

# Synthese, Struktur, Derivate und Koordinationschemie von 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen

Hubert Schmidbaur\*, Christos Paschalidis, Oliver Steigelmann und Gerhard Müller

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

Eingegangen am 21. März 1989

**Key Words:** 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethene derivatives / Rhodium complex / Gold complex / Gold – gold contacts

Die Reaktion von 3-Chlor-2-(chloromethyl)-1-propen mit 2 Äquivalenten  $\text{LiPPh}_2$  liefert 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen (1), dessen Molekülstruktur röntgenographisch ermittelt wurde. Verbindung 1 reagiert mit elementarem Schwefel unter Bildung des Disulfids 2 und mit Methyljodid zum Bisphosphoniumsalz 3. Die Umsetzung mit  $\text{H}_2\text{BBr} \cdot \text{SMe}_2$  führt zum cyclischen Bis(phosphonio)boranat-Salz 4, die Reaktion mit dimerem Carbonylrhodium(I)-chlorid zum spirocyclischen Rhodiumkomplex 5. Behandlung von 1 mit 2 Äquivalenten Carbonylgold(I)-chlorid liefert den zweikernigen Komplex 6. Die Röntgenstrukturanalyse von 6 zeigt, daß die monomeren Einheiten im Kristall kettenförmig angeordnet sind, wobei relativ kurze intermolekulare  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte (3.293 Å) auftreten.

## Synthesis, Structure, Derivatives, and Coordination Chemistry of 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethene

Reaction of 3-chloro-2-(chloromethyl)-1-propene with 2 equivalents of  $\text{LiPPh}_2$  yields 1,1-bis[(diphenylphosphino)methyl]ethene (1), whose molecular structure has been determined by X-ray crystallography. This product is converted into the disulfide 2 when treated with sulfur, into the bisphosphonium salt 3 by reaction with  $\text{MeI}$ , and into the cyclic compound 4 when treated with  $\text{H}_2\text{BBr} \cdot \text{SMe}_2$ . Reaction of 1 with dimeric carbonylrhodium(I) chloride affords the spirocyclic rhodium complex 5, and treatment with 2 equivalents of carbonylgold(I) chloride yields the dinuclear complex 6. The crystal structure determination of 6 showed that the monomers are arranged in chains with relatively short intermolecular  $\text{Au} \cdots \text{Au}$  contacts (3.293 Å).

Difunktionelle Phosphane sind häufig verwendete Liganden für Übergangsmetalle und spielen auch in vielen anderen Bereichen der anorganischen und organischen Chemie eine bedeutende Rolle. Moleküle mit den Phosphoratomen in 1,4- und 1,5-Stellung fungieren dabei bevorzugt als chelatisierende Liganden<sup>1)</sup>, da in den entstehenden Fünf- bzw. Sechsringen optimale geometrische Voraussetzungen vorliegen, so daß das Zentralatom und alle anderen Ringglieder ihre natürlichen Bindungswinkel annehmen können.

Im Gegensatz dazu treten 1,3-difunktionelle Phosphane eher als verbrückende Liganden auf<sup>2)</sup>. Obwohl auch hier eine Reihe von Beispielen für chelatisierendes Verhalten bekannt ist<sup>3)</sup>, ist der dabei gebildete Vierring doch merklich gespannt.

In den verbrückten Mehrkernkomplexen sind die Metallatome häufig in enger räumlicher Nachbarschaft fixiert, wobei Metall – Metall-Abstände beobachtet werden, die nur wenig größer sind als in Metallgittern<sup>4)</sup>. Die dabei auftretenden Metall – Metall-Wechselwirkungen tragen wesentlich zur Stabilisierung der Komplexe bei und können sogar Konformationsänderungen im Liganden hervorrufen<sup>4a)</sup>. Dieses Phänomen wird insbesondere bei Gold(I)-Komplexen beobachtet und ist hier u. a. auf relativistische Effekte zurückzuführen<sup>5)</sup>.

Im folgenden berichten wir über die Darstellung und das Reaktionsverhalten von 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen (1). Dieses 1,5-difunktionelle Phosphan sollte zum einen – unter Ausbildung spannungsfreier Sechsringe – als chelatisierender Ligand auftreten können. Zum an-

deren war von Interesse, ob im Falle der Phosphanverbrückten zweikernigen Gold(I)-Komplexe unter dem Einfluß intramolekularer stabilisierender  $\text{Au} - \text{Au}$ -Kontakte die geometrisch ungünstigeren Siebenringstrukturen verifizierbar sind, oder ob dieser Geometrie zum Zwecke der Ausbildung einer polymeren Kettenstruktur mit intermolekularen  $\text{Au} - \text{Au}$ -Kontakten ausgewichen wird.

## Darstellung und Molekülstruktur von 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen (1)

Die Umsetzung von 3-Chlor-2-(chloromethyl)-1-propen mit 2 Äquivalenten frisch präparierten Lithium-diphenylphosphids in THF führt unter Abspaltung von 2 Mol  $\text{LiCl}$  zur Zielverbindung 1 (Schema 1), die, aus Aceton/Methanol umkristallisiert, in 36proz. Ausbeute anfällt. Das Produkt läßt sich anhand seiner spektroskopischen und analytischen Daten leicht identifizieren. Um Aufschluß über die geometrischen Verhältnisse des freien Liganden zu erhalten, wurde von 1 eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 1, Bindungsabstände und -winkel in Tab. 1).

Die in einer monoklinen Zelle in äquivalenten Positionen angeordneten Moleküle (Raumgruppe  $C2/c$ ) besitzen eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse entlang der olefinischen Doppelbindung  $C2 - C3$  ( $C_2$ -Symmetrie). Ein Blick entlang dieser Achse zeigt, daß die Phosphoratome auf entgegengesetzten Seiten der Ebene liegen, die von den C-Atomen des Isobuten-Systems gebildet wird, wobei die durch  $P1, C1, C2$  bzw.  $P1', C1', C2'$  definierten Ebenen ange-

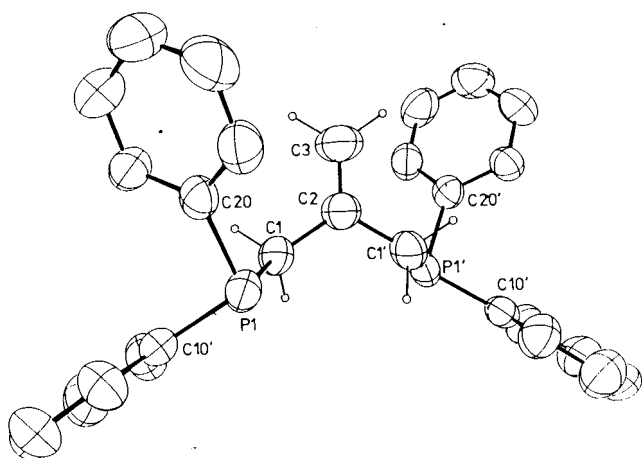


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP; die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Phenyl-H-Atome). Die Atome C2 und C3 liegen auf einer kristallographischen zweizähligen Achse

Tab. 1. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von **1** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

C2-C3	1.307(5)	C1-C2-C1'	115.7(3)
P1-C1	1.857(3)	P1-C1-C2	110.5(2)
P1-C20	1.830(2)	C1-P1-C20	99.0(1)
C1-C2	1.503(3)	C1-C2-C3	122.1(1)
P1-C10	1.833(3)	C1-P1-C10	101.9(1)
		C10-P1-C20	101.7(1)
C10-P1-C1-C2	180.0	C20-P1-C1-C2	75.2
C10-P1-C1-H1	56.6	C20-P1-C1-H1	-47.5
C10-P1-C1-H2	-58.7	C20-P1-C1-H2	-162.6

nähert senkrecht auf der planaren C1-C2-C3-C1'-Einheit stehen. Die freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen sind damit einer senkrecht zu dieser Bezugsebene durch die Doppelbindung verlaufenden Ebene zugewandt. Diese Orientierung fordert sowohl für die Chelatbildung als auch für die oben erwähnte Bildung eines Siebenrings eine erhebliche Konformationsänderung im Ligandsystem.

### Reaktionen von 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen (**1**)

Verbindung **1** läßt sich in Tetrahydrofuran in glatter Reaktion mit zwei Äquivalenten elementarem Schwefel zu dem Disulfid **2** umsetzen (Ausbeute 93%, Schema 1). Seine spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen.

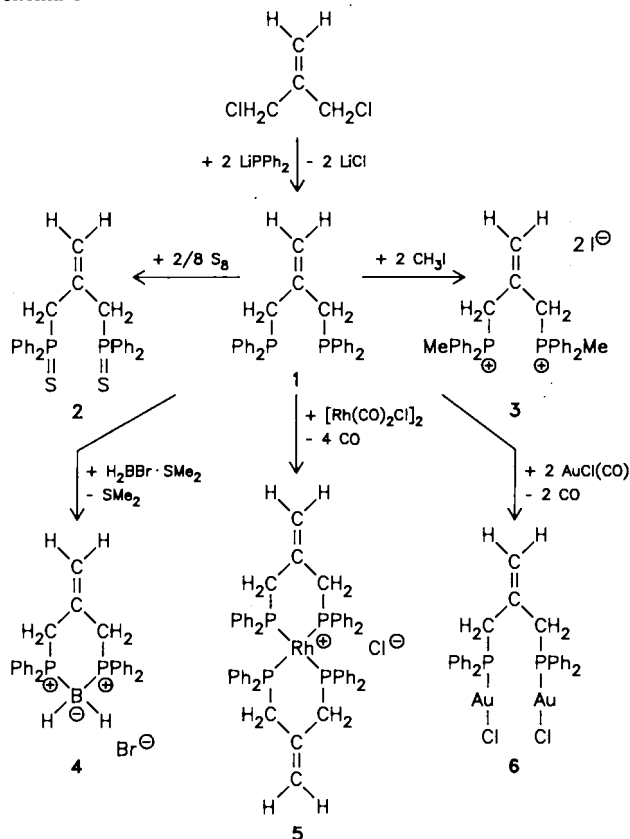
Während die Umsetzung von multifunktionellen Phosphoranen mit allyl- oder vinylständigen Phosphoratomen mit überschüssigem Methyljodid meist nur zur Bildung von Monoquartärsalzen oder unter drastischen Bedingungen gar zu Spaltungs- und Folgereaktionen führt<sup>6)</sup>, liefert die Behandlung von **1** mit überschüssigem Methyljodid in glatter Reaktion und guter Ausbeute das Bisphosphoniumsalz **3**. Die doppelte Methylierung kann mit Standardmethoden leicht nachgewiesen werden.

Bei der Reaktion von **1** mit einem Äquivalent des Bromboran-Dimethylsulfid-Addukts in Toluol bildet sich bei  $-30^{\circ}\text{C}$  das cyclische Bis(phosphonium)boranat-Salz **4**, in

H. Schmidbaur, Ch. Paschalidis, O. Steigelmann, G. Müller

dem **1** als chelatisierender Ligand für das Boratom fungiert (Schema 1). Dieser symmetrische Strukturvorschlag ist mit den spektroskopischen und analytischen Daten gut vereinbar.

Schema 1



Ebenfalls chelatisierend wirkt der Ligand **1** im Rhodiumkomplex **5**, der in guter Ausbeute bei der Reaktion von überschüssigem **1** mit dimerem Dicarboxylrhodium(I)-chlorid in Benzol erhalten wird (Schema 1). Vor allem die aus den NMR-Spektren abgeleiteten Beziehungen sichern die spirocyclische Struktur des Produkts.

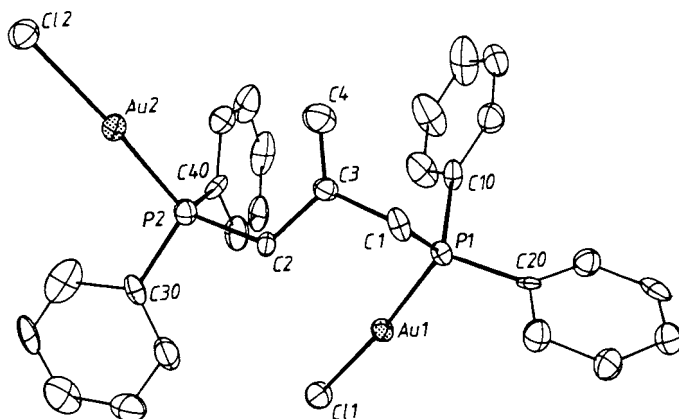


Abb. 2. Molekülstruktur von **6**

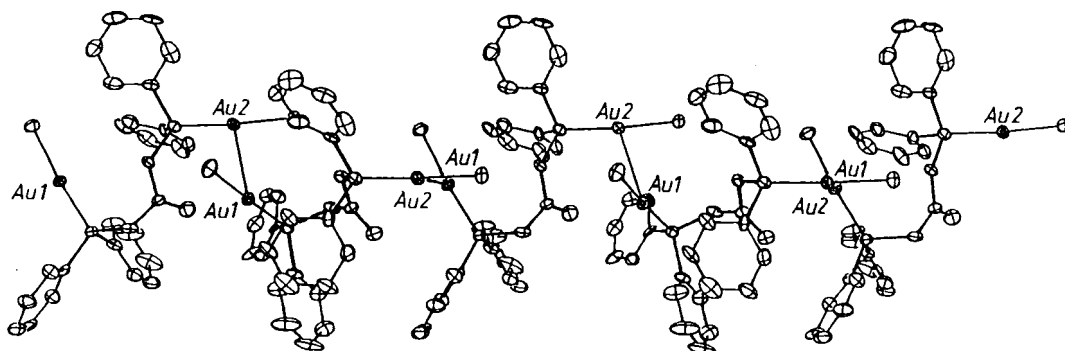


Abb. 3. Darstellung der im Kristall durch kurze intermolekulare Au–Au-Kontakte entstehenden polymeren Ketten von 6

Die Umsetzungen von Carbonylgoldchlorid mit Verbindung **1** im Mengenverhältnis 2:1 liefert in fast quantitativer Ausbeute den zweikernigen Goldkomplex **6**, der aus Aceton/Hexan in kristalliner Form erhalten wird. Die Grundzüge des Aufbaus der Verbindung können bereits über spektroskopische und analytische Daten zweifelsfrei ermittelt werden. Zur Klärung der strukturellen Details wurde eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt, deren Ergebnis in den Abbildungen 2 und 3 wiedergegeben ist. Ausgewählte Abstände und Winkel finden sich in Tab. 2.

Danach hat sich die Konformation des Liganden bei der Koordination zwar verändert, die Bildung eines siebengliedrigen Rings mit *intramolekularen* Au–Au-Kontakten ist jedoch ausgeblieben. Die im Goldkomplex **6** vorliegende Ligand-Konformation wird durch Drehung des Vektors C1–P1 in **1** um die C1–C2-Bindungsachse erreicht (Atombezeichnungen in Abb. 1), was den Verlust der C<sub>2</sub>-Symmetrie nach sich zieht. Die gestaffelten Konformationen entlang der P1–C1- bzw. P2–C2-Achse (neue Bezeichnungen in Abb. 2) bleiben bei der Belegung der freien Elektronenpaare durch Au–Cl-Einheiten nahezu unverändert. Die beiden genannten Moleküläste ClAuPh<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub> sind im Komplex **6** sogar noch deutlicher als im freien Liganden **1** voneinander

wegorientiert. Wie Abb. 3 zeigt, hat diese Anordnung im Zusammenhang mit der Molekülpackung jedoch relativ kurze *intermolekulare* Au–Au-Abstände zu den benachbarten Molekülen zur Folge (3.294 Å). Insgesamt resultiert damit für Verbindung **6** eine polymere Kettenstruktur.

Die P1–Au1–Cl1- und die P2–Au2–Cl2-Einheiten benachbarter Moleküle sind zur Verringerung der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen und Ph<sub>2</sub>P-Einheiten kreuzförmig zueinander angeordnet (diedrischer Winkel Cl1–Au1–Au2–Cl2 = 113.6°). Insgesamt zeigt die Struktur von Verbindung **6** auffällende Ähnlichkeit mit der von [1,3-Bis(diphenylphosphino)propan]digold(I)-dichlorid. Die allgemeine strukturelle Übereinstimmung spiegelt sich sogar in derselben Raumgruppe und vergleichbaren Zellkonstanten wider<sup>4e)</sup>.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Leibniz-Programm), dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie von der *Hoechst AG, Knapsack*. Herrn *J. Riede* danken wir für die Erstellung der kristallographischen Datensätze.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter reinem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: <sup>1</sup>H-NMR: Jeol JNM-GX270 (270.05 MHz), Standard-Lösungsmittel (int.), umgerechnet auf TMS. – <sup>13</sup>C-NMR: JNM-GX270 (67.80 MHz), Standard-Lösungsmittel (int.), umgerechnet auf TMS. – <sup>31</sup>P-NMR: Jeol JNM-GX270 (109.40 MHz), Standard 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ext.). – MS: Varian MAT 311A. – IR: IR-Spektrometer Perkin Elmer 577.

*1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen (1)*: Zu einer Lösung von 12.5 g 3-Chlor-2-(chloromethyl)-1-propen (0.10 mol, 11.6 ml) in THF (100 ml) werden bei –50°C 0.20 mol frisch dargestelltes Lithium-diphenylphosphid, gelöst in THF (100 ml), gegeben. Die braune Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Ausb. 14.4 g (36%), Schmp. 79–80°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.9 (s, CH<sub>2</sub>, 4H), 4.5 (s, =CH<sub>2</sub>, 2H), 7.2–7.3 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 20H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 37.4 [dd, <sup>1</sup>J(PC) = 15.2, <sup>3</sup>J(PC) = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>P], 114.9 [t, <sup>3</sup>J(PC) = 10.3, <sup>1</sup>J(CH) = 157.0 Hz, =CH<sub>2</sub>], 128.1 [d, <sup>3</sup>J(PC) = 6.85 Hz, C-3], 128.4 (s, C-4), 132.6 [d, <sup>2</sup>J(PC) = 18.6 Hz,

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) in der Struktur von 6

Au1–P1	2.237(3)	Au2–P2	2.231(3)
Au1–Cl1	2.290(3)	Au2–Cl2	2.305(3)
P1–C1	1.83(1)	P2–C2	1.82(1)
P1–C10	1.81(1)	P2–C30	1.81(1)
P1–C20	1.84(1)	P2–C40	1.81(1)
C3–C4	1.30(2)	C1–C3	1.52(2)
C2–C3	1.50(2)		
P1–Au–C11	174.4(1)	P2–Au2–Cl2	175.6(1)
C1–P1–C10	104.1(6)	C2–P2–C30	105.5(6)
C1–P1–C20	102.1(6)	C2–P2–C40	105.4(5)
C10–P1–C20	107.8(5)	C30–P2–C40	101.8(1)
Au1–P1–C1	113.2(4)	Au2–P2–C2	115.6(4)
Au1–P1–C10	113.7(4)	Au2–P2–C30	111.6(4)
Au1–P1–C20	114.9(4)	Au2–P2–C40	115.6(4)
C10–P1–C1–C3	62.3	C30–P2–C2–C3	171.5
C20–P1–C1–C3	174.4	C40–P2–C2–C3	64.3
Au1–P1–C1–C3	-61.6	Au2–P2–C2–C3	-64.7
Au1–P1–C1–H101	178.2	Au2–P2–C2–H201	174.7
Au1–P1–C1–H102	60.6	Au2–P2–C2–H202	58.0

C-2], 138.3 [d,  $^1J(\text{PC}) = 13.7$  Hz, C-1], 140.4 [t,  $^2J(\text{PC}) = 8.3$  Hz, C=]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -17.5$  (s). — IR (KBr):  $\nu = 3067, 3010, 2941, 2896$   $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{=CH}_2)$  und  $\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], 1635 [ $\nu(\text{C=C})$ ]. — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 424 (31.7,  $\text{M}^+$ ), 348 (100,  $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{P}_2$  (424.5) Ber. C 79.23 H 6.17  
Gef. C 79.32 H 6.45

**1,1-Bis[(diphenylthiophosphinyl)methyl]ethen (2):** Zu einer Lösung von 1.5 g **1** (3.53 mmol) in THF (25 ml) werden 0.23 g Schwefel (7.07 mmol) gegeben. Die Suspension wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Aceton/Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (93%), Schmp. 125°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.5$  [d,  $^2J(\text{PH}) = 15.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ , 4H], 4.6 [t,  $^4J(\text{PH}) = 5.5$  Hz,  $=\text{CH}_2$ , 2H], 7.4–7.8 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.3$  [d,  $^1J(\text{PC}) = 53.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ], 122.1 [t,  $^3J(\text{PC}) = 10.7$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ], 128.4 (qui,  $N = 25.18$  Hz, C-3), 130.1 [t,  $^2J(\text{PC}) = 9.15$  Hz, C=], 131.3 (qui,  $N = 23.64$  Hz, C-2), 131.4 (s, C-4), 132.2 [dd,  $^1J(\text{PC}) = 80.9$ ,  $^5J(\text{PC}) = 1.5$  Hz, C-1]. —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40.2$  (s). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3051, 2944, 2905$   $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{=CH}_2)$  und  $\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], 1634 [ $\nu(\text{C=C})$ ], 1100 [ $\nu(\text{P=S})$ ]. — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 488 (0.12,  $\text{M}^+$ ), 217 [100,  $\text{M}^+ - \text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ ].

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{P}_2\text{S}_2$  (488.6) Ber. C 68.83 H 5.36  
Gef. C 67.98 H 5.27

**1,1-Bis[(methylphenylphosphonio)methyl]ethen-diiodid (3):** Eine Lösung von 1.0 g **1** (2.35 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wird bei 0°C mit 0.44 ml Methyljodid (7.05 mmol, 1.0 g) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemp. (2 d) wird der entstandene Niederschlag abgetrennt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.3 g (78%), Schmp. 175–176°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.8$  [d,  $^2J(\text{PH}) = 12.8$  Hz,  $\text{CH}_3$ , 3H], 4.6 [d,  $^2J(\text{PH}) = 17.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ , 4H], 4.7 [t,  $^4J(\text{PH}) = 5.5$  Hz,  $=\text{CH}_2$ , 2H], 7.5–8.0 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.7$  [d,  $^1J(\text{PC}) = 56.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ], 30.4 [d,  $^1J(\text{PC}) = 50.9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ], 118.2 [d,  $^3J(\text{PC}) = 86.6$  Hz, C-1], 123.3 [t,  $^3J(\text{PC}) = 9.8$  Hz, C=], 128.8 [t,  $^2J(\text{PC}) = 9.3$  Hz, C-2], 129.8 (qui,  $N = 23.5$  Hz, C-3), 133.1 (qui,  $N = 22.0$  Hz, C-4). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.3$  (s).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{P}_2$  (708.3) Ber. C 50.87 H 4.55 I 35.83  
Gef. C 49.86 H 4.56 I 35.30

**5-Methylen-1,1,3,3-tetraphenyl-1,3-diphosphonia-2-boratacyclohexan-bromid (4):** Zu einer Lösung von 2.0 g **1** (4.71 mmol) in Toluol (50 ml) werden bei –30°C 0.73 g Bromboran-Dimethylsulfid (4.71 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 18 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und mit 100 ml Toluol/Aceton (3:1) heiß gewaschen. Ausb. 1.2 g (50%), Schmp. 215–216°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.0$  [d,  $^2J(\text{PH}) = 17.1$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ , 4H], 5.4 [t,  $^4J(\text{PH}) = 3.1$  Hz,  $=\text{CH}_2$ , 2H], 7.3–7.7 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.6$  [ANN',  $^1J(\text{PC}) = 39.7$ ,  $N = 16.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ], 123.7 [dd,  $^1J(\text{PC}) = 67.1$ ,  $^4J(\text{PC}) = 4.6$  Hz, C-1], 124.3 (ANN',  $N = 20.6$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ), 129.1 (qui,  $N = 17.5$  Hz, C-3), 130.5 [t,  $^3J(\text{PC}) = 6.1$  Hz, C=], 132.1 (qui,  $N = 16.0$  Hz, C-2), 132.35 (s, C-4). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.6$  (br. s.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3052, 2866, 2787$   $\text{cm}^{-1}$ , [ $\nu(\text{=CH}_2)$  und  $\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], 2477 [ $\nu(\text{BH}_2)$ ].

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BBP}_2$  (517.2) Ber. C 65.03 H 5.46 P 11.98  
Gef. C 64.60 H 5.56 P 11.36

**Bis{1,1-bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen}rhodium(I)-chlorid (5):** Zu einer Lösung von 480 mg **1** (1.13 mmol) in Benzol (20 ml) werden 110 mg dimeres Dicarbonylrhodium(I)-chlorid (0.283 mmol), gelöst in Benzol (10 ml), gegeben. Die Lösung wird 7 h bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag abgetrennt, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 400 mg (72%), Schmp.

196–198°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.8$  (br. s,  $\text{CH}_2\text{P}$ , 4H), 4.4 (br. s,  $=\text{CH}_2$ , 2H), 7.0–7.2 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.9$  (qui,  $N = 34.7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 118.3 (qui,  $N = 17.6$  Hz, C=), 128.3 (qui,  $N = 9.8$  Hz, C-3), 130.45 (s, C-4), 132.75 (qui,  $N = 13.6$  Hz, C-2), 132.8 (qui,  $N = 48.9$  Hz, C-1), 134.9 (br. s,  $=\text{CH}_2$ ). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.2$  [d,  $^1J(\text{PRh}) = 132.8$  Hz]. — IR (KBr):  $\nu = 3047, 2944, 2890$   $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{=CH}_2)$  und  $\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], 1638 [ $\nu(\text{C=C})$ ].

$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{ClP}_4\text{Rh}$  (987.3) Ber. C 68.13 H 5.31 Cl 3.59  
Gef. C 68.54 H 5.53 Cl 3.39

**$\mu$ -{1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen}digold(I)-dichlorid (6):** Zu einer Lösung von 1.41 g Carbonylgoldchlorid (5.41 mmol) in THF (50 ml) werden bei Raumtemp. 1.15 g **1** (2.70 mmol), gelöst

Tab. 3. Kristallstrukturdaten für **1** und **6**

	<b>1</b>	<b>6</b>
Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{P}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$
$M_r$	424.467	889.307
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c$	$Pbcn$
$a$ [Å]	19.883(2)	19.410(2)
$b$ [Å]	9.401(1)	14.559(1)
$c$ [Å]	12.969(2)	19.534(2)
$\beta$ [°]	97.40(1)	90.0
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2404.0	5520.1
$Z$	4	8
$D_{\text{ber}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.173	2.140
$\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ]	1.9	109.1
$F(000)$ [e]	896	3328
$T$ [°C]	23	–50
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Syntex-P2 <sub>1</sub>
Strahlung	$\text{Mo-K}_\alpha$ , $\lambda = 0.71069$ Å,	Graphitmonochrom.
Scan	$\Theta/2\Theta$	$\omega$
Scan-Breite (in $\omega$ )	$0.9 + 0.35 \tan \Theta$	0.8
$(\sin \Theta/\lambda)_{\text{max}}$ [Å <sup>-1</sup> ]	0.616	0.595
$hkl$ -Bereich	$\pm 24, +11, \pm 15$	$+23, +17, \pm 23$
Reflexe (gem./unabh.)	4717/2360	7144/4866
$R_{\text{int}}$	0.015	0.035
Reflexe beob.	1924	3726
	$[F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)]$	$[F_o \geq 4.0 \sigma(F_o)]$
rel. Transmission	—	0.27–1.00
Lösung	direkte Methoden	Patterson
H-Atome (gef./ber.)	13 (alle unabh.)	5/21
Parameter verfeinert	137	307
$R^a)/R_w^b)$	0.051/0.048	0.048/0.041
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (max/min) [e/Å <sup>3</sup> ]	0.17/–0.33	1.67/–1.51

<sup>a)</sup>  $R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ . — <sup>b)</sup>  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ ;  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ . Minimiere Funktion:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ .

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **1** ( $U_{\text{eq}} = \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$ )

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	U (eq.)
P1	0.39660(4)	0.20786(7)	0.83379(5)	0.052
C1	0.4872(1)	0.1553(3)	0.8436(2)	0.046
C2	0.50000	0.0702(4)	0.75000	0.047
C3	0.50000	–0.0688(4)	0.75000	0.070
C10	0.3943(1)	0.3060(3)	0.9554(2)	0.049
C11	0.4507(2)	0.3429(3)	1.0228(2)	0.062
C12	0.4437(2)	0.4235(4)	1.1115(3)	0.064
C13	0.3810(3)	0.4652(3)	1.1318(3)	0.078
C14	0.3250(2)	0.4291(4)	1.0665(3)	0.094
C15	0.3311(2)	0.3514(3)	0.9777(2)	0.075
C20	0.3604(1)	0.0363(3)	0.8644(2)	0.045
C21	0.3684(1)	–0.0222(3)	0.9645(2)	0.045
C22	0.3449(2)	–0.1575(3)	0.9810(2)	0.055
C23	0.3129(2)	–0.2354(3)	0.8995(3)	0.055
C24	0.3035(2)	–0.1792(4)	0.8012(3)	0.058
C25	0.3273(2)	–0.0437(3)	0.7837(2)	0.058

## 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen

in Toluol (10 ml), gegeben. Nach Beendigung der CO-Entwicklung wird der gebildete Niederschlag abgetrennt, mit Toluol und Pentan gewaschen und aus Aceton/Hexan umkristallisiert. Ausb. 2.3 g (96%), Schmp. 230°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.5$  [d,  $^2J(\text{PH}) = 14.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ , 4H], 4.7 [t,  $^4J(\text{PH}) = 4.15$  Hz,  $=\text{CH}_2$ , 2H], 7.3–7.6 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 20H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.0$  [dd,  $^1J(\text{PC}) = 36.2$ ,  $^3J(\text{PC}) = 2.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{P}$ ], 123.6 [t,  $^3J(\text{PC}) = 10.3$  Hz,  $=\text{CH}_2$ ], 128.2 [d,  $^1J(\text{PC}) = 60.6$  Hz, C-1], 129.3 (qui,  $N = 18.1$  Hz, C-3), 132.0 [t,  $^2J(\text{PC}) = 4.9$  Hz, C=], 132.2 [t,  $^4J(\text{PC}) = 2.45$  Hz, C-4], 133.5 (qui,  $N = 19.1$  Hz, C-2). —  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.4$  (s). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3057, 2896$   $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(=\text{CH}_2)$  und  $\nu(\text{C}_6\text{H}_5)$ ], 1641 [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ].

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$  (889.4) Ber. C 37.81 H 2.95 Au 44.30  
Gef. C 38.86 H 2.96 Au 44.40

**Röntgenstrukturanalysen:** Einkristalle von **1** und **6** wurden bei Trockeneistemperatur unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzen und direkt auf dem Diffraktometer untersucht. Reduzierte-Zellen-Berechnungen deuteten keine höhere Zellsymmetrie an. In Tab. 3 sind die Kristalldaten und Angaben zu den Strukturanalysen zusammengefasst. Die Meßdaten wurden für Lp-Effekte, die von **6** empirisch auch für Absorption korrigiert. Sämtliche Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert; die H-Atome wurden dabei konstant in die Strukturfaktorenberechnung miteinbezogen ( $U_{\text{iso}} = 0.05 \text{ \AA}^2$ ). Verwendete Programme: Zellreduktion: DELOS<sup>7)</sup>, LEPAGE<sup>8)</sup>, Strukturlösung: SHELXS-86<sup>9)</sup>,

Tab. 5. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **6** ( $U_{\text{eq}}$  wie in Tab. 4)

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	$U(\text{eq.})$
AU1	0.21772(2)	0.01307(3)	0.02931(2)	0.021
AU2	0.14427(3)	0.45274(3)	0.11650(2)	0.023
P1	0.2609(2)	0.0958(2)	-0.0571(2)	0.019
P2	0.1478(2)	0.2997(2)	0.1126(2)	0.023
CL1	0.1667(2)	-0.0596(2)	0.1201(2)	0.034
CL2	0.1354(2)	0.6099(2)	0.1279(2)	0.028
C1	0.2937(6)	0.2082(9)	-0.0301(6)	0.020
C2	0.2253(6)	0.2504(8)	0.0751(6)	0.025
C3	0.2383(6)	0.2695(8)	0.0007(6)	0.023
C4	0.2066(7)	0.330(1)	-0.0367(7)	0.039
C10	0.1983(6)	0.1227(9)	-0.1231(6)	0.025
C11	0.1303(6)	0.098(1)	-0.1142(8)	0.045
C12	0.0828(8)	0.120(1)	-0.1634(8)	0.060
C13	0.1007(8)	0.170(1)	-0.2212(8)	0.070
C14	0.1688(8)	0.196(1)	-0.2294(7)	0.048
C15	0.2183(7)	0.1741(9)	-0.1807(6)	0.035
C20	0.3366(6)	0.0453(9)	-0.0990(5)	0.032
C21	0.3305(6)	0.001(1)	-0.1618(6)	0.031
C22	0.3876(7)	-0.043(1)	-0.1915(6)	0.043
C23	0.4503(7)	-0.041(1)	-0.1577(7)	0.044
C24	0.4555(6)	0.000(1)	-0.0934(6)	0.041
C25	0.3982(6)	0.0418(9)	-0.0643(6)	0.033
C30	0.1413(6)	0.2497(8)	0.1972(5)	0.016
C31	0.0986(7)	0.294(1)	0.2457(9)	0.044
C32	0.0840(7)	0.251(1)	0.3073(7)	0.034
C33	0.1146(8)	0.169(1)	0.3213(8)	0.045
C34	0.1570(8)	0.124(1)	0.2780(7)	0.042
C35	0.1716(7)	0.167(1)	0.2135(7)	0.044
C40	0.0769(6)	0.2451(8)	0.0686(6)	0.031
C41	0.0398(8)	0.2935(9)	0.0193(7)	0.038
C42	-0.0131(7)	0.251(1)	-0.0186(7)	0.050
C43	-0.0286(7)	0.158(1)	-0.0038(8)	0.050
C44	0.0083(7)	0.112(1)	0.0430(7)	0.035
C45	0.0615(7)	0.1531(9)	0.0789(7)	0.030

Verfeinerung: SHELX-76<sup>10)</sup> sowie eigene Routinen<sup>11)</sup>. Die Atomkoordinaten sind in den Tabellen 4 und 5 wiedergegeben. Vollständige Atomparameter- und Strukturfaktorenlisten sind hinterlegt<sup>12)</sup>.

## CAS-Registry-Nummern

1: 120658-80-2 / 2: 120883-36-5 / 3: 120883-37-6 / 4: 120883-38-7 / 5: 120883-39-8 / 6: 120883-40-1 / LiPPh<sub>2</sub>: 4541-02-0 / S<sub>8</sub>: 10544-50-0 / H<sub>2</sub>BBR · SME<sub>2</sub>: 55652-52-3 / [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>: 14523-22-9 / AuCl(CO): 50960-82-2 / 3-Chlor-2-(chloromethyl)-1-propen: 1871-57-4

<sup>1)</sup> J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, S. 177, Harper & Row, London 1976. — <sup>1b)</sup> O. Stelzer in *Topics Phosphorus Chemistry*, (E. J. Griffith, M. Grayson, Hrsg.), Bd. 9, Wiley, New York 1977. — <sup>1c)</sup> C. A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine, and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1979.

<sup>2)</sup> R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **12** (1983) 99.

<sup>3a)</sup> G. T. Andrews, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, S. O. Grim, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2353. — <sup>3b)</sup> I. J. Colquhoun, S. O. Grim, W. McFarlane, P. H. Smith, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2516.

<sup>4a)</sup> H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **100** (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 417. — <sup>4b)</sup> P. G. Jones, *Gold Bulletin* **14** (1981) 102. — <sup>4c)</sup> J. J. Guy, P. G. Jones, M. J. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2357. — <sup>4d)</sup> M. K. Cooper, K. Henrick, M. McPartlin, J. L. Latton, *Inorg. Chim. Acta* **65** (1982) L185–L186. — <sup>4e)</sup> M. K. Cooper, L. E. Mitchell, K. Henrick, M. McPartlin, A. Scott, *Inorg. Chim. Acta* **84** (1984) L9–L10.

<sup>5a)</sup> Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 749. — <sup>5b)</sup> P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2187. — <sup>5c)</sup> P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 276. — <sup>5d)</sup> K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 271. — <sup>5e)</sup> T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Phys.* **74** (1981) 1271.

<sup>6a)</sup> H. Schmidbaur, C. Paschalidis, G. Reber, G. Müller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1241. — <sup>6b)</sup> H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller, J. Riede, *Organometallics* **4** (1985) 1208. — <sup>6c)</sup> G. R. Cooper, D. M. McEwan, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **76** (1983) L 165. — <sup>6d)</sup> G. R. Cooper, F. Hassan, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 614. — <sup>6e)</sup> X. L. R. Fontaine, F. S. M. Hassan, J. S. Higgins, G. B. Jacobsen, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1635. — <sup>6f)</sup> A. M. Herring, S. J. Higgins, G. B. Jacobson, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 882. — <sup>6g)</sup> H. Schmidbaur, R. Herr, J. Riede, *Angew. Chem.* **96** (1984) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 247. — <sup>6h)</sup> H. Schmidbaur, R. Herr, T. Pollok, A. Schier, G. Müller, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3105.

<sup>7)</sup> H. Zimmermann, H. Burzlaff, *Z. Kristallogr.* **170** (1985) 241.

<sup>8)</sup> Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **15** (1982) 255.

<sup>9)</sup> G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard, Hrsg.), S. 175, Oxford University Press, Oxford 1985.

<sup>10)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England 1976.

<sup>11)</sup> O. Steigelmann, J. Lachmann, G. Müller, Technische Universität München, unveröffentlicht.

<sup>12)</sup> Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53748, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.