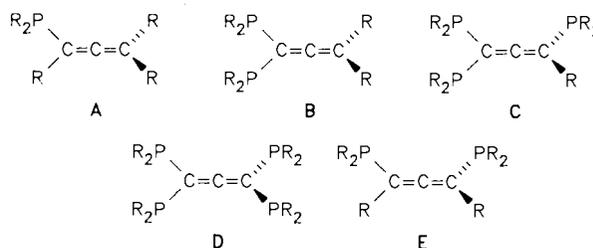
Phosphanliganden mit unterschiedlichen Bindungsgerüsten spielen in vielen Bereichen der Koordinationschemie eine bedeutende Rolle. Sie sind darüber hinaus wichtige Synthone für zahlreiche phosphororganische Verbindungen. Das jeweilige Reaktionsverhalten wird dabei im wesentlichen vom sterischen und elektronischen Einfluß der Substituenten auf das Phosphoratom sowie von der sonstigen Funktionalität der Liganden bestimmt. Mehrzählige Phosphane sind als Liganden wegen ihres Chelateffekts den monofunktionellen Vertretern deutlich überlegen. Zusatzfunktionalität aus der Präsenz von isolierten, konjugierten und kumulierten Olefinsystemen erlauben wertvolle Variationen.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen an Alkenyl- und Allenylphosphanen^{1–9}) interessierten wir uns deshalb zum einen für die Einführung von sterisch anspruchslosen ungesättigten Substituenten, und zum anderen wollten wir das in der Allyl- und Allenyl-Chemie noch vorhandene Defizit von in 1,3-Stellung Diphosphino-substituierten Vertretern abdecken. Als Vorstufe für Phosphinoallyl-Anionen steht zwar z. B. Isopropenyldiphenylphosphan¹⁰) zur Verfügung, aber schon das 1,3-Diphenylpropenyl-substituierte Derivat mit Möglichkeiten zur Delokalisierung der Allylanion-Ladung wurde bisher noch nicht beschrieben. Dies mag daran liegen, daß die für eine Vinyl-Grignard-Reaktion benötigte Bromid-Vorstufe nicht verfügbar ist. Es mußte daher ein anderes Verfahren zur Darstellung solcher Zielmoleküle

Contributions to the Synthesis and Structural Chemistry of some Alkenyl- and Allenylphosphines

1,3-Diphenylpropyne, obtained through an improved synthesis, undergoes base-catalyzed hydrophosphorylation with Ph_2PH to give 2-(diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propene (**1**). The structure of **1** has been established by single-crystal X-ray diffraction. Regioisomeric 1-(diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propene (**2**) is a minor byproduct of the reaction. Metallation of **1** with *n*-BuLi followed by treatment with Ph_2PCl yields (*R,S*)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propene (**3**). Methylation of **1** with MeI gives the phosphonium salt **4**. Double lithiation of $\text{PhCH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$ and reaction of the intermediate with two equivalents of Ph_2PCl affords 1,3-bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenylallene (**5**). This bisterminal phosphino-functionalized allene is converted into an oxide, sulfide, or selenide (**5a–c**) with the appropriate oxidant. Dephosphorylation of **5** with *n*-BuLi and subsequent hydrolysis lead to 1-(diphenylphosphino)-1,3-diphenylallene (**6**). Hydrophosphorylation of **5** with Ph_2PH gives **3** by an alternative route.

gefunden werden. Hier erschien uns die Hydrophosphorylierung¹¹) als ein besonders vielversprechender Syntheseweg. Das als Ausgangsverbindung notwendige 1,3-Diphenylpropin¹²) ist prinzipiell zugänglich, das Verfahren ist aber verbesserungsbedürftig. Wir haben deshalb versucht, diese Vorstufen auf zuverlässigerem Wege verfügbar zu machen.

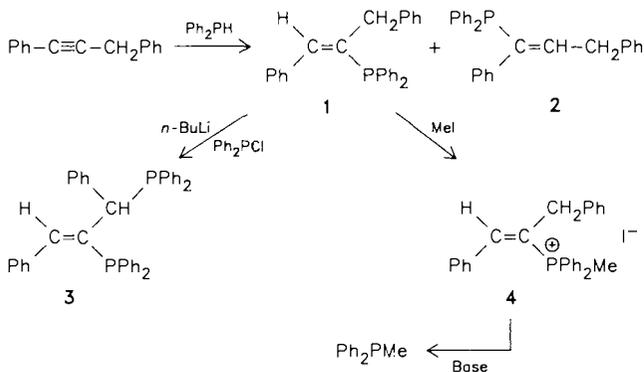


Dieses Alkin stellte auch die Schlüsselverbindung für die Synthese des ersten 1,3-Diphosphinoallens dar. Während einfach Phosphino-substituierte Allene (**A**)⁶), 1,1-Diphosphinoallene (**B**)^{5,6}), 1,1,3-Triphosphinoallene (**C**)⁵) sowie – in einer überraschend einfach verlaufenden Reaktion – auch das in 1,1,3,3-Stellung vierfach Diphenylphosphino-substituierte Allen (**D**)⁴) bereits synthetisiert werden konnten, hat sich ein entsprechendes 1,3-Diphosphinoderivat (**E**) bisher einer Isolierung entzogen.

1. Synthese und Molekülstruktur von 2-(Diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propen (1)

1,3-Diphenylpropin addiert in siedendem Toluol bei Anwesenheit katalytischer Mengen Kalium-*tert*-butylat ein mol Diphenylphosphan unter Bildung von **1**, das in einer Ausbeute von 70% kristallin erhalten wird. Bereits beim genaueren Betrachten der Kristalle fällt auf, daß es sich um zwei Komponenten handelt, die sogar teilweise auslesbar sind, aber durch sorgfältige Kristallisation auch quantitativ getrennt werden können. Neben dem Hauptprodukt **1**, das aus einer Anti-Markownikow-Addition resultiert, ist auch noch das Regioisomere **2** entstanden. Die Isomeren **1** und **2**, die NMR-spektroskopisch leicht unterschieden und identifiziert werden können (s. Exp. Teil), entstehen fast unabhängig von der Reaktionsführung im Verhältnis 10:1 (Schema 1).

Schema 1



Eine an Kristallen der Verbindung **1** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1, 2) zeigt, daß das Molekül in der *Z*-Konformation vorliegt. Das vinylische Grundge-

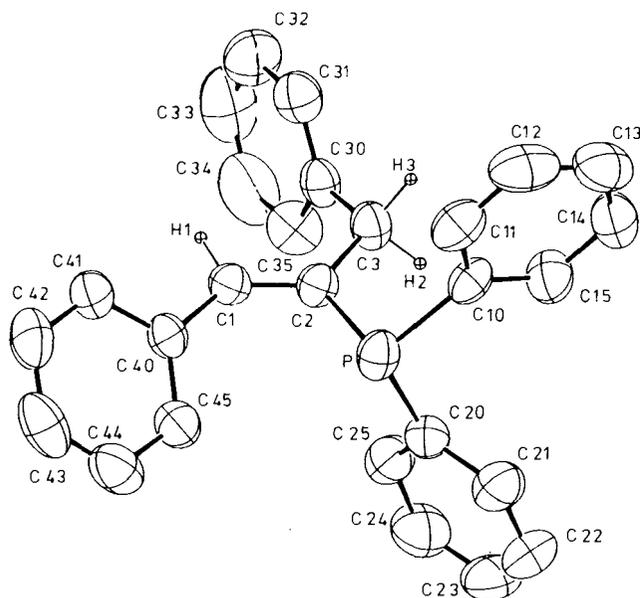


Abb. 1. Molekülstruktur der Verbindung **1** (ORTEP, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit Atomnummerierung (ohne Wasserstoffatome an den Phenylringen)

rüst ist planar, die Abweichungen von C2 und C40 von der durch C1–P–C3 aufgespannten Ebene sind mit 0.032 und 0.001 Å minimal. Während C2 trigonal planar konfiguriert ist, weicht C1 etwas von der idealen sp²-Konfiguration ab, um der vicinalen Diphenylphosphinogruppe ausweichen zu können: C40–C1–C2 129.4(2)°. Die gegenseitige Abstoßung dieser beiden Substituenten ist auch an einer Rotation um ihre Bindungsachsen relativ zur Vinylgruppe zu erkennen: Der Phenylring ist um 40° gegen die Vinyl-Ebene, die Diphenylphosphinogruppe um 18° in Gegenrichtung verdreht, so daß das "lone pair" am P-Atom nicht in Wechselwirkung mit der *ortho*-CH-Einheit tritt. Das freie Elektronenpaar befindet sich in *cis*-Stellung zur C=C-Doppelbindung und steht fast senkrecht zum π-System der Vinylgruppe. Der Benzylrest nimmt in Bezug auf das Vinylsystem eine fast ekliptische Orientierung ein. Der P–C_{vinyl}-Bindungsabstand liegt mit 1.845(2) Å in dem bereits für andere Vinylphosphane gefundenen Bereich. Eine π-Wechselwir-

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **1** mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern [$U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$, wobei U_i die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix sind]

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U(eq.)
P	0.0322(1)	0.5267(1)	0.7546(1)	0.051
C1	0.1875(3)	0.6779(2)	0.8066(1)	0.045
C2	0.1878(3)	0.5878(2)	0.8007(1)	0.044
C3	0.3114(3)	0.5320(2)	0.8372(2)	0.051
C10	0.0257(3)	0.4286(2)	0.8267(2)	0.046
C11	-0.0584(3)	0.4370(2)	0.9001(2)	0.063
C12	-0.0701(4)	0.3669(3)	0.9581(2)	0.073
C13	-0.0006(4)	0.2873(2)	0.9431(2)	0.076
C14	0.0826(4)	0.2785(2)	0.8720(2)	0.076
C15	0.0957(3)	0.3481(2)	0.8139(2)	0.062
C20	0.1091(3)	0.4817(2)	0.6547(2)	0.051
C21	0.0422(3)	0.4099(2)	0.6127(2)	0.069
C22	0.0883(4)	0.3815(2)	0.5332(2)	0.082
C23	0.1994(5)	0.4236(3)	0.4917(2)	0.083
C24	0.2663(4)	0.4946(2)	0.5319(2)	0.079
C25	0.2226(3)	0.5228(2)	0.6127(2)	0.064
C30	0.4463(3)	0.5833(2)	0.8606(2)	0.047
C31	0.4812(3)	0.6020(2)	0.9452(2)	0.061
C32	0.6060(4)	0.6481(2)	0.9656(2)	0.080
C33	0.6948(4)	0.6770(2)	0.9026(3)	0.084
C34	0.6635(4)	0.6597(3)	0.8187(3)	0.083
C35	0.5398(3)	0.6130(2)	0.7980(2)	0.070
C40	0.0780(3)	0.7428(2)	0.7770(2)	0.043
C41	0.0510(3)	0.8181(2)	0.8279(2)	0.055
C42	-0.0512(4)	0.8807(2)	0.8045(2)	0.066
C43	-0.1258(3)	0.8710(2)	0.7290(2)	0.068
C44	-0.0974(3)	0.7996(2)	0.6759(2)	0.069
C45	0.0040(3)	0.7359(2)	0.6993(2)	0.056

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel bzw. Torsionswinkel (°) von Verbindung **1**

C1–C2	1.339(3)	P–C2–C3	117.5(2)
C2–C3	1.521(3)	C1–C2–C3	121.4(2)
P–C2	1.845(2)	C1–C2–P	121.0(2)
P–C10	1.835(3)	C40–C1–C2	129.4(2)
P–C20	1.831(3)	C40–C1–H1	115.5
C3–C30	1.506(3)	C2–C1–H1	115.1
C1–C40	1.471(3)		
C10–P–C2–C1	-149.19	C41–C40–C1–C2	142.36
C20–P–C2–C1	112.28	C45–C40–C1–C2	-40.57
C1–C2–C3–C30	-13.87		

kung zwischen dem P-Atom und dem Vinylsystem ist aus den Strukturdaten (s. Tab. 2) nicht erkennbar.

2. Reaktionen des Alkenylphosphans 1

Verbindung **1** läßt sich mit Butyllithium/TMEDA metallisieren. Die nachfolgende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan liefert das zweifach phosphorylierte (*R,S*)-2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propen (**3**) in Form eines farblosen Pulvers (Schema 1). Die Verbindung kann anhand ihrer NMR-Spektren leicht identifiziert werden, wobei insbesondere die sehr kleine Kopplungskonstante $^3J(\text{PH})$ von 6.0 Hz im ^1H -NMR-Spektrum auf das Vorliegen des *trans*-Isomeren hindeutet. Der eindeutige Beweis hierfür muß jedoch einer Röntgenstrukturuntersuchung vorbehalten werden.

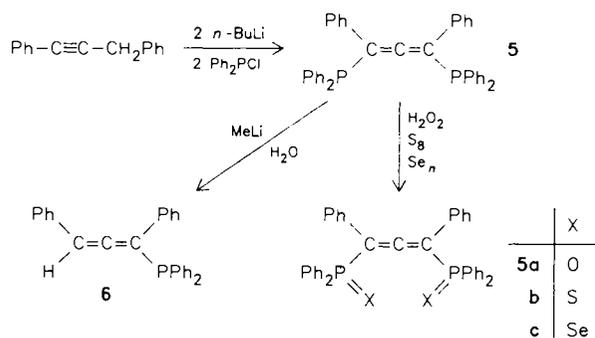
Die Quartärisierung von **1** mit überschüssigem Iodmethan erfolgt quantitativ und liefert das entsprechende Phosphoniumsalz **4** als farblosen Feststoff (Schema 1).

Versuche zur Deprotonierung von **4** zum korrespondierenden Ylid verliefen unabhängig von den eingesetzten Basen und Lösungsmitteln erfolglos. Anstelle einer Deprotonierung wurde in allen Fällen eine P—C-Bindungsspaltung unter Bildung von Methyl-diphenylphosphan beobachtet. Das organische π -System qualifiziert den organischen Rest offenbar zu einer guten Abgangsgruppe.

3. Darstellung von 1,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenylallen (**5**)

Von dem eben diskutierten Abgangsgruppen-Verhalten wurde in der Folge auch in der Phosphinoallen-Chemie Gebrauch gemacht. Über die Phosphanabspaltung war es erstmals möglich, doppelt Phosphino-substituierte Allene gezielt zu dephosphorylieren, was zur Bildung der monosubstituierten Grundkörper mit einer Allenkohlenstoff-Wasserstoff-Bindung führt (**6**).

Schema 2



Die Hauptschwierigkeit bei der gezielten Synthese von einfach oder doppelt Phosphino-substituierten Allenen ist die starke CH-Acidität vorhandener, allenständiger Wasserstoffatome, die über Ummetallierungsreaktionen zum vollständigen Ersatz aller H-Atome durch Phosphinogruppen Anlaß gibt. Es muß daher immer von Vorstufen ausgegangen werden, die nur ein bzw. zwei substituierbare Protonen enthalten. Auf diese Weise konnten bisher 1,1-Bis-

(phosphino)- und 1-Phosphino-substituierte Derivate dargestellt werden. Lediglich 1,3-Diphosphinoallene sind bisher noch nicht synthetisiert worden, da die Vorstufen, die die oben genannte Bedingung erfüllen, nur schlecht zugänglich sind.

1,3-Diphenylpropin, dessen terminale Substituenten keine speziellen aciden Zentren besitzen, kann auf Zusatz von Base aufgrund der Mesomerie-Stabilisierung des korrespondierenden Acetylid/Allenid-Anions leicht in der Propargyl-Stellung deprotoniert werden. Auch die Abstraktion des zweiten Wasserstoffatoms bereitet keine Schwierigkeiten, und auf Zugabe von zwei Äquivalenten $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ bildet sich das gesuchte 1,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenylallen (**5**) (Schema 2). Die Struktur dieses ersten Vertreters seiner Art kann NMR-spektroskopisch leicht festgelegt werden (s. Exp. Teil).

4. Reaktionen des Allenylphosphans 5

Die Oxidation des Allens **5** mit einem Überschuß an wäßrigem Wasserstoffperoxid liefert das entsprechende Dioxid **5a** (Schema 2), wobei auch hier — wie schon bei dem analogen Tetraoxid beobachtet — vermutlich aufgrund guter sterischer Abschirmung durch die vier Phenylgruppen die kumulierte Doppelbindung nicht angegriffen wird. Verbindung **5** enthält über Wasserstoffgruppen hartnäckig gebundenes Kristallwasser, das auch unter drastischen Bedingungen nicht freigegeben wird.

Das Disulfid **5b** und das entsprechende Selenderivat **5c** entstehen problemlos durch Addition der Chalkogene an **5** (Schema 2). Beide Verbindungen, die nach Rekrystallisation aus Benzol bzw. CHCl_3 ebenfalls als Kristall-Solvate anfallen, können spektroskopisch eindeutig identifiziert werden.

Nucleophile Substitutionen an tertiären Phosphanen sind schon lange bekannt. Zu ihrer Durchführung werden allerdings oft sehr lange Reaktionszeiten oder spezielle Lösungsmittel/Lithiumorganyl-Kombinationen benötigt. Die Basenbehandlung von **4** hatte jedoch gezeigt, daß ein Alkenylsystem die Substitution begünstigt. Auch für allenische Systeme wurden bereits Substitutionsreaktionen unter relativ milden Bedingungen beobachtet. Es sollte daher möglich sein, aus dem 1,3-Diphosphino-substituierten Allen **5** durch Behandlung mit einer geeigneten Base einen Phosphanrest abzuspalten und nach hydrolytischer Aufarbeitung durch ein Wasserstoffatom zu ersetzen.

Läßt man **5** mit 1 Äquivalent MeLi reagieren und arbeitet den Ansatz anschließend hydrolytisch auf, so erhält man in der Tat 1-(Diphenylphosphino)-1,3-diphenylallen (**6**) (Schema 2).

Die Zusammensetzung von **6** wie auch die Bildung von MePPh_2 konnten NMR-spektroskopisch problemlos festgestellt werden.

Unsere Arbeiten wurden in großzügiger Weise gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Hoechst AG, Knapsack und vom Deutschen Akademischen Austausch-Dienst (C.M.F.). Herrn J. Riede gilt unser Dank für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter reinem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Glasapparaturen waren entsprechend vorbehandelt. — $^1\text{H-NMR}$: Jeol JNM-GX 270 (270.05 MHz), Standard-Lösungsmittel (int.), umgerechnet auf TMS. — $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol JNM-GX 270 (67.80 MHz), Standard-Lösungsmittel (int.), umgerechnet auf TMS. — $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker XL 90 (36.43 MHz), Standard 85% H_3PO_4 (ext.). IR-Spektren: Modell 577 der Fa. Perkin Elmer. — Massenspektren: Varian MAT 311 A.

1,3-Diphenylpropin¹²⁾: Das Verfahren von Kochi und Hammond wurde in einigen Punkten — insbesondere im Hinblick auf die Ausbeute an dem sehr empfindlichen Zwischenprodukt Benzyl-toluolsulfonat — verbessert: Anstelle des Kochi verwendeten Natriumhydrids wurde zur Deprotonierung des Benzylalkohols geschmolzenes Natrium eingesetzt. Die Umsetzung wurde in siedendem Toluol durchgeführt. Auf diese Weise konnte zum einen die Reaktionszeit von 12 auf knapp 2.5 h verkürzt werden. Zum anderen ließ sich das gebildete NaCl bei Verwendung des genannten Solvens quantitativ und schnell abfiltrieren, so daß die schon bei tiefen Temperaturen ablaufende autokatalytische Polymerisation des Benzyl-toluolsulfonats nahezu vollständig verhindert werden konnte. Die so erhaltene reine Zwischenstufe wurde dann wie bei Kochi beschrieben weiterverarbeitet.

2-(Diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propen (1) und 1-(Diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propen (2): Eine Lösung von 13.0 ml Ph_2PH (74.7 mmol) in 200 ml Toluol wird mit $t\text{BuOK}$ (1.02 g, 9.08 mmol) versetzt und zu einer Lösung von 14.77 g (76.8 mmol) 1,3-Diphenylpropin in 100 ml Toluol gegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung 66 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand mit heißem Hexan extrahiert. Einengen des Lösungsmittels und Kühlung liefert die Isomeren **1** und **2** (10:1) in Form von optisch unterscheidbaren, orangefarbenen Kristallen. Die Trennung der Isomeren gelingt durch wiederholte vorsichtige Kristallisation aus Hexan. Gesamtausbeute 21.1 g (75%). Schmp. von **1** 114.5–115.5 °C, von **2** 104.5 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (**1**, CDCl_3): Aryl $\delta = 7.1$ –7.6 (m, 20H); =CH 6.69 [d, $^3J(\text{PH}) = 9.6$ Hz, 1H]; CH_2 3.86 [d, $^3J(\text{PH}) = 14.0$, 2H]. — $^1\text{H-NMR}$ (**2**, CDCl_3): Aryl $\delta = 7.03$ –7.78 (m, 20H); =CH 6.86 („s“, 1H); CH_2 3.45 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (**1**, CDCl_3): CH_2 $\delta = 37.1$ [d, $^2J(\text{PH}) = 22.50$ Hz]; 125–140: überlagerte Signale der Aryl- und Olefin-C-Atome). — $^{13}\text{C-NMR}$ (**2**, CDCl_3): CH_2 $\delta = 42.2$ [d, $^3J(\text{PC}) = 3.66$ Hz]; P–C = C 144.0 [d, $^2J(\text{PC}) = 28.07$]; 125–140: überlagerte Signale. — $^{31}\text{P-NMR}$ (**1**, CDCl_3): $\delta = 0.59$ (s). — $^{31}\text{P-NMR}$ (**2**, CDCl_3): $\delta = -11.79$ (s).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{P}$ (378.5) Ber. C 85.69 H 6.13 P 8.18
Gef. C 85.32 H 6.41 P 7.59

(R,S)-2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenyl-1-propen (3): Zu einer Lösung von 1.31 g **1** (3.46 mmol) und 0.52 ml TMEDA (3.46 mmol) in 20 ml THF werden bei -40°C 3.9 ml einer 0.89 M Lösung von $n\text{-BuLi}$ (3.47 mmol) in Hexan gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. erwärmt und 3.5 d gerührt. Anschließend wird sie zu einer Lösung von 0.84 g Ph_2PCl (3.81 mmol) in 10 ml THF getropft. Nach einer Reaktionszeit von 2 d wird der Ansatz hydrolytisch aufgearbeitet, die organische Phase getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Behandeln des Rückstands mit heißem Ethanol/Wasser fällt **3** als weißes Pulver aus, das abfiltriert und getrocknet wird. Ausb. 0.73 g (38%), Schmp. 183 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl $\delta = 6.72$ –6.88 (m, 30H); $\text{sp}^2\text{-CH}$ 6.52 [d, $^3J(\text{PH}) = 6.0$ Hz]; $\text{sp}^3\text{-CH}$ 5.16 [dd, $^2J(\text{PH}) = 20.0$, $^3J(\text{PH}) = 5.0$, 1H]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\text{sp}^3\text{-CH}$ $\delta = 49.0$ [dd, $^1J(\text{PC}) = 8.30$, $^2J(\text{PC}) = 23.93$ Hz]; Signale im Olefinbereich sind überlagert. —

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -10.48$ und -2.33 , AB-System [$^3J(\text{PP}) = 112.92$ Hz].

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{P}_2$ (562.6) Ber. C 83.26 H 5.73 P 11.01
Gef. C 82.73 H 5.83 P 10.59

2-(Methyldiphenylphosphonio)-1,3-diphenyl-1-propen-iodid (4): 1.17 g **1** (3.09 mmol) werden ohne Lösungsmittel mit überschüssigem Iodmethan versetzt. Nach wenigen min bildet sich **4** in Form eines farblosen Niederschlags, der abfiltriert, mehrfach mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Rekristallisation aus Ethanol/Wasser liefert farblose Kristalle. Ausb. 1.6 g (99.5%), Schmp. 189–191 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl $\delta = 7.03$ –8.15 (m, 21H); CH 4.35 [d, $^3J(\text{PH}) = 20.0$ Hz, 1H]; CH_2 2.85 [d, $^2J(\text{PH}) = 13.0$, 2H]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): =CH $\delta = 152.0$ [d, $^2J(\text{PC}) = 11.72$ Hz]; CH_2 34.4 [d, $^2J(\text{PC}) = 11.72$]; CH_3 9.78 [d, $^1J(\text{PC}) = 55.66$]; 126–134: überlagerte Signale im Aromatenbereich. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.80$ (s).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{IP}$ (520.4) Ber. C 64.62 H 5.04 P 5.95
Gef. C 64.09 H 4.93 P 6.07

1,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-diphenylallen (5): Eine Lösung von 2.88 g 1,3-Diphenylpropin (14.98 mmol) in 170 ml THF wird bei -78°C mit 22.0 ml einer 1.41 M Lösung von $n\text{-BuLi}$ (31.0 mmol) in Hexan versetzt. Die rote Reaktionsmischung wird bei -60°C zu einer Lösung von 6.97 g Ph_2PCl (31.6 mmol) in 20 ml THF gegeben. Nach 12 h Rühren und Erwärmen auf Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt und der rote ölige Rückstand in 25 ml Ethanol/Wasser gekocht, wobei **5** als farbloser mikrokristalliner Feststoff ausfällt. Ausb. 4.11 g (49%), Schmp. 153.5–154.5 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl $\delta = 6.75$ –7.55 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): = CR_2 $\delta = 104.7$ [AXX' System, $J(\text{AX}) + J(\text{AX}') = 23.4$ Hz]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -9.30$ (s). — MS: m/z (%) = 570 (59.7, M^+), 375 (100), 297 (56.7), Molekülpeak-Isotopenverteilung: Ber. 560 (100), 561 (43), 562 (9), Gef. 560 (100), 561 (43), 562 (9.2). — IR (KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ 1890 cm^{-1} .

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{P}_2$ (560.6) Ber. C 83.56 H 5.39 P 11.05
Gef. C 83.59 H 5.48 P 10.55

1,3-Bis(diphenylphosphinyl)-1,3-diphenylallen (5a): Eine Lösung von 0.95 g **5** (1.70 mmol) in 70 ml THF wird bei 0°C mit 1 ml 30proz. H_2O_2 versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus einer mit Hexan überschichteten Lösung in Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.00 g (99%), Schmp. 152 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl $\delta = 7.13$ –8.30 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): = CR_2 $\delta = 104.55$ [AXX', $J(\text{AX}) + J(\text{AX}') = 107.4$ Hz]; =C = 231.9 [t, $^2J(\text{PC}) = 6.53$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.15$ (s). — MS: m/z (%) = 592 (100, M^+), 391 (3.4), 201 (70.7), Molekülpeak-Isotopenverteilung: Ber. 592 (100), 593 (43), 594 (9), 595 (1), Gef. 592 (100), 593 (43.2), 594 (9.9), 595 (1.6). — IR (KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ 1905 cm^{-1} .

1,3-Bis(diphenylthiophosphinyl)-1,3-diphenylallen (5b): 0.99 g **5** (1.77 mmol) werden zusammen mit einer Suspension von überschüssigem Schwefel (0.50 g) in 50 ml THF 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abtrennen des unumgesetzten Schwefels und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Es bilden sich farblose Kristalle, die 1 mol CHCl_3 enthalten. Ausb. 0.79 g (60%), Schmp. 132 °C (Solvensaustritt); das resultierende Pulver schmilzt bei 204 °C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Aryl $\delta = 7.22$ –7.95 (m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): = CR_2 $\delta = 105.9$ [AXX', $J(\text{AX}) + J(\text{AX}') = 89.5$ Hz]; =C = 212.3 [t, $^2J(\text{PC}) = 5.6$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42.14$ (s). — MS: m/z (%) = 624 (1.29, M^+), 217 (2.18), 185 (2.8).

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{CHCl}_3$ (744.1) Ber. C 64.56 H 4.20 Cl 14.29
Gef. C 63.84 H 4.24 Cl 14.48

1,3-Bis(diphenylselenophosphinyl)-1,3-diphenylallen (5c): Zu einer Suspension von überschüssigem schwarzem Selen (0.54 g) in 50 ml Chloroform werden 0.68 g **5** (1.21 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird anschließend 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des nicht gelösten Selen und Entfernen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Die resultierenden Kristalle binden 1 mol Benzol. Ausb. 0.44 g (51%), Schmp. 205.5–206.5°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): Aryl δ = 7.20–7.87 (m). — ¹³C-NMR (CDCl₃): =CR₂ δ = 104.9 [AXX', J(AX) + J(AX') = 81.0 Hz], =C = 212.0 [t, ²J(PC) = 5.37]. — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 32.67 (s). — MS (KBr): m/z (%) = 720 (15.12, M⁺) 640 (13), 560 (4.6), 275 (100), 297 (50.7), Isotopenverteilung:

m/z	Ber.	Gef.	m/z	Ber.	Gef.	m/z	Ber.	Gef.
714	20	22	718	93	95	722	37	36
715	19	20	719	42	46	723	14	14
716	52	56	720	100	100	724	5	5
717	45	46	721	42	42			

C₃₉H₃₀P₂Se₂ · C₆H₆ (796.65) Ber. C 65.2 H 4.2 P 8.6 Se 22.0
Gef. C 67.8 H 4.5 P 7.8 Se 19.8

1-(Diphenylphosphino)-1,3-diphenylallen (6): Zu einer Suspension von 3.6 g **5** (6.42 mmol) in 30 ml THF werden bei 0°C 42.8 ml einer 0.150 M MeLi-Lösung (6.42 mmol) in Hexan gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan gelöst und die Lösung mit 1 ml H₂O ausgeschüttelt. Aus der organischen Phase scheidet sich ein farbloser mikrokristalliner Feststoff ab, der aus Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 1.46 g (60%), Schmp. 155.5°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): Aryl δ = 7.08–7.87 (m, 20H); =CH 6.17 (s, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): =C = δ = 209.6 (s); =CH 96.5 (s); =CP 106.6 [d, ¹J(PC) = 21.48 Hz]; 126–136.5: überlagerte Signale im Aromatenbereich. — IR (KBr): ν_{as}(C=C=C) 1915 cm⁻¹.

Röntgenstrukturanalyse von 1: Kristalldaten: C₂₇H₂₃P, M_r = 378.46, Raumgruppe P2₁/n (No 14), monoklin, a = 9.261(1), b = 14.835(1), c = 15.484(2) Å, β = 90.18(1)°, V = 2127.3 Å³, D_{ber} = 1.182 g/cm³, Z = 4, μ(Mo-K_α) = 1.3 cm⁻¹, T = 22°C, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å, Graphitmonochromator.

Von einem in einem Markröhrchen unter Argon montierten Kristall (0.3 × 0.45 × 0.5 mm) wurden 4138 Reflexe gemessen. Nach Lp-Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten verblieben 3724 un-

abhängige Strukturdaten, von denen 2258 mit F_o ≥ 4.0 σ(F_o) als „beobachtet“ eingestuft und für die Verfeinerung verwendet wurden. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELXS-86). Das Ethylen-H- und die Methylen-H-Atome wurden gefunden, die der Phenylgruppen nach idealisierter Geometrie berechnet. Alle H-Atome wurden während der Verfeinerung konstant gehalten. Die anisotrope Verfeinerung von 253 Parametern konvergierte bei R (R_w) = 0.043 (0.033), [w = 1/σ²(F_o)]. Die maximale Restelektronendichte betrug +0.18/-0.22 e/Å³. — Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Abstände und Winkel. Weitere Kristallstrukturdaten wurden hinterlegt¹³⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 116911-91-2 / 2: 116911-92-3 / 3: 116926-85-3 / 4: 116911-93-4 / 5: 116911-94-5 / 5a: 116911-96-7 / 5b: 116911-97-8 / 5c: 116911-98-9 / 6: 116911-95-6 / PhC≡CCH₂Ph: 4980-70-5 / Ph₂PH: 829-85-6 / Ph₂PCl: 1079-66-9

- ¹⁾ H. Schmidbaur, Th. Pollok, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 2175.
- ²⁾ H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2322; I. J. Colquhoun, W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1915.
- ³⁾ H. Schmidbaur, R. Herr, Th. Pollok, A. Schier, G. Müller, J. Riede, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3105.
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, Th. Pollok, *Angew. Chem.* **98** (1986) 365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 348.
- ⁵⁾ H. Schmidbaur, Th. Pollok, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1403.
- ⁶⁾ H. Schmidbaur, Th. Pollok, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 2015.
- ⁷⁾ Th. Pollok, H. Schmidbaur, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1085.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, K. Dziwok, G. Reber, G. Müller, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 1905.
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, Chr. Paschalidis, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1241.
- ¹⁰⁾ V. V. Kosovtsev, T. N. Timofeeva, B. I. Ionin, V. N. Chistokletov, *Zh. Obsh. Khim.* **41** (1971) 2638; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **41** (1971) 2671; S. O. Grim, R. P. Moldena, J. P. Mitchell, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 250.
- ¹¹⁾ R. B. King, P. N. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4158.
- ¹²⁾ R. J. Bushby, A. S. Patterson, G. J. Ferber, A. J. Duke, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 807; J. R. Johnson, A. M. Schwartz, T. L. Jacobs, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938); J. K. Kochi, G. S. Hammond, *ibid.* **75** (1953) 3443.
- ¹³⁾ Weitere Angaben zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53354, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[214/88]