

Phosphabutatriene

α,ω -Diphosphabutatriene

Synthese, Struktur und Reaktivität

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Peter Kreitmeier
aus Neuburg an der Donau
1990

Die Arbeit wurde angeleitet von: Herrn Prof. Dr. G. Märkl
Promotionsgesuch eingereicht am: 05.04.1990

Prüfungsausschuß: Vorsitz : Prof. Dr. G. Schmeer
1. Prüfer: Prof. Dr. G. Märkl
2. Prüfer: Prof. Dr. J. Sauer
3. Prüfer: Prof. Dr. H. Brunner

Der präparative Teil der vorliegenden Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1987 bis Januar 1990 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Märkl.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer

Herrn Prof. Dr. G. Märkl

für die interessante Themenstellung und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie für die wertvollen Diskussionen und Anregungen.

**Meinen Eltern
und Sabine**

**Der Blick des Forschers fand
nicht selten mehr, als er zu finden wünschte.**

Tempelherr in Lessing, Nathan der Weise

Anmerkung:

Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate, unterstrichene Zahlen nach Verbindungsnamen bezeichnen die zugehörige Strukturformel und werden im Text auch an Stelle der Verbindungsnamen verwendet.

Im übrigen werden folgende Abkürzungen verwendet:

Ph:	Phenyl
Me:	Methyl
Et:	Ethyl
Prop:	Propyl
Bu:	Butyl
Tms:	Trimethylsilyl
s:	Singulett
d:	Dublett
t:	Triplet
q:	Quartett
sept:	Septett
m:	Multiplett
pt:	Pseudotriplet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. EINLEITUNG UND THEMENSTELLUNG.....	1
B. THEORETISCHER TEIL.....	13
- PHOSPHAKUMULENE -	13
I. Phosphaallene.....	16
1. Synthesestrategien - Phosphaallene als Zwischenstufen.....	16
2. Darstellung einiger 2,4,6-Tri(tert-butyl)- phenylphosphane.....	18
3. Darstellung von 3-Trimethylsilylphospha- allenen.....	23
4. Untersuchungen zur Metallierung von Trimethylsilylethinyll-1-H-phosphan <u>71</u>	34
5. Untersuchungen zur Metallierung von Phosphaallen <u>73</u>	40
6. Umsetzung von Trimethylsilylethinyll-lithium- phosphid <u>72</u> mit Carbonsäurederivaten.....	48
II. 1-Phosphabutatriene und ihre Dimeren.....	58
1. Synthese von Phosphabutatrienen aus Trimethylsilylethinyll-lithiumphosphid <u>72</u> und Ketonen.....	61
1.1. Aliphatisch substituierte Phosphabutatriene..	61
1.2. In 4-Stellung aryl-substituierte Phospha- butatriene.....	71

2.	Dimere der 1-Phosphabutatriene.....	81
2.1	Dimere von in 4-Stellung Alkyl- bzw. H-substituierter Phosphabutatriene.....	81
2.2	Dimere von in 4-Stellung bisaryl-substituierter Phosphabutatriene.....	95
2.3	Elektrochemische Dimerisation von 4,4-Bis-(<i>p</i> -dimethylamino-phenyl)phosphabutatrien <u>84c</u>	108
2.4	Mechanistische Aspekte der Dimerisation von Phosphabutatrienen.....	115
3.	Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften der Phosphabutatriene.....	127
3.1.	¹ H-NMR-Spektren.....	127
3.2.	¹³ C-NMR-Spektren.....	130
3.3.	³¹ P-NMR-Spektren.....	130
3.4.	UV-VIS-Spektren.....	134
3.5.	IR-Spektren.....	137
III.	Untersuchungen zur Darstellung von 1-Phosphapentatetraenen.....	138
1.	Umsetzung des metallierten Alkinylphosphans <u>72</u> mit Ketenen.....	139
2.	Versuche zur Darstellung von 1-Phosphapentatetraenen aus Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan <u>121</u>	142
- α,ω-DIPHOSPHAKUMULENE -		154
IV.	Untersuchungen zur Synthese von 1,3- und 1,5-diphosphakumulen.....	156
1.	1,3-Diphosphaallen.....	156
2.	Versuche zur Darstellung von 1,5-Diphosphapentatetraenen.....	160
V.	Untersuchungen zur Synthese von 1,4- und 1,6-diphosphakumulen.....	170
1.	1,4-Diphosphabutatrien.....	170
2.	1,6-Diphosphahexapentaen.....	186

2.1. Darstellung von Bis(phosphino)butadiin <u>162</u> ...	188
2.2. Darstellung von Bis(chlorophosphino)- butadiin <u>164</u>	193
2.3. Oxidative Kupplung von Trimethylsilylethanyl- 1-H-phosphan mit n-BuLi/Kupfer-(I)-chlorid...	197
C. ZUSAMMENFASSUNG.....	213
D. EXPERIMENTELLER TEIL.....	227
1. Allgemeine Arbeitstechniken.....	227
2. Spektren und Analysen.....	228
3. Röntgenstrukturanalysen.....	230
4. Versuchsvorschriften.....	244
E. LITERATURVERZEICHNIS.....	279
F. ANHANG.....	287

A. Einleitung und Themenstellung

Bis Mitte der 60er Jahre konnte sich die klassische Doppelbindungsregel als eine der wichtigsten Arbeitshypothesen in der elementorganischen Chemie behaupten. Danach sollten keine unter Normalbedingungen stabile (p-p) π -Mehrfachbindungen zwischen Elementen der ersten und höheren Achterperioden existenzfähig sein.

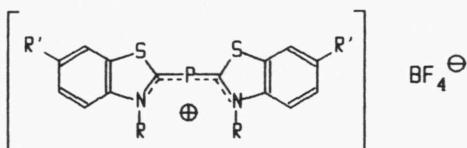
Da mit zunehmender Hauptquantenzahl n der Bindungspartner auch die σ -Bindungsabstände größer werden, nahm man an, daß die Überlappung der bei einer Doppelbindung beteiligten p π -Orbitale für höhere Elemente zu gering sei, um die sogenannte "inner shell repulsion" zu kompensieren [1]. Die schon damals bekannten organischen Schwefelverbindungen mit (p-p) π -Mehrfachbindungen, wie Kohlenstoffdisulfid und die Thioketone [2] wurden als einzelne Ausnahmen angesehen.

Für die phosphororganische Chemie bedeutete diese Regel die Beschränkung auf Derivate der Phosphor- bzw. phosphorigen Säure, Phosphanoxide oder Phosphane, wobei die letzteren als Homologe der Amine gleichzeitig auch mit KZ=3 die niedrigste vorstellbare Koordinationszahl des Phosphors besaßen.

Den ersten, wenn auch nur wenig beachteten Hinweis auf die Existenzfähigkeit von Kohlenstoff-Phosphor-(p-p) π -Mehrfachbindungen erbrachte 1961 T. Gier [3]. Beim Durchleiten von Phosphorwasserstoff durch einen an Graphitelektroden erzeugten Lichtbogen erhielt er ein nur bis -124°C stabiles Gas, das er IR-spektroskopisch als Phosphaacetylen 1 charakterisierte.

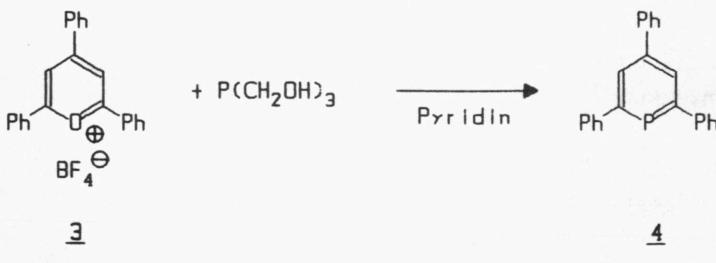


Von der erfolgreichen Synthese der ersten, unter Normalbedingungen stabilen Verbindung mit P-C-Doppelbindung konnten 1964 K. Dimroth und P. Hoffmann berichten [4]. Die Struktur des von ihnen dargestellten Phosphamethincyanins 2 mit mesomeriestabilisierten $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von R.A. Allmann [5] zweifelsfrei bewiesen.

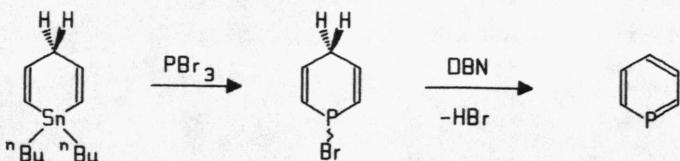


2

Die Darstellung des ersten aromatischen Heterocyclus mit zweifach koordinierten, dreiwertigen Phosphor gelang G. Märkl 1966 durch Umsetzung von Tris(hydroxymethyl)phosphan 3 mit 2,4,6-Triphenylpyryliumtetrafluoroborat in siedendem Pyridin zum Phosphabenzol 4 [6]:



Die Vielzahl der in den folgenden Jahren von mehreren Arbeitsgruppen synthetisierten λ^3 -Phosphinine spiegeln das erwachte Interesse an dieser, völlig neuen Klasse organischer Phosphorverbindungen wieder. Neben dem präparativen Aspekt galt das Interesse auch der Frage nach den Bindungsverhältnissen und den chemischen Eigenschaften der Phosphorhomologen des Pyridins [7]. So konnte selbst das unsubstituierte Phosphabenzol 6 von A.J. Ashe [8] durch Sn/P-Austausch am 1-Stanna-cyclohexa-2,5-dien 5 und anschließender Dehydrohalogenierung dargestellt werden.



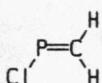
5

6

In allen bis dahin bekannten $\lambda^3\sigma$ -Phosphorverbindungen erfolgte die Stabilisierung entweder durch Einbindung in ein aromatisches 6π -System - wie beispielsweise bei den λ^3 -Phosphininen - oder durch Mesomerie. Eine stabile, isolierte P-C-Mehrfachbindung mit (p-p) π -Charakter war noch unbekannt. Auch die, 1976 von M.J. Hopkinson et. al. [9] durch Pyrolyse dargestellten, Phosphaethene 7 waren so instabil, daß sie nur anhand ihrer Mikrowellenspektren identifiziert werden konnten.



7a



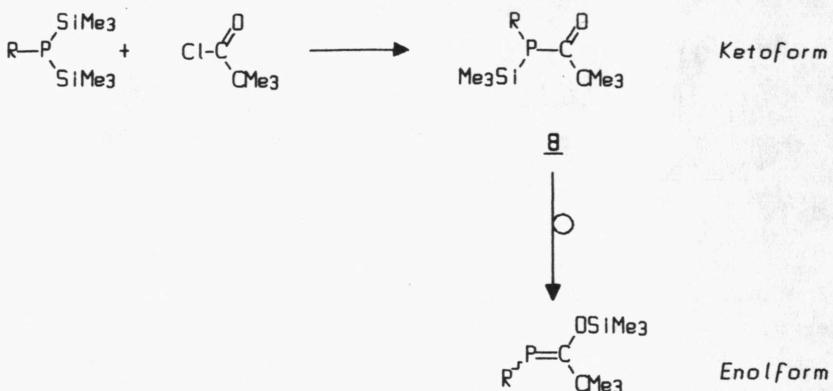
7b



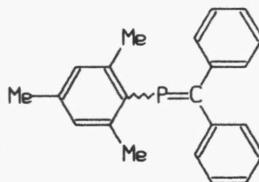
7c

Noch im selben Jahr beobachtete G. Becker bei der Umsetzung verschiedener Bis(trimethylsilyl)phosphane mit Pivaloylchlorid im Molverhältnis 1:1 bei tiefen Temperaturen anfangs eine langsame Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest zu den erwarteten Acylphosphanen 8, der sich eine - bereits bei Raumtemperatur spontane - 1,3-Silylverschiebung der zweiten Trimethylsilylgruppe zu den entsprechenden Phosphaethenen 9 anschloß [10].

Dieser, einer Keto-Enol-Umlagerung entsprechende Syntheseweg eröffnete erstmals den Zugang zu stabilen Phosphaalkenen mit isolierter, nicht mesomeriestabilisierter (p-p) π -Doppelbindung.



F. Bickelhaupt erkannte, daß der Einsatz sterisch anspruchsvoller Substituenten zu einer ausreichenden Stabilisierung der niederkоordinierten Phosphorverbindungen führt und konnte so 1978 von der erfolgreichen Synthese des Phosphaalkens **10** berichten [11].

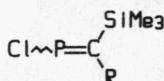
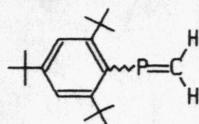


10

Das Konzept der kinetischen Stabilisierung wurde von einer Vielzahl internationaler Arbeitsgruppen aufgegriffen und führte bald zu einer großen Zahl stabiler, unterschiedlich substituierter Phosphaalkene [12]. Als "bulky substituents" fanden neben dem tert-Butyl- und Mesitylrest auch der Adamantyl-, Triptycyl- und Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituent Verwendung. Als überaus erfolgreich erwies sich die Einführung des 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylrestes durch M. Yoshifuji [13].

Mit diesem, sterisch wohl anspruchsvollsten Substituenten gelang G. Becker [14] sogar die Synthese des am sp^2 -Kohlenstoff unsubstituierten Phosphaethens 11.

Neben kinetischen Effekten können auch elektronische Einflüsse zur Stabilisierung der P-C-Doppelbindung beitragen, wie R. Appel mit dem stabilen 1-Chlor-1-phosphaethen 12 und 13 zeigen konnte [15, 16].



11

12 $R=SiMe_3$

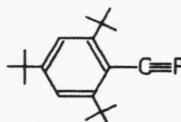
13 $R=Ph$

In der Zwischenzeit können die $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkene als recht gut untersuchte Substanzklasse mit einer Vielzahl an synthetischen Einsatzmöglichkeiten gelten. Einen Überblick geben die Reviews von R. Appel [12, 17].

Ein weiteres "Highlight" auf dem Gebiet der niederkordinierten phosphororganischen Verbindungen war, 20 Jahre nach der Entdeckung des thermisch instabilen Phosphaethins 1, die Darstellung des ersten bei Raumtemperatur stabilen Phosphaalkins 14 durch G. Becker 1981 [18]. Das tatsächliche Vorliegen einer Dreifachbindung zwischen Phosphor und Kohlenstoff wurde durch die Röntgenstrukturanalyse des von G. Märkl und J. Sejpka [19] beschriebenen, kristallinen 2-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)phosphaethins 15 endgültig bewiesen.

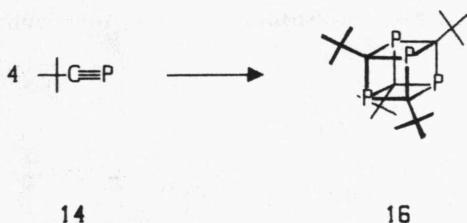


14



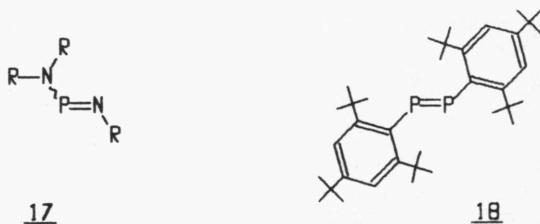
15

Die sich aus den Phosphaalkinen ergebenden synthetischen Möglichkeiten sind noch heute Gegenstand der Forschung und liefern immer wieder überraschende Ergebnisse [20, 21]. Erst kürzlich berichtete M. Regitz [22] von der thermischen Oligomerisierung von tert-Butylphosphaethin 14 zum Tetraphosphacuban 16:

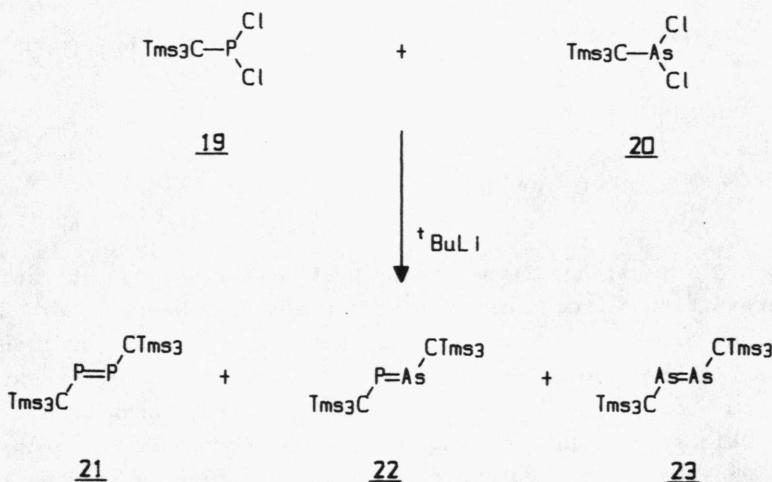


Auch stabile (p-p) π -Doppelbindungen zwischen Phosphor und anderen Elementen der 5. Hauptgruppe sind heute bekannt: Die ersten Vertreter waren die von E. Niecke und O.J. Scherer [23] dargestellten Aminoiminophosphane 17.

Als Sensation galt 1981 der Bericht von M. Yoshifuji [24] über die gelungene Synthese des ersten stabilen Diphosphens 18, was bald zur Entdeckung weiterer Verbindungen mit P-P-Doppelbindung führte [25, 26, 27].



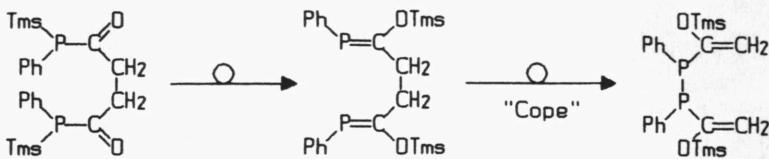
J. Escudie [28] erweiterte die Palette der Elementhomologen der Azoverbindungen durch die Umsetzung von tert-Butyllithium mit einer Mischung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphan 19 und Tris(trimethylsilyl)methyldichlorarsan 20. Als Reaktionsprodukte konnte er - neben dem Diphosphen 21 - das Arsaphosphen 22 sowie das ebenfalls stabile Diarsen 23 isolieren.



Die wohl hervorstechendste Eigenschaft der $\lambda^3\sigma^2$ -P-C-Mehrfachbindungssysteme ist die Verwandtschaft mit ihren Kohlenstoffhomologen, was in Einklang mit dem - auch unter "Schrägbeziehung" bekannten - Grimm'schen Hydridverschiebungssatz [29] steht.

Relativ geringe Differenzen der Elektronegativitäten von Phosphor und Kohlenstoff führen zu einer nur wenig polarisierten (2p-3p) π -Bindung, die einer C-C-Doppelbindung recht ähnlich ist, was sich vor allem in ihrem chemischen Verhalten äußert. So stellen P-C-Doppel- und Dreifachbindungen sowohl in Diels-Alder- als auch bei (3+2)-Cycloadditionen sehr vielseitige Diene dar [30, 31, 32].

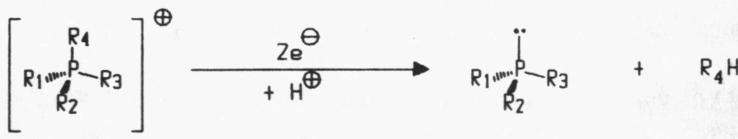
Ebenfalls beobachtet werden pericyclische Reaktionen, wie die Hetero-Cope-Umlagerung des, durch doppelte P,C-Silylwanderung entstandenen 1,6-Diphosphahexadiens 24 zum Diphosphan 25. Aufgrund der hohen Bindungsenergie der P-P-Bindung verläuft die Umlagerung irreversibel [33].



24

25

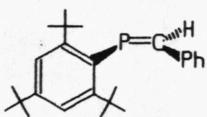
Auch die räumliche Struktur der λ^3 -Phosphorverbindungen zeigt Verwandtschaft mit ihren Kohlenstoffanaloga. Während tertiäre Amine bei Raumtemperatur in der Regel keine Konfigurationsstabilität zeigen - es sei denn, die Inversionsbarriere wird durch hohe Ringspannung [34] oder sterisch anspruchsvolle Substituenten deutlich erhöht - ist das freie Elektronenpaar in Phosphanen stereochemisch aktiv. L. Horner isolierte 1961 erstmals inversionsstabile, optisch aktive Phosphane 26 durch kathodische Reduktion der entsprechenden optisch aktiven Phosphoniumsalze [35, 36].



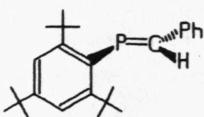
26

Phosphaethene zeigen, im Gegensatz zu den entsprechenden Stickstoffverbindungen (z.B. Schiff'sche Basen), ebenso wie Olefine das Phänomen der E/Z-Isomerie. Wegen der hohen Inversionsbarriere - Berechnungen von C. Thomson [37] liefern einen Wert von 135 kcal/mol für die "in-plane-inversion" - lassen sich die Isomeren nicht nur spektroskopisch nachweisen, sondern auch präparativ trennen.

So gelang es beispielsweise R. Appel et al. [38], die beiden Isomere des 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-methylenphosphans 27 durch fraktionierende Kristallisation zu trennen und mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse die absolute Struktur zu ermitteln.



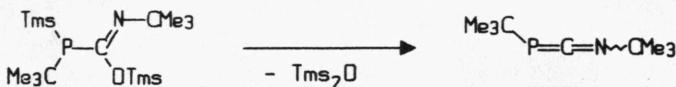
27-Z



27-E

Die hohe Verwandtschaft der P-C- mit der C-C-Doppelbindung stellte auch die Frage nach der Existenzfähigkeit kumulierter Doppelbindungssysteme mit integriertem $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor.

Den ersten Erfolg konnte O.I. Kolodiazhnyi im Jahre 1982 verzeichnen [39]. Durch baseninduzierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus 28 erhielt er das stabile Iminomethylenphosphan 29, formal das Monophosphahomologe des Carbodiimids.

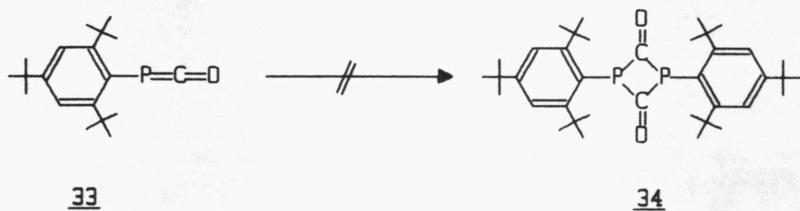
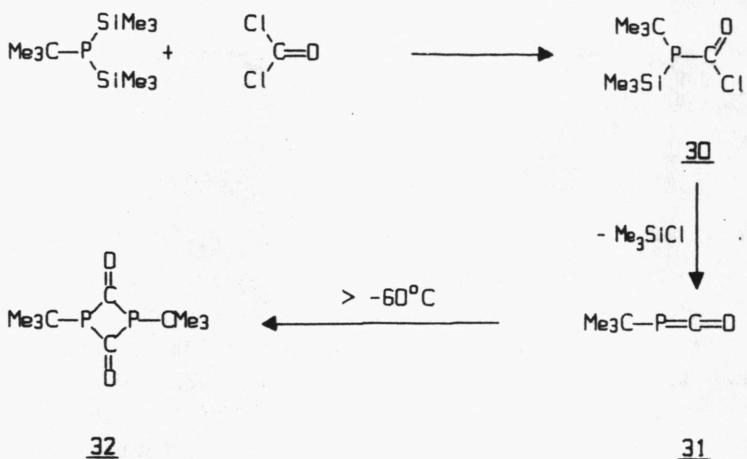


28

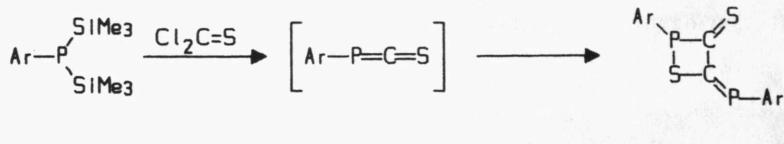
29

Nur ein Jahr später setzten R. Appel und W. Paulen [40] Bis(trimethylsilyl)-tert-butylphosphan bei -100°C mit Phosgen zum Acylphosphan 30 um, das bereits ab -90°C spontan unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan in das erste nachgewiesene $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaketen 31 übergeht. Die oberhalb -60°C eintretende Dimerisierung von 31 zum 1,3-Diphosphetan 32 konnte durch die Einführung der 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylgruppe wirkungsvoll verhindert werden:

Das Phosphaketen 33 ist als Festsubstanz isolierbar [41]. Eine Dimerisierung von 33 zu 34 konnte auch bei erhöhten Temperaturen nicht beobachtet werden.



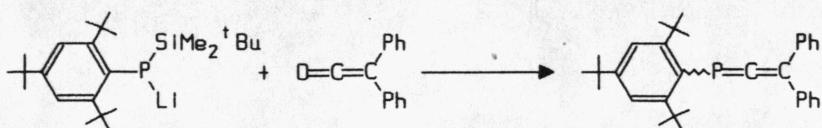
Ein stabiles Phosphathioketen ist in der Literatur bis heute unbekannt. Einen Hinweis auf das intermediäre Auftreten des Phosphathioketens 36 bei der Umsetzung von Bissilylphosphan 35 mit Thiophosgen liefert das isolierte Produkt 37, dessen Entstehung durch Dimerisation von 36 im Sinne einer unsymmetrischen [2+2]-Cycloaddition erklärt werden könnte [42].



$\text{Ar}=2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

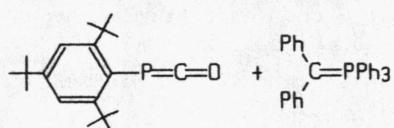
Das erste $\lambda^3\sigma^2$ -1-Phosphaallen 38 synthetisierte 1984 M. Yoshifuchi durch Umsetzung des Lithiumphosphids 39 mit Diphenylketen in einer Wittig-Peterson-Reaktion [43].

Kurz darauf veröffentlichte auch R. Appel [44] einen zweiten, unabhängigen Reaktionsweg. In einer Wittig-Reaktion setzte er das Phosphaketen 33 mit Diphenylmethylentriphenylphosphan um und erhielt ebenfalls das Diphenylphosphaallen 38 als kristalline, nur wenig luftempfindliche Substanz.



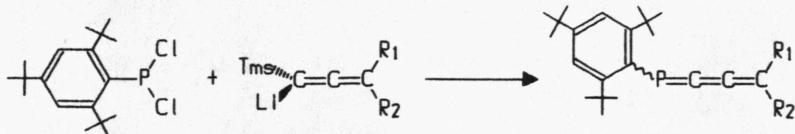
39

38



33

G. Märkl und J. Sejpka [45] gelang 1986 die Verlängerung der Kumulenketten um eine weitere Kohlenstoffeinheit durch Umsetzung des Dichlorphosphans 40 mit verschiedenen 1-Lithio-1-trimethylsilylallenen 41 in einer Wittig-Peterson analogen Reaktionssequenz zu den entsprechenden Phosphabutatrienen 42.

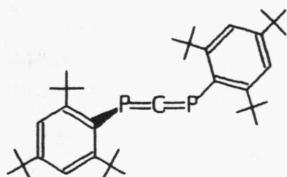


40

41

42

Auch ein stabiler Vertreter des Diphosphahomologen zum Carbo-diimid ist mittlerweile bekannt. H.H. Karsch [46] und M. Yoshifuji [47] berichteten fast gleichzeitig von der Synthese des 1,3-Diphosphaallens 43.



43

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Kenntnisse über Phosphakumulene zu vertiefen.

Das Interesse galt zunächst der Suche nach einem neuen, möglichst vielseitigen Zugang zu der Klasse der $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphabutatriene, um den elektronischen und sterischen Einfluß auf die Stabilität und Reaktivität zu untersuchen.

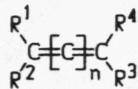
Des Weiteren sollte versucht werden, die Verbindungsklasse der α,ω -Diphosphakumulene durch Synthese höherer, bisher unbekannter Homologe des 1,3-Diphosphaallens weiter auszubauen.

B. Theoretischer Teil

- Phosphakumulene -

Kumulene stellen in der organischen Chemie eine seit langem bekannte und mittlerweile sehr gut untersuchte Substanzklasse dar. Bereits 1888 wurde der Grundkörper – das Allen selbst – synthetisiert und seine Struktur bewiesen [48].

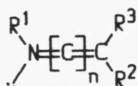
Es folgte 1921 die Darstellung des ersten Butatriens durch K. Brand [49] und 1938 das erste Hexapentaen durch R. Kuhn [50]. Obwohl mit steigender Zahl an kumulierten Doppelbindungen die Stabilität abnimmt, sind heute selbst Vertreter der Dekanonaene ($n=8$) erfolgreich synthetisiert und charakterisiert worden [51].



Bereits im Jahre 1874, mehr als 15 Jahre vor der Entdeckung des Allens, machte J.H. van't Hoff [52] die noch heute gültige Vorhersage über die Stereochemie der – damals noch hypothetischen – Kumulene. So sollten, aufgrund der Orthogonalität von unmittelbar aufeinanderfolgenden π -Bindungen, Kumulene mit einer geraden Anzahl an Doppelbindungen ($n=1, 3, 5\dots$) bei entsprechender Substitution chiral sein, während Vertreter der Reihe mit ungerader Anzahl an Doppelbindungen ($n=2, 4, 6\dots$) ebenso wie einfache Ethylene ($n=0$) E/Z-Isomerie zeigen sollten.

Der experimentelle Nachweis gelang im Falle der Allene erst 1935 durch W.H. Mills [53] und E.P. Kohler [54], von der ersten erfolgreichen E/Z-Isomerentrennung berichtete R. Kuhn 1954 [55].

Aus der Reihe der Azakumulene sind mit den Ketenimiden - den Monostickstoffhomologen der Allene - nur die Anfangsglieder bekannt ($n=1$) [56]. Auch Ketenimide sollten bei entsprechender Substitution axial-chiral sein, eine Trennung der Enantiomeren scheint jedoch wegen der niedrigen Inversionsbarriere nicht möglich zu sein.

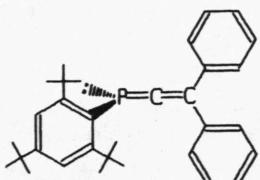


Da sowohl Phosphane PR¹P²p³ als auch $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphaalkene eine relativ hohe Inversionsstabilität zeigen, erscheint es sinnvoll, die von den Kumulenen bekannte Einteilung in zwei Gruppen auch auf die Klasse der Phosphakumulene zu übertragen:



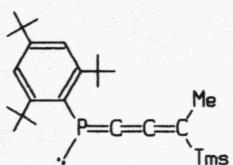
So stellen Phosphaallene nach dieser Systematik die einfachsten Vertreter der Gruppe A dar, sollten also bei unsymmetrischer Substitution optische Aktivität zeigen. Nach Rechnungen von M.T. Nguyen und A.F. Hegarty [57] sollte bei einer Inversionsbarriere von etwa 48 kcal/mol die Trennung der Enantiomeren möglich sein, der experimentelle Nachweis wurde unseres Wissens bis heute noch nicht erbracht.

Die perpendikulare Struktur der Phosphaallene ist jedoch durch die Röntgenstrukturanalyse von 38 bewiesen [44]:

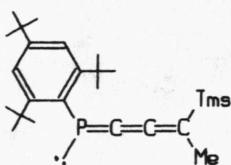


38

Die zweite Gruppe B, also Phosphakumulene mit ungerader Anzahl von Doppelbindungen, wurde von G. Märkl und J. Sejpka mit den Phosphabutatrienen 42 erschlossen. Das Auftreten der erwarteten E/Z-Isomeren wurde spektroskopisch beobachtet, im Falle von 42b konnten die Isomere sogar getrennt werden [45].



E-42c



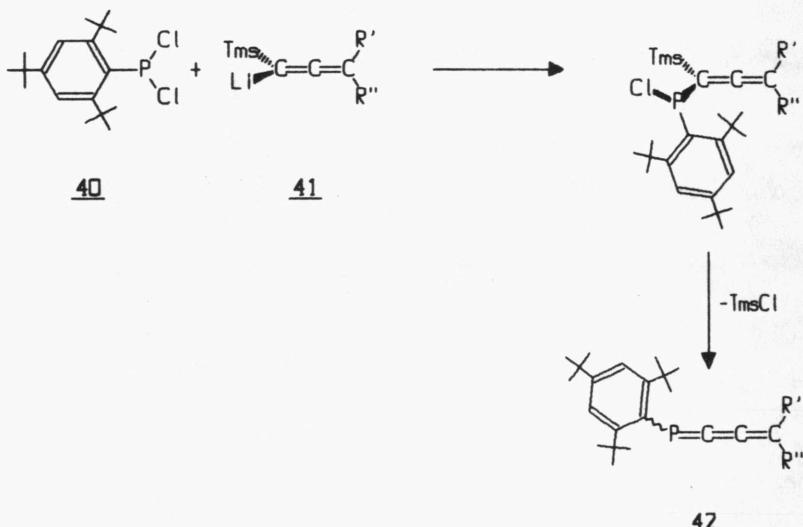
Z-42c

I. Phosphaallene

I.1. Synthesestrategien – Phosphaallene als Zwischenstufen

Ein Ziel dieser Arbeit war es, einen neuartigen Zugang zu den Phosphabutatrienen zu finden, der eine weitgehend freie Wahl der Substituenten zuläßt.

Die bereits einleitend aufgeführte Synthese von G. Märkl und J. Sejpka ist wegen der schlechten Zugänglichkeit der Lithio-allene 41 sehr eingeschränkt [45].



Im Hinblick auf die angestrebte Variationsmöglichkeit der Substituenten R' und R'' erschien es uns plausibel, die Phosphabutatriene in einer Art Kettenverlängerung aus einem geeigneten Phosphaallen aufzubauen. Als recht vielseitige Methode zur Knüpfung von C=C-Bindungen bietet sich die Petersen-Wittig-Olefinition oder eine ihrer zahlreichen Varianten an [58].

Eine Schlüsselrolle kommt dabei der Synthese der Phosphaallene zu: Sie sollten in β -Stellung sowohl eine gute Abgangsgruppe X, wie beispielsweise die Trimethylsilylgruppe besitzen, als auch leicht metallierbar sein. Somit würden die Metallierungsprodukte die Phosphaanaloga der oben formulierten Lithioallene 41 darstellen.

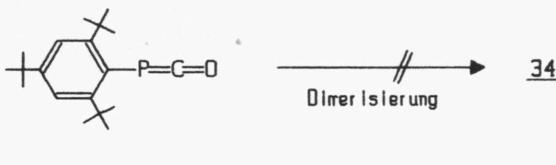
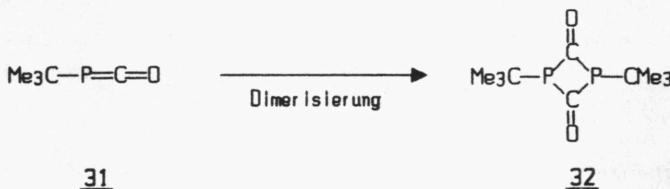


Da in der Literatur zu Beginn dieser Arbeit nur das bereits erwähnte Diphenylphosphaallen 38 bekannt war, richtete sich unser Interesse zunächst auf die Darstellung funktionell substituierter Phosphaallene, die - nach dem oben skizzierten Weg - Vorstufen zu höheren Phosphakumulen darstellen könnten.

Zwischenzeitlich berichteten auch G. Märkl und S. Reithinger [59] von der Synthese von 3-H-Phosphaallenen. Auch M. Yoshifuchi beschrieb kürzlich einen neuartigen Zugang zu dieser Substanzklasse [60].

I.2. Darstellung einiger 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphane

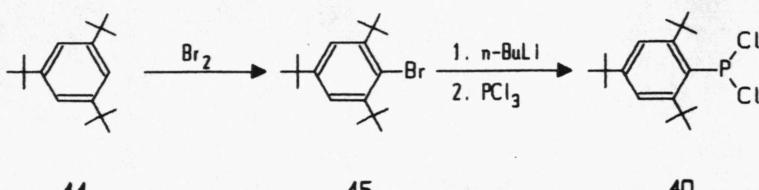
Die Notwendigkeit einer weitgehenden sterischen Abschirmung des $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphors in kumulierten Systemen wird am Beispiel der beiden bekannten Phosphaketene 31 und 33 deutlich: Während tert-Butylphosphaketen 31 bereits ab -60°C zum 1,3-Diphosphetan-2,4-dion 32 dimerisiert, kann das kinetisch hochgehinderte Phosphaketen 33 in Substanz isoliert werden. Eine Dimerisierung von 33 wurde selbst bei höheren Temperaturen nicht beobachtet.



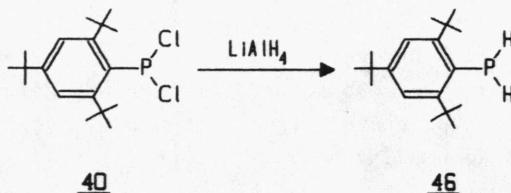
Auch bei der kinetischen Stabilisierung von Phosphaallenien und Phosphakumulen hat sich der 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylrest bestens bewährt.

Die Darstellung einiger 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-substituierter Phosphane als Vorstufen zur Synthese von Phosphakumulen wird im folgenden beschrieben:

Aus dem, nach D.E. Pearson [61] durch Umsetzung von 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol **44** mit Brom in Trimethylphosphat gut zugänglichen 2,4,6-Tri(tert-butyl)brombenzol **45** (Versuch 1), kann durch Metallierung bei -78°C mit n-BuLi in THF und anschließender Umsetzung mit überschüssigem Phosphortrichlorid [62] das Dichlorphosphan **40** als farblose, kristalline Verbindung isoliert werden. Schmp. 70–71°C. Ausb. 71% (Versuch 2).



Die Reduktion von Dichlorphosphan 40 mit LiAlH_4 und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung nach einer überarbeiteten Vorschrift von K. Issleib [63] liefert in guten Ausbeuten (63%) das relativ luft- und feuchtigkeitsstabile primäre Phosphan 46 (Versuch 3).



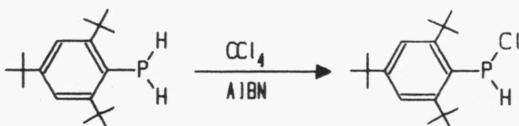
Der, in der Literatur [61] angegebene Schmp. von 80°C muß allerdings auf 159-161°C berichtigt werden. Das Vorliegen des Phosphans 46 wird sowohl durch die in Tabelle 1 zusammengestellten spektroskopischen Daten als auch durch das Massenspektrum bestätigt:

Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) von 46

M^{+} , m/z=278	(rel. Int.: 44)
$[M-H]^{+}$, 277	(100%)
$[M-\cdot CH_3]^{+}$, 263	(7%)
$[M-PH]^{+\cdot}$, 247	(3%)
$[263-PH]^{+}$, 231	(21%)
$[M-C_4H_8]^{+\cdot}$, 222	(7%)
$[277-C_4H_8]^{+}$, 221	(7%)
$[222-\cdot CH_3]^{+}$, 207	(25%)
$[C_4H_9]^{+}$, 57	(73%)

Das bereits 1983 von A.H. Cowley [64] ^{31}P -NMR-spektroskopisch als reaktives Zwischenprodukt postulierte Monochlorphosphoran 47 konnte nach einer von S. Reithinger modifizierten Methode von J. Escudie durch radikalische Chlorierung des primären Phosphans 46 mit Tetrachlorkohlenstoff präparativ dargestellt werden [59].

Gängige Reinigungsmethoden wie Umkristallisation, Sublimation oder Chromatographie führen rasch zur Zersetzung von 47, die Umkristallisation bei tiefen Temperaturen aus n-Pentan ist recht verlustreich und zeigt keine deutliche Verbesserung des Reinheitsgrades. Da das Rohprodukt nach NMR-Messungen eine Reinheit von mindestens 95% besitzt, wurde es direkt in den weiteren Reaktionen eingesetzt (Versuch 4).



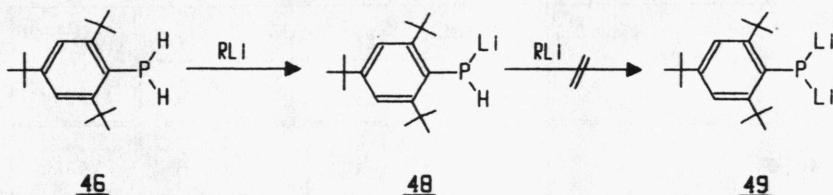
46

47

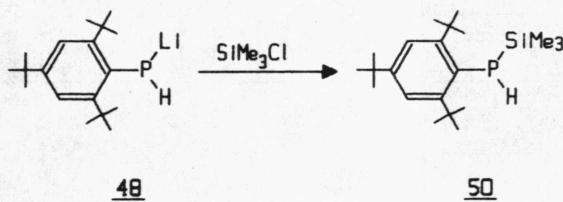
Wie A.H. Cowley [66] ^{31}P -NMR-spektroskopisch zeigen konnte, reagiert das Phosphoran 46 auch mit einem Überschuß an MeLi (oder n-BuLi/TMEDA bzw. KH) nur zum Monolithiumphosphid 48.

Die weitere Metallierung zum Dilithiumphosphid 49 ist offenbar - im Gegensatz zu vielen anderen primären Phosphanen - nicht möglich. Der Grund muß wohl im Zusammenspiel von sterischer Hinderung durch den raumerfüllenden 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylrest einerseits, und der elektrostatischen Abstoßung andererseits gesucht werden.

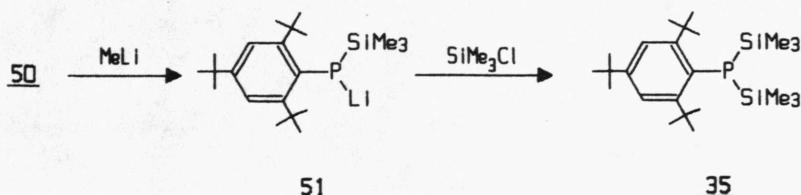
Ein ähnliches Verhalten beobachtete J. Sejpka [67] auch bei der Metallierung von 9-Triptycylphosphan.



Das Lithiumphosphid 48 ist das Edukt für die Darstellung von Trimethylsilyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenylphosphan 50. Durch Metallierung von 46 mit überschüssigem n-BuLi und anschließendes "Quenching" mit Trimethylchlorsilan erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute 50 als zähes Öl (Versuch 5a).



Erstaunlicherweise reagiert 50 in Ether bereitwillig mit MeLi zum Lithiumphosphid 51, das mit Trimethylchlorsilan zum Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 abreagiert (Versuch 5b):



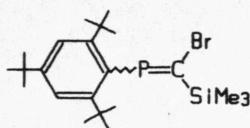
Einen Überblick über die wichtigsten spektroskopischen Daten der dargestellten 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphane gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: spektroskopische Daten einiger 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-substituierter Phosphane:

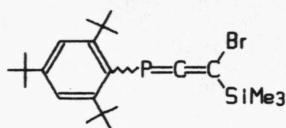
Verbindung			IR [cm ⁻¹] ν_{PH}	¹ H-NMR δ [ppm] ($J_{\text{P}/\text{H}}$ [Hz])					³¹ P-NMR δ [ppm]
R ₁	R ₂			p-tBu	o-tBu	Ar-H	P-H	Tms	
<u>46</u>	C1	C1	--	1.33	1.62	7.39 (4.2)	--	--	+149.8
<u>48</u>	H	C1	2400	1.21	1.52	7.34 (3.2)	7.07 (214)	--	+22.9
<u>47</u>	H	H	2290 2360 2410	1.25	1.52	7.38 (2.0)	4.35 (210)	--	-127.5
<u>50</u>	H	Tms	2400	1.29	1.60	7.30 (2.0)	4.15 (215)	-0.09 (3.0)	-130.1
<u>35</u>	Tms	Tms	--	1.31	1.71	7.44 (2.0)	--	0.26 (6.0)	-144.1

I.3. Darstellung von 3-Trimethylsilyl-phosphaallenen

Das zum Phosphaalken 54 [68] homologe 3-Brom-3-trimethylsilyl-phosphaallen 58 schien uns eine der möglichen Schlüsselverbindungen zur Darstellung höherer Phosphakumulene zu sein:



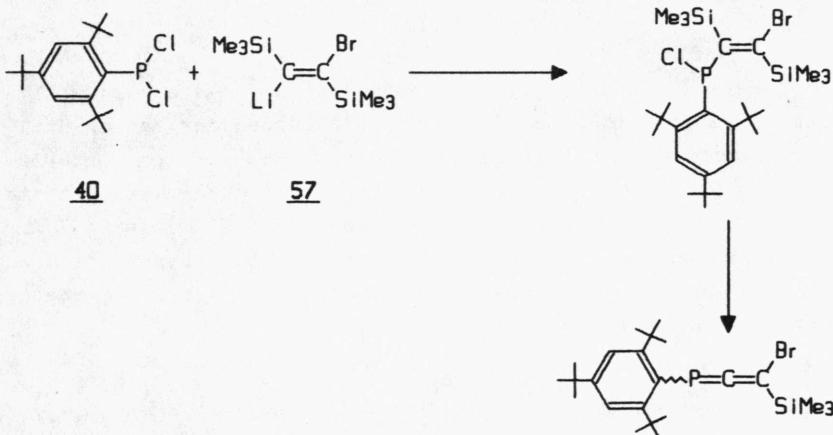
54



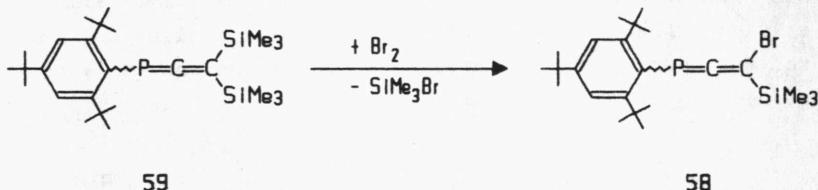
58

Als mögliche Synthesewege für 58 schienen uns folgende Alternativen denkbar:

- * Die direkte Darstellung aus Dichlorphosphan 40 und dem lithiierten Ethen 57



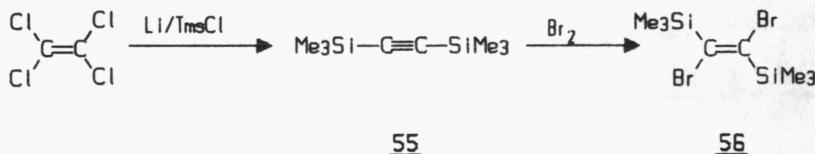
- * Die Bromierung von 3,3-Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59, analog zur Synthese von 54 [68]. Das Bis(trimethylsilyl)-phosphaallen 59 sollte sich in Anlehnung an die Synthese von Diphenylphosphaallen 38 von M. Yoshifuji [43] darstellen lassen.



59

58

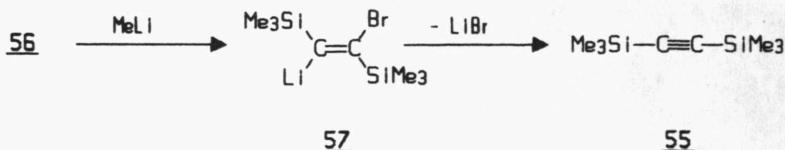
Das nach R. West [69] durch reduktive Silylierung mit Trimethylchlorsilan/Lithium aus Tetrachlorethen gut zugängliche Bis(trimethylsilyl)ethin 55 (Versuch 6) wurde durch Addition von einem Moläquivalent Brom in das trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen 56 überführt [70]. (Versuch 7):



55

56

Die Metallierung von 56 mit Methyllithium sollte primär zu dem Vinylolithiumderivat 57 führen. Aufgrund der trans-Stellung von Brom und Lithium ist jedoch, wie aus den Untersuchungen von G. Köbrich über die Stabilität derartiger Systeme hervorgeht [71], mit einer leichten LiBr-Eliminierung zum Acetylen zu rechnen. Um diese unerwünschte Nebenreaktion zu unterdrücken muß die Reaktion bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt werden:



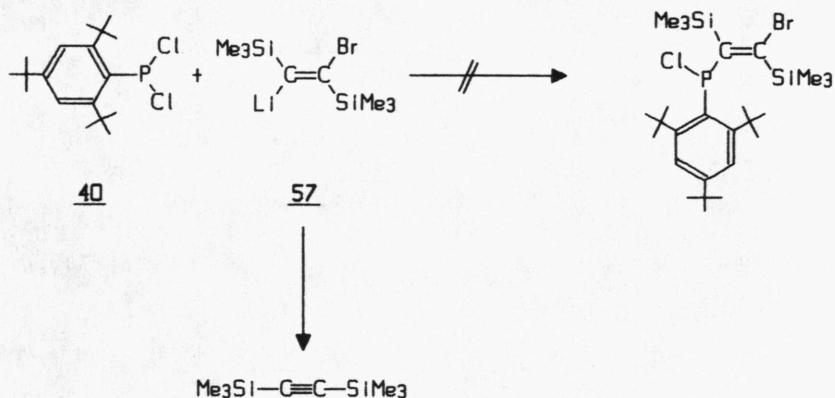
57

55

Hierzu wurde das Dibromethen 56 unter sorgfältiger Kühlung bei einer Innentemperatur zwischen -120 und -115°C mit Methylolithium versetzt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde dann ebenfalls bei -115 bis -120°C die Lösung des Dichlorphosphans 40 zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Durch Chromatographie an Kieselgel 60 mit Methylenchlorid konnten polymere Nebenprodukte entfernt werden, Kugelrohrdestillation des Eluats bei 1 Torr/60°C (Luftbadtemperatur) ermöglichte die Isolierung von Bis(trimethylsilyl)acetylen 55 in etwa 70% Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte Dibromethen 56).

Eine weitere Substanz, die bei 80°C/0.01 Torr farblos sublimiert, konnte nach Umkristallisation aus Acetonitril eindeutig als das Zersetzungsprodukt 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 identifiziert werden (Versuch 8).

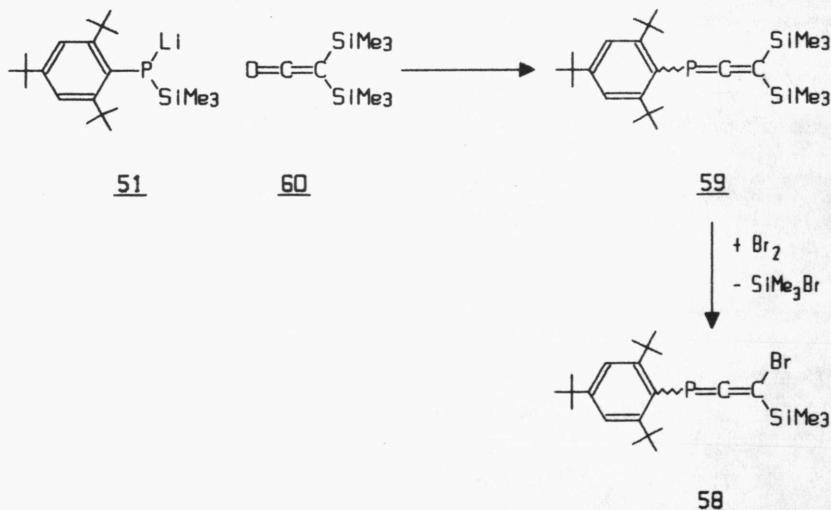


Die beobachtete LiBr-Eliminierung bei Temperaturen unterhalb -115°C deutet darauf hin, daß die erwartete Stabilisierung des Vinylolithiumderivats 57 durch die beiden Trimethylsilyl-substituenten nur von untergeordneter Bedeutung ist. In Analogie zu den Untersuchungen von G. Köbrich [71] erwarten wir für das *cis*-Isomere von 57 eine geringere LiBr-Eliminie-

rungstendenz. Wegen der schlechten Zugänglichkeit von *cis*-1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-dibromethylen 56 verzichteten wir jedoch auf weitergehende Untersuchungen.

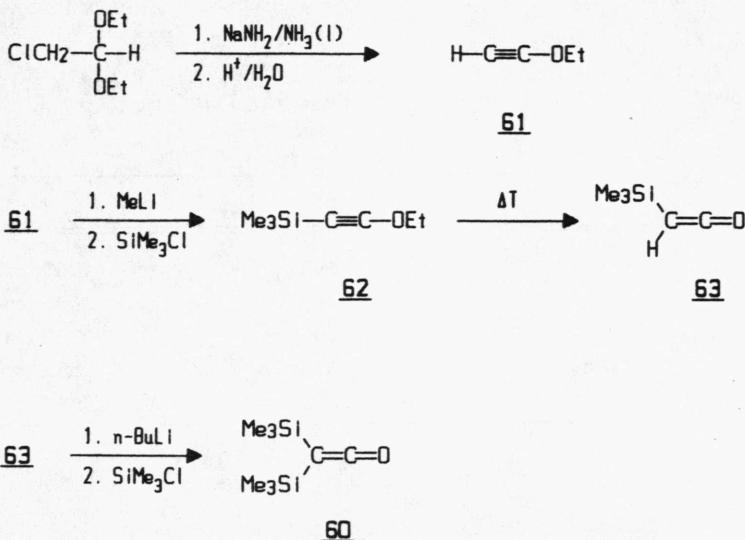
Ein weiterer, denkbarer Zugang zum 3-Brom-3-trimethylsilyl-phosphaallen 58 bot sich uns über das bis-silylierte Phosphaallen 59 an. Analog zu bereits mehrfach beschriebenen Darstellungen von α -Bromvinylsilanen aus 1,1-Bis(silyl)ethenen [72] sollte die Addition von Brom an das Allensystem mit anschließender Trimethylbromsilan-Eliminierung zum 3-Brom-3-trimethylsilyl-phosphaallen 58 führen.

Das noch nicht beschriebene Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59 sollte über eine Peterson-Wittig-Reaktion von Lithiumphosphid 51 mit Bis(trimethylsilyl)keten 60 zugänglich sein:



Darstellung von Trimethylsilylketen 63 und Bis(trimethylsilyl)keten 60

Bis(trimethylsilyl)keten 60 wurde über die folgende Reaktionsfolge dargestellt:



Durch Umsetzung von Diethylchloracetal mit Natriumamid in flüssigem NH_3 und nachfolgender hydrolytischer Aufarbeitung wird das Ethoxyacetylen 61 als farblose Flüssigkeit erhalten, Sdp. 49.5–50.5°C, Ausb. 55% [73] (Versuch 9a).

Die Metallierung von 61 mit Methyllithium und anschließender Umsetzung mit Trimethylchlorsilan liefert Trimethylsilyl-ethoxyacetylen 62 als gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung sofort einer Thermolyse bei 120°C unterworfen wird [74]. Das im Sinne einer Grob'schen Fragmentierung gebildete Trimethylsilylketen 63 kann destillativ abgetrennt und gereinigt werden, Sdp. 80–81.5°C, Ausb. 49% (Versuch 9b).

Die Metallierung von 63 mit n-BuLi mit anschließendem "Quenchen" mit Trimethylchlorsilan liefert schließlich das bis-silylierte Keten 60 [75], Ausb. 80% (Versuch 10).

Die IR-Spektren von 63 und 60 (Tab. 2) zeigen neben den Absorptionen der Trimethylsilylgruppe die charakteristischen Ketenbanden.

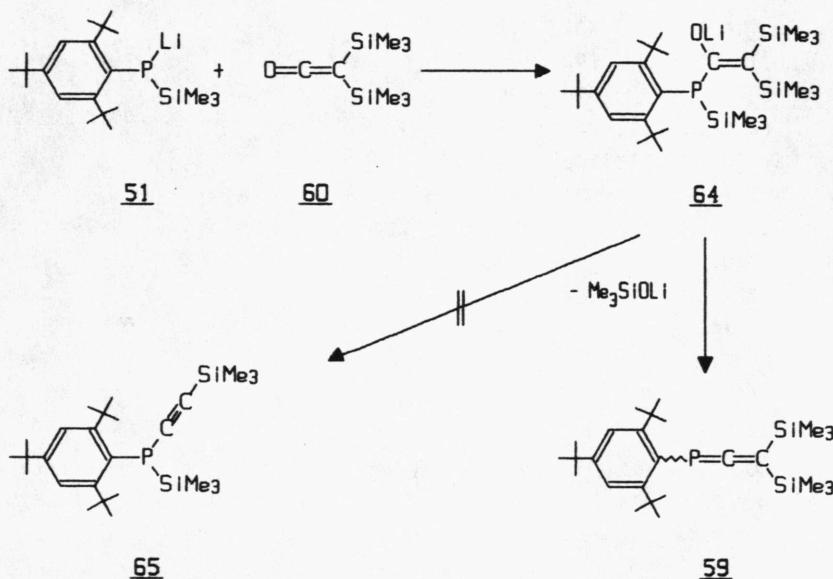
Tabelle 2: IR-Daten (Film) der Ketene 60 und 63:

	<u>60</u>	<u>63</u>
ν_1 [C=C(=O)]	1295 cm ⁻¹	1265 cm ⁻¹
ν_2 [(C=)C=O]	2085 cm ⁻¹	2085 cm ⁻¹
Komb.-Schw. $\nu_1 + \nu_2$	3365 cm ⁻¹	3360 cm ⁻¹
$\nu(\text{SiMe}_3)$	1255, 915, 840 cm ⁻¹	1250, 835 cm ⁻¹
$\nu(\text{C-H})$	2960, 2905 cm ⁻¹	3020, 2965 cm ⁻¹

Darstellung von Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59

Das Trimethylsilylphosphan 50 konnte mit n-BuLi in abs. THF bei Raumtemperatur metalliert werden. Die tiefrote Lösung des Lithiumphosphids 51 wird langsam zu einer auf -78°C gekühlten Mischung von Keten 60 und THF getropft und langsam auf Raumtemperatur gebracht, nach Zugabe von Trimethylchlorsilan im Überschuß wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die chromatographische Aufarbeitung des Rohprodukts (SiO_2 /n-Pentan) lieferte das erwartete Phosphaallen 59 als gelbes, hochviskoses Öl, Ausb. 40% (Versuch 11).

Die ebenso denkbare Lithiumsilanolat-Eliminierung aus 64 unter Bildung des zum Allen 59 tautomeren Acetylen 65 wird nicht beobachtet.



Die spektroskopischen Daten von 59 belegen die angenommene Phosphaallenstruktur:

¹H-NMR-Spektrum von 59 (60 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]):

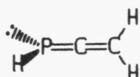
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$:	$\delta=0.22$	(s, 18H)
p-tBu:	$\delta=1.46$	(s, 9H)
o-tBu:	$\delta=1.79$	(s, 18H)
m-Protonen:	$\delta=7.47$	(d, $^4J_{\text{P}/\text{H}} = 2$ Hz, 2H)

Das ³¹P{¹H}-Spektrum (101.257 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) zeigt ein Singulett bei $\delta=3.84$ ppm, das im Vergleich zur ³¹P-Resonanz des Diphenylphosphaallens 38 [43] um etwa 68 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Auch im gekoppelten Spektrum wurde nur ein verbreitertes Signal gefunden.

Das Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 59 bestätigt ebenfalls durch den Molekülpeak bei m/z=446 und das Fragmentierungsmuster die angenommene Allenstruktur:

M^{+*} , m/z=446 (rel. Int. 11%);
 $[M-^* CH_3]^{+}$, 431 (1%);
 $[M-^* SiMe_3]^{+}$, 373 (3%);
 $[C_{18}H_{29}P]^{+*}$, 276 (12%);
 $[276-^* CH_3]^{+}$, 261 (10%);
 $[C_{18}H_{30}]^{+*}$, 246 (18%);
 $[246-^* CH_3]^{+}$, 231 (100%), $m^*(246 \rightarrow 231) = 216.91$;
 $[276-C_4H_8]^{+*}$, 220 (35%), $m^*(276 \rightarrow 220) = 175.36$;
 $[C_8H_{19}Si_2]^{+}$, 171 (15%);
 $[220-C_4H_8]^{+*}$, 164 (15%);
 $[Me_3Si]^{+}$, 73 (21%);
 $[C_4H_9]^{+}$, 57 (72%).

Das IR-Spektrum (Film) von 59 zeigt neben den erwarteten Absorptionen der C-H-Valenzschwingung bei 2960, 2910 und 2875 cm^{-1} und den charakteristischen Banden der $SiMe_3$ -Gruppe bei 1250, 870 und 840 cm^{-1} auch eine breite, aufgespaltene Absorption bei 1650 bzw. 1685 cm^{-1} . Eine Interpretation dieser Bande ist mit Hilfe der ab initio-Rechnung von N.T. Nguyen und A.F. Hegarty [57] am Modell des unsubstituierten Phosphaallens 66 möglich:

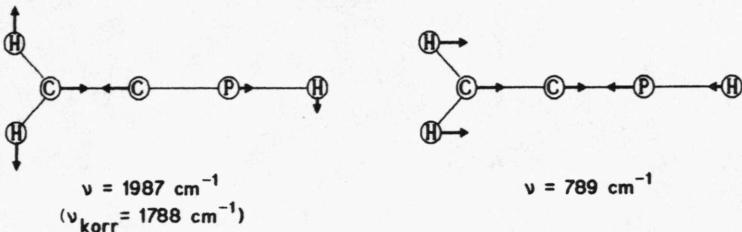


66

Die Rechnung zeigt, daß keine Normalschwingung existiert, die die gesamte $P=C=C$ -Gruppe einbezieht, sondern vielmehr zwei, voneinander unabhängige Strettschwingungen der $C=C$ - und der $P=C$ -Einheit beobachtet werden sollten (Abb. 1).

Die aus der Rechnung erhaltenen Anregungsenergien zeigen im allgemeinen eine systematische Abweichung, die durch einen empirischen Korrekturfaktor kompensiert wird.

Abb.1: Normalschwingungen der P=C=C-Gruppe in Phosphaallen 66



Unter Berücksichtigung der Substituenteneinflüsse scheint uns die Zuordnung der für das 3,3-Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59 gefundenen Absorption bei 1650 bzw. 1685 cm^{-1} zu der C=C-Schwingung des Phosphaallengerüsts als vertretbar.

Bromierung von 3,3-Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59

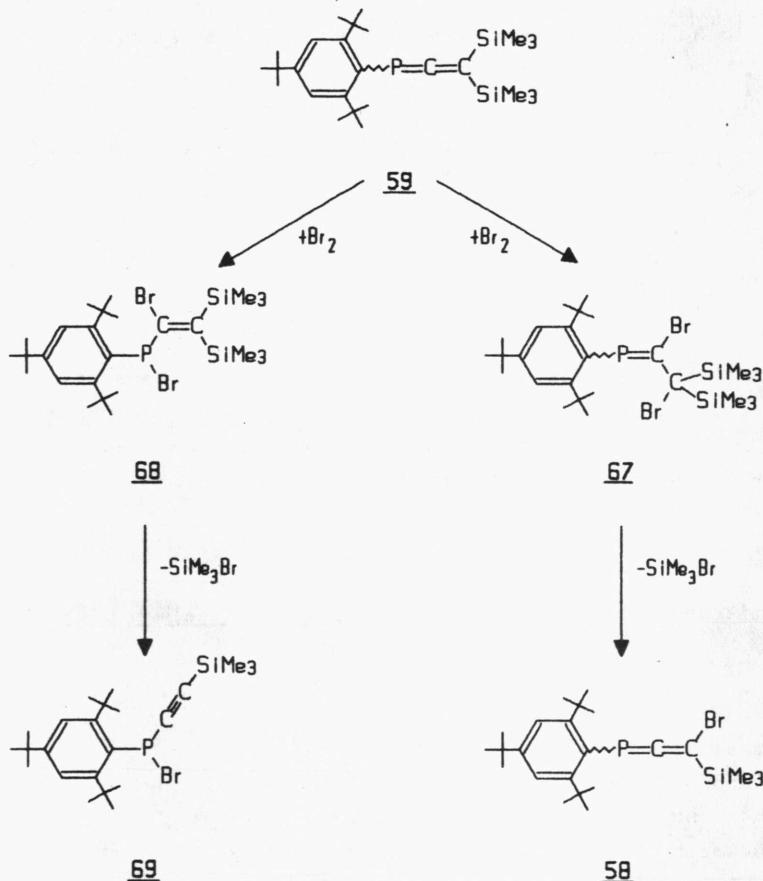
Die Addition von Brom an das Phosphaallen 59 kann prinzipiell zu zwei regioisomeren Produkten führen:

Während eine Addition an die P=C-Bindung zum Vinylphosphoran 68 führen sollte, würde die Addition an der C=C-Bindung zum Phosphaethen 67 führen.

Nach der MO-Rechnung von M.T. Nguyen und A.F. Hegarty [57] am unsubstituierten Phosphaallen 66 scheint die Bromaddition zum Vinylphosphoran 68 wahrscheinlicher zu sein, eine anschließende Eliminierung von Trimethylbromsilan sollte das Trimethylsilylethiinyl-bromphosphoran 69 ergeben.

Andererseits spricht die, im Vergleich zur P=C-Bindung deutlich geringere sterische Abschirmung der C=C-Bindung in 59 für eine kinetische Bevorzugung des Bromierungsaddukts 67.

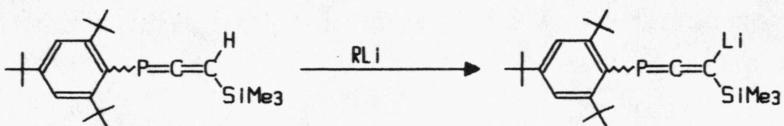
67 sollte durch Trimethylbromsilan-Eliminierung zu dem - von uns gewünschtem - 3-Brom-3-trimethylsilyl-Phosphaallen 58 führen.



Bei der Umsetzung des Phosphaallens 59 mit Brom ist in der Tat zunächst eine Entfärbung der zugetropften Bromlösung zu beobachten, nach einiger Zeit färbt sich die Reaktionsmischung dunkel. Nach Abrotieren des Lösungsmittels bleibt ein dunkler, klebriger Rückstand, aus dem kein definiertes Produkt isoliert werden konnte (Versuch 12).

Nachdem das 3-Brom-3-trimethylsilyl-phosphaallen 58 offensichtlich nicht zugänglich war, sollte in Anlehnung an die bereits beschriebene Synthese von 3,3-Bis(trimethylsilyl)-phosphaallen 59 die Darstellung des monosilylierten Phosphaallens 70 versucht werden.

Auch das allenische Proton in 70 sollte sich relativ leicht durch Lithiumorganyle metallieren lassen:

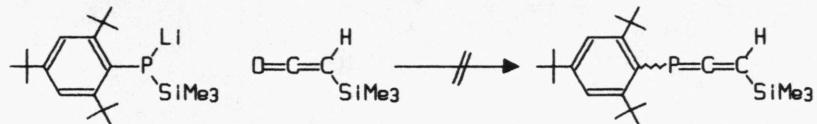


70

Welche Möglichkeiten für die Synthese von 70 bieten sich an?

Die Umsetzung von Trimethylsilylketen 63 mit dem Lithiumphosphid 51 in THF unter Eiskühlung führt zu einem dunklen, teerigen Rohprodukt, aus dem chromatographisch an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln (n-Pantan, Benzol, Ether) außer dem Hydrolyseprodukt 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 46 kein definiertes Produkt isoliert werden konnte.

Auch Variation des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur lieferten keine Anhaltspunkte für eine Umsetzung zum Phosphaallen 70 oder seiner Vorstufe (Versuch 13).



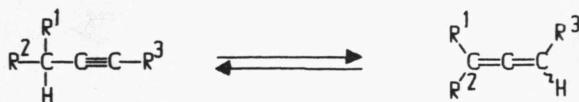
51

63

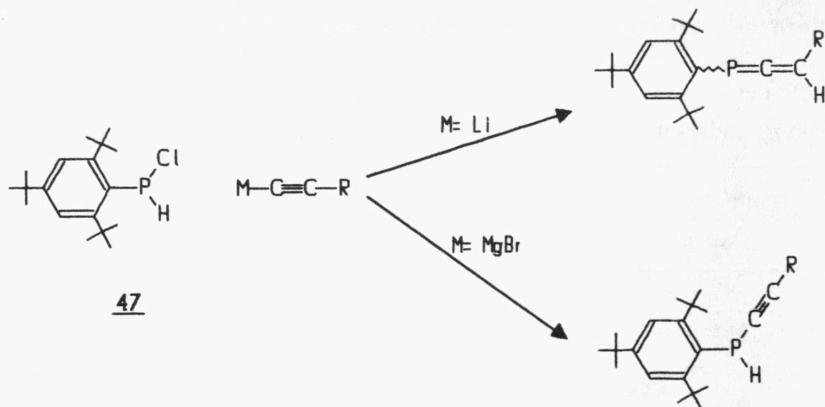
70

I.4. Untersuchungen zur Metallierung von Trimethylsilyl-ethinyl-1-H-phosphan 71

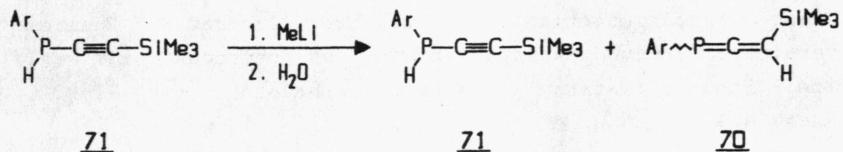
Die Umlagerung von Propargylsystemen in die tautomeren Allene ist seit langem bekannt [76]. Die 1,3-H-Verschiebung kann dabei sowohl säure- als auch basenkatalysiert erfolgen:



Eine phosphororganische Entsprechung dieser Propargylumlagerung wurde von S. Reithinger [59] entdeckt:
Die Umsetzung von metallierten Acetylenen mit dem Monochlorphosphan 47 führt – in Abhängigkeit von Metall und Solvens – entweder zu Ethinyl-1-H-phosphanen oder zu den tautomeren 3-H-Phosphaallen. .

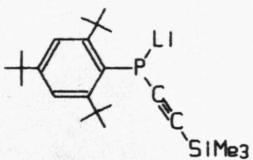


Unsere besondere Beachtung fand dabei die Beobachtung, daß Umsetzungen metallierter Trimethylsilylacetylene mit 47 in jedem Fall nur zum Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphoran 71 führen, das tautomere 3-Trimethylsilyl-3-H-phosphaallen 70 jedoch durch Äquilibrierung mit MeLi und anschließender Hydrolyse als Gemisch von Phosphoran 71 und Phosphaallen 70 im Verhältnis 5:1 erhalten wurde:

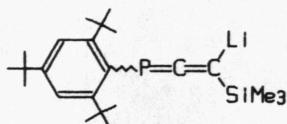


$\text{Ar}=2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

Aufgrund dieser Äquilibrierung erschien uns eine nähere Untersuchung als lohnenswert. Es galt zu klären, ob das lithisierte Phosphoran 72 als Lithiumphosphid 72a oder in der Struktur des tautomeren 3-Lithium-phosphaallens 72b vorliegt. Auch ein metallocelles Gleichgewicht 72a \leftrightarrow 72b ist ad hoc nicht von der Hand zu weisen.



72a



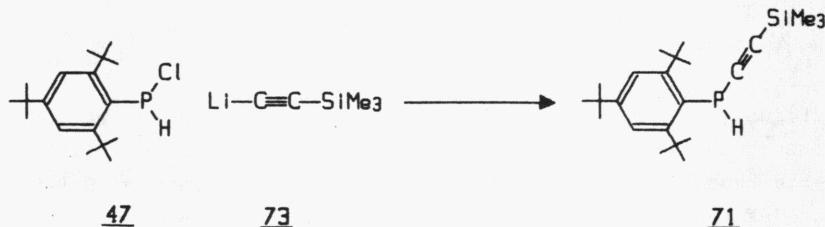
72b

Eine Klärung dieser Frage erwarteten wir durch das ^{31}P -NMR-Spektrum des metallierten Phosphans 72 und den chemischen Abfangreaktionen mit Trimethylchlorsilan.

Darstellung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71

Die Darstellung von 71 erfolgte nach der Vorschrift von S. Reithinger [76]:

Das aus Trimethylsilylethin und n-BuLi dargestellte Acetylid 73 in Diethylether wurde bei -78°C langsam zu einer äquimolaren Lösung von Monochlorphosphoran 47 in n-Pentan zugetropft. Diese Reaktionsmischung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Umkristallisation des Rohprodukts aus wenig abs. Ethanol liefert 71 als farblose Nadeln, Schmp. 91-93°C, Ausb. 42% (Versuch 14).



Die spektroskopischen Daten von 71 stimmen mit den von S. Reithinger angegebenen Werten überein:

IR-Spektrum (KBr):

ν (C-H)	:	2980, 2920, 2890 cm ⁻¹
ν (P-H)	:	2420 cm ⁻¹
ν (C≡C)	:	2120 cm ⁻¹
ν (Si(CH ₃) ₃) ₃	:	1270, 1260, 870, 850 cm ⁻¹

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CCl₄, δ[ppm]):

Si(CH ₃) ₃ :	δ =0.20	(s, 9H)
p-tBu:	δ =1.44	(s, 9H)
o-tBu:	δ =1.76	(s, 18H)
m-Protonen:	δ =7.55	(d, $^4J_{P/H}$ =3.9 Hz, 2H)
P-H:	δ =5.81	(d, $^1J_{P/H}$ =247.5 Hz, 1H)

31P-NMR-Untersuchungen zur Struktur von 72

Die ^{31}P -Resonanzsignale von Alkinyl-1-H-[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-phosphanen treten typischerweise im Bereich zwischen -95 und -100 ppm auf, während ihre tautomeren 3-H-Phosphaallene eine Tieffeldverschiebung von mehr als 150 ppm erfahren und Signale im Bereich zwischen +65 und +80 ppm aufweisen [59].

Ausgehend von diesen Daten ist für das Lithiumphosphid 72a eine chemische Verschiebung um -100 ppm zu erwarten, während sich das Vorliegen des 3-Lithium-1-phosphaallens 72b durch eine deutliche Tieffeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz zeigen sollte.

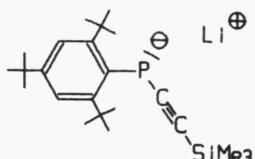
Das Trimethylsilylethinylphosphan 71 wurde bei -70°C in einer Mischung von abs. THF/Toluol-d₈ mit einer äquivalenten Menge n-BuLi versetzt. Von dieser orangen Lösung wurden temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren (Messfrequenz 101.257 MHz) gemessen:

Während die ^{31}P -Resonanz des Phosphans 71 bei -101.2 ppm beobachtet wird (-50°C , THF/Toluol-d₈), erscheint nach der Metallierung bei -50°C nur ein scharfes Signal bei -109.9 ppm, dessen Lage sich auch beim Erwärmen nur wenig verändert (-20°C : -109.2 ppm; $+33^\circ\text{C}$: -105.6 ppm).

Es wurde weder das Erscheinen eines weiteren Signals noch eine Linienverbreiterung beobachtet. Auch eine Kopplung zu Protonen oder Lithium - kovalente P-Li-Verbindungen zeigen eine typische Kopplungskonstante $1J(^{31}\text{P}-^7\text{Li}) \approx 35-55$ Hz [77] - wurde nicht festgestellt.

Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß offensichtlich keine Lithiumallenstruktur 72b vorliegt. Die negative Ladung ist, wie die ^{31}P -Resonanz bei etwa -109 ppm zeigt, am Phosphor lokalisiert.

Eine P-Li-Bindung mit kovalenten Charakter muß wegen der fehlenden $31p$ - $7Li$ -Kopplung ebenfalls ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich erscheint das Vorliegen einer ionischen Phosphidstruktur 72c, in der das Phosphidanion solvatisiert ist. Die mesomere Stabilisierung von 72c ist durchaus anzunehmen, jedoch spricht die negative Phosphorresonanz für eine weitgehende Lokalisierung der negativen Ladung auf den Phosphor.



72c

Diese Folgerungen können jedoch nicht die von G. Märkl und S. Reithinger [59] beschriebene Ethinylphosphan-Phosphaallen-Tautomerie 71 \leftrightarrow 70 erklären.

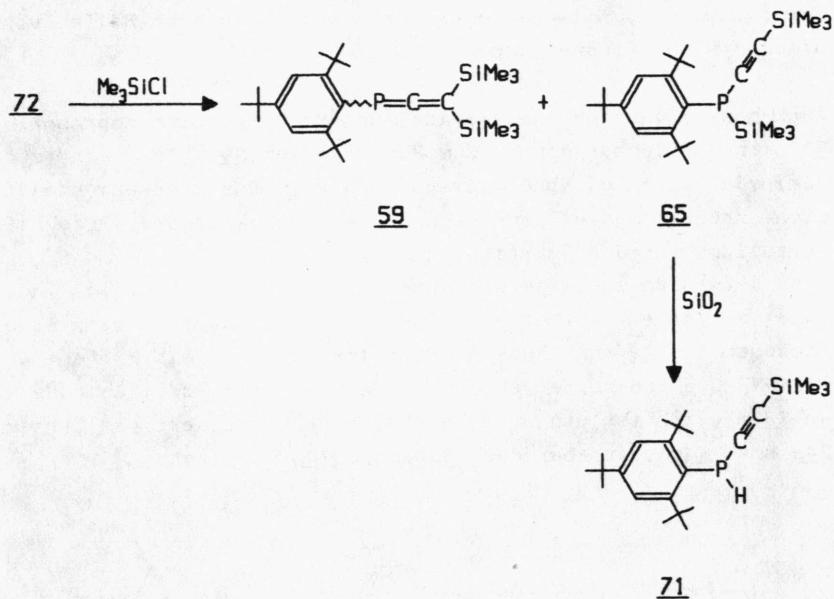
Eine weitere Klärung dieses Widerspruchs erhofften wir uns durch "Quenching" von 72 mit Trimethylchlorsilan.

Umsetzung von 72 mit Trimethylchlorsilan

Wenn man das Phosphan 71 bei -60°C in THF mit einem Moläquivalent n-BuLi umsetzt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur überschüssiges Trimethylchlorsilan auf einmal zuspritzt, erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung als Hauptprodukt ein gelbes Öl, das anhand seiner spektroskopischen Daten als das von uns bereits beschriebene Phosphaallen 59 identifiziert werden konnte (Ausb. 70%).

Außerdem konnten 10% des Edukts 71 zurückgewonnen werden (Versuch 15).

Die Wiederholung des Versuchs zeigte durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des Rohprodukts, daß neben dem Phosphaallen 59 offensichtlich auch das isomere trimethylsilylsubstituierte Phosphan 65 gebildet wurde, aus der Integration kann das Verhältnis Phosphaallen:Phosphan mit etwa 7:1 bestimmt werden. Nach der chromatographischen Aufarbeitung konnte jedoch wieder nur das Phosphan 71 isoliert werden. Offensichtlich erfolgt unter den Bedingungen der Chromatographie - trotz Verwendung von ausgeheiztem Kieselgel - eine Spaltung der P-Si-Bindung in 65 unter Bildung von 71.



Die bevorzugte Bildung des Phosphaallens 59 gegenüber seinem Tautomeren 65 - was ja im Widerspruch zu den aus den $^{31}\text{P-NMR}$ -Messungen gewonnenen Erkenntnissen steht - muß wohl im Zusammenhang mit der sterischen Hinderung von 72 durch den 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylrest einerseits und der angreifenden Trimethylsilylgruppe andererseits gesehen werden.

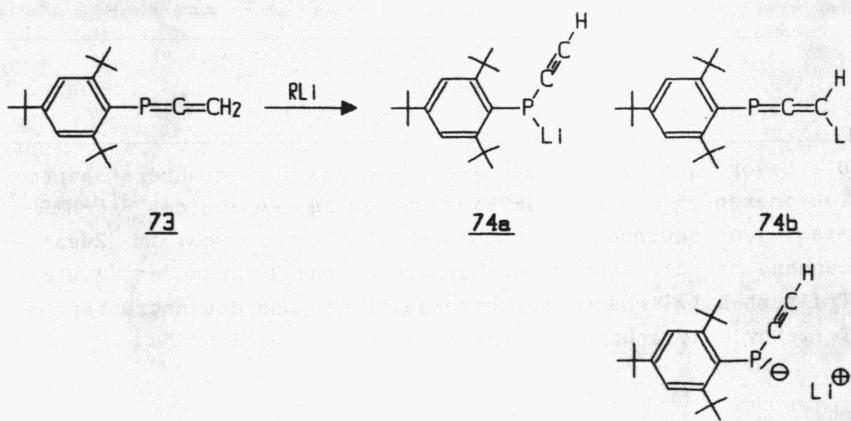
I.5. Untersuchungen zur Metallierung von Phosphaallen 73

Ein wichtiger Aspekt bei Umlagerungsreaktionen ist die Frage nach der Reversibilität, also nach der Ausbildung tautomerer Systeme.

So reagiert beispielsweise das metallierte Propargylsystem sehr empfindlich auf die Variation von Substituenten. Es sind sowohl Beispiele bekannt, in denen ausschließlich das Acetylen- bzw. das Allentautomere entsteht, als auch Fälle von Gleichgewichtseinstellungen [76].

Auch das im vorstehenden Kapitel untersuchte Lithiumphosphid 72 kann offenbar sowohl zum Phosphaallen 59 als auch zum Alkinylphosphan 65 abreagieren. In diesem Zusammenhang stellt sich natürlich die Frage nach der Abhängigkeit der Produktverteilung von den Substituenten.

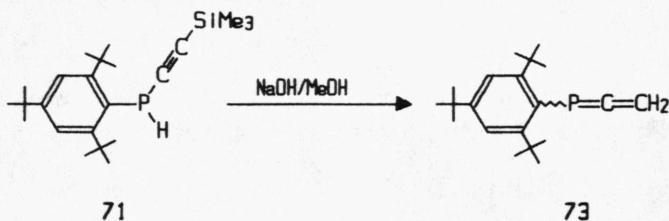
Uns bot sich zur Untersuchung - vor allem im Hinblick auf eine mögliche synthetische Nutzung - das gut zugängliche Phosphaallen 73 an. Auch hier sollte zunächst mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie geklärt werden, ob der H/Li-Austausch an 73 möglich ist und ob auch hier ein phosphidartiges System 74a bzw. 74c oder aber das Tautomere 74b vorliegt:



Darstellung des Phosphaallens 73

Auch die Synthese von 73 erfolgte nach der Vorschrift von S. Reithinger [59]:

Das 3-Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 wurde in einer Mischung aus Ether, Methanol und 2 N Natronlauge etwa 30 sec kräftig gerührt, danach sofort angesäuert und mit Ether ausgeschüttelt. Die Umkristallisation aus Ethanol liefert 73 als farblose Kristalle, Schmp. 119-121°C (Versuch 16).



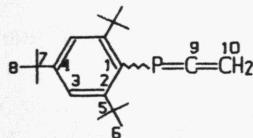
Spektroskopische Daten von 73 :

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine charakteristische Absorption bei 1715 cm^{-1} , was in recht guter Übereinstimmung mit dem von N.T. Nguyen und A.F. Hegarty [57] berechneten Wert von 1788 cm^{-1} für die isolierte C=C-Valenzschwingung in Phosphaallen ist.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CCl_4 , $\delta[\text{ppm}]$):

p-tBu:	$\delta=1.30$	(s, 9H)
o-tBu:	$\delta=1.57$	(s, 18H)
=C=CH ₂	$\delta=5.10$	(d, $^3J_{\text{P}/\text{H}}=28.0\text{ Hz}$, 2H)
m-Protonen:	$\delta=7.23$	(d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.2\text{ Hz}$, 2H)

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz; C_6D_6 ; δ [ppm]; J [Hz]):

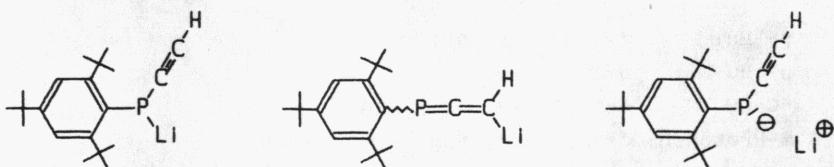


244.12 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=27.94$, C-9); 154.15 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=2.94$, C-2);
 150.00 (s, C-4); 127.89 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=13.97$, C-1); 122.16 (d,
 $^3\text{J}_{\text{P/C}}=1.47$, C-3); 93.22 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=14.71$, C-10); 38.33 (s, C-5);
 34.98 (s, C-7); 33.23 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=7.35$, C-9); 31.41 (s, C-8).

^{31}P -NMR-Untersuchungen am metallierten Phosphaallen 74

Die ^{31}P -Messungen (101.257 MHz) der Reaktion von Phosphaallen 73 mit n-BuLi wurden in einer THF/THF-d₈-Mischung durchgeführt.

Während im protonengekoppelten Spektrum das Phosphaallen 73 als Triplet bei $\delta=+56.71$ ppm (-20°C, $^3\text{J}_{\text{P/H}}=29.3$ Hz) erscheint, ist nach Zugabe von einem Moläquivalent n-BuLi eine drastische Hochfeldverschiebung des Resonanzsignals zu beobachten: Bei $\delta=-87.14$ ppm erscheint ein Dublett mit einer $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung von 14.2 Hz, was nur mit der Lithiumphosphid-Struktur 74c in Einklang zu bringen ist, da auch hier - wie schon im Falle des Lithiumphosphids 72c - keine $^{31}\text{P}-^7\text{Li}$ -Kopplung beobachtet werden konnte (Abb. 2).



74a

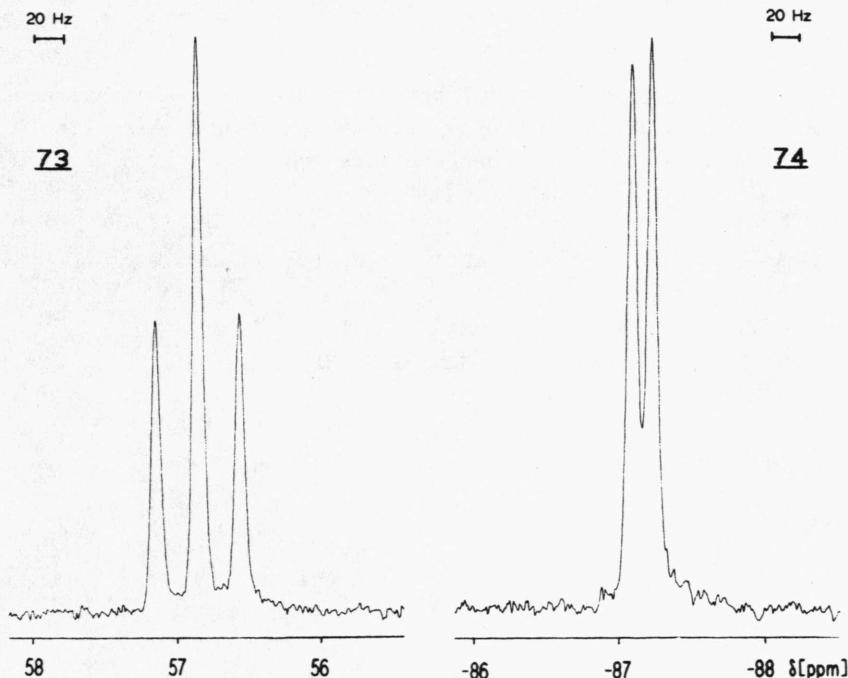
74b

74c

Bei Raumtemperatur färbt sich die ursprünglich orange Meßlösung langsam grün, eine Messung dieser Probe (34°C) liefert ein uneinheitliches Spektrum; offensichtlich tritt bereits bei Raumtemperatur die Zersetzung von 74 ein.

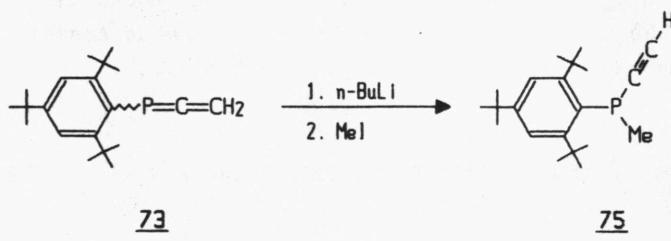
Die Zugabe von zwei Moläquivalenten n-BuLi zu 73 bei -20°C ergibt ebenfalls kein einheitliches Spektrum: Neben zwei Signalen bei -94.53 bzw. -95.31 ppm im Verhältnis 2:1 ist eine sehr breite Absorption bei $\delta = -86.79$ ppm zu beobachten. Keines dieser Signale zeigt im ^1H -gekoppelten Spektrum eine erkennbare Struktur. Offensichtlich kann auch das zweite Proton durch Lithium ausgetauscht werden, eine Aussage über die Struktur erscheint uns jedoch nicht möglich.

Abb. 2: ^{31}P -NMR-Spektren von 73 und 74 (101.257 MHz; THF/ THF-d_8 , -20°C)



Umsetzungen des metallierten Phosphaallens 73 mit Methyl-
iodid und Trimethylchlorsilan

Wird das Phosphaallen 73 bei -25°C in THF mit einem Moläqivalent n-BuLi umgesetzt und nach 15-minütiger Reaktionszeit ein Überschuß an Methyliodid zugespritzt, so zeigt das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts eindeutig das Vorliegen des Phosphans 75. Signale, die einer Allenstruktur zugeordnet werden können, sind nicht zu beobachten (Versuch 17a).



Auch das IR-Spektrum (Film) bestätigt mit den Absorptionen der (=C-H)-Valenzschwingung bei 3290 cm⁻¹ und der (C≡C)-Schwingung bei 2240 cm⁻¹ das Vorliegen von 75.

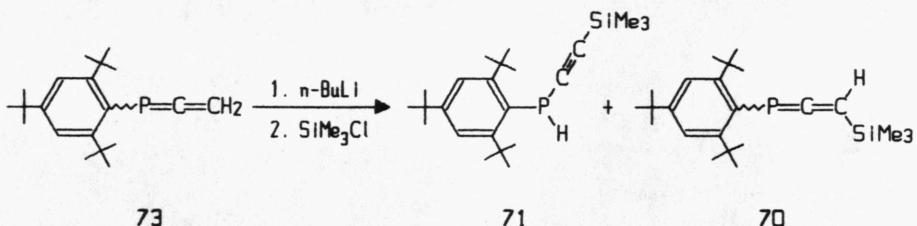
¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃, δ[ppm])

p-tBu:	δ=1.30 (s, 9H)
Methyl:	δ=1.51 (d, ² J _{P/H} =8.76 Hz, 3H)
o-tBu:	δ=1.62 (s, 18H)
=C-H:	δ=3.21 (d, ³ J _{P/H} =1.63 Hz, 2H)
m-Protonen:	δ=7.40 (d, ⁴ J _{P/H} =2.51 Hz, 2H)

Wird das Metallierungsprodukt 74 statt mit Methyliodid mit Trimethylchlorsilan umgesetzt, so ergibt sich ein völlig anderes Produktspektrum (Versuch 17b):

Im IR-Spektrum (Film) der erhaltenen Rohproduktmischung zeigt keine Absorption einer acetylenischen C-H-Schwingung, jedoch ist sowohl das Signal einer C=C-Valenzschwingung bei 2120 cm⁻¹ als auch, wenn auch nur schwach, die typische Absorption der P-H-Valenzschwingung bei 2420 cm⁻¹ zu beobachten. Außerdem erscheint bei 1700 cm⁻¹ eine intensive Bande, die der C=C-Schwingung im Phosphaallengerüst zugeordnet werden könnte.

Das ¹H-NMR-Spektrum läßt durch Vergleich mit Literaturdaten [65] den Schluß zu, daß bei dieser Abfangreaktion sowohl das 3-Trimethylsilyl-3-H-phosphaallen 70 als auch das tautomere Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 71 im Verhältnis 3:1 gebildet wurde.



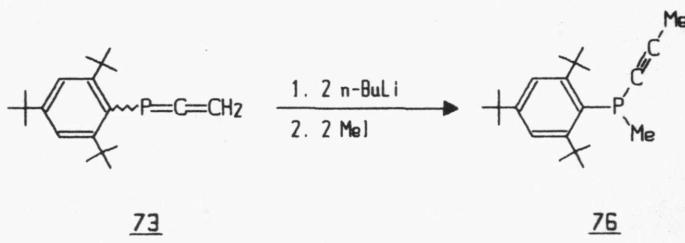
Zur Interpretation dieser recht unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse muß wieder auf die sterische Abschirmung des Phosphors hingewiesen werden. So liefert die Umsetzung von 74 mit Methyliodid ganz offensichtlich das - nach den Ergebnissen der NMR-Untersuchung erwartete - Phosphan 75, während die Umsetzung von 74 mit dem sterisch anspruchsvollen Trimethylchlorsilan das Phosphaallen 71 ergibt, das vermutlich unter den Reaktionsbedingungen teilweise zum tautomeren Phosphan 70 umlagert.

Auch die Möglichkeit der zweifachen Metallierung von 73 eröffnet interessante Aspekte:

Ergab die ^{31}P -NMR-Untersuchung des doppelten Metallierungsprodukts von 73 kein eindeutiges Ergebniss, so zeigten die Abfangreaktionen mit Methyliodid oder Trimethylchlorsilan eine erstaunliche Übereinstimmung:

Wird Phosphaallen 73 mit zwei Moläquivalenten n-BuLi in THF bei -25°C umgesetzt und anschließend Methyliodid zugespritzt, so erhält man als Rohprodukt ein schwach gelbliches Öl, das nach einiger Zeit in farblosen Nadeln kristallisiert (Versuch 18a).

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts wird deutlich, daß nur ein Produkt gebildet wurde, und zwar das Alkinylphosphoran 76:

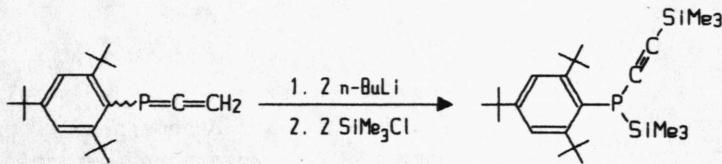


Das IR-Spektrum (Film) zeigt nur eine charakteristische Bande bei 2190 cm^{-1} , die der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden muß.

^1H -NMR-Spektrum von 76 (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]):

p-tBu:	$\delta=1.30$ (s, 9H)
P-Me:	$\delta=1.47$ (d, $2J_{\text{P}/\text{H}}=8.54$ Hz, 3H)
o-tBu:	$\delta=1.62$ (s, 18H)
$\equiv\text{C}-\text{Me}$:	$\delta=2.00$ (d, $4J_{\text{P}/\text{H}}=3.77$ Hz, 3H)
m-Protonen:	$\delta=7.39$ (d, $4J_{\text{P}/\text{H}}=2.40$ Hz, 2H)

Auch die Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan liefert als einziges Reaktionsprodukt das Phosphan 65 als zähes Öl (Versuch 18b):



73

65

Spektroskopische Daten von 65:

IR-Spektrum (Film):

ν (C-H)	: 2960, 2910, 2880 cm^{-1}
ν (C≡C)	: 2080 cm^{-1}
ν (Si(CH ₃) ₃)	: 1250, 865, 840 cm^{-1}

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃, δ [ppm]):

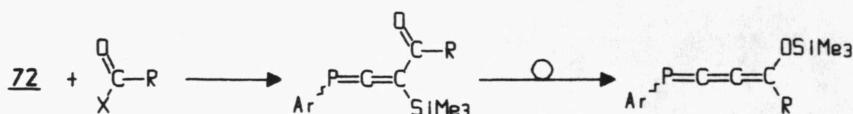
P-(Si(CH ₃) ₃):	δ =0.06 (d, $^3J_{P/C}$ =5.5 Hz, 9H)
\equiv C-(Si(CH ₃) ₃):	δ =0.33 (s, 9H)
p-tBu:	δ =1.39 (s, 9H)
o-tBu:	δ =1.74 (s, 18H)
m-Protonen:	δ =7.40 (d, $^4J_{P/H}$ =2.5 Hz, 2H)

I.6. Umsetzungen von Trimethylsilylethinyl-lithiumphosphid 72 mit Carbonsäurederivaten

Wie im Abschnitt I.4. ausgeführt wurde, muß das Metallierungsprodukt von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 offensichtlich als Lithiumphosphid 72c angesehen werden. Als Nukleophil zeigt es - möglicherweise aus Gründen der sterischen Abschirmung - ambidentes Verhalten: So ergibt die Hydrolyse von 72 ein Phosphan/Phosphaallen-Produktverhältnis von etwa 5:1 [59], die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan sogar 1:7.

Diese Ergebnisse gaben den Anlaß zu weiteren Untersuchungen des ambidenten Verhaltens von 72. Als Reaktionspartner erschienen uns Carbonsäurederivate aus folgenden Gründen recht vielversprechend:

- * Die sterische Abschirmung des Carbonyl-Kohlenstoffs ist durch verschiedene große Substituenten in weiten Grenzen variierbar.
- * Auch die Reaktivität der Carbonylgruppe gegenüber Substitution ist durch die Abstufung Säurechlorid - Ester - Carboxylate leicht beeinflußbar.
- * Wenn die Acylierung tatsächlich in 3-Stellung erfolgt, so ist aus dem primär zu erwartenden carbonylsubstituierten Phosphaallen der Zugang zu Phosphabutatrienen über eine 1,3-Trimethylsilylwanderung denkbar:

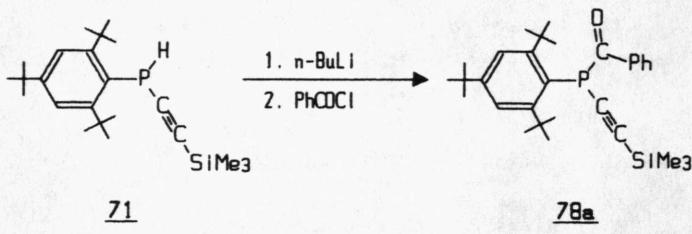


Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

Umsetzung von 72 mit Benzoylchlorid

Wird eine Lösung des Lithiumphosphids 72 - hergestellt durch Umsetzung von Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 71 mit n-BuLi in THF bei -50°C - langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von Benzoylchlorid getropft, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Benzol/Petrolether(40-60) (1:1) und anschließender Umkristallisation aus Ethanol ein gelbes, kristallines Produkt. Schmp. 125.5-126.5°C.

Aus den spektroskopischen Daten muß geschlossen werden, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um das Acylphosphan 78a handeln muß. Ausb. 58%. Ein weiteres definiertes Reaktionsprodukt konnte nicht gefunden werden (Versuch 19a).



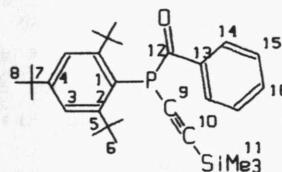
Das IR-Spektrum (KBr) von 78a zeigt neben der C=C-Valenzschwingung bei 2100 cm⁻¹ die intensive Absorption der Carbonylgruppe bei 1635 cm⁻¹.

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₆D₆, δ[ppm]):

Si(CH ₃) ₃ :	δ=0.05 (s, 9H)
p-tBu:	δ=1.26 (s, 9H)
o-tBu:	δ=1.72 (s, 18H)
o/p-Phenyl	δ=7.01-7.06 (m, 3H)
m-Aryl:	δ=7.67 (d, ⁴ J _{P/H} =3.19 Hz, 2H)
m-Phenyl	δ=7.94-7.97 (m, 2H)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (101.257 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) zeigt nur ein Signal bei $\delta=-20.18$ ppm.

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, C_6D_6 , δ [ppm])



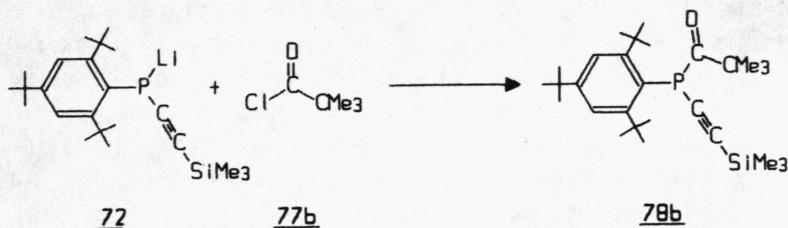
$\delta=212.62$ (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=35.83$ Hz, C-12); $\delta=158.72$ (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=15.31$ Hz, C-2); $\delta=152.71$ (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=2.07$ Hz, C-4); $\delta=140.19-128.17$ (m, C-13/14/15/16); $\delta=124.13$ (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=9.29$ Hz, C-3); $\delta=122.18$ (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=11.28$, C-10); $\delta=104.42$ (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=8.62$, C-9); $\delta=39.67$ (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=4.64$ Hz, C-5); $\delta=35.19$ (s, C-7); $\delta=34.21$ (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=6.02$ Hz, C-6); $\delta=31.32$ (s, C-8); $\delta=-0.53$ (s, C-11).

Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) von 77a:

M^{+*} , $m/z=478$ (40% rel. Int.);
 $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8)^{+*}$, 422 (30%);
 $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^{+*}$, 421 (38%);
 $(\text{M}-\text{PhCO})^{+*}$, 373 (68%);
 $(373-\text{CH}_3)^{+*}$, 358 (7%), $m^*(373 \rightarrow 358)=343.60$;
 $(358-\text{H})^{+*}$, 357 (17%), $m^*(358 \rightarrow 357)=356.00$;
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{P})^{+*}$, 275 (16%);
 $(\text{PhCO})^{+*}$, 105 (100%).

Umsetzung von 72 mit Pivaloylchlorid 77b

Auch die analoge Umsetzung des Lithiumphosphids 72 mit dem sterisch anspruchsvolleren Pivaloylchlorid 77b führte zu dem entsprechenden Acylphosphan 78b, das durch Umkristallisation aus n-Hexan als farblose Nadelbüschel (Schmp. 139.5–140.5°C) isoliert werden konnte (Versuch 19b).



Die Acylphosphanstruktur von 78b ist ebenfalls durch spektroskopische Daten abgesichert:

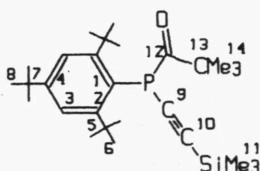
Das IR-Spektrum zeigt wieder die charakteristischen Absorptionen der C=C-Gruppe (2070 cm^{-1}) und der C=O-Gruppe bei 1650 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von 78b (250 MHz, C_6D_6 , $\delta[\text{ppm}]$):

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$:	$\delta=0.11$ (s, 9H)
p-tBu:	$\delta=1.26$ (s, 9H)
Pivaloyl:	$\delta=1.39$ (d, $^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=1.23\text{ Hz}$, 9H)
o-tBu:	$\delta=1.71$ (s, 18H)
m-Aryl:	$\delta=7.66$ (d, $^4\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=3.19\text{ Hz}$, 2H)

Auch für 78b zeigt das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) nur ein Signal bei $\delta=-21.10\text{ ppm}$.

¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz, C₆D₆, δ[ppm]):



δ=224.14 (d, ¹J_{P/C}=55.73 Hz, C-12); δ=158.61 (d, ²J_{P/C}=15.26 Hz, C-2); δ=152.17 (d, ⁴J_{P/C}=4.67 Hz, C-4); δ=124.13 (d, ³J_{P/C}=9.29 Hz, C-3); δ=123.9 (d, ²J_{P/C}=13.27, C-10); δ=104.73 (d, ¹J_{P/C}=9.60, C-9); δ=50.48 (d, ²J_{P/C}=33.83 Hz, C-13); δ=39.84 (d, ³J_{P/C}=4.64 Hz, C-5); δ=35.11 (s, C-7); δ=34.16 (d, ⁴J_{P/C}=5.97 Hz, C-6); δ=31.24 (s, C-8); δ=28.00 (d, ³J_{P/C}=4.67 Hz, C-14); δ=-0.53 (s, C-11).

Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) von 77b:

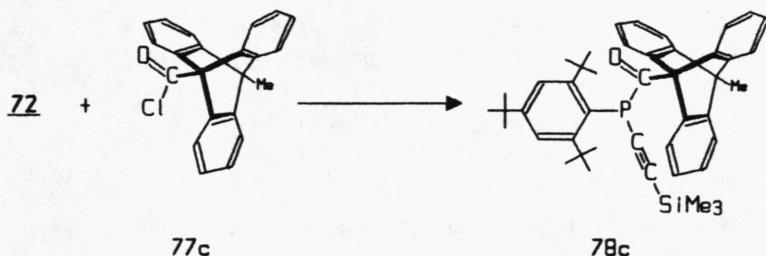
M⁺, m/z=458 (36% rel. Int.);
(M-CH₃)⁺, 443 (14%);
(M-C₄H₈)⁺, 402 (18%);
(M-C₄H₉)⁺, 401 (20%);
(402-CH₃)⁺, 387 (8%);
(M-tBuCO)⁺, 373 (98%);
(SiMe₃)⁺, 73 (29%);
(C₄H₉)⁺, 57 (100%).

Nachdem auch die Umsetzung von 72 mit Pivaloylchlorid 77b nur zum Acylphosphan 78b führte, versuchten wir den Angriff in der 3-Stellung des Ethinylphosphids durch den Einsatz eines extrem sperrigen Säurechlorids zu erzwingen. Geeignet erschien uns dazu das 9-Methyl-triptycylchlorid 77c:

Umsetzung von 72 mit 9-Methyl-triptycylchlorid 77c

Das aus der Reaktion des Lithiumphosphids 72 mit dem Säurechlorid 77c erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt ($\text{SiO}_2/\text{Benzol/Petrolether (40/60) 1:2}$) und die gelbe Fraktion aus Ethanol/Methanol umkristallisiert. Schmp. 145–148°C (Versuch 19c).

Auch hier zeigen die spektroskopischen Untersuchungen eindeutig, daß – entgegen unseren Erwartungen – nur das Acylphosphphan 78c gebildet wurde.



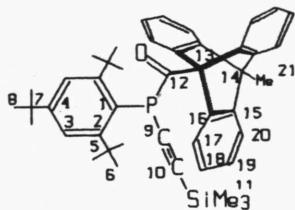
Das IR-Spektrum (KBr) von 78c zeigt wieder die typischen Absorptionen bei 2110 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung) und 1640 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung).

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]) von 78c:

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$:	$\delta = -0.03$ (s, 9H)
p-tBu:	$\delta = 1.31$ (s, 9H)
o-tBu:	$\delta = 1.75$ (s, 18H)
9-Trypt-CH ₃ :	$\delta = 2.02$ (d, ${}^7J_{\text{P}/\text{H}} = 0.94$ Hz, 3H)
m-Aryl:	$\delta = 7.66$ (d, ${}^4J_{\text{P}/\text{H}} = 3.19$ Hz, 2H)
Trypt:	$\delta = 6.75 - 6.68$ (m, 6H), $\delta = 7.07 - 7.16$ (m, 3H), $\delta = 7.85 - 8.02$ (m, 6H)

Auch die Resonanzfrequenz im ³¹P-NMR-Spektrum (101.257 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) liegt mit $\delta = +2.11$ ppm in dem für Acylphosphane typischen Bereich.

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, C_6D_6 , δ [ppm])



$\delta=215.75$ (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=68.33$ Hz, C-12); $\delta=157.77$ (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=14.60$ Hz, C-2); $\delta=152.69$ (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=1.99$ Hz, C-4); $\delta=143.01$ (s, C-15); $\delta=145.49$ (s, C-16); $\delta=126.04-120.67$ (m, C-17/18/19/20); $\delta=124.20$ (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=3.32$ Hz, C-3); $\delta=121.50$ (s, C-10); $\delta=102.51$ (s, C-9); $\delta=72.49$ (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=36.49$ Hz, C-13); $\delta=48.71$ (s, C-14); $\delta=39.65$ (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=3.98$ Hz, C-5); $\delta=35.23$ (s, C-7); $\delta=34.70$ (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=6.63$ Hz, C-6); $\delta=31.30$ (s, C-8); $\delta=14.10$ (s, C-21); $\delta=-0.67$ (s, C-11).

Das es sich bei 78c um ein "overcrowded system" handelt, macht vor allem das Massenspektrum deutlich:

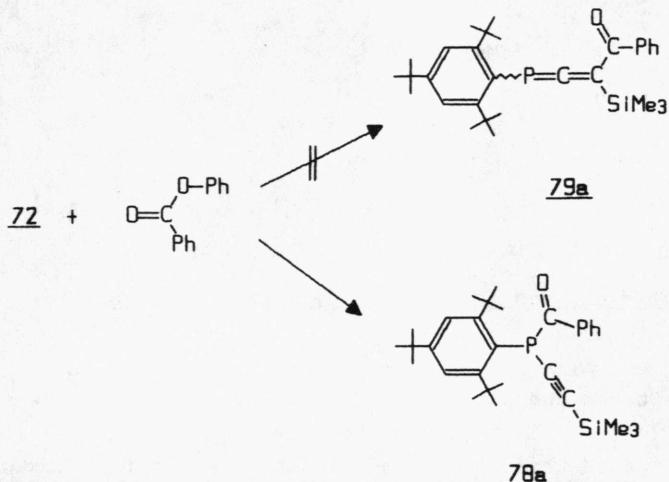
So zeigt das EI-MS (12 eV) von 78c kein Signal des Molekül-peaks bei $m/z=668$, die Fragmentionen mit dem höchsten m/z -Verhältnis sind bei $m/z=373$, 295 und 267 zu beobachten, was auf einen sehr leichten Zerfall von 78c schließen lässt.

Im FD-MS ist schließlich auch massenspektroskopisch mit dem Molekülpeak bei $m/z=668$ das Vorliegen des Acylphosphans 78c abgesichert, jedoch tritt auch hier eine Fragmentierung auf:

M^{+*} , $m/z=668$ (100% rel. Int.)
 $(\text{M}^{+*}- \text{Me-Tript-CO})^{+}$, 373 (13%)
 $(\text{Me-Tript-CO})^{+}$, 295 (6%)
 $(\text{Me-Tript-H})^{+*}$, 268 (2%)

Umsetzung von 72 mit Benzoësäurephenylester

Durch den Übergang von Säurechloriden auf Ester hofften wir die Reaktivität der Carbonylgruppe soweit zu verringern, daß eine Konkurrenz zwischen den beiden denkbaren Reaktionsprodukten Acylphosphoran 78a und Phosphaallen 79a möglich ist:

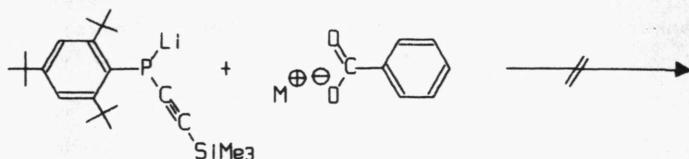


Die Umsetzung von 72 mit Benzoësäurephenylester bei -78°C in THF führte jedoch wieder in über 56%-iger Ausbeute zu dem bereits beschriebenen Acylphosphoran 78a. Das Phosphaallen 79a oder ein mögliches Folgeprodukt konnte nicht beobachtet werden (Versuch 20).

Umsetzung von 72 mit Salzen der Benzoësäure

Eine weitere drastische Verminderung der Reaktivität der Carbonylgruppe ist durch den Einsatz von Carboxylaten möglich.

Jedoch zeigte weder die Reaktion von 72 mit Lithiumbenzoat noch mit Natriumbenzoat eine erkennbare Umsetzung. Selbst 2-tägiges Refluxieren der Reaktionsmischung lieferte nach der Aufarbeitung nur Zersetzungprodukte (Versuch 21).

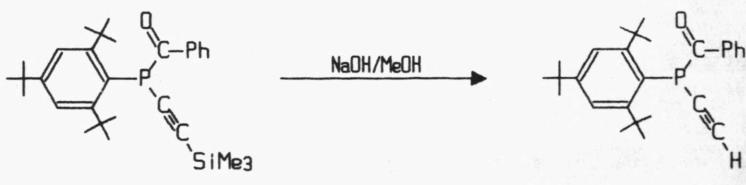


72

Entsilylierung des (Trimethylsilylethinyl)acylphosphans 78a

Zur weiteren Charakterisierung der Acylphosphane 78 war die Darstellung des Ethinyl-acylphosphans 80a von Interesse. Als einfachste Methode erschien uns dazu die Entsilylierung des Acylphosphans 78a:

In Anlehnung an die Entsilylierung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 (Versuch 16) wurde eine Mischung von 78a in THF/Methanol mit 2 N Natronlauge kurz geschüttelt, angesäuert und anschließend sofort aufgearbeitet. Die Umkristallisation aus Ethanol lieferte 80a in Form farbloser Kristalle, Schmp. 139–141°C (Versuch 22).



78a

80a

Im IR-Spektrum (KBr) von 80a ist die acetylenische C-H-Schwingung deutlich als scharfes Signal bei 3250 cm^{-1} , die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2030 cm^{-1} zu beobachten. Die Carbonylgruppe absorbiert bei 1640 cm^{-1} , während die charakteristische Bande der Trimethylsilylgruppe verschwunden ist.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CDCl_3 , $\delta[\text{ppm}]$):

p-tBu: $\delta=1.36$ (s, 9H)
o-tBu: $\delta=1.62$ (s, 18H)
 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$: $\delta=3.65$ (breites s, 1H)
m-Aryl: $\delta=7.62$ (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=3.0\text{ Hz}$, 2H)
Phenyl: $\delta=7.16-7.85$ (m, 5H)

Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) ist wieder nur ein Signal bei $\delta=-19.24\text{ ppm}$ zu beobachten.

Das Fragmentierungsmuster von 80a im Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) weist große Ähnlichkeiten mit dem von 78a auf:

$\text{M}^{+\bullet}$, $m/z=406$ (14% rel. Int.);
 $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^{\bullet+}$, 350 (14%);
 $(\text{M}-^*\text{C}_4\text{H}_9)^{\bullet+}$, 349 (27%);
 $(\text{M}-^*\text{PhCO})^{\bullet+}$, 301 (19%);
 $(\text{PhCO})^{\bullet+}$, 105 (100%);
 $(\text{C}_6\text{H}_5)^{\bullet+}$, 77 (19%).

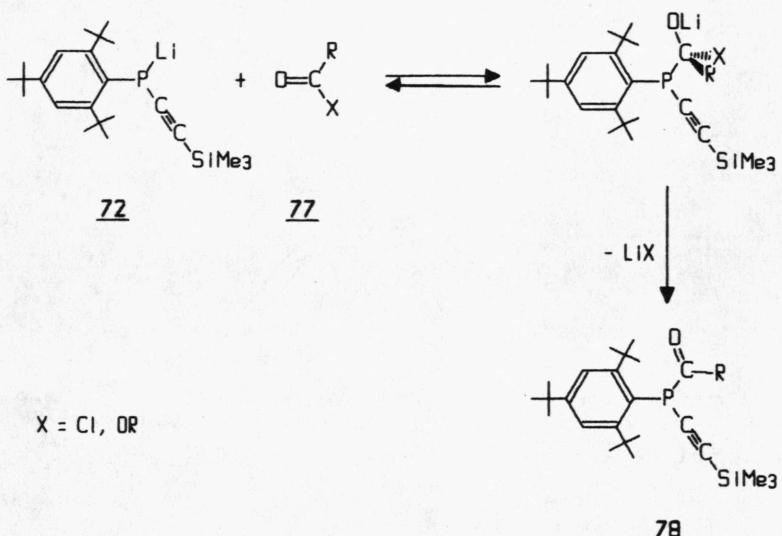
II. 1-Phosphabutatriene und ihre Dimeren

Wie die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels zeigen, geht der nucleophile Angriff des Trimethylsilylethinylphosphids 72 auf die Carbonylgruppe von Carbonsäurederivaten offenbar ausschließlich vom Phosphor unter formaler Substitution von Halogenid bzw. Alkoholat aus.

Derartige Substitutionen an Carbonylgruppen folgen in der Regel einem Additions/Eliminierungs-Mechanismus, wobei durch Addition des angreifenden Nucleophils X^- eine angenähert tetraedrische Zwischenstufe entsteht, aus der im folgenden die nucleofuge Abgangsgruppe Y^- unter Rückbildung der C-O-Doppelbindung austritt [78]. Dabei ist prinzipiell jeder Schritt reversibel:



Für die Reaktion von Lithiumphosphid 72 mit den Carbonsäurederivaten 77 lässt sich hiernach folgender Reaktionsablauf vermuten (die LiX -Eliminierung sollte irreversibel sein):

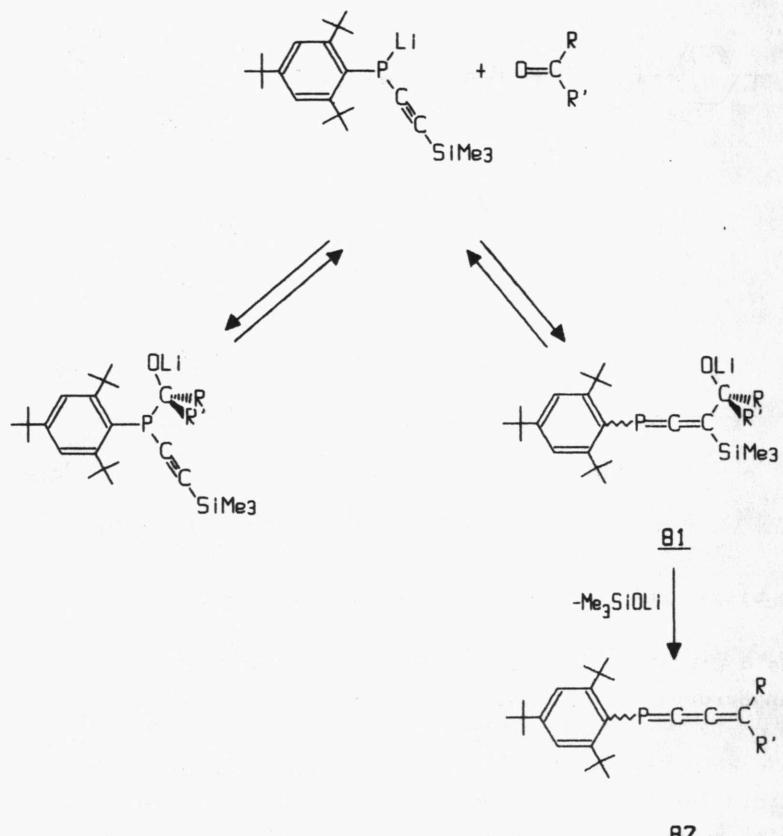


In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage:

Was geschieht, wenn die Carbonylfunktion über keine gute Abgangsgruppe verfügt, wie z.B. in Ketonen?

In diesem Fall stellt die Addition des nucleophilen Phosphids an die Carbonylgruppe gewissermaßen eine Sackgasse dar: die Weiterreaktion unter Eliminierung von X^- ist nicht möglich. Ein nucleophiler Angriff aus der 3-Stellung des Phosphids 72 heraus würde zu einer Phosphaallen-Zwischenstufe 81 führen, die sich möglicherweise durch Eliminierung von Trimethylsilanolat zum Phosphabutatrien 82 der Rückreaktion entziehen könnte.

Somit wäre der von uns gewünschte Angriff aus der 3-Stellung von 72 heraus – auch wenn er deutlich langsamer ist – mit der Addition des Phosphids an die Carbonylgruppe konkurrenzfähig:



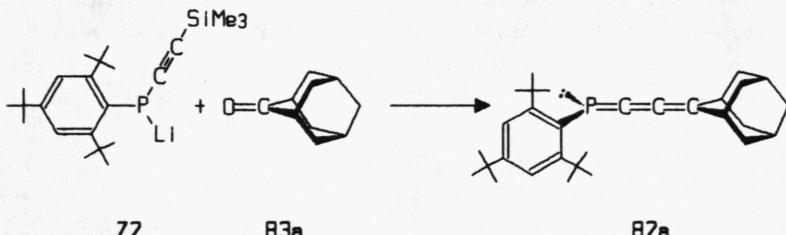
Die folgenden Umsetzungen sollen zeigen, ob dieses Modell - es entspricht formal einer Wittig-Peterson-Olefinierung [58] - eine brauchbare Arbeitshypothese darstellt.

II.1. Synthese von Phosphabutatrienen aus Trimethylsilyl-ethinylphosphid 72 und Ketonen

II.1.1. Aliphatisch substituierte Phosphabutatriene

Die Existenzfähigkeit von Phosphabutatrienen wurde immer im Zusammenhang mit der kinetischen Stabilisierung durch spe-
rige Substituenten gesehen. Aus diesem Grund erschien uns für die Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Ketonen zunächst der Einsatz des sterisch anspruchsvollen 2-Adamantons 83a als angebracht:

Das Adamanton 83a wurde bei -78°C in THF vorgelegt, die rot-orange Lösung von Lithiumphosphid 72 in THF zugetropft und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Abfangen des entstehenden Lithiumsilanols wurde Trimethylchlorsilan im Überschuß zugespritzt und noch einige Minuten gerührt. Nach dem Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen der Salze konnte durch zweimalige Umkristallisation aus Ethanol eine definierte, leicht gelbliche Substanz, Schmp. 124-126°C isoliert werden (Versuch 23a). Das MS-Spektrum lässt aufgrund des Molekülpeaks bei $m/z=462$ tatsächlich auf das Vorliegen des Phosphabutatriens 82a schließen:



Auch die übrigen spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit der angenommenen Phosphabutatrienstruktur:

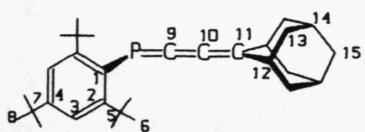
Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von 82a (60 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) ist aufgrund der Geometrie von Phosphabutatrienen eine Aufspaltung der Adamantylsignale in Absorptionen der trans- bzw. cis-ständigen Protonen zu erwarten, eine Auflösung der breiten Signale gelang jedoch nicht:

p-tBu: $\delta=1.30$ (s, 9H)
o-tBu: $\delta=1.57$ (s, 18H)
Adamantyl: $\delta=1.35-2.88$ (breites m, 14H)
m-Aryl: $\delta=7.40$ (d, $^{4}\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=1.0$ Hz, 2H)

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}-\text{NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) wird nur ein scharfes Signal bei $\delta=119.53$ ppm beobachtet, im protonen-gekoppelten Spektrum erscheint ein verbreitertes Signal dessen Feinstruktur nicht aufgelöst werden konnte. Die beobachtete Resonanz von 82a liegt im Bereich der von G. Märkl und J. Sejpka beschriebenen ersten Vertreter der Phosphabutatriene [45].

Die aus dem $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ erhaltenen Daten zeigen sehr deutlich die Aufspaltung der Adamantylabsorptionen in eine cis- und transständige Hälfte. Die Zuordnung der Signale stützt sich im Falle der Adamantylgruppe auf den Vergleich mit Adamanton bzw. Adamantonoxim [79]. Die Absorptionen der Kumulenketlenstoffe wurden in Anlehnung an den Vorschlag von J. Sejpka [67] zugeordnet, eine Absicherung und eingehendere Diskussion dieser Zuordnung wird im Kapitel II.3 vorgenommen.

¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) von 82a:



δ=185.37 (d, ${}^1J_{P/C}=21.23$ Hz, C-9); 157.94 (d, ${}^2J_{P/C}=26.54$ Hz, C-10); 154.03 (d, ${}^2J_{P/C}=1.99$ Hz, C-2); 149.27 (s, C-4); 136.66 (d, ${}^1J_{P/C}=61.70$ Hz, C-1); 135.40 (d, ${}^3J_{P/C}=39.14$ Hz, C-11); 121.84 (s, C-3); 39.59 (s, E-C-12); 39.30 (d, ${}^4J_{P/C}=1.33$ Hz, Z-C-12); 38.59 (s, E-C-13); 38.48 (s, Z-C-13); 38.30 (s, C-5); 36.86 (s, C-15); 34.90 (s, C-7); 33.41 (d, ${}^4J_{P/C}=6.63$ Hz, C-6); 31.35 (s, C-8); 27.96 (s; C-14).

Das IR-Spektrum (KBr) von 82a (Abb. 3) zeigt neben den C-H-Valenzschwingungen bei 2980, 2940, 2920 und 2860 cm⁻¹, sowie den aromatischen C=C-Absorptionen bei 1600 cm⁻¹ eine sehr charakteristische Bande bei 1960 cm⁻¹, die offenbar dem Phosphabutatriengerüst zugeordnet werden kann. Eine weitergehende Diskussion erfolgt im Kapitel II.3.

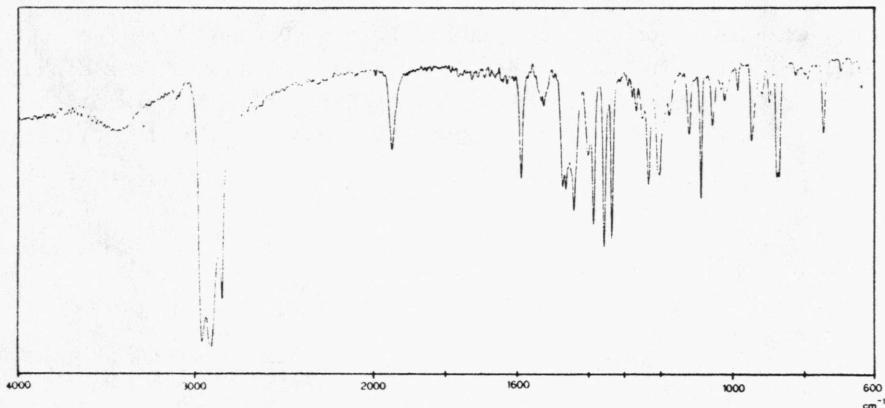


Abb. 3: IR-Spektrum (KBr) von 82a.

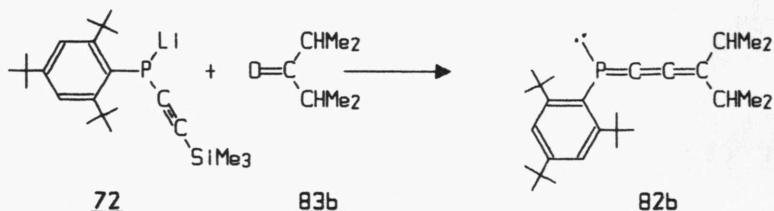
Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 82a:

M^{++} , m/z=434 (rel. Int. 11%);
 $[M-CH_3]^{+}$, 419 (9%);
 $[M-C_4H_9]^{+}$, 377 (100%);
 $[377-CH_3]^{++}$, 362 (31%);
 $[C_{18}H_{27}P]^{++}$, 277 (17%);
 $[\text{Adamantyl}]^{+}$, 134 (13%);
 $[C_4H_8]^{++}$, 56 (48%);

Nachdem sich nun gezeigt hatte, daß Phosphabutatriene tatsächlich über den, der Peterson-Wittig-Olefinierung analogen Weg dargestellt werden können, galt es, den sterischen Einfluß der Substituenten auf die Stabilität der Phosphabutatriene aufzuklären. Hierzu wurden zunächst die Umsetzungen von 72 mit aliphatischen Ketonen untersucht.

1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-di(iso-propyl)-phosphabuta-1,2,3-trien 82b

Die Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Di(iso-propyl)keton 83b bei -78°C in THF liefert ein öliges Rohprodukt, das sich durch Chromatographie (SiO_2 /Petrolether (40-60)) reinigen lässt. Das Phosphabutatrien 82b fällt als schwach gelbes Öl in 61% Ausb. an (Versuch 23b).



Auch hier zeigt das IR-Spektrum (Film) das charakteristische Signal bei 1950 cm^{-1} , das wir der $\text{P}=\text{C}=\text{C}-\text{Einheit}$ zuordnen:

$\nu(\text{C}-\text{H}) :$	2965, 2910, 2875 cm^{-1}
$\nu(\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{C}) :$	1950 cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C}) :$	1595 cm^{-1}

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CDCl_3) sind die Absorptionen der E- bzw. Z-ständigen iso-Propylgruppen deutlich voneinander getrennt (Abb. 4). Wie auch bei den Phosphaalkenen [80,81,82] und den bekannten Phosphabutatrienen [67] zeigt die E-iso-Propylgruppe eine etwas größere Kopplungskonstante zum Phosphor als die Z-ständige iso-Propyleinheit. Allerdings ist bei 82b dieser Effekt sehr gering.

Deutlicher ist die unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden stereoisomeren Substituenten: Die Methylgruppen des Z-iso-Propylrests erscheinen mit $\delta=0.69\text{ ppm}$ gegenüber $\delta=1.09\text{ ppm}$ für die E-Einheit deutlich hochfeldverschoben. Für die E- bzw. Z-Methinprotonen der iso-Propylreste fällt der Unterschied mit $\delta=2.21$ bzw. $\delta=2.39\text{ ppm}$ geringer aus.

Betrachtungen am Dreiding-Modell von 82b zeigen unter der Annahme einer nahezu planaren Anordnung der Substituenten am Phosphabutatriengerüst, daß die E-iso-Propylgruppe im inneren Anisotropiekegel des 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylsubstituenten liegt, was zu einer Hochfeldverschiebung führt.

Das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) zeigt mit der Resonanz bei $\delta=+118.50\text{ ppm}$ einen ähnlichen Wert wie bereits das Adamantyl-substituierte Phosphabutatrien 82a.

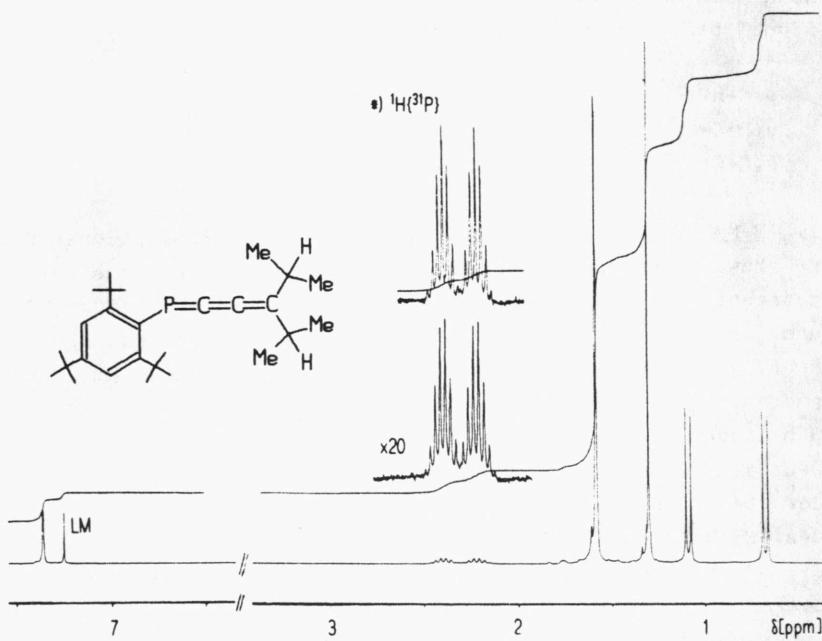
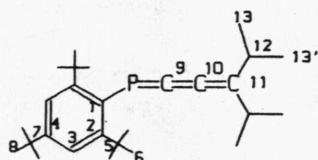


Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 82b
*) ^{31}P -entkoppeltes Teilspektrum

$\text{CH}_3(\underline{\text{Z}}\text{-i-prop})$:	$\delta=0.69$ (d, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.71$ Hz, 6H)
$\text{CH}_3(\underline{\text{E}}\text{-i-prop})$:	$\delta=1.09$ (d, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.75$ Hz, 6H)
p-tBu:	$\delta=1.30$ (s, 9H)
o-tBu:	$\delta=1.58$ (d, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=0.90$ Hz, 18H)
$\text{CH}(\underline{\text{Z}}\text{-i-prop})$:	$\delta=2.21$ (ddsept, $^4J_{\text{H}/\text{H}}=0.60$ Hz, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=6.73$ Hz, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.71$ Hz, 1H)
$\text{CH}(\underline{\text{E}}\text{-i-prop})$:	$\delta=2.39$ (ddsept, $^4J_{\text{H}/\text{H}}=0.60$ Hz, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=6.80$ Hz, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.75$ Hz, 1H)
m-Aryl:	$\delta=7.36$ (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.32$ Hz, 2H)

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) stimmt mit der Phosphabutatrienstruktur gut überein. Die Methyl-Kohlenstoffatome zeigen - entsprechend ihrer cisoiden bzw. transoiden Position - zusammen mit der Diastereotropie insgesamt 4 Signale:



δ =191.67 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=25.21$ Hz, C-9); 160.73 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=19.19$ Hz, C-10); 153.72 (s, C-2); 149.18 (s, C-4); 140.67 (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=41.80$ Hz, C-11); 136.34 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=61.04$ Hz, C-1); 121.40 (s, C-3); 38.06 (s, C-5); 34.84 (s, C-7); 34.67 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=2.65$ Hz, E-C-12); 33.89 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=3.32$ Hz, Z-C-12); 33.36 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=7.29$ Hz, C-6); 31.30 (s, C-8); 22.12 (s, E-C-13); 21.86 (s, E-C-13'); 21.95 (s, Z-C-13); 21.68 (s, Z-C-13').

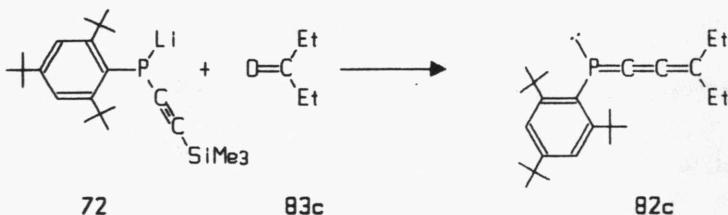
Das Massenspektrum (EI-MS, 70eV) belegt schließlich durch den Molekülpeak sowie durch das Fragmentierungsmuster ebenfalls die angenommene Struktur von 82b:

M^{+*} , $m/z=398$ (rel. Int. 19%);
 $[\text{M}^{+*}\text{CH}_3]^+$, 383 (84%);
 $[\text{M}^{+*}\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 355 (20%);
 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+*}$, 342 (44%) $m^*=293.88$;
 $[\text{M}^{+*}\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 341 (21%);
 $[342-\text{CH}_3]^{+*}$, 327 (30%) $m^*=312.46$;
 $[342-\text{C}_3\text{H}_6]^{+*}$, 300 (21%);
 $[342-\text{C}_3\text{H}_7]^{+*}$, 299 (60%) $m^*=261.41$;
 $[342-\text{C}_4\text{H}_8]^{+*}$, 286 (11%);
 $[342-\text{C}_4\text{H}_9]^{+*}$, 285 (14%);
 $[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{P}]^{+*}$, 276 (11%);
 $[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$, 275 (51%);
 $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 57 (100%).

1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-diethyl-phosphabuta-1,2,3-trien 82c

Überraschenderweise ist auch die Synthese von Phosphabutatrienen 82 mit weniger raumerfüllenden aliphatischen Substituenten in 4-Stellung möglich:

So liefert die Umsetzung von Diethylketon 83c mit Lithiumphosphid 72 in THF bei tiefen Temperaturen nach der chromatographischen Aufarbeitung an SiO_2 mit Petrolether (40-60) ein leicht gelbliches Öl, das eindeutig als 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-diethyl-1-phosphabuta-1,2,3-trien 82c identifiziert wurde, Ausb. 67% (Versuch 23c).



Die gemessenen spektroskopischen Daten entsprechen denen der bereits beschriebenen Phosphabutatriene 82a und 82b:

IR-Spektum (Film):

$\nu(\text{C-H})$:	2970, 2895, 2860 cm^{-1}
$\nu(\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{C})$:	1950 cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C})$:	1585 cm^{-1}

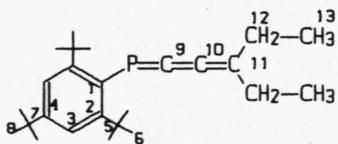
Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) zeigt nur ein scharfes Signal bei $\delta=+119.69$ ppm, das im protonengekoppelten Spektrum als sehr breite Absorption erscheint, die nicht aufgelöst werden konnte.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) ist wieder eine relativ große Differenz in den chemischen Verschiebungen der $\underline{\text{E}}$ - bzw. $\underline{\text{Z}}$ -Ethylgruppe zu beobachten:

$\text{CH}_3(\underline{\text{Z}}\text{-Ethyl})$:	$\delta=0.58$ (t, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.31$ Hz, 3H)
$\text{CH}_3(\underline{\text{E}}\text{-Ethyl})$:	$\delta=1.11$ (t, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.38$ Hz, 3H)
p-tBu:	$\delta=1.30$ (s, 9H)
o-tBu:	$\delta=1.59$ (d, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=0.96$ Hz, 18H)
$\text{CH}_2(\underline{\text{Z}}\text{-Ethyl})$:	$\delta=1.97$ (dtq, $^4J_{\text{H}/\text{H}}=1.69$ Hz, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=12.89$ Hz, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.31$ Hz, 2H)
$\text{CH}_2(\underline{\text{E}}\text{-Ethyl})$:	$\delta=2.16$ (dtq, $^4J_{\text{H}/\text{H}}=1.69$ Hz, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=11.53$ Hz, $^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.38$ Hz, 2H)
m-Aryl:	$\delta=7.36$ (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.32$ Hz, 2H)

Die Ergebnisse der $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen von 82c werden im Kapitel II.3. (Abb. 16) nochmals eingehend diskutiert.

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 82c:



$\delta=189.67$ (d, $^1J_{\text{P}/\text{C}}=23.88$ Hz, C-9); 162.29 (d, $^2J_{\text{P}/\text{C}}=28.53$ Hz, C-10); 153.92 (d, $^2J_{\text{P}/\text{C}}=1.33$ Hz, C-2); 149.38 (s, C-4); 137.83 (d, $^1J_{\text{P}/\text{C}}=61.04$ Hz, C-1); 130.60 (d, $^3J_{\text{P}/\text{C}}=41.13$ Hz, C-11); 121.63 (s, C-3); 38.23 (s, C-5); 34.95 (s, C-7); 33.51 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=6.63$ Hz, C-6); 31.41 (s, C-8); 30.35 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=2.65$ Hz, $\underline{\text{E}}$ -C-12); 29.88 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=3.98$ Hz, $\underline{\text{Z}}$ -C-12); 12.21 (d, $^5J_{\text{P}/\text{C}}=3.98$ Hz, $\underline{\text{E}}$ -C-13); 11.26 (d, $^5J_{\text{P}/\text{C}}=3.32$ Hz, $\underline{\text{Z}}$ -C-13).

Das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 82c (Abb. 5) zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem des Di-iso-propyl-substituierten Phosphabutatriens 82b.

M^{+*} , $m/z=370$ (rel. Int. 10%);
 $[M-^*CH_3]^+$, 355 (48%), $m^*=266.48$;
 $[M-^*C_2H_5]^+$, 341 (8%);
 $[M-C_4H_8]^+*$, 314 (56%);
 $[M-C_4H_9]^+$, 313 (33%);
 $[314-^*CH_3]^+$, 299 (48%);
 $[314-^*C_2H_5]^+$, 285 (40%);
 $[C_{18}H_{28}P]^+$, 275 (48%);
 $[C_{18}H_{27}]^+$, 243 (10%);
 $[C_4H_9]^+$, 57 (100%).

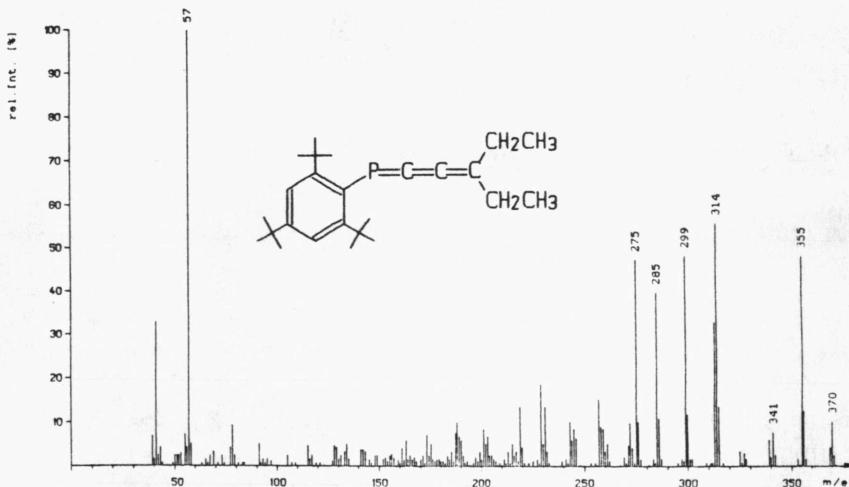


Abb. 5: Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 82c

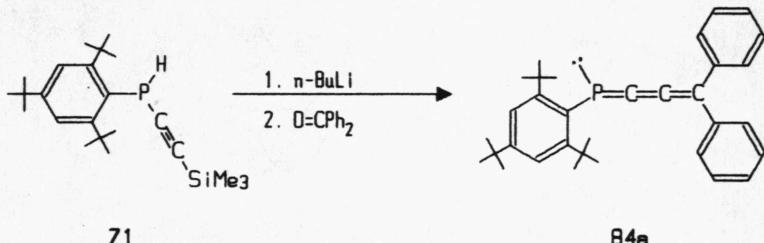
III.1.2. In 4-Stellung aryl-substituierte Phosphabutatriene

Um die Anwendungsbreite der von uns in III.1.1 beschriebenen neuen Synthese von $\lambda^3\sigma^2$ -1-Phosbabuta-1,2,3-trienen festzustellen, sollte auch versucht werden, aryl-substituierte Phosphabutatriene darzustellen.

Neben weiteren Erkenntnissen über die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Substanzklasse war auch ein Vergleich der bei unserer Synthese erzielten Ausbeuten mit denen der nach J. Sejpka [67] dargestellten Phosphabutatriene 84a und 84b von Interesse.

1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-diphenyl-phosphabuta-1,2,3-trien 84a

Die Metallierung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 mit n-BuLi in THF bei -50°C und langsame Zugabe dieser Mischung zu Benzophenon 85a liefert nach der üblichen Aufarbeitung das Diphenylphosphabutatrien 84a als gelbe Kristallnadeln, Schmp. 149-150°C, Ausb. 70% (Versuch 23d).



Die erhaltenen spektroskopischen Daten von 84a stimmen mit den von J. Sejpka [67] ermittelten Werten überein.

IR-Spektrum (KBr) :

ν (C-H) : 2950, 2800, 2860 cm^{-1}

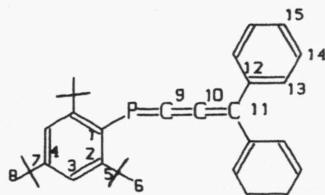
ν (P=C=C=C) : 1940 cm^{-1}

ν (C=C) : 1590 cm^{-1}

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CDCl_3) ist neben den Signalen des 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylrestes bei δ =1.28 ppm (s, 9H, p-tert-Butyl), δ =1.53 ppm (d, $^5J_{\text{P}/\text{H}}=1.09$ Hz, 18H, o-tert-Butyl) und δ =7.34 ppm (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.34$ Hz, 2H, m-Protonen) im Bereich zwischen δ =7.01-7.58 ppm ein komplexes Multiplett der E- bzw. Z-Phenylgruppen zu beobachten.

Die Resonanz im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) bei 157.86 ppm ist gegenüber den aliphatisch substituierten Phosphabutatrienen 82a-c um etwa 40-50 ppm tieffeldverschoben.

Das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 84a zeigt im Bereich der Phenyl-Kohlenstoffatome ein sehr komplexes Signalmuster. Eine Zuordnung zu den einzelnen E- bzw Z-ständigen C-Kernen konnte nicht getroffen werden.



δ =178.69 d, $^1J_{\text{P}/\text{C}}=24.55$ Hz, C-9); 164.84 (d, $^2J_{\text{P}/\text{C}}=36.82$ Hz, C-10); 154.39 (s, C-2); 150.02 (s, C-4); 138.26 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=7.30$ Hz, E-C-12); 138.01 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=7.96$ Hz, Z-C-12); 136.44 (d, $^1J_{\text{P}/\text{C}}=59.05$ Hz, C-1); 129.57-127.70 (m, C-13 bis C-15); 122.32 (d, $^3J_{\text{P}/\text{C}}=45.77$ Hz, C-11); 121.80 (s, C-3); 38.29 (s, C-5); 35.00 (s, C-7); 33.83 (d, $^4J_{\text{P}/\text{C}}=6.64$ Hz, C-6); 31.43 (s, C-8).

Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 84a:

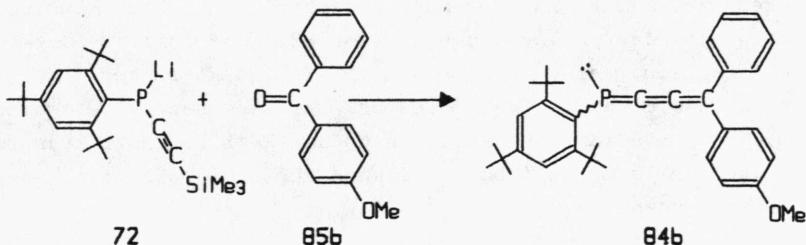
M^{+*} , m/z=466 (rel. Int. 24%);
 $[M-C_4H_8]^{+*}$, 410 (20%) m* = 360.73;
 $[M'-C_4H_9]^{+*}$, 409 (25%);
 $[410-C_4H_8]^{+*}$, 354 (25%) m* = 305.65
 $[410'-C_4H_9]^{+*}$, 353 (15%);
 $[354-C_4H_8]^{+*}$, 298 (24%);
 $[354'-C_4H_9]^{+*}$, 297 (18%);
 $[C_{18}H_{29}P]^{+*}$, 276 (22%);
 $[C_{18}H_{28}P]^{+*}$, 275 (100%);
 $[C_4H_9]^{+*}$, 57 (87%).

1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-phosphabutatrien 84b

Die Peterson-Wittig-analoge Umsetzung von p-substituierten Benzophenonen zu den entsprechenden Phosphabutatrienen gelingt ebenfalls:

So liefert die Reaktion von p-Methoxybenzophenon 85b mit 72 nach der Aufarbeitung ein gelb-oranges, feinkristallines Produkt, das aufgrund seiner spektroskopischen Daten eindeutig als 1:1-Mischung der beiden E/Z-Isomeren des Phosphabutatriens 84b identifiziert werden konnte. Ausb. 62% (Versuch 23e).

Auch 84b wurde bereits von J. Sejpka auf einem anderen Weg dargestellt und charakterisiert.



Spektroskopischen Daten von 84b:

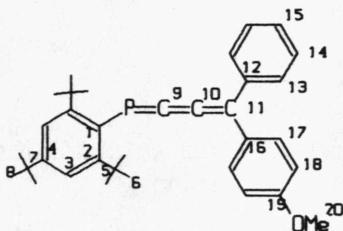
Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen für beide Isomeren je ein scharfes Signal bei $\delta=+150.59$ bzw. $+149.21$ ppm im Verhältnis von etwa 1:1.

Auch das ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 84b lässt das Auftreten von E/Z-Isomeren deutlich erkennen. Durch mehrmalige Chromatographie (SiO_2 /Petrolether(40-60)) gelang zwar keine vollständige Trennung der beiden Isomere, jedoch konnte das Isomerenverhältnis auf etwa 2:1 gesenkt werden, so daß eine teilweise Zuordnung der Resonanzen zu den jeweiligen Isomeren I und II möglich wurde:

	<u>84b-I</u>	<u>84b-II</u>
p-tBu	: $\delta=1.37$ (s)	$\delta=1.35$ (s)
o-tBu	: $\delta=1.61$ (s)	$\delta=1.61$ (s)
-OMe	: $\delta=3.75$ (s)	$\delta=3.83$ (s)
m-Aryl	: $\delta=7.43$ (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.28$ Hz)	$\delta=7.41$ (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.30$ Hz)
Phenyl/		
Anisyl	: $\delta=6.67-7.60$ (m)	

Wir erwarteten von den aromatischen Protonen des p-Methylphenyl-Substituenten aufgrund der zu erwartenden long-range Phosphorkopplung für jedes Isomere den AA'MM'-Teil eines AA'MM'X-Kopplungsmusters, das aber nur teilweise zu identifizieren ist. Die AA'-Resonanzen werden durch das komplexe Multiplett der Phenylgruppen ($\delta=6.88-7.60$ ppm) verdeckt, sichtbar sind jedoch die beiden MM'-Teilspektren des Isomeren I ($\delta \approx 6.67$ ppm, $^3J_{\text{H}/\text{H}} \approx 8.82$ Hz) und Isomeren II ($\delta = 6.90$ ppm, $^3J_{\text{H}/\text{H}} \approx 8.84$ Hz). Eine Zuordnung der E- bzw. Z-Struktur zu den beiden Isomeren I bzw. II kann zur Zeit noch nicht getroffen werden.

Auch eine gesicherte Zuordnung der Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 84b zu den E- bzw. Z-Isomeren ist uns nicht möglich, die folgenden Werte beziehen sich deshalb auf die E/Z-Mischung:



δ =178.17 ($d, {}^1\text{J}_{\text{P/C}}=25.87$ Hz) und 178.02 ($d, {}^1\text{J}_{\text{P/C}}=25.87$ Hz), C-9; 163.21 ($d, {}^2\text{J}_{\text{P/C}}=35.82$ Hz) und 162.86 ($d, {}^2\text{J}_{\text{P/C}}=35.82$ Hz), C-10; 159.91 ($d, {}^7\text{J}_{\text{P/C}}=4.64$ Hz) und 159.40 ($d, {}^7\text{J}_{\text{P/C}}=5.31$ Hz), C-19; 154.42 (s), C-2; 149.85 (s), C-4; 138.27 ($pt, {}^4\text{J}_{\text{P/C}}=7.30$ Hz), C-12; 136.76 ($d, {}^1\text{J}_{\text{P/C}}=59.05$ Hz) und 136.50 ($d, {}^1\text{J}_{\text{P/C}}=59.05$ Hz), C-1; 131.36-128.40 (m), C-14 bis C-18; 122.10 ($d, {}^3\text{J}_{\text{P/C}}=45.11$ Hz), C-11; 121.74 (s), C-3; 113.95 ($d, {}^6\text{J}_{\text{P/C}}=2.65$ Hz) und 113.87 ($d, {}^6\text{J}_{\text{P/C}}=3.33$ Hz), C-18; 55.34 (s) und 55.17 (s), C-20; 38.29 (s), C-5; 35.01 (s), C-7; 33.80 ($d, {}^4\text{J}_{\text{P/C}}=6.63$ Hz), C-6; 31.46 (s), C-8.

Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 84b:

M^+ , m/z=496 (rel. Int. 18%);	
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 481 (3%);	
$[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 465 (5%);	
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 440 (12%);	$[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{P}]^+$, 276 (24%);
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 439 (12%);	$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$, 275 (26%);
$[\text{440}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 384 (12%);	M^{2+} , 248 (14%);
$[\text{440}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 383 (10%);	$[\text{C}_{18}\text{H}_{30}]^+$, 246 (12%);
$[\text{384}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$, 328 (7%);	$[\text{246}-\text{CH}_3]^+$, 231 (84%);
$[\text{384}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 327 (7%);	$[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$, 221 (72%);
$[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{P}]^+$, 277 (39%);	$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 57 (100%).

IR-Spektrum (Film):

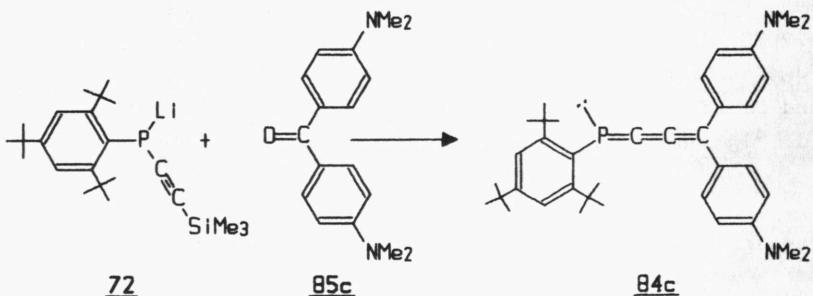
$\nu(\text{C}-\text{H})$: 2955, 2900, 2865 cm^{-1}

$\nu(\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{C})$: 1945 cm^{-1}

$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1590 cm^{-1}

1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-bis(p-dimethylamino-phenyl)-phosphabuta-1,2,3-trien 84c

Wird das Bis(p-dimethylamino)benzophenon 85c mit dem Lithiumphosphid 72 umgesetzt, so erhält man nach Abtrennen der Salze und Umkristallisation aus Acetonitril das bisher noch nicht beschriebene arylsubstituierte Phosphabutatrien 84c in Form weinroter, metallisch glänzender Blättchen, Schmp. 175-179°C (Zers.), Ausb. 45% (Versuch 23f).



72

85c

84c

Bemerkenswert ist im Vergleich zu den bisher beschriebenen Phosphabutatrienen 82a-c und 84a,b die außerordentliche Oxidationsempfindlichkeit von 84c.

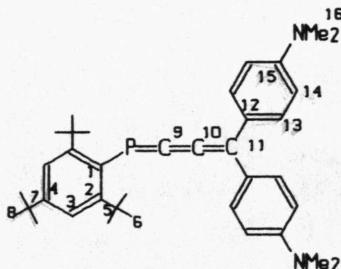
So verfärbten sich frisch bereitete Lösungen von 84c an Luft bereits nach wenigen Minuten von rot nach grün. Im Teil II.2.3 dieser Arbeit wird die Oxidation von 84c mit spektro-elektrochemischen Methoden näher untersucht.

Wegen der Oxidationsempfindlichkeit von 84c wurden alle spektroskopischen Untersuchungen in sorgfältig N_2 -gesättigten Lösungen unter Ausschluß von Luftsauerstoff aufgenommen:

Im ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, Acetonitril-d₃, δ[ppm]) von 84c sind im Aromatenbereich die beiden AA'MM'-Teilspektren der E- bzw. Z-p-Dimethylaminophenyl-Gruppen erkennbar. Die vollständige Analyse dieses Spektraltyps gelang nicht, die im folgenden angegebenen Daten wurden durch Abschätzung erhalten:

- p-tBu: δ = 1.34 (s, 9H)
 o-tBu: δ = 1.60 (d, $^5J_{P/H} = 1.16$ Hz, 18H)
Z-NMe₂: δ = 2.91 (s, 6H)
E-NMe₂: δ = 2.98 (s, 6H)
 m-Aryl: δ = 7.46 (d, $^4J_{P/H} = 1.26$ Hz, 2H)
Z-C₆H₄-: AA'MM'X-Typ (4H)
 $\delta(H_A) \approx 6.53$, $\delta(H_B) \approx 7.05$, $^2J_{A/M} \approx 8.95$ Hz
Z-C₆H₄-: AA'MM'X-Typ (4H)
 $\delta(H_A) \approx 6.73$, $\delta(H_B) \approx 7.37$, $^2J_{A/M} \approx 8.94$ Hz

Die Kumulen-Kohlenstoffatome absorbieren im ¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) von 84c ebenfalls im typischen Bereich:



δ = 175.67 (d, $^1J_{P/C} = 25.87$ Hz, C-9); 157.25 (d, $^2J_{P/C} = 35.16$ Hz, C-10); 154.36 (s, C²); 150.27 (d, $^7J_{P/C} = 3.32$ Hz, Z-C-15); 149.74 (d, $^7J_{P/C} = 4.64$ Hz, E-C-15); 149.12 (s, C-4); 137.60 (d, $^1J_{P/C} = 59.71$ Hz, C-1); 130.68 (d, $^5J_{P/C} = 5.31$ Hz, Z-C-13); 130.17 (d, $^5J_{P/C} = 5.97$ Hz, E-C-13); 126.89 (d, $^4J_{P/C} = 7.30$ Hz, Z-C-12); 126.20 (d, $^4J_{P/C} = 7.96$ Hz, E-C-12); 123.86 (d, $^3J_{P/C} = 56.21$ Hz, C-11); 121.42 (s, C-3); 11.62 (d, $^6J_{P/C} = 1.99$ Hz, Z-C-14); 111.40 (d, $^6J_{P/C} = 2.65$ Hz, E-C-14); 40.17 (s, Z-C-16); 40.02 (s, E-C-16); 38.29 (s, C-5); 34.89 (s, C-7); 33.72 (d, $^4J_{P/C} = 6.63$ Hz, C-6); 31.48 (s, C-8).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) bestätigt durch ein Absorptionssignal bei $\delta=+123.85$ ppm die Phosphabutatrien-Struktur von 84c.

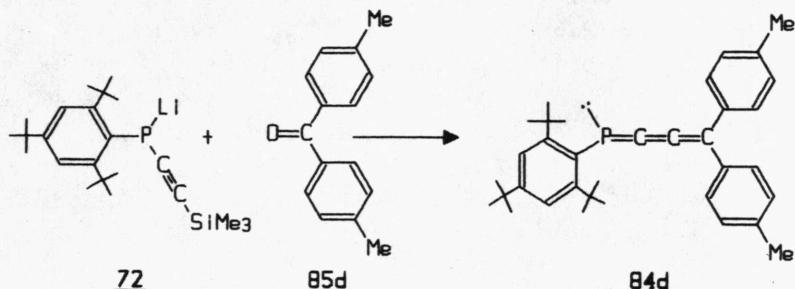
Im IR-Spektrum von 84c erscheint die charakteristische Absorption der ($\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$)-Gruppe in Phosphabutatrienen bei 1940 cm^{-1} .

Das Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) von 84c zeigt eine überraschende Stabilität des Molekülions M^{+*} (rel. Int. =100%). Eine eindeutige Zuordnung der Signale bei $m/z=277$ und $m/z=276$ zu den möglichen Fragmentionen konnte nicht getroffen werden.

M^{+*} , $m/z=552$ (rel. Int. 100%);
 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 537 (10%);
 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+*}$, 496 (7%);
 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 495 (6%);
 $[\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{P}]^+$, 291 (24%);
 $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{P}]^+$ bzw.
 $[\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$, 277 (85%);
 $[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{P}]^{+*}$
bzw. M^{2+} , 276 (52%);
 $[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$, 275 (18%);
 $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}]^{+*}$, 246 (3%);
 $[\text{C}_{246}-\text{CH}_3]^+$, 231 (11%);
 $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 57 (31%).

1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-bis(p-tolyl)-phospha-buta-1,2,3-trien 84d

Auch das 4,4'-Dimethylbenzophenon 85d liefert nach der Umsetzung mit Lithiumphosphid 72 bei -78°C in THF und chromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel mit Benzol/Petrolether(40-60) 1:4 ebenfalls das entsprechende Phosphabutatrien 84d als eine gelbe, kristalline Substanz, die sich aus Ethanol umkristallisieren lässt; feine Nadeln, Schmp. 143-145°C (Zers.), Ausb. 52% (Versuch 23g).



Die spektroskopischen Daten von 84d bestätigen die Phosphabutatrienstruktur:

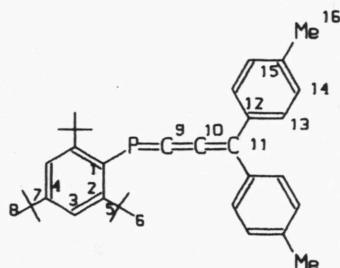
Das IR-Spektrum (KBr) zeigt bei 1940 cm⁻¹ die charakteristische Absorptionsbande der P=C=C=Gruppe in Phosphabutatrienen.

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃, δ[ppm]):

p-tBu:	δ = 1.40 (s, 9H)
o-tBu:	δ = 1.65 (s, 18H)
E-Ar-Me:	δ = 2.28 (d, ⁹ J _{P/H} =2 Hz, 3H)
Z-Ar-Me:	δ = 2.38 (d, ⁹ J _{P/H} =3 Hz 3H)
Aryl:	δ = 6.8-7.7 (m, 10H)

Im ³¹P-NMR-Spektrum wird das Resonanzsignal als Singulett bei δ=150.57 ppm im erwarteten Bereich beobachtet.

¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) von 84c:



δ=178.25 (d, ¹J_{P/C}=25.21 Hz, C-9); 163.22 (d, ²J_{P/C}=35.83 Hz, C-10); 154.28 (s, C-2); 149.68 (s, C-4); 138.18 (d, ⁷J_{P/C}=5.31, E-C-15); 137.67 (d, ⁷J_{P/C}=4.64 Hz, Z-C-15). 136.66 (d, ¹J_{P/C}=57.71 Hz, C-1); 135.61 (d, ⁴J_{P/C}=7.96 Hz, Z-C-12); 135.21 (d, ⁴J_{P/C}=7.96 Hz, E-C-12); 129.40-128.46 (m, C-13,14); 122.55 (d, ³J_{P/C}= 42.46 Hz, C-11); 121.61 (s, C-3); 38.18 (s, C-5); 34.90 (s, C-7); 33.73 (d, ⁴J_{P/C}=6.64 Hz, C-6); 31.38 (s, C-8); 21.11 (s, Z-C-16); 21.13 (s, E-C-16).

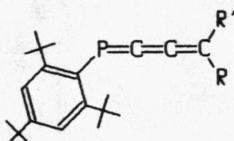
Das Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 84d weist ebenfalls das charakteristische Fragmentierungsmuster von Diaryl-substituierten Phosphabutatrienen auf:

M⁺, m/z=494 (rel. Int. 18%);
[M-CH₃]⁺, 479 (2%);
[M-C₄H₈]⁺, 438 (13%);
[M-C₄H₉]⁺, 437 (15%);
[438-C₄H₈]⁺, 382 (13%);
[438-C₄H₉]⁺, 381 (10%);
[382-C₄H₈]⁺, 326 (8%);
[382-C₄H₉]⁺, 325 (10%);
[C₁₉H₃₂P]⁺, 291 (24%);
[C₁₈H₂₈P]⁺, 275 (37%);
[M-C₁₈H₂₈P]⁺, 219 (73%);
[P-Tol₂CH]⁺, 195 (21%);
[C₄H₉]⁺, 57 (100%).

II.2. Dimere der 1-Phosphabuta-1,2,3-triene

II.2.1. Dimere von in 4-Stellung Alkyl- bzw. H-substituierten Phosphabutatrienen

Wie wir bereits im Kapitel II.1.1. zeigen konnten, sind die aliphatisch substituierten Phosphabutatriene 82a-c als Monomere unter Normalbedingungen stabil und charakterisiert.



82a: R/R'=Adamantyl

82b: R=R'=i-Propyl

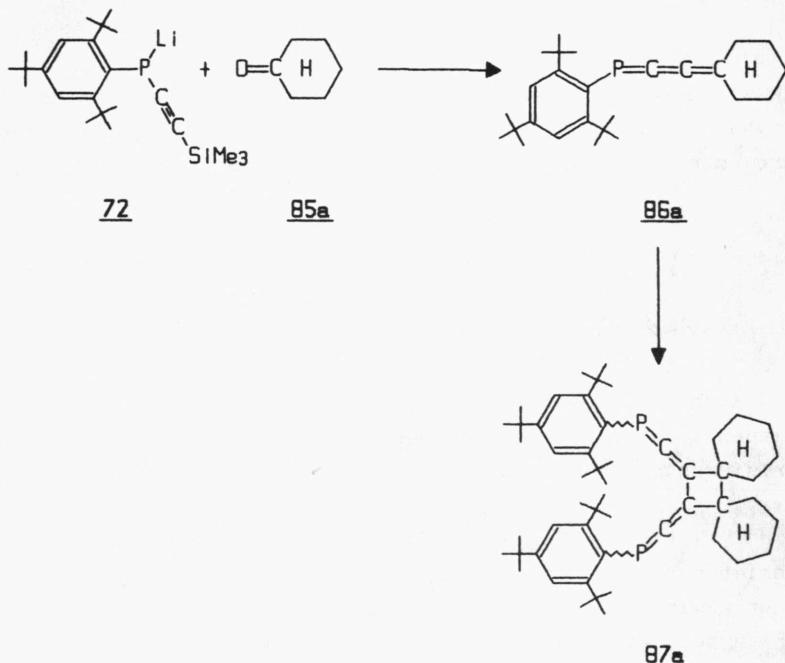
82c: R=R'=Ethyl

Sind auch Phosphabutatriene mit weniger raumerfüllenden Substituenten noch stabil? Werden im Falle der Instabilität Dimerisierungs- bzw. Oligomerisierungsreaktionen beobachtet?

Wird Cyclohexanon 85a - in völliger Analogie zur bereits beschriebenen Darstellung der Phosphabutatriene 82a-c - mit einer äquimolaren Menge des Lithiumphosphids 72 bei -78°C in THF umgesetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, so erhält man nach Abtrennen polymerer Reaktionsprodukte an SiO₂/Benzol und Umkristallisation des Rohprodukts aus Benzol/Acetonitril ein schwach gelbliches, kristallines Produkt 87a, Schmp. 194°C (Zers.) (Versuch 24a).

Die Elementaranalyse bestätigt die Bruttozusammensetzung von 87a als (C₂₆H₃₉P)_n, jedoch machen sowohl das Massenspektrum als auch die osmometrische Molmassenbestimmung deutlich, daß es sich in diesem Fall nicht um das erwartete Phosphabutatrien 86a handelt, sondern vielmehr um ein Dimerisationsprodukt.

Nach den gemessenen spektroskopischen Daten scheint das Vorliegen eines 1,2-Diphosphaphallenyl-cyclobutanderivats 87a als sicher. Auch eine Röntgenstrukturanalyse [83] spricht für diesen Strukturvorschlag, wegen der noch unzureichenden Qualität der Kristalle ist eine Aussage über Bindungswinkel und -längen derzeit noch nicht möglich.



Spektroskopische Daten von 87a:

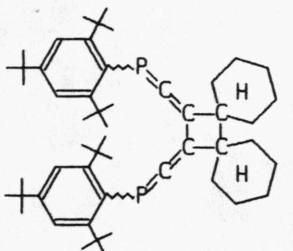
Im IR-Spektrum von 87a sind außer den Absorptionen der C-H-Valenzschwingung bei 2980 , 2900 und 2870 cm^{-1} und den aromatischen C=C-Schwingungen bei 1595 cm^{-1} keine charakteristischen Signale zu erkennen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3) zeigt neben den Signalen der p-tert-Butyl-Gruppen ($\delta=1.31$ ppm, s, 18H) und der o-tert-Butyl-Gruppen ($\delta=1.62$ ppm, breites s, 36H) für die Cyclohexylprotonen nur eine sehr breite, unstrukturierte Absorption bei $\delta=1.12-1.56$ ppm (20H). Die m-Protonen des 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-Restes erscheinen als Dublett bei $\delta=7.35$ ppm ($^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.50$ Hz, 4H).

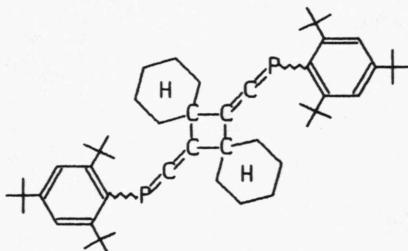
Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) sind zwei Resonanzen bei $\delta=90.64$ ppm (92%) und $\delta=90.5$ ppm (8%) zu beobachten, die gegenüber den Absorptionen der aliphatisch substituierten Phosphabutatriene 82a-c deutlich hochfeld-verschoben sind, jedoch in dem, für Phosphaallene typischen Bereich liegen [65]. Die Zuordnung der beiden Signale gelingt unter Zuhilfenahme sterischer Überlegungen: Danach sollte das Hauptprodukt in der E-Konformation vorliegen.

Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3) von 87a (Abb. 6) wird die Phosphaallenstruktur deutlich. Bemerkenswert ist hier auch das Auftreten von PC-Fernkopplungen am C-1-Kohlenstoff (dd, $^1J_{\text{P/C}}=70.0$ Hz, $^6J_{\text{P/C}}=2.0$ Hz), die wohl durch Kopplung über den Raum erklärt werden müssen.

Das beobachtete Aufspaltungsmuster von C-11 (dd, $^3J_{\text{P/C}}=9.56$ Hz, $^4J_{\text{P/C}}=2.20$ Hz) weist auf die vorgeschlagene 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutan-Struktur von 87a hin; würde ein ebenfalls denkbare 1,3-Bis(phosphaallenyl)cyclobutan 89a vorliegen, so sollte C-11 aus Symmetriegründen zu einem Triplet aufspalten.



87a



89a

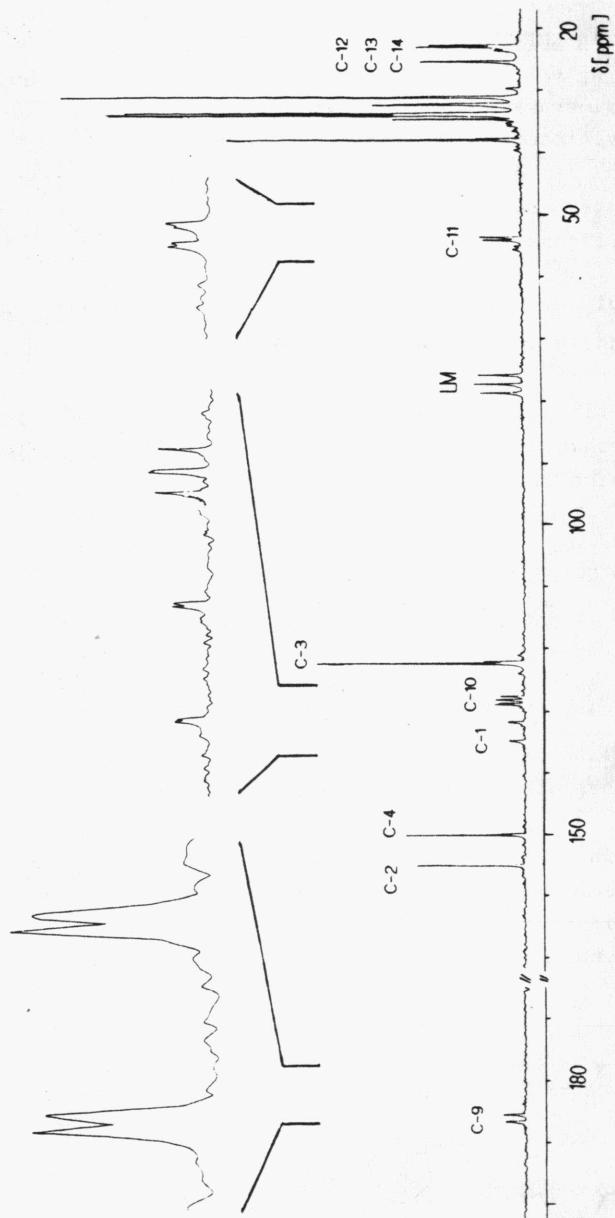
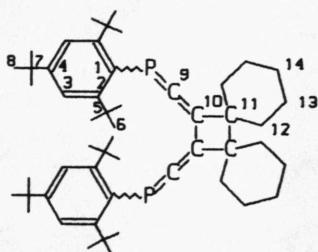


Abb. 6: ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3) von **87a**

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 22.64 MHz, δ [ppm]) von 87a (Abb.6):

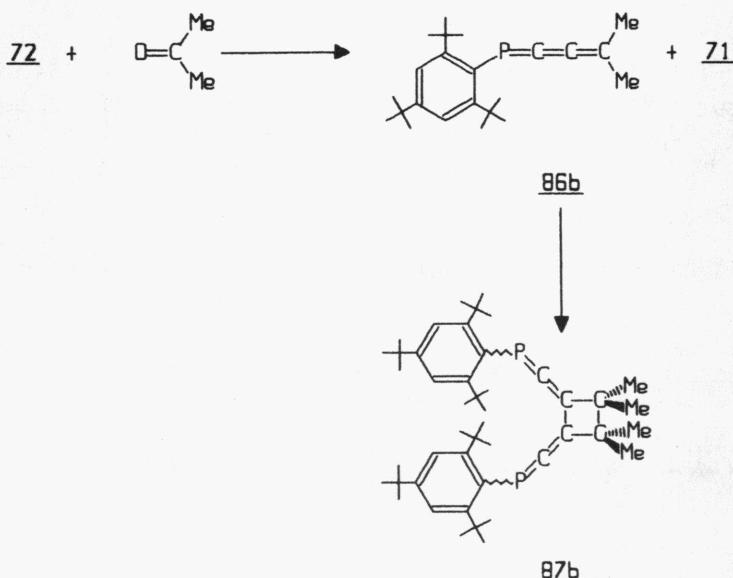


δ =234.89 (dd, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=25.74$ Hz, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=2.21$ Hz, C-9); 154.30 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=2.97$ Hz, C-2); 149.30 (s, C-4); 132.71 (dd, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=70.0$ Hz, $^6\text{J}_{\text{P/C}}=2.0$ Hz, C-1); 127.57 (dd, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=13.97$ Hz, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=12.50$ Hz, C-10); 121.79 (s, C-3); 54.10 (dd, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=9.56$ Hz, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=2.20$ Hz, C-11); 38.15 (s, C-5); 34.87 (s, C-7); 34.04 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=8.09$ Hz, C-6); 31.40 (s, C-8); [25.88 (s), 23.60 (s), 23.28 (s) C-12,13,14].

Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 87a:

$\text{M}^{+\bullet}$, m/z=764 (rel. Int. 6%);
[$\text{M-C}_4\text{H}_8$]⁺, 708 (3%);
[$\text{M-C}_4\text{H}_9$]⁺, 707 (3%);
[708- C_4H_9]⁺, 651 (4%);
[$\text{M-C}_{18}\text{H}_{29}$]⁺, 519 (2%);
[$\text{M}/2$]^{+\bullet}, 382 (8%);
[382- C_4H_8]^{+\bullet}, 326 (9%);
[382- C_4H_9]⁺, 325 (7%);
[$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}$]⁺, 275 (9%);
[$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$]^{+\bullet}, 246 (16%);
[246- CH_3]⁺, 231 (100%);
[C_4H_9]⁺, 57 (65%).

Auch die Reaktion des Lithiumphosphids 72 mit Aceton 85b liefert ein Dimeres des erwarteten Phosphabutatriens 86b. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts erhält man neben viel Ethinylphosphan 71 – gebildet durch Li/H-Austausch von 72 mit Aceton bzw. seinem Enol – das Dimere 87b des erwarteten Phosphabutatriens 86b in 15-%iger Ausbeute als schwach gelbe, kristalline Substanz, Schmp. 184°C (Zers.) (Versuch 24b).



Die spektroskopischen Daten von 87b stehen mit der 1,2-Bis-(phosphaallenyl)cyclobutan-Struktur, entsprechend dem Cyclohexyl-Derivat 87a, in Einklang.

Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl_3) zeigt für die Methylgruppen am Cyclobutanring zwei Singulette bei $\delta=0.83$ ppm und $\delta=1.00$ ppm im Verhältnis 1:1 (Abb. 7). Der Vergleich mit 1,2-Bismethylencyclobutanen [84] zeigt, daß diese 4-Ringe gefaltet sind. Aus diesem Grund ist für die Methylgruppen sowohl eine axiale als auch eine äquatoriale Lage möglich, wodurch das Auftreten von zwei Signalen erklärt wird. Die Zuordnung

der Signale zu den beiden diastereotopen CH_3 -Gruppen ist nicht möglich.

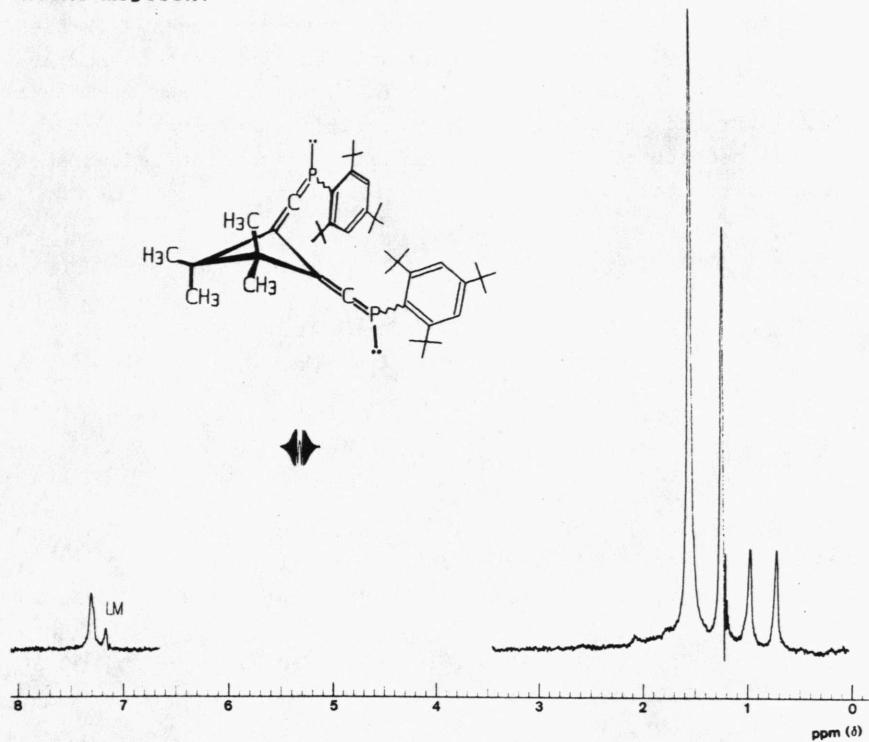
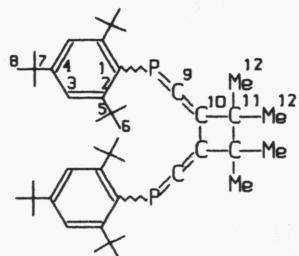


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, δ [ppm]) von 87b

Methyl:	$\delta=0.83$ (s, 6H) und $\delta=1.00$ (s, 6H)
p-tBu:	$\delta=1.28$ (s, 18H)
o-tBu:	$\delta=1.58$ (breites s, 36H)
m-Aryl:	$\delta=7.31$ (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.0$ Hz, 4H)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$, 101.257 MHz) von 87b sind wieder zwei Signale bei $\delta=92.03$ (91%) und 90.52 ppm (9%) zu beobachten, die den beiden möglichen Stereoisomeren zugeordnet werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 87b lässt nur die Resonanzen des Hauptisomeren erkennen. Auch in diesem Fall lässt sich das Auftreten eines ebenso denkbaren 1,3-Bis(phoshaallenyl)cyclobutans aufgrund des Aufspaltungsmusters von C-11 ausschließen. Wie schon im ^1H -NMR-Spektrum wird auch hier für die axiale bzw. äquatoriale Methylgruppe je ein Signal beobachtet. eine gesicherte Zuordnung ist jedoch auch hier nicht möglich:

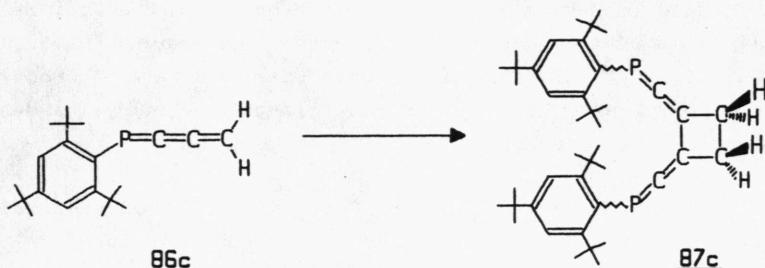


δ =233.27 (dd, $^1\text{J}_{\text{P/C}}$ =29.90 Hz, $^4\text{J}_{\text{P/C}}$ =2.20 Hz, C-9); 153.87 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}$ =3.68 Hz, C-2); 149.43 (s, C-4); 131.94 (dd, $^1\text{J}_{\text{P/C}}$ =68.4 Hz, $^6\text{J}_{\text{P/C}}$ =0.8 Hz, C-1); 128.19 (dd, $^2\text{J}_{\text{P/C}}$ =13.97 Hz, $^3\text{J}_{\text{P/C}}$ =13.97 Hz, C-10); 121.73 (s, C-3); 49.00 (dd, $^3\text{J}_{\text{P/C}}$ =13.97 Hz, $^4\text{J}_{\text{P/C}}$ =2.20 Hz, C-11), 38.09 (s, C-5); 34.97 (s, C-7); 33.88 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}$ =8.05 Hz, C-6); 31.40 (s, C-8); 24.41 (s, C-12); 22.95 (s, C-12').

Massenspektrum (EI-MS, 70) von 87b:

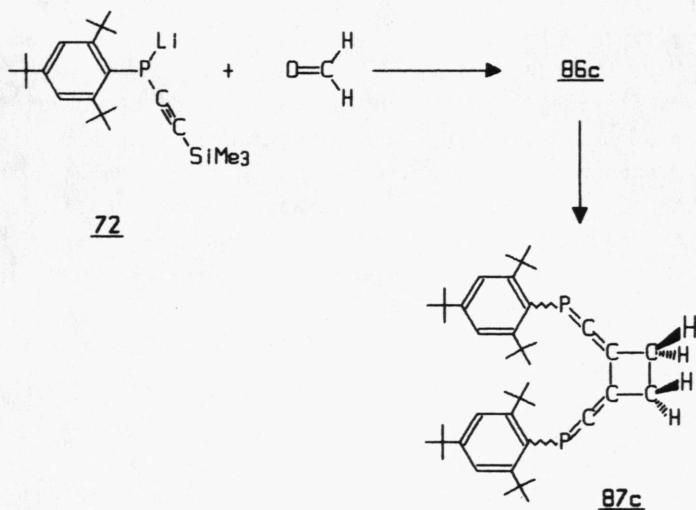
M^{+*} , m/z=684 (rel. Int. 7%);	
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$, 627 (18%);	
$[\text{627}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+*}$, 571 (15%);	
$[\text{571}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+*}$, 515 (5%);	
$[\text{C}_{25}\text{H}_{41}\text{P}]^{+}$, 373 (21%);	
$[\text{M}/2+\text{H}]^{+}$, 343 (8%);	
$[\text{343}-\text{C}_3\text{H}_6]^{+}$, 301 (21%);	$[\text{246}-\text{CH}_3]^{+}$, 231 (74%);
$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^{+}$, 275 (19%);	$[\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$, 57 (100%);
$[\text{C}_{18}\text{H}_{30}]^{+*}$, 246 (10%);	$[\text{C}_3\text{H}_5]^{+}$, 41 (72%);

Aufgrund dieser Erkenntnisse war auch für das in 4-Stellung unsubstituierte 1-Phosphabutatrien 86c eine spontane Dimerisierung zum entsprechenden 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutan 87c zu erwarten:



Die Darstellung von 86c war insbesondere auch zur Absicherung der spektroskopischen Daten der alkylsubstituierten 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutane 87a und 87b interessant.

Dazu bot sich – in völliger Analogie zur Synthese von 87a und 87b – der Weg über die Umsetzung des Lithiumphosphids 72 mit Formaldehyd 85c an:

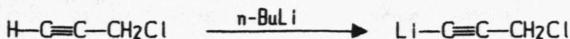


In eine auf -70°C gekühlte Lösung des Phosphids 72 in THF wurde Formaldehyd in einem leichten N₂-Strom einkondensiert. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur und Zugabe von Trimethylchlorsilan wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Nach dem Abfritten der Salze und polymerer Kondensationsprodukte über wenig neutralem Al₂O₃ liefert die Chromatographie des komplexen Produktgemisches neben 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 nur ein definiertes Produkt, Schmp. 178-183°C (Versuch 24c).

Das 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) dieses Produkts zeigt neben den beiden Singulets der o-tert-Butylgruppe (δ =1.33 ppm) und p-tert-Butylgruppe (δ =1.62 ppm) ein breites Signal der m-Protonen (δ =7.43 ppm) sowie eine verhältnismäßig breite, unstrukturierte Absorption bei δ = 2.65 ppm. Die Lage und Integrale dieser Signale lassen die Vermutung zu, daß es sich hier tatsächlich um das erwartete Phosphabutatrien 86c bzw. sein Dimeres 87c handeln könnte.

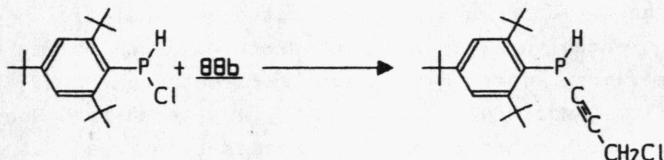
Da die Ausbeute, bezogen auf 87c, nur maximal 1% betrug, versuchten wir das Phosphabutatrien 86c bzw. sein Dimerisationsprodukt 87c auf einem alternativen "klassischen" Weg darzustellen.

Propargylchlorid 88a lässt sich in Ether mit n-BuLi bei -90°C glatt in sein Lithiumacetylid 88b überführen. Tropft man zu dieser Mischung eine äquimolare Lösung von Monochlorphosphoran 47 in Ether erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts an ausgeheiztem Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40-60) 1:4 und anschließender Umkristallisation aus Ethanol das 3-Chlor-1-propinylphosphoran 89 als farblose, derbe Kristallnadeln, Schmp. 82-84°C in 73% Ausbeute (Versuch 25).



88a

88b



47

89

Die spektroskopischen Daten von 89 stehen mit der Alkinylphosphan-Struktur im Einklang:

1H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]):

p-tBu:	1.32 (s, 9H)
o-tBu:	1.62 (s, 18H)
$-\text{CH}_2\text{Cl}$:	4.10 (dd, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=1.53$ Hz, $^5J_{\text{H}/\text{H}}=2.23$ Hz, 2H)
P-H:	5.79 (dt, $^1J_{\text{P}/\text{H}}=248.72$ Hz, $^5J_{\text{H}/\text{H}}=2.23$ Hz, 1H)
m-Aryl:	7.47 (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=2.68$ Hz, 2H)

Das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, CDCl_3) zeigt bei -101.58 ppm ein Dublett mit $^1J_{\text{P}/\text{H}}=248.12$ Hz.

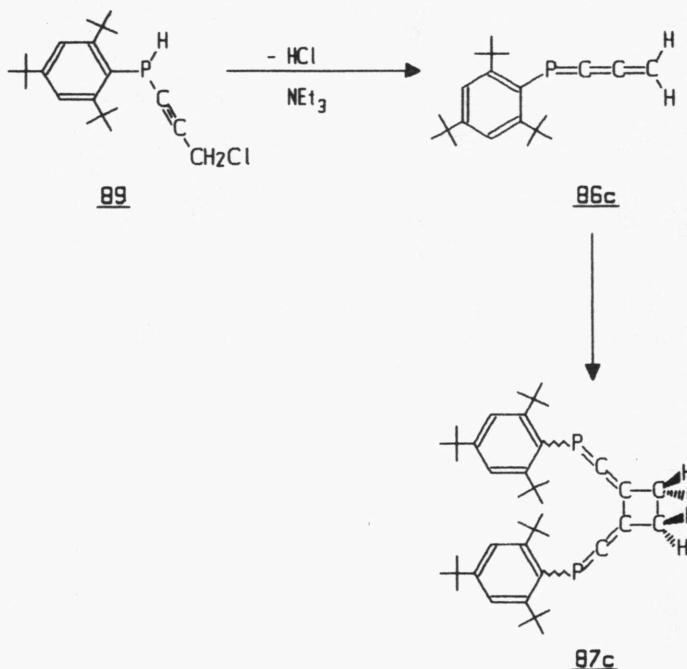
IR-Spektrum (KBr) von 89:

$\nu(\text{C}-\text{H})$:	2960, 2920, 2880 cm^{-1}
$\nu(\text{P}-\text{H})$:	2410 cm^{-1}
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$:	2190 cm^{-1}
$\nu(\text{C}=\text{C})$:	1600 cm^{-1}

Die 1,4-HCl-Eliminierung aus 89 gelingt mit Hilfe von Triethylamin als Hilfsbase.

Hierzu wurde das 3-Chlor-1-propinylphosphan 89 in Triethylamin gelöst. Eine sofortige Verfärbung und Trübung der Reaktionsmischung mit anschließender Salzabscheidung zeigt die HCl-Eliminierung an, die nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur abgeschlossen ist.

Das, nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen von Triethylaminhydrochlorid und polymerer Verunreinigungen durch Filtration über neutralem Al_2O_3 (Akt.-Stufe I, Benzol/Petrolether(40–60) 1:4) erhalten Rohprodukt liefert nach mehrmaliger Umkristallisation aus Petrolether (80–110) eine farblose, feinkristalline Substanz, Schmp. 180–183°C (Zers.), die – wie der Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie des Schmelzpunkts zeigt – offensichtlich mit dem aus Versuch 24c erhaltenen Produkt 87c identisch ist; Ausb. 60% (Versuch 26).

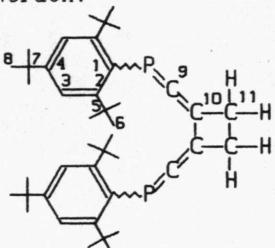


Die gemessenen spektroskopischen Daten zeigen, daß hier tatsächlich das Bis(phosphaallenyl)cyclobutan 87c vorliegt:

Das Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) von 87c belegt eindeutig, daß es sich um das Dimere des 4-Stellung unsubstituierten Phosphabutatriens 86c handelt:

M^{+} , m/z=628 (rel. Int. 5%);
 $[M-CH_3]^{+}$, 613 (2%);
 $[M-C_4H_9]^{+}$, 571 (21%);
 $[571-C_4H_8]^{+}$, 515 (13%);
 $[515-C_4H_8]^{+}$, 459 (1%);
 $[459-C_4H_8]^{+}$, 403 (1%);
 $[M-C_{18}H_{29}]^{+}$, 383 (3%);
 M^{2+} , 314 (2%);
 $[C_{18}H_{28}P]^{+}$, 275 (11%);
 $[C_{18}H_{30}]^{+}$, 246 (5%);
 $[246-CH_3]^{+}$, 231 (35%);
 $[C_4H_9]^{+}$, 57 (58%);
 $[C_4H_8]^{+}$, 56 (100%);
 $[C_4H_7]^{+}$, 55 (97%).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, $CDCl_3$, δ [ppm]) bestätigt ebenfalls die Struktur von 87c. Durch das Aufspaltungsmuster der C-11-Kohlenstoffatome im "off-resonanz"-Spektrum bei $\delta=27.81$ ppm (Dublett vom Triplet) kann die Zuordnung als gesichert angesehen werden:



$\delta=234.02$ (dd, $^1J_{P/C}=23.53$ Hz, $^4J_{PC}=1.47$ Hz, C-9); 153.46 (s, C-2); 149.59 (s, C-4); 131.39 (dd, $^1J_{P/C}=68.3$ Hz, $^6J_{P/C}=2.0$ Hz, C-1); 121.99 (s, C-3); 121.99 (pt, $^2J_{P/C}=14.93$ Hz, $^3J_{P/C}=14.93$ Hz, C-10); 38.06 (s, C-5); 34.96 (s, C-7); 33.38 (d, $^4J_{P/C}=7.30$ Hz, C-6); 31.33 (s, C-8); 27.81 (d, $^3J_{P/C}=13.27$ Hz, C-11).

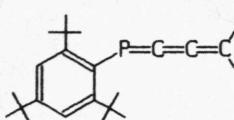
Im ^{31}P -NMR-Spektrum (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) liegt die beobachtete chemische Verschiebung mit $\delta=86.17$ ppm im selben Bereich, der bereits für die Bis(phosphaallenyl)cyclobutane 87a und 87b beobachtet wurde. Auffallend ist hier, daß kein Resonanzsignal eines zweiten Isomeren erscheint.

Das ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm] von 87c zeigt für die Methylengruppen des Cyclobutanrings das charakteristische Aufspaltungsmuster des AA'BB'-Teils eines AA'BB'XX'-Spektrums. Der Grund für die magnetische Inäquivalenz der Methylenprotonen ist wieder in der Faltung des Vierrings zu sehen [84]. Eine leichte Linienverbreiterung – wahrscheinlich wegen der Ringinversion – ist auch noch im ^{31}P -entkoppelten Spektrum zu beobachten, so daß die exakte Analyse hier nicht möglich war.

p-tBu: $\delta=1.33$ (s, 18H)
o-tBu: $\delta=1.62$ (breites s, 36H)
 $-\text{CH}_2-$: $\delta=2.52-2.87$ ppm (m, 4H)
m-Aryl: $\delta=7.44$ (breites s, 4H)

II.2.2. Dimere in 4-Stellung bisarylsubstituierter Phosphabutatriene

Wie wir in den voranstehenden Kapiteln beschrieben haben, lassen sich stabile 1-Phosphabuta-1,2,3-triene 82 und 84 über die Wittig-Peterson-analoge Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Ketonen darstellen.



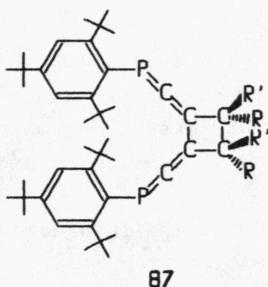
82: R,R'=Adamantyl, Ethyl

Iso-Propyl

84: R,R'=Phenyl, p-Tolyl

Anisyl, p-Me₂NC₆H₄

Die Verringerung des Raumbedarfs der Alkyl-Substituenten in 4-Stellung des Phosphabutatriengründs führte für R,R'=Cyclohexyl, Me, H zu den Dimerisierungsprodukten 87:



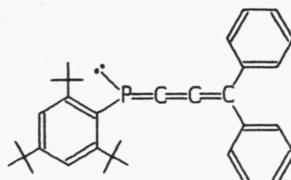
a: R,R'=Cyclohexyl

b: R=R'=Methyl

c: R=R'=H

Wir müssen also davon ausgehen, daß für die Bildung stabiler Phosphabutatriene neben der sterischen Abschirmung des $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphors durch die 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-Gruppe auch eine kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in 4-Stellung notwendig ist.

Für in 4-Stellung Bisaryl-substituierte Phosphabutatriene ist diese Abschirmung offensichtlich gegeben, wie die Existenz des, durch Röntgenstrukturanalyse [19] abgesicherten 4,4-Diphenyl-phosphabutatriens 84a beweist.

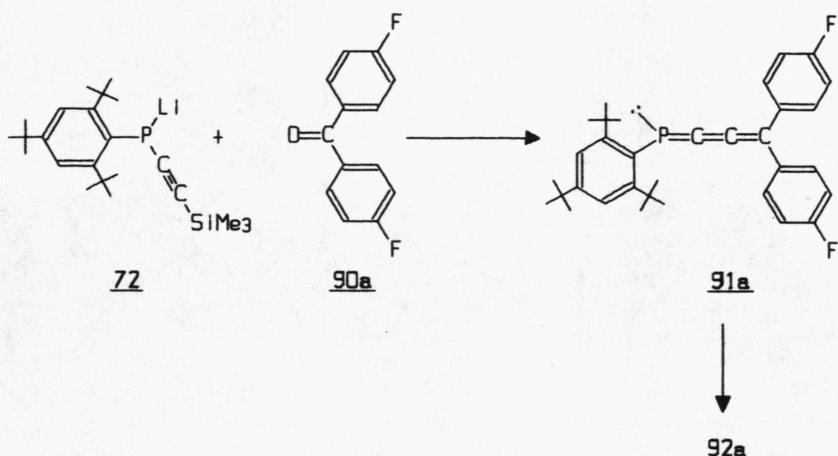


84a

Völlig überraschend war für uns daher das Ergebnis der Umsetzung von 4,4'-Difluorbenzophenon 90a mit dem Lithiumphosphid 72 bei -78°C in THF. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Abtrennen der Salze wurde das Rohprodukt mit Benzol/Petrol-ether (40-60) 1:4 an Kieselgel chromatographiert; durch Umkristallisation aus Ethanol wird eine gelbe, kristalline Verbindung 92a, Schmp. 197-200°C (Zers.) erhalten (Versuch 27a).

Während sowohl das EI-Massenspektrum als auch die Elementaranalyse für das Vorliegen des erwarteten Phosphabutatriens 91a sprachen, lieferte das ^{31}P -NMR-Spektrum von 92a mit $\delta=27.73$ ppm einen zu niedrigen Wert für die angenommene Phosphabutatrienstruktur.

Erst das FD-MS mit dem Molekülpeak bei $m/z=1004$ zeigt, daß es sich hier ebenfalls um ein Dimerisationsprodukt des Phosphabutatriens 91a handelt, das sich jedoch nach den spektroskopischen Daten deutlich von den bisher bekannten dimeren Phosphabutatrienen 87 unterscheiden muß.

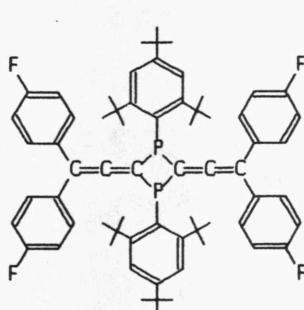


Welche Struktur ist 92a zuzuordnen?

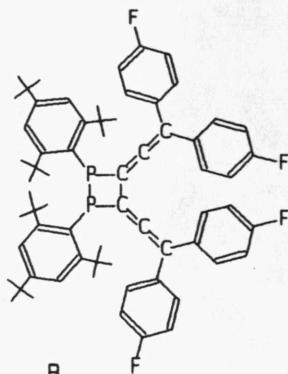
Das IR-Spektrum (KBr) weist bei 1900 cm^{-1} eine Absorptionsbande mittlerer Intensität auf. Da ein Phosphabutatrien auszuschließen ist, kann angenommen werden, daß es sich um die Absorption einer Allengruppe handelt.

Aus dem $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) – es ist nur ein scharfes Signal bei $\delta=27.73\text{ ppm}$ zu beobachten – kann auf die magnetische Äquivalenz der beiden Phosphoratome geschlossen werden.

Die chemische Verschiebung spricht – zusammen mit der im IR-Spektrum beobachteten Allenbande – für das Vorliegen eines Bis(allenyl)phosphans. Prinzipiell sind mit diesen Daten folgende zwei Konstitutionsisomere A und B – entsprechend einer Kopf-Schwanz- bzw. Kopf-Kopf-Orientierung – denkbar:

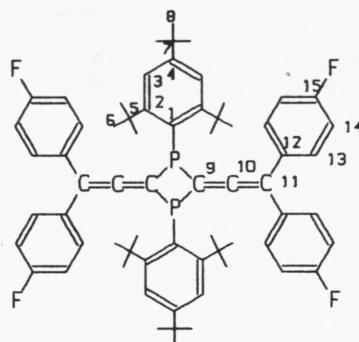


A



B

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) (Abb. 8) bestätigt das Vorliegen der aus dem IR-Spektrum gefolgerten Allenstruktur mit Resonanzsignalen im typischen Bereich bei $\delta=205.85$ (C-10), 111.04 (C-11) und 100.09 ppm (C-9). Sehr charakteristisch ist, daß alle drei Signale der Allen-C-Atome als Triplets erscheinen. Daraus ergibt sich, daß beide Phosphoratome symmetrisch zu jedem Allen-C-Atom liegen müssen, was nur im Strukturvorschlag A erfüllt ist.



$\delta=205.85$ (t, ${}^2J_{\text{P/C}}=18.38$ Hz, C-10); 162.02 (d, ${}^1J_{\text{F/C}}=246.35$ Hz, C-15); 156.74 (t, $J=7.35$ Hz, C-2); 151.64 (s, C-4); 133.06 (d, ${}^4J_{\text{F/C}}=2.94$ Hz, C-12); 130.15 (d, ${}^3J_{\text{F/C}}=8.1$ Hz, C-13); 122.47 (s, C-3); 114.95 (d, ${}^2J_{\text{F/C}}=21.3$ Hz, C-14); 111.04 (t, ${}^3J_{\text{P/C}}=2.21$ Hz, C-11); 100.09 (t, ${}^1J_{\text{P/C}}=22.80$ Hz, C-9); 38.71 (t, $J=2.3$ Hz, C-5); 34.90 (s, C-7); 33.80 (t, $J=5.4$ Hz, C-6); 31.20 (s, C-8).

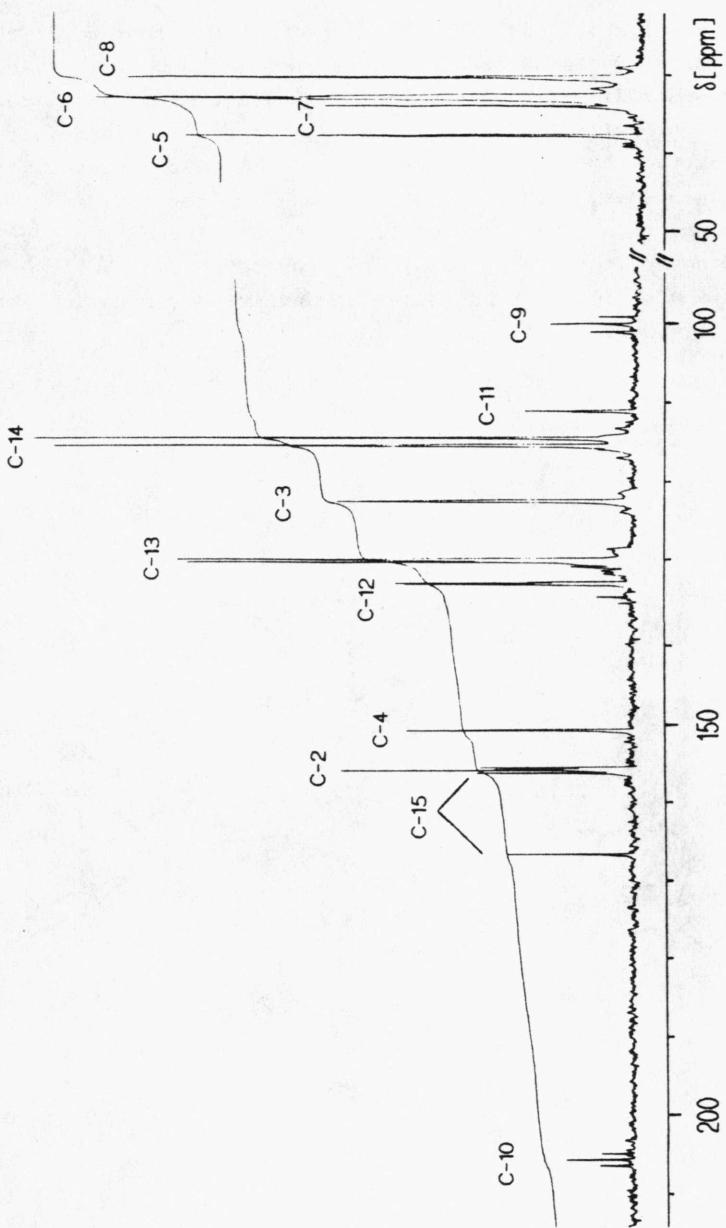


Abb. 8: ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3) von 92a

Die von Prof. Dr. H. Nöth und Dr. K. Polborn [86] durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen des 2,4-Bis[di(p-fluorphenyl)allenyl]-1,3-bis[2,4,6-tri(tert-butylphenyl)]-1,3-diphosphetans 92a (Abb. 9). Die beiden 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-Substituenten sind zueinander transoid angeordnet. Der 1,3-Diphosphetan-Ring ist - wie die Winkelsumme von 359.9° zeigt - praktisch eben, die Verzerrung scheint auf Packungseffekte zu beruhen.

Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt.

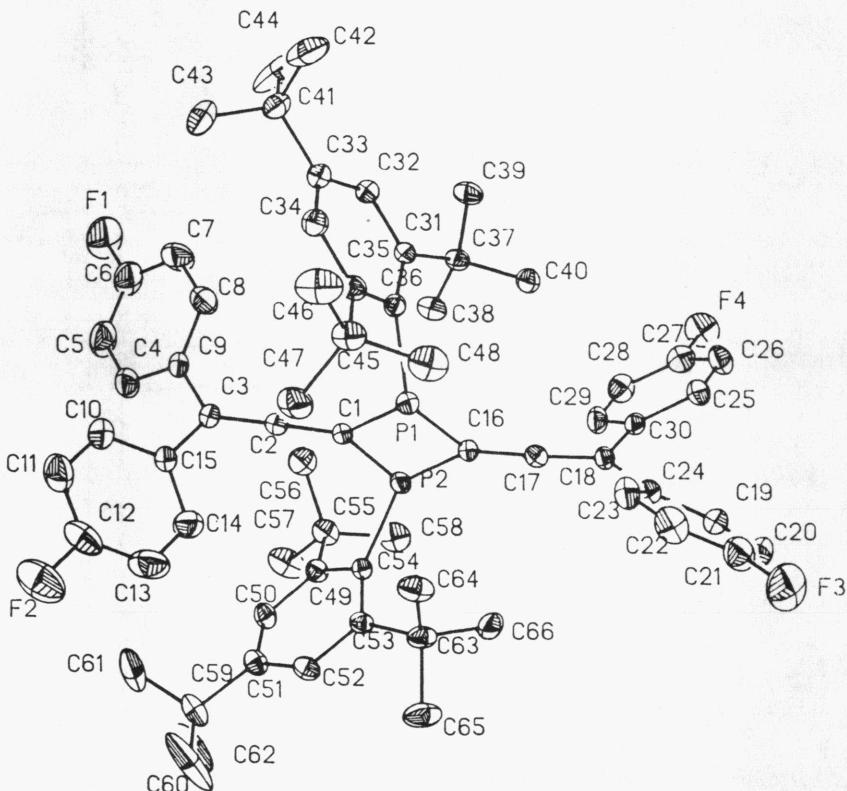


Abb. 9: ORTEP-Plot von 2,4-Bis[di(p-fluorophenyl)allenyl]-1,3-bis[2,4,6-tri(tert-butylphenyl)]-1,3-diphosphetan 92a.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel von 92a

P(1)-C(1)	181.6(4)	C(1)-P(1)-C(16)	84.6(2) °
P(1)-C(16)	184.4(5)	C(1)-P(2)-C(16)	83.6(2) °
P(2)-C(1)	183.1(5)	P(1)-C(1)-P(2)	96.9(2) °
P(2)-C(16)	186.3(4)	P(1)-C(16)-P(2)	94.8(2) °
C(1)-C(2)	129.2(7)	C(1)-C(2)-C(3)	175.9(4) °
C(2)-C(3)	132.1(7)	C(16)-C(17)-C(18)	176.7(5) °
C(16)-C(17)	130.2(6)		
C(17)-C(18)	131.5(7)		
P(1)-C(36)	184.2(4)		
P(2)-C(54)	186.3(4)		

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) von 92a:

p-tBu: δ=1.20 (s, 18H)
 o-tBu: δ=1.44 (breites s, 36H)
 Aromaten-H: δ=6.90-6.93 (m, 16H)
 m-Aryl: δ=7.33 (breites s, 4H)

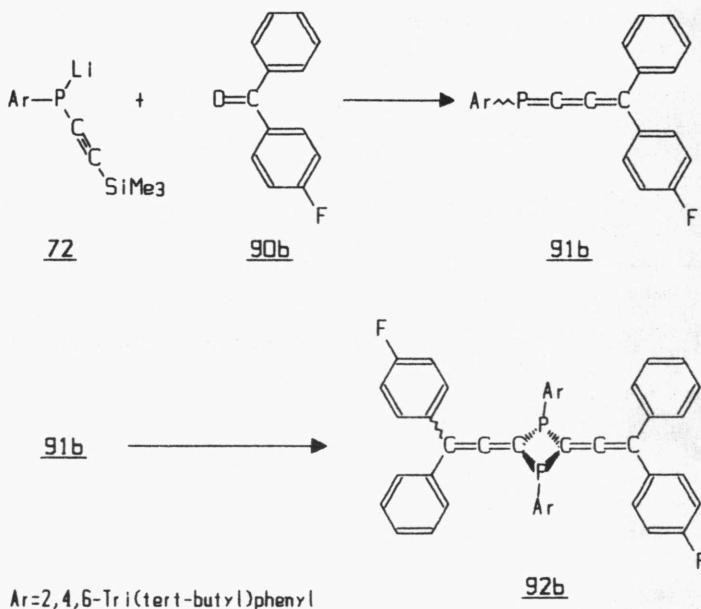
Massenspektroskopische Daten von 92a:

Das FD-MS (CHCl₃) zeigt den Molekülpeak bei m/z=1004; im EI-MS (70 eV, Einlaßtemperatur 200°C) tritt m/z=502 als höchstes Signal auf. Es wird folgende Fragmentierung beobachtet:

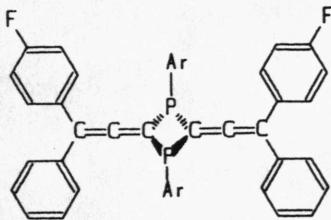
[M/2]⁺, m/z=502 (rel.Int. 59%);
 [M/2-C₄H₈]⁺, 446 (32%), m^{*}=396.247;
 [M/2-C₄H₉]⁺, 445 (27%);
 [446-C₄H₈]⁺, 390 (29%), m^{*}=341.031;
 [390-C₄H₈]⁺, 334 (17%), m^{*}=286.041;
 [C₁₈H₂₈P]⁺, 275 (100%);
 [C₄H₉]⁺, 57 (90%).

Welche Substituenten in den Arylresten in 4-Stellung verringern die Stabilität der erwarteten Phosphabutatriene 91 so, daß eine Dimerisierung beobachtet wird?

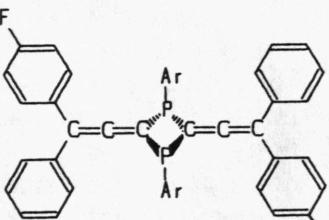
Setzt man 4-Fluorbenzophenon 90b in der üblichen Weise in THF bei -78°C mit dem Lithiumphosphid 72 um, so erhält man nach Aufarbeitung ein gelbes, feinkristallines Produkt, Schmp. 190–194°C (Zers.), bei dem es sich ebenfalls um das 1,3-Diphosphethan 92b handelt. Ausb. 56% (Versuch 27b).



Wegen der unsymmetrischen Substitution der Phenylreste in 92b, sowie der Inversionstabilität des λ^3 -Phosphors sollte es von 92b vier mögliche Stereoisomere geben. Da eine cisoide Anordnung der beiden 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylreste am Phosphor aus sterischen Gründen nicht zu erwarten ist – auch die Röntgenstruktur von 92a zeigt eine transoide Anordnung – sollten nur die beiden E/Z-Isomeren E-92b sowie Z-92b erwartet werden:



Z-92b



E-92b

$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

Die spektroskopischen Daten von 92b sprechen überraschenderweise nicht für das Vorliegen einer Isomerenmischung:

Das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, CDCl_3) weist nur ein Singulett bei $\delta = +28.34$ ppm auf.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3) erscheint im Bereich der aromatischen Protonen von $\delta = 6.7 - 7.4$ ppm ein komplexes Multiplett, das nicht zugeordnet werden kann:

p- $t\text{Bu}$: $\delta = 1.40$ ppm (s, 18H)

o- $t\text{Bu}$: $\delta = 1.65$ ppm (s, 36H)

Aromaten: $\delta = 6.7 - 7.4$ ppm (m, 22H)

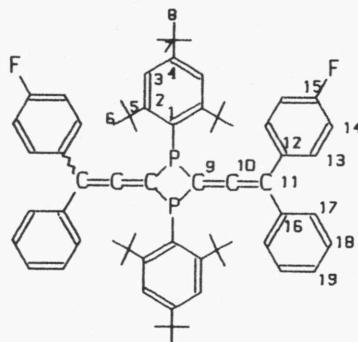
Im IR-Spektrum (KBr) ist bei 92b neben den Absorptionen der C-H-Schwingung bei 2960, 2900 und 2860 cm^{-1} eine Allenbande mittlerer Intensität bei 1900 cm^{-1} zu beobachten.

Wie auch schon bei 92a bestätigt auch hier erst das FD-Massenspektrum den Molekülpeak bei $m/z = 968$, während das höchste Signal im EI-MS bei $m/z = 484$ (entsprechend $[\text{M}/2]^{+*}$) auftritt: $m/z = 484$ bei 100% und $m/z = 968$ bei 20%.

Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 92b:

[M/2]⁺⁺, m/z=484 (rel.Int. 59%);
 [M/2-CH₃]⁺, 469 (4%);
 [M/2-C₄H₈]⁺⁺, 428 (21%);
 [M/2-C₄H₉]⁺, 427 (22%);
 [M/2-C₇H₈]⁺⁺, 392 (100%);
 [392-CH₃]⁺, 377 (27%);
 [C₁₈H₂₈P]⁺, 275 (95%);
 [C₁₄H₉F]⁺, 196 (66%);
 [C₄H₉]⁺, 57 (90%).

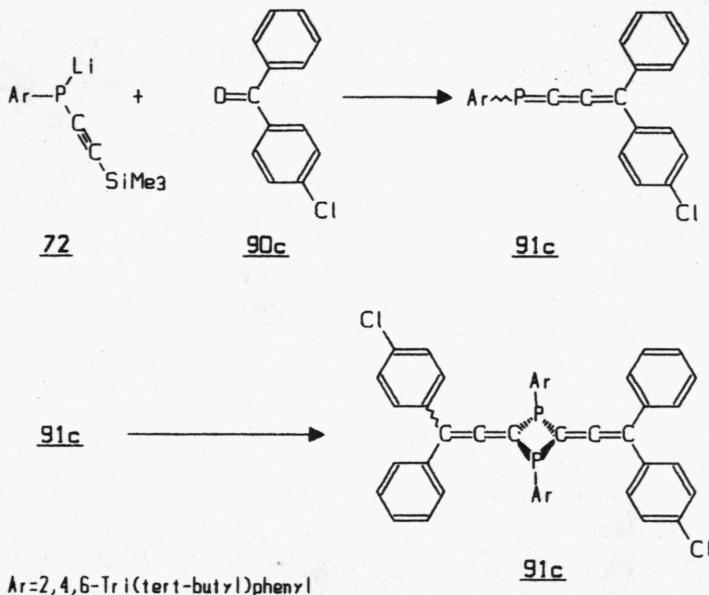
Das ¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) entspricht sowohl in den chemischen Verschiebungen als auch im Kopplungsmuster der entsprechenden C-Kerne der 2,3-Bisallenyl-1,3-diphosphetan-Struktur von 92b. Auch hier gibt es keinen Anhaltspunkt für das Auftreten von Isomeren:



δ=206.11 (t, ²J_{P/C}=18.00 Hz, C-10); 162.92 (d, ¹J_{F/C}=246.35 Hz, C-15); 156.70 (t, J=6.98 Hz, C-2); 151.51 (s, C-4); 137.06 (pt, ⁴J_{P/C}=2.94 Hz, C-16); 133.22 (d, ⁴J_{F/C}=2.94 Hz, C-12); 130.30 (d, ³J_{F/C}=7.35 Hz, C-13); 128.64 (s, C-17); 127.99 (s, C-18); 126.96 (s, C-19), 122.44 (s, C-3); 114.82 (d, ²J_{F/C}=21.33 Hz, C-14); 111.97 (t, ³J_{P/C}=2.21 Hz, C-11); 99.80 (t, ¹J_{P/C}=22.80 Hz, C-9); 38.71 (s, C-5); 34.87 (s, C-7); 33.80 (t, J=5.51 Hz, C-6); 31.20 (s, C-8).

Ein weiteres 1,3-Diphosphetan liefert die Umsetzung von p-Chlorbenzophenon 90c mit Lithiumphosphid 72:

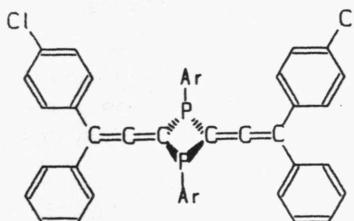
Nach Abtrennen der Salze erhält man durch Umkristallisation des Rohprodukts aus Toluol/Acetonitril das 2,4-Bis(allenyl)-1,3-diphosphetan 92c in 62% Ausb. als gelbe Kristalle, Schmp. 192-196°C (Zers.) (Versuch 27c).



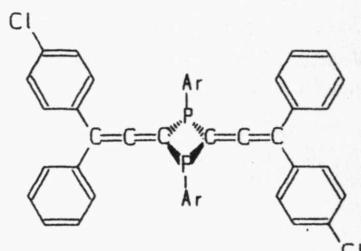
Auch 92c sollte - wie beim Fluorderivat 92b erwartet - aufgrund der unsymmetrischen Substitution der Phenylreste als E/Z-Isomerengemisch vorliegen.

In der Tat können wir im ³¹P-NMR-Spektrum (101.257 MHz, CDCl_3) das Auftreten von zwei Isomeren beobachten:

Bei etwa $\delta=+30$ ppm erscheinen neben einem Singulett auch die typischen Resonanzen eines AB-Spektrums. Symmetriebetrachtungen der beiden möglichen E/Z-Isomere führen zu dem Schluß, daß das Singulett-Signal dem E-Isomeren zugeordnet werden muß, während die Phosphoratome in Z-92c nicht äquivalent sind und deshalb ein AB-Spinsystem bilden.



Z-92c



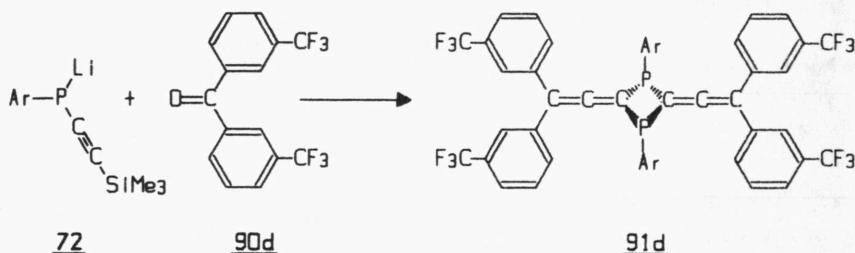
E-92c

$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

E-92c: $\delta = 29.21 \text{ ppm}$

Z-92c: $\delta(\text{P}_A) = 27.92 \text{ ppm}, {}^2J_{\text{P}/\text{P}} = 45.7 \text{ Hz}$
 $\delta(\text{P}_B) = 30.42 \text{ ppm}, {}^2J_{\text{P}/\text{P}} = 45.7 \text{ Hz}$

Auch die Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit 3,3'-Bis(trifluormethyl)benzophenon 90d in THF bei -78°C liefert nach Abtrennen der Salze und Umkristallisation aus Toluol/Ethanol das 1,3-Diphosphetan 92d als gelbe Kristalle, Schmp. 196°C (Zers.), Ausb. 31% (Versuch 27d).



$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

Das FD-MS beweist mit dem Molekülpeak bei $m/z=1205.1$ die dimere Struktur von 92d.

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) von 92d:

p-tBu: δ=1.18 (s, 18H)

o-tBu: δ=1.55 (s, 36H)

Aromaten: δ=7.05-7.70 (m, 20H)

Im ³¹P-NMR-Spektrum (101.257 MHz, CDCl₃/CHCl₃) erscheint das Resonanzsignal bei δ=+19.92 ppm im Bereich der bereits beschriebenen 1,3-Diphosphetane 92a-c.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt bei ca. 1910 cm⁻¹ eine aufgespaltene Absorptionen der Allen-Schwingung:

ν(C-H): 2960, 2910, 2870 cm⁻¹

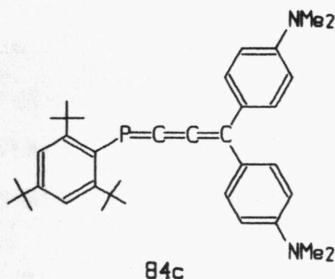
ν(C=C=C): 1915, 1905 cm⁻¹

ν(C=C): 1605, 1590 cm⁻¹

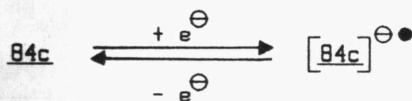
III.2.3. Elektrochemische Dimerisation von 4,4-Bis(p-dimethylamino-phenyl)-phosphabutatrien 84c

Elektrochemische Reduktion von 84c

Die bereits erwähnte hohe Oxidationsempfindlichkeit von 84c lässt eine spektroelektrochemische Untersuchung des Redoxverhaltens von 84c als interessant erscheinen.



Die cyclovoltametrische Reduktion von 84c (10-fach Zyklus in Acetonitril, Dünnschichtzelle) wird in Abb. 10 dargestellt. Wie daraus zu erkennen ist, lässt sich das Phosphabutatrien 84c reversibel in sein Radikal anion überführen.



Die spektroelektrochemische Verfolgung der Reduktion (an dieser Stelle sei Prof.Dr. J. Daub und Dr. J. Salbeck [85] nochmals für ihr Entgegenkommen gedankt) zeigt mit zunehmendem negativen Potential das Verschwinden der Absorption von 84c bei 475 nm, während die Absorption des Radikal anions bei 805 nm erscheint. Wegen der, im Vergleich zur Cyclovotametrie wesentlich längeren Zeitskala - bedingt durch die Scangeschwindigkeit des UV-VIS-Detektors - unterliegt das Radikal anion einer weiteren Folgereaktion, wie das Verschwinden seiner Absorption zeigt. Bei der Rückoxidation kann das entstehende Folgeprodukt nicht mehr in 84c zurückgeführt werden.

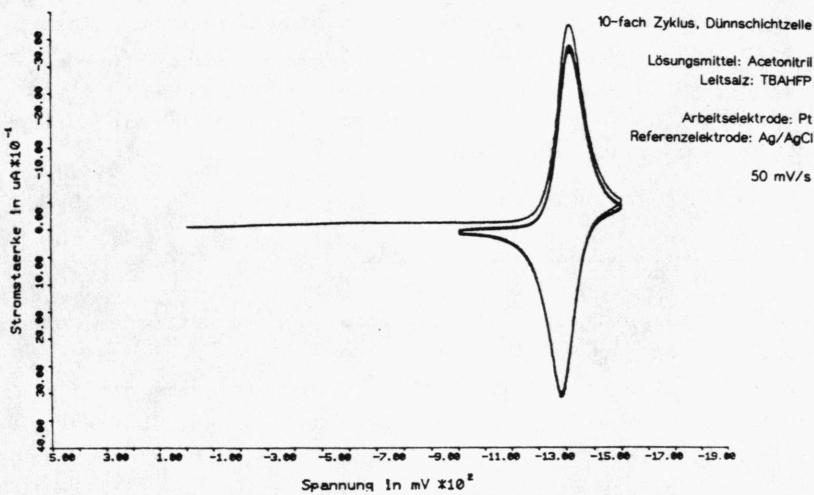


Abb. 10: Cyclovoltrogramm von 84c (Reduktionsteil)

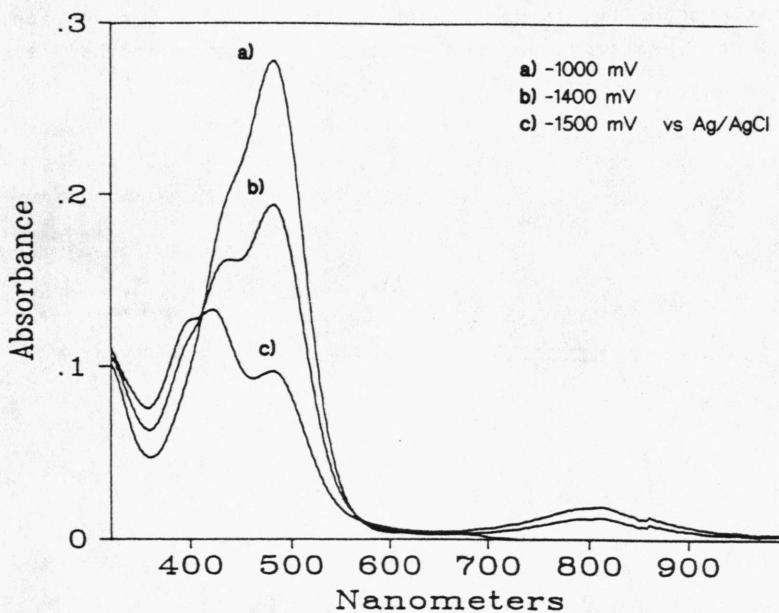


Abb. 11: Elektronenspektrum von 84c in Abhängigkeit vom angelegten Potential (Reduktion)

Die bei zunehmendem negativen Potential auftretenden Absorptionsen bei 400 und 420 nm sind offensichtlich dem aus dem Radikalanion gebildeten Folgeprodukt zuzuordnen. Die isobestischen Punkte bei 412 und 567 nm sprechen für einen einheitlichen Verlauf der Reaktion.

Elektrochemische Oxidation von 84c

Noch interessanter ist das Ergebnis der elektrochemischen Oxidation von 84c:

Bei +0.50 V (gegen Ag/AgCl) ist im Cyclovoltogramm das Signal der irreversiblen Oxidation von 84c zu erkennen. Das entstehende Radikalkation geht offensichtlich sofort eine Folgereaktion ein. Das resultierende Folgeprodukt zeigt bei +0.06 V das Signal einer irreversiblen Reduktion (Abb. 12). Überraschend ist, daß zwar jeder einzelne Oxidations- bzw. Reduktionsschritt in der Beobachtungszeitskala irreversibel ist, der Gesamtzyklus jedoch chemisch völlig reversibel verläuft.

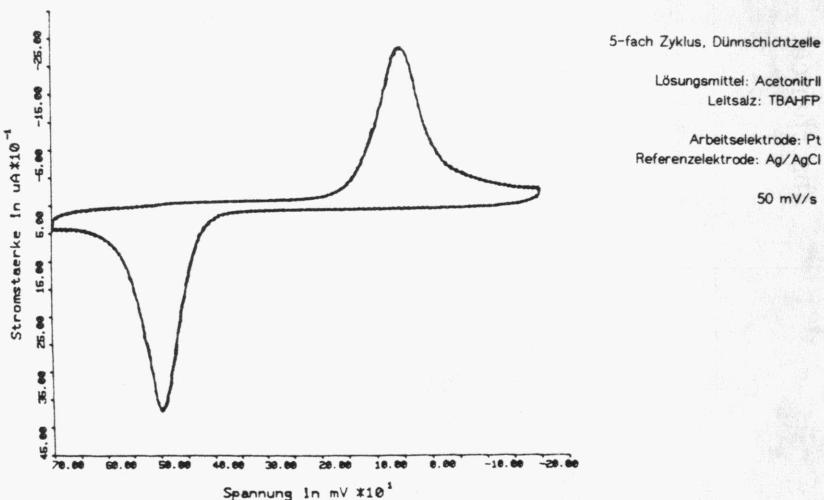


Abb. 12: Cyclovoltogramm von 84c (Oxidationsteil)

Weiteren Aufschluß über diese Oxidationsvorgänge liefert auch hier die Spektroelektrochemie [85]:

Die Absorption des Radikalanions von 84c ist - wie erwartet - nicht zu beobachten, jedoch zeigt das Folgeprodukt 2 Absorptionsmaxima bei 628 und 680 nm. Darüberhinaus sprechen 2 isobestische Punkte bei 350 und 534 nm für einen einheitlichen Reaktionsverlauf (Abb. 13).

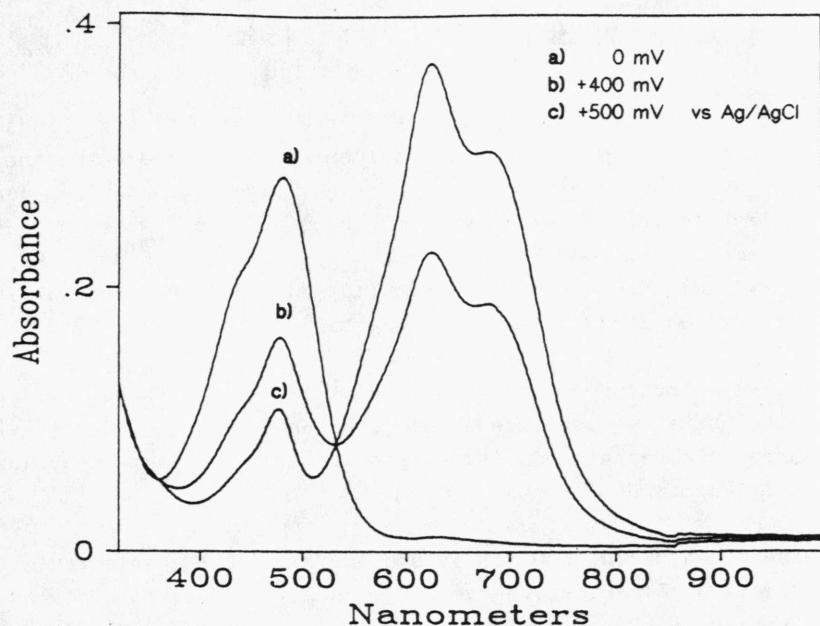
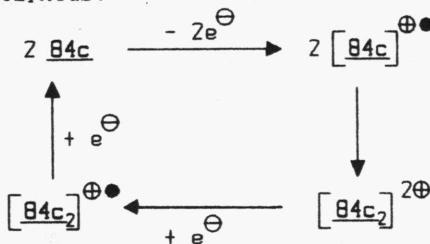


Abb. 13: Elektronenspektrum von 84c in Abhängigkeit vom angelegten Potential (Oxidation)

Zur Interpretation dieses chemisch reversiblen Gesamtzyklus bietet sich die Bildung eines Dimeren von 84c an:

Das intermediär gebildete Radikalkation 84⁺ dimerisiert sofort zu $[(\underline{84c})_2]^{2+}$. Diese Dimerisierung verläuft, wie das Cyclovoltogramm durch die Separation des Oxidations- und Reduktionssignals zeigt, irreversibel. Die Rückreaktion muß also einen anderen Reaktionsweg einschlagen.

Vermutlich wird zunächst ein Radikalkation $[(\underline{84c})_2]^+$ gebildet, das sofort unter Aufnahme eines weiteren Elektrons zu dem monomeren 84c zurückreagiert. Das folgende Schema skizziert den Gesamtzyklus:



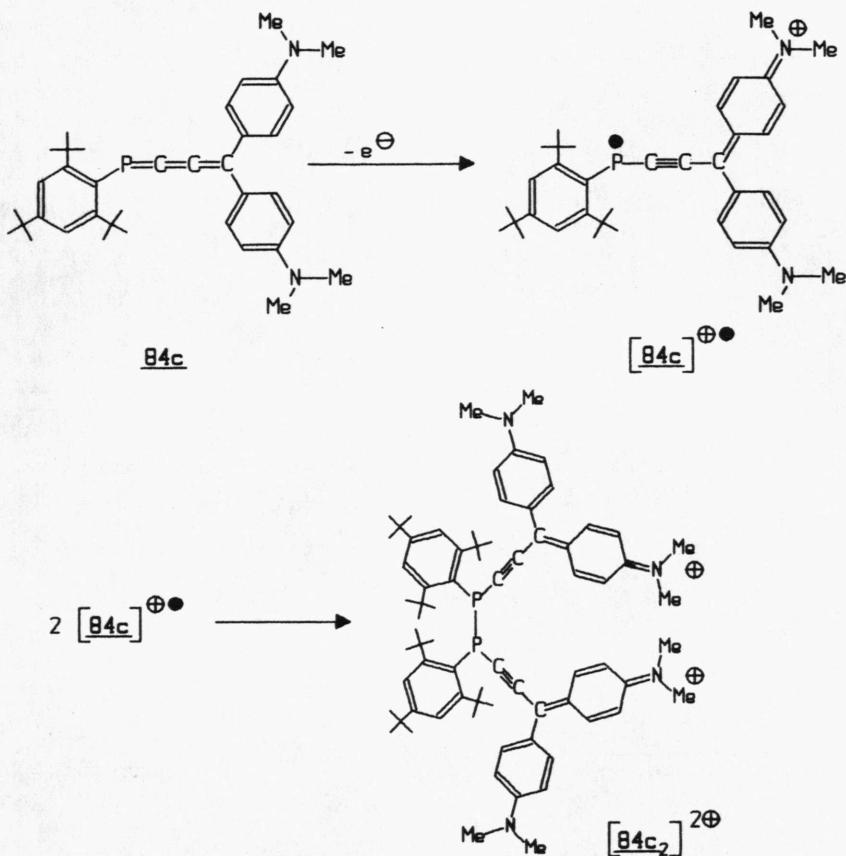
Über die Struktur von $[(\underline{84c})_2]^{2+}$ ist eine gesicherten Aussagen noch nicht möglich. Plausibel erscheint aber die Annahme, daß im Radikalkation 84c⁺ die positive Ladung von der "Malachitgrün"-Struktureinheit übernommen wird, während das einsame Elektron am Phosphor ist. Die Kombination der Phosphorylradikale bedeutet, daß in $[(\underline{84c})_2]^{2+}$ ein Diphosphan mit zwei "Malachitgrün"-Struktureinheiten vorliegt.

Dieser Strukturvorschlag für $[(\underline{84c})_2]^{2+}$ erklärt die starke bathochrome Verschiebung beim Übergang von 84c \rightarrow $[(\underline{84c})_2]^{2+}$ durch die weitgehende Delokalisation der positiven Ladungen im Malachitgrün-Chromophor.

Wegen des geringen Oxidationspotentials von 84c gelingt die oxidative Dimerisation von 84c auch mit Jod in polaren, aprotischen Lösungsmitteln.

Wenn zur Lösung von 84c wird ein Moläqivalent Jod zugegeben wird, schlägt die rote Farbe der Lösung sofort nach grün (Acetonitril) bzw. blau (CH_2Cl_2) um. Die UV-Spektren der so erhaltenen Lösungen stimmen mit denen der elektrochemischen Oxidation von 84c gut überein.

Ein kristallines Produkt konnte bislang nicht erhalten werden (Versuch 28).



Der Vergleich des IR-Spektrums des aus 84c durch Oxidation mit Jod in CH_2Cl_2 erhaltenen Produkts (Abb. 14b) zeigt gegenüber dem Spektrum der Ausgangsverbindung 84c (Abb. 14a) das Verschwinden der $(\text{P}=\text{})\text{C}=\text{C}-\text{C}$ -Schwingung bei 1940 cm^{-1} , während bei 2080 cm^{-1} eine deutliche Bande erscheint, die einer $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden muß, was für die vermutete Struktur von $[(\underline{84c})_2]^{2+}$ spricht.

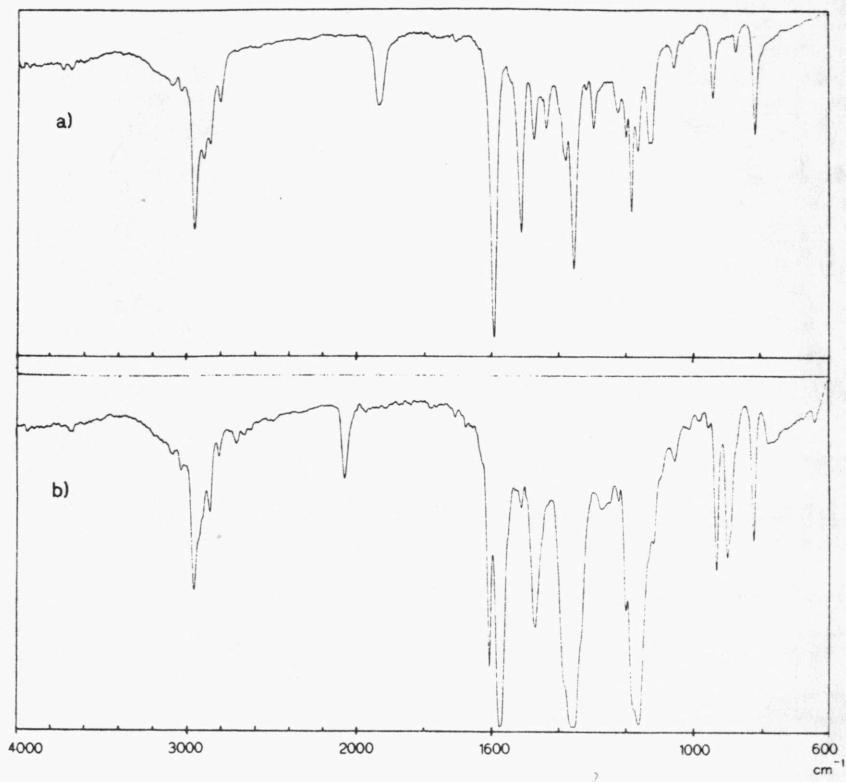
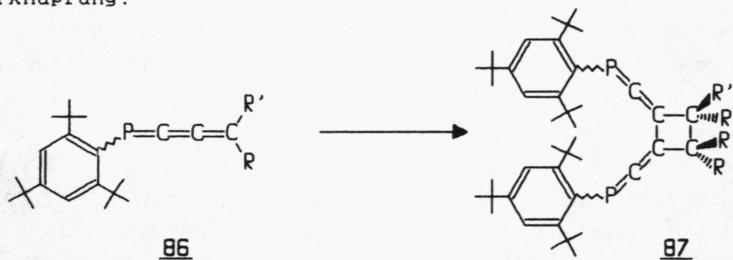


Abb. 14: IR-Spektren von

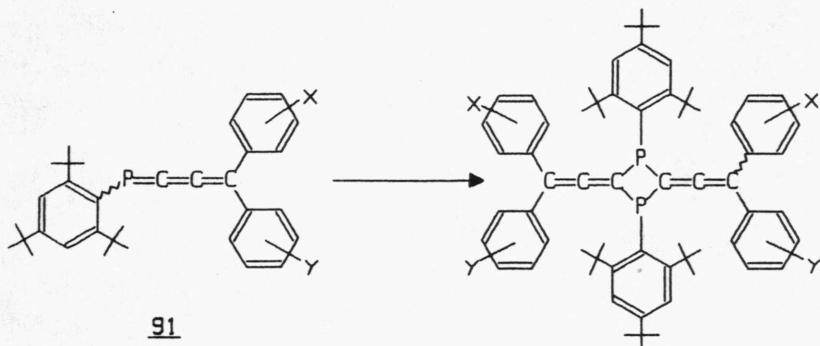
- a) Lösung von 84c in CH_2Cl_2 (gegen Referenz CH_2Cl_2)
- b) Lösung von 84c in CH_2Cl_2 nach I_2 -Zugabe (gegen Referenz CH_2Cl_2)

III.2.4. Mechanistische Aspekte der Dimerisation von Phosphabutatrienen

Die Neigung der Phospha-1,2,3-butatriene zur thermischen Dimerisation steht offensichtlich in einem engen Zusammenhang mit den Substituenten in 4-Stellung des Phosphabutatrienegrüsts, überraschend ist indes die starke Abhängigkeit der Regiochemie der Dimerisation von der Natur der Substituenten: Während die Phosphabutatriene 86 mit sterisch wenig anspruchsvollen aliphatischen Substituenten in ω -Stellung in einer formalen [2+2]-Cycloaddition der endständigen C=C-Bindung unter Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zu den 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutanen 87 abreagieren, dimerisieren p-Halogen-substituierte Phosphabutatriene an der P=C-Bindung zu den 1,3-Diphosphetanen 92, entsprechend einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung.



R=R'= H, Me, c-Hexyl

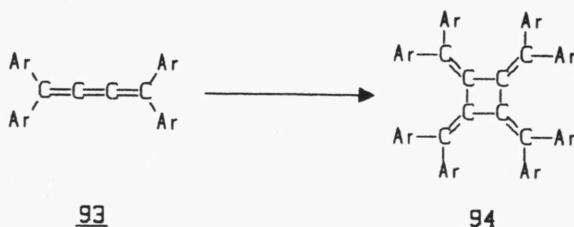


X, Y = p-Hal, m-CF₃

X= H, Y= p-Hal

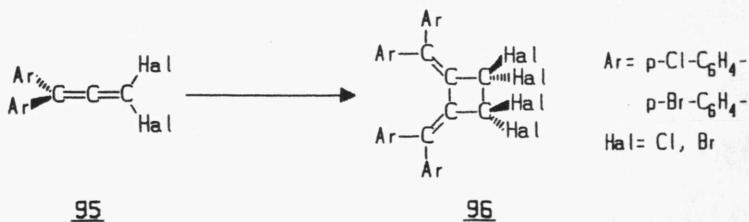
Wie ist dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten zu erklären?

Ein Vergleich der Phosphabutatriene mit ihren Kohlenstoffhomologen lässt keine Analogien erkennen. Alle unseres Wissens bekannten thermischen Dimerisierungen von Butatrienen 93 erfolgen ausnahmslos unter Reaktion an der mittleren C=C-Bindung zu den [4]-Radialenen 94 [87, 88, 89]:

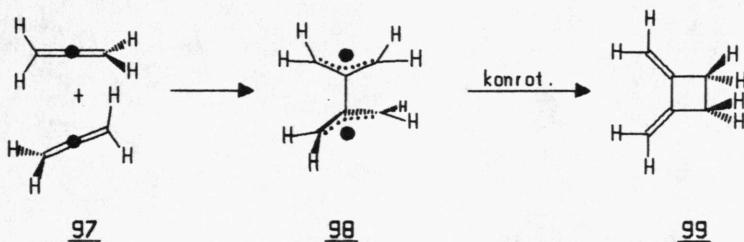


Betrachtet man jedoch die thermischen Dimerisierungsreaktionen von Allenen, so zeigen sich deutliche Parallelen zu den von uns beobachteten Dimerisierungen der aliphatisch substituierten Phosphabutatriene 86:

Viele thermische Dimerisierungen von Allenen, wie z.B. die 1,1-Diaryl-3,3-bis(halogen)allene 95, liefern als Hauptprodukte die entsprechenden 1,2-Bis(methylen)cyclobutane 96 [90, 91]:



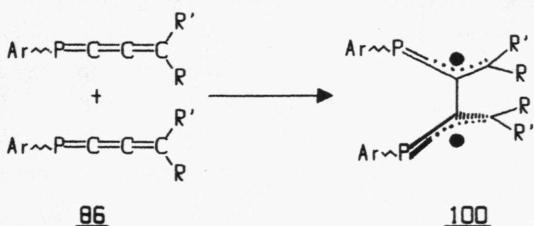
Der von J.E. Baldwin [92] vorgeschlagene Reaktionsablauf dieser Dimerisation, im folgenden am Beispiel des Allengrundkörpers 97 erläutert, fordert das Auftreten eines perpendikulären Bisallyldiradikals 98 als Intermediat, das anschließend unter konrotatorischem Ringschluß zu den beobachteten Bis-(methylene)cyclobutanen 99 führt.



Eine diradikalische Zwischenstufe 98 konnte inzwischen von W.R. Roth [93] mit Hilfe von CIDNP-Spektren bewiesen werden.

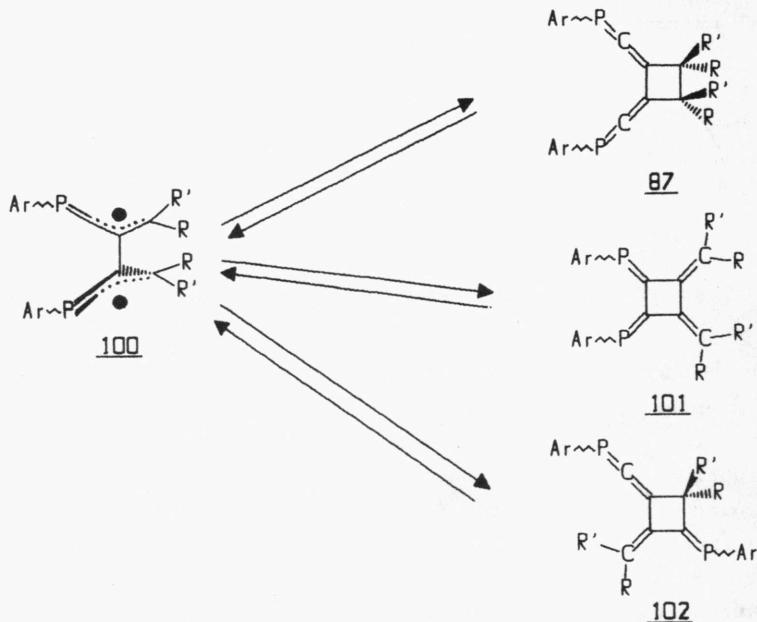
Wenn man das Phosphabutatriegerüst als "Phosphiniden-substituiertes" Allen betrachtet, läßt sich dieser Reaktionsablauf auch für die Dimerisation der aliphatisch substituierten Phosphabutatriene in Betracht ziehen:

Es wird deutlich, daß die im ersten Schritt notwendige Annäherung von zwei Phosphabutatrienen 86 zur Bildung der diradikalischen Zwischenstufe 100 durch Vergrößerung der Substituenten in 4-Position erschwert wird und somit eine kinetische Stabilisierung der monomeren Phosphabutatriene erfolgt.



Ein weiteres Augenmerk ist auf die unterschiedliche Reaktionsmöglichkeit der Bisallyldiradikal-Zwischenstufe 100 zu richten:

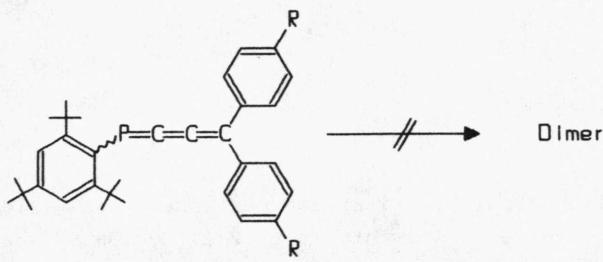
100 könnte sowohl zu dem beobachteten Dimerisationsprodukt 101, als auch zu dem 1,2-Phosphiniden-3,4-methylenyclobutan 101 oder zu dem 1-Phosphaallenyl-2-methylen-3-phosphiniden-cyclobutan 102 abreagieren:



Die beiden denkbaren Produkte 101 und 102 konnten jedoch nicht beobachtet werden, ein Grund könnte in der sterischen Hinderung im Übergangszustand der Ringschließung gesehen werden. Andererseits ist es auch möglich, daß es sich bei 87 um das thermodynamisch stabilere Produkt handelt, in das die beiden anderen Isomeren 101 und 102 wegen der denkbaren Reversibilität der Ringschließungsreaktion übergehen können.

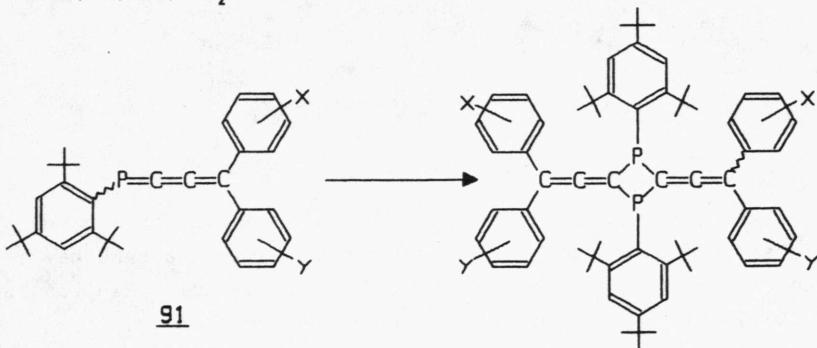
Ein völlig anderes Bild bietet sich bei der Betrachtung der Dimerisierungsreaktion der 4,4-Bis(aryl)-1-phosphabutatriene 91:

Eine radikalische Dimerisation, wie wir sie für die aliphatisch substituierten Butatriene 86 annehmen, kann die Bildung der beobachteten 2,3-Bis(allenyl)-1,3-diphosphetane 92 nicht erklären. Der sterische Aspekt scheint bei dieser Dimerisierung praktisch keine Rolle zu spielen. Warum zeigen die 4,4-Bis(aryl)-1-phosphabutatriene 84a-e keine Tendenz zur Dimerisierung, während die p-Halogen-substituierten 4,4-Bis(aryl)-1-phosphabutatriene 91 unter Normalbedingungen nicht monomer erhalten werden können? Weiter überrascht, daß trotz der kinetischen Stabilisierung durch den 2,4,6-Tri(tert-butyl)-phenyl-Substituenten am Phosphor die Dimerisierung an der P=C-Bindung erfolgt.



84

R= H, Me, OMe, NMe₂



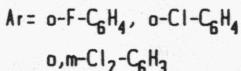
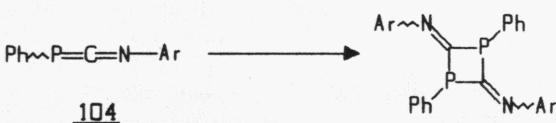
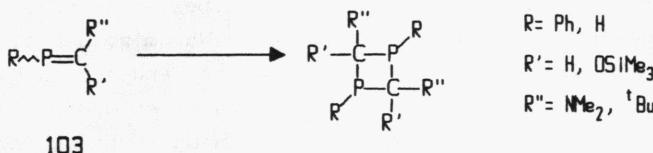
91

X,Y= p-F, m-CF₃

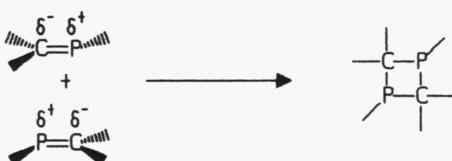
X= H, Y= p-Cl, p-F

92

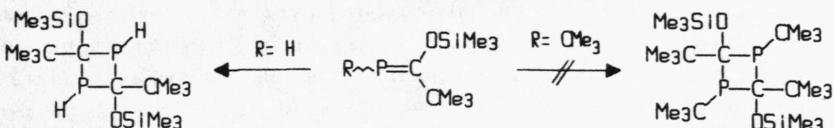
Die Dimerisierung von Phosphaalkenen 103 in einer [2+2]-Cycloaddition mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu den 1,3-Diphosphetanen ist in der Literatur seit längerem bekannt [94, 95, 96]. Auch von verschiedenen Heterophosphaallenilen 104 kennt man Dimerisationsprodukte mit 1,3-Diphosphetan-Struktur [97, 98]:



Gemeinsam ist allen diesen Dimerisationsreaktionen, daß sie wahrscheinlich in einer zweistufigen [2+2]-Cycloaddition ablaufen, wobei die Regiochemie durch die relativ hohe Polarisation der P=C-Bindung bestimmt wird:



Eine weitere Gemeinsamkeit dieser Reaktionen ist ihre Abhängigkeit von kinetisch stabilisierenden sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen. So genügt im allgemeinen die kinetische Stabilisierung des Monomeren durch die tert-Butyl-Gruppe am Phosphor, um die Dimerisation zu verhindern [99].



Ein Vergleich dieser bekannten Reaktionen mit den Dimerisierungsreaktionen der 4,4-Bis(aryl)-1-phosphabutatriene 91 läßt den Schluß zu, daß es sich hier offenbar um den gleichen Reaktionstyp handelt. Die Polarisierung der P=C-Bindung im Phosphabutatriengerüst kann offensichtlich durch Substituenteneinflüsse so stark werden, daß selbst die sterische Abschirmung des 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-Substituenten zur kinetischen Stabilisierung des Monomeren nicht mehr ausreicht.

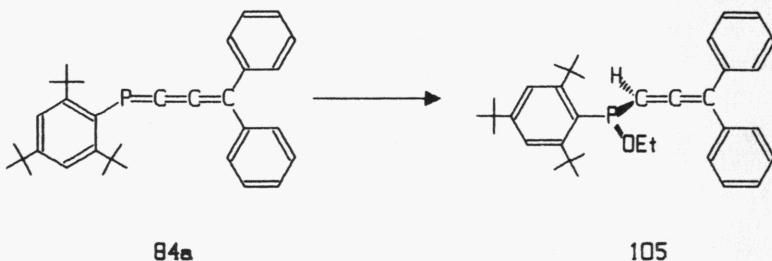
In der Tat konnten wir die Dimerisierung zu den 1,3-Diphosphetanen nur bei den Bis(aryl)-phosphabutatrienen 91 mit elektronenziehenden Substituenten im Arylring beobachten. Substituenten mit $+M/+I$ -Effekten verringern offensichtlich die Polarisation der P=C-Bindung und führen so zur Verringerung der Dimerisierungstendenz, während elektronenziehende Substituenten, wie Chlor oder Fluor, wegen der stärkeren Polarisation der P=C-Bindung zu den Dimerisationsprodukten 92 führen.

Da auch das Bis(aryl)-phosphabutatrien 91d mit m-ständigen CF_3 -Substituenten nur als sein Dimerisationsprodukt 92d erhalten wurde, scheint der Einfluß weniger auf Mesomerie als vielmehr auf induktiven Effekten zu beruhen.

Wie stark dieser Substituenteneinfluß auf die Elektronendichte am Phosphor und damit auf die Bindungspolarisation wirkt, wird anhand der chemischen Verschiebungen der Phosphabutatriene im ^{31}P -NMR-Spektrum im Kapitel II.3. diskutiert.

Daß die P=C-Bindung in 4,4-Bis(aryl)-1-phosphabutatrienen tatsächlich polarisiert ist, zeigt die Selektivität der basisenkatalysierten Ethanol-Addition an 4,4-Diphenyl-1-phosphabutatrien 84a:

Wird 84a in einer Ethanol/Natriumethanolat-Mischung 1 Stunde refluxiert und anschließend hydrolysierend aufgearbeitet, so erhält man nach der chromatographischen Reinigung an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40-60) 1:10 ein gelbes Öl, das anhand seiner IR- und ¹H-NMR-Spektren eindeutig als das Ethoxyphosphan 105 identifiziert werden kann, Ausb. 69% (Versuch 29).



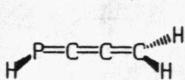
Im IR-Spektrum von 105 (Film) ist keine Bande zu beobachten, die einer P-H-Valenzschwingung zugeordnet werden könnte. Die Absorption der P=C=C=Gruppe bei 1940 cm⁻¹ des Edukts verschwindet, dafür erscheint eine Allenschwingung bei 1925 cm⁻¹.

Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) spricht ebenfalls für die angenommene Struktur von 105. Die Signale der Methylgruppe werden teilweise von den Resonanzen der p-tBu-Gruppe verdeckt und sind deshalb nur ungefähre Werte:

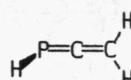
O-CH ₂ -CH ₃	δ≈1.20 (m, 3H)
p-tBu:	δ=1.27 (s, 9H)
o-tBu:	δ=1.50 (s, 18H)
O-CH ₂ -CH ₃ :	δ=3.95 (dq, ³ J _{P/H} =10 Hz, ³ J _{H/H} =7 Hz, 2H)
C=C-C-H:	δ=6.21 (d, ² J _{P/H} =16 Hz, 1H)
Phenyl:	δ=7.10-7.33 (m, 10H)
m-Aryl:	δ=7.43 (d, ⁴ J _{P/H} =2.5 Hz)

Diskussion der Ergebnisse einer MO-Rechnung am Phosphabutatriengrundkörper

Eine von W.W. Schoeller [100] durchgeführte ab-initio-Rechnung (SCF-Niveau mit "double zeta"-Basissatz) an der unsubstituierten Stammverbindung 107 der Phosphabutatriene kann die Dimerisierung der Halogenaryl-substituierten Phosphabutatriene ebenfalls nicht eindeutig erklären.



107



66

Dennoch ergeben sich - insbesondere aus der Orbitalanalyse - interessante Aspekte.

Die Rechnung liefert für 107 eine nahezu planare Anordnung der Kumulenatome wie sie auch bei der Röntgenstrukturanalyse des 4,4'-Diphenyl-phosphabutatriens 84a [45] gefunden wurde. Ebenfalls bestätigt wird die planare Anordnung der Substituenten.

Auch die ElektronendichteVerteilung lässt nicht auf außergewöhnliche Bindungseigenschaften schließen, die P=C-Bindung ist etwas stärker polarisiert als im Phosphaallen 66, was sich unter anderem in einer Tieffeldverschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum ausdrückt.

Die gefundenen Frontorbitale lassen sich direkt aus den Frontorbitalen des Butadiens ableiten, da die mittlere C=C-Bindung orthogonal zu den beiden benachbarten Doppelbindungen angeordnet ist und somit aus Symmetriegründen keine Wechselwirkungen eingehen kann. Sowohl das HOMO (π) als auch das LUMO (π^*) besitzen π -Symmetrie.

Die mittlere C-C-Doppelbindung kann symmetrieerlaubt mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors wechselwirken, daraus resultiert eine bindende und eine antibindende Kombination, wobei die antibindende Kombination (HOMO 1) in der Energie um 1.1 eV tiefer liegt als das HOMO (Abb. 15).

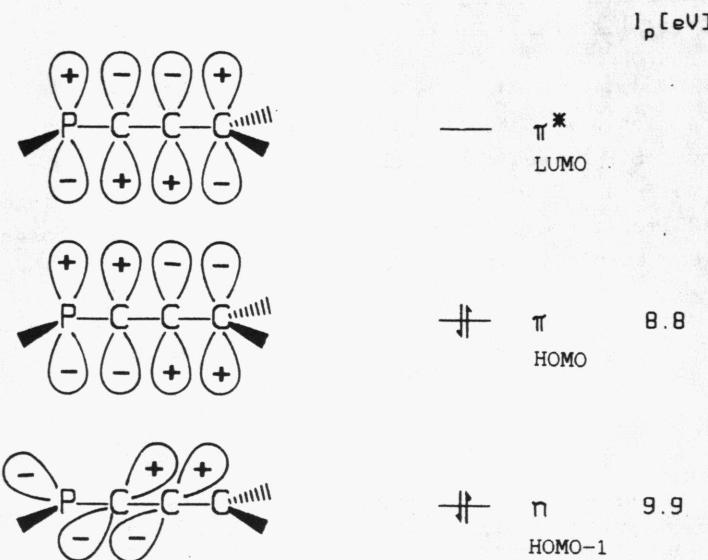
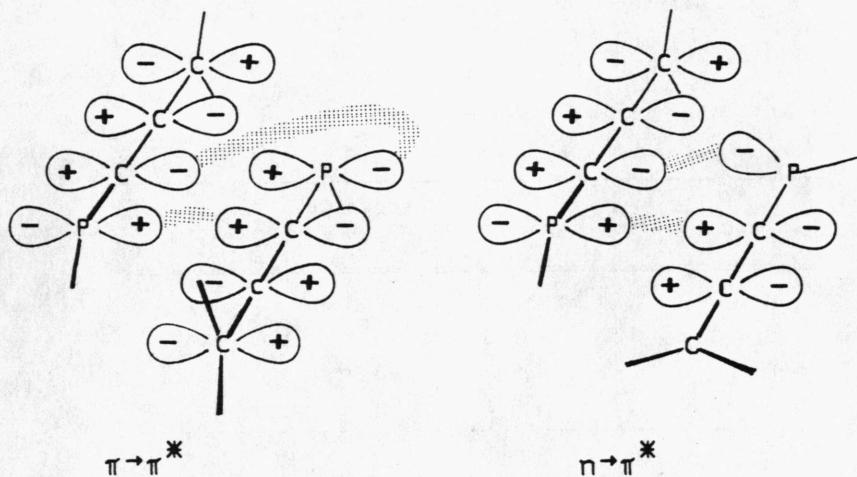


Abb. 15: Grenzorbitale von Phosphabutatrien 107

Für eine Dimerisierung ergeben sich daraus folgende Reaktionsabläufe:

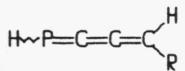
- * Sowohl das HOMO als auch das LUMO besitzen π -Symmetrie, eine Kopf-Schwanz-Dimerisierung würde zu einer $[\pi^2 + \pi^2]$ -Cycloaddition führen, die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln [101] jedoch thermisch einstufig verboten ist.
- * Andererseits besitzt das HOMO-1 eine günstige Symmetrie, um mit dem LUMO des anderen Reaktionspartners bei Kopf-Schwanz-Annäherung zu überlappen. Daraus ergibt sich eine thermisch erlaubte konzertierte Reaktion.



Die Rechnung könnte also die Kopf-Schwanz-Dimerisation von Phosphabutatrienen dann erklären, wenn die Energie des π -Orbitals unter die Energie des n -Orbitals abgesenkt wird. Qualitative Betrachtungen mit energieoptimierten MNDO-Berechnungen zeigen jedoch, daß die energetische Lage der π -Orbitale bei Einführung einer Arylgruppe in 4-Stellung sogar noch etwas angehoben wird, während sich die Energie der n und π^* -Orbitale fast nicht ändert (Tab. 3).

Eine ausführliche Rechnung mit dreifach substituierten Phosphabutatrienen ist wegen der Größe der Systeme nicht durchgeführt worden.

Tab. 3: Energetische Lage der Grenzorbitale in 4-substituierten Phosphabutatrienen



R	Energie [eV]		
	n	π	π^*
H	-10.1	-9.3	-1.4
C ₆ H ₅	- 9.8	-8.3	-1.6
p-F-C ₆ H ₄	- 9.9	-8.5	-1.8
p-NH ₂ -C ₆ H ₄	- 8.1	-9.9	-1.2

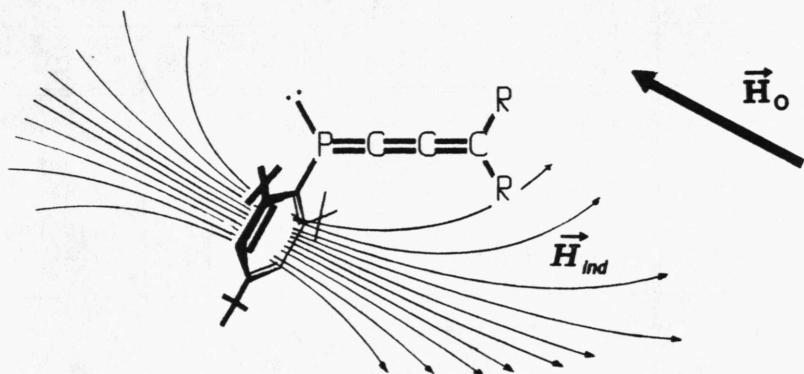
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch die Rechnung – zumindest in diesem Stadium – zwar keine Erklärung für die beobachtete Kopf-Schwanz-Dimerisation der Halogenaryl-substituierten Phosphabutatriene liefern kann, aber durchaus auf interessante Reaktionsmöglichkeiten der Phosphabutatriene aufmerksam macht, deren weitere Untersuchung lohnenswert erscheint.

II.3. Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften der Phosphabutatriene

II.3.1. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren der 1-Phospabutatriene 82 und 84 zeigen alle eine außerordentlich weitreichende ^{31}P - ^1H -Kopplung, wie sie in kumulierten Systemen oft beobachtet wird. Der Wert von $J_{\text{P}/\text{H}}$ ist hier für E- und Z-ständige Substituenten sehr ähnlich; eine Korrelation der Kopplungskonstanten mit der geometrischen Lage des Substituenten relativ zum freien Elektronenpaar des Phosphors, wie es bei Phosphaalkenen oft beobachtet wird [80-82], ist in den Phosphabutatrienen deshalb nicht möglich.

Deutlich größere Effekte sind in den chemischen Verschiebungen der E- bzw Z-ständigen Substituenten zu beobachten: Wegen der planaren Geometrie des Phosphabutatriengerüsts befinden sich die Z-ständigen Substituenten in 4-Position im inneren Anisotropiekegel des 2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-Substituenten, was zu einer Hochfeldverschiebung der entsprechenden Signale führt.



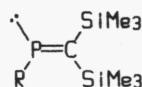
Dieser Separationseffekt ist nur bei den 4,4-Bis(alkyl)-1-phosphabutatrienen 82 deutlich sichtbar; in 4-Aryl-substituierten Phosphabutatrienen wird er durch den eigenen Anisotropieeffekt der Arylsubstituenten überdeckt.

In Tabelle 5 sind die ^1H -NMR-Daten der 4-ständigen Substituenten der Phosphabutatriene 82b und 82c zusammengefaßt.

Auch bei Phosphaalkenen wird dieser Separationseffekt deutlich:

So zeigen beispielsweise die 2,2-Bis(trimethylsilyl)-1-phosphaethene 106 nur dann einen deutlichen Unterschied in der chemischen Verschiebung der Silylgruppen, wenn sich ein Arylsubstituent am Phosphor befindet. Die Größe dieses Effekts wird aus Tab. 4 ersichtlich.

Tab. 4: ausgewählte ^1H -NMR-Daten der 2,2-Bis(trimethylsilyl)-1-phosphaethene 106

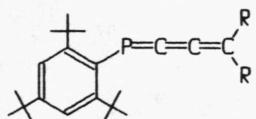


106

R	$\delta(\text{SiMe}_3)$ [ppm], $^4J_{\text{P/C}}$ [Hz]			
	E	Z	$\Delta(\delta)$	Lit
Tms ₂ N-	0.12 (d, 2.1)	0.15 (s)	0.03	[102]
Me ₃ C-	0.50 (d, 3)	0.47 (s)	0.03	[103]
Tms ₂ HC-	0.20	0.25	0.05	[104]
Phenyl-	0.39 (d, 2.1)	-0.03 (s)	0.42	[103]
Ar-	0.20 (d, 1.5)	-0.40 (s)	0.60	[104]

Ar=2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

Tab. 5: ausgewählte ^1H -NMR-Daten der Phosphabutatriene
82b und 82c (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm])



82b: R= $\text{CH}(\text{Me})_2$

$\text{CH}_3(\underline{\underline{Z}}\text{-i-prop})$: $\delta=0.69$ (d, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.71$ Hz, 6H)
$\text{CH}_3(\underline{\underline{E}}\text{-i-prop})$: $\delta=1.09$ (d, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.75$ Hz, 6H)
$\text{CH}(\underline{\underline{Z}}\text{-i-prop})$: $\delta=2.21$ (ddsept, ${}^4J_{\text{H}/\text{H}}=0.60$ Hz, ${}^5J_{\text{P}/\text{H}}=6.73$ Hz, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.71$ Hz, 1H)
$\text{CH}(\underline{\underline{E}}\text{-i-prop})$: $\delta=2.39$ (ddsept, ${}^4J_{\text{H}/\text{H}}=0.60$ Hz, ${}^5J_{\text{P}/\text{H}}=6.80$ Hz, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=6.75$ Hz, 1H)

82c: R= CH_2CH_3

$\text{CH}_3(\underline{\underline{Z}}\text{-Ethyl})$: $\delta=0.58$ (t, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.31$ Hz, 3H)
$\text{CH}_3(\underline{\underline{E}}\text{-Ethyl})$: $\delta=1.11$ (t, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.38$ Hz, 3H)
$\text{CH}_2(\underline{\underline{Z}}\text{-Ethyl})$: $\delta=1.97$ (dtq, ${}^4J_{\text{H}/\text{H}}=1.69$ Hz, ${}^5J_{\text{P}/\text{H}}=12.89$ Hz, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.31$ Hz, 2H)
$\text{CH}_2(\underline{\underline{E}}\text{-Ethyl})$: $\delta=2.16$ (dtq, ${}^4J_{\text{H}/\text{H}}=1.69$ Hz, ${}^5J_{\text{P}/\text{H}}=11.53$ Hz, ${}^3J_{\text{H}/\text{H}}=7.38$ Hz, 2H)

II.3.2. ^{13}C -NMR-Spektren

Die Kohlenstoffatome der Kumulenketten in Phosphakumulenen zeigen in allen bekannten Phosphabutatrienen mit zunehmender Entfernung zum Phosphor auch eine zunehmende Hochfeldverschiebung. Die Werte der $^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten in der Kumulenketten nehmen - mit Ausnahme der Trimethylsilylsubstituierten Phosphabutatriene 42a und 42b - erstaunlicherweise mit zunehmender Entfernung zum Phosphor zu.

Die Absicherung unserer Zuordnung der Kumulen-Kohlenstoffkerne zu den gemessenen ^{13}C -Resonanzen wurde am Beispiel des 4,4-Diethyl-1-[2,4,5-tri(tert-butyl)phenyl]-1-phosphabutatriens 82c mit Hilfe eines ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums getroffen. Die Signalbreite sollte hier, bedingt durch die zunehmende Bedeutung von $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -Fernkopplungen der Ethylgruppen in der Reihenfolge C-9<C-10<C-11 zunehmen. Damit ergibt sich die Zuordnung der Resonanzen folgendermaßen: $\delta=191.67$ ppm, C-9; $\delta=160.73$ ppm, C-10; $\delta=140.67$ ppm, C-11 (Abb. 16).

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die ^{13}C -NMR-Daten der Kumulen-Kohlenstoffatome uns bekannter Phosphabutatriene.

II.3.3. ^{31}P -NMR-Spektren

Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren der 2,4,5-Tri(tert-butyl)phenyl-1-phosphabutatriene liegen zwischen denen der entsprechenden Phosphaethene und den entsprechenden Phosphaallen, was durch die zunehmende Polarisierung der P=C-Bindung in der Reihe P=C=C - P=C=C=C - P=C erklärt werden kann. Als typischer Bereich ist $\delta \approx +115$ -160 ppm anzusehen, die von J. Sejpka [67] beschriebenen Trimethylsilyl-substituierten Phosphabutatriene 42a und 42b erscheinen wegen der π -Akzeptoreigenschaft der Trimethylsilylgruppe weit tieffeldverschoben.

Einen Überblick über die ^{31}P -Werte von Phosphabutatrienen gibt Tabelle 6.

131

a) $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$

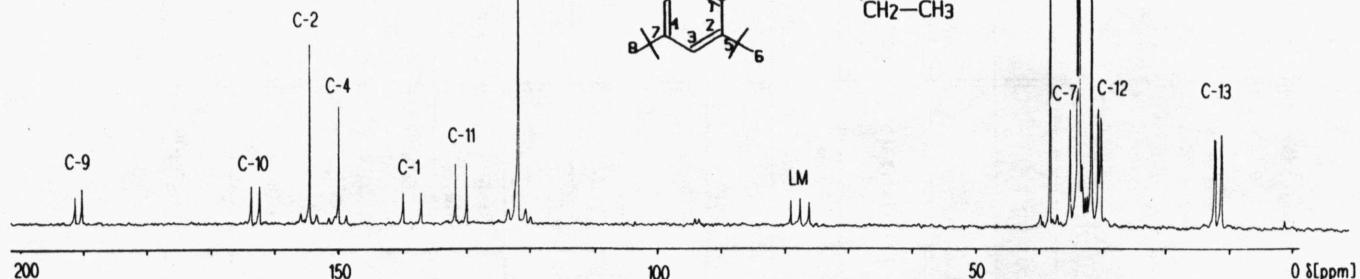


Abb. 16: ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3) von 82c

a) ^1H -entkoppeltes Spektrum

b) ^1H -gekoppeltes Teilspektrum

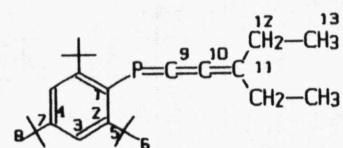
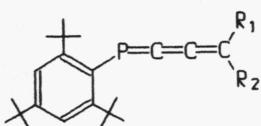


Tabelle 6: ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten von 2,4,5-Tri(tert-butyl)-phenyl-1-phosphabutatrienen (δ [ppm] ($J_{\text{P/C}}$ [Hz]))



Verbindung	R_1, R_2	^{13}C			^{31}P
		C-9	C-10	C-11	
<u>82a</u>	Adamantyl	185.37 (21.23)	157.94 (26.54)	135.40 (39.14)	119.53
<u>82b</u>	i-Prop i-Prop	191.67 (25.21)	160.73 (19.19)	140.67 (41.80)	118.50
<u>82c</u>	Ethyl Ethyl	189.67 (23.88)	162.29 (28.53)	130.60 (41.13)	119.69
<u>42a</u> [67]	Tms Tms	167.3 (73.9)	114.9 (10.6)	106.5 (21.8)	343.3
<u>E-42b</u> [67]	Tms Me	170.5 (71.8)	108.2 (9.7)	82.3 (23.1)	332.3
<u>Z-42b</u> [67]	Me Tms	--	--	--	288.6
<u>84a</u>	Phenyl Phenyl	178.69 (24.55)	164.84 (36.82)	122.32 (45.77)	157.86
<u>E/Z-</u> <u>84b</u>	p-C ₆ H ₄ oMe Phenyl	178.17 (25.87)	163.21 (35.82)	122.10 (45.11)	150.59
		178.02 (25.87)	163.86 (35.82)	122.10 (45.11)	149.21
<u>84c</u>	p-C ₆ H ₄ NMe ₂ p-C ₆ H ₄ NMe ₂	175.67 (25.87)	157.25 (35.16)	123.86 (56.21)	123.85
<u>84d</u>	p-C ₆ H ₄ Me p-C ₆ H ₄ Me	178.25 (25.21)	163.22 (35.83)	122.55 (42.46)	150.57

Die Substituentenabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Resonanzen von Bis(aryl)-phosphabutatrienen stellt einen sehr interessanten Aspekt in der Diskussion der Bindungsverhältnisse in Phosphabutatrienen dar. Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich, daß die Phosphorresonanzen offenbar durch elektronenschiebende Substituenten zu höherem Feld verschoben werden, was mit einer Erhöhung der Ladungsdichte am Phosphor gleichbedeutend ist. Eine Analyse dieses Phänomens führt zu einer einfachen Korrelation der ^{31}P - δ -Werte der Bis(aryl)-phosphabutatriene 84 mit den Hammet'schen σ^+ -Werten [138] der Arylsubstituenten (Abb. 17).

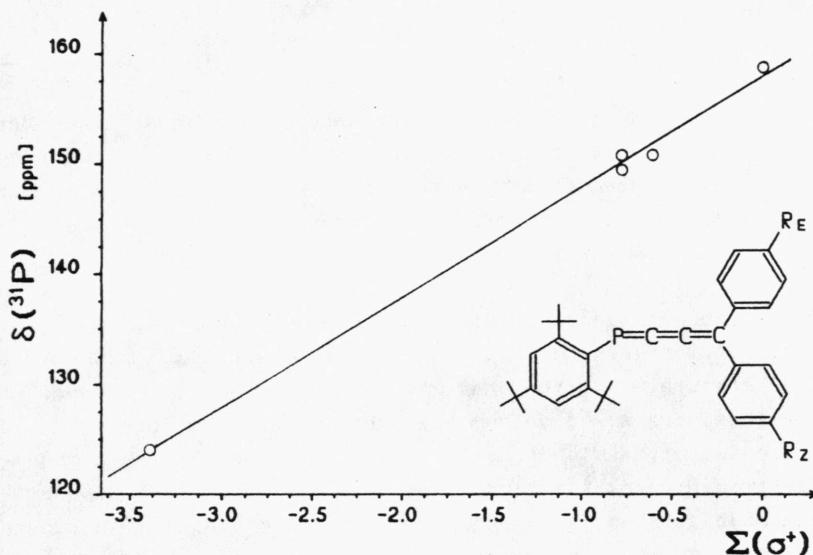


Abb. 17: Auftragung $\delta(^{31}\text{P})$ [ppm] gegen $\Sigma\sigma^+ = (\sigma^+)_{\text{E}} + (\sigma^+)_{\text{Z}}$

	R_E	R_Z	$(\sigma^+)_{\text{E}}$	$(\sigma^+)_{\text{Z}}$	$\Sigma\sigma^+$	δ
<u>84a</u>	H	H	0.00	0.00	0.00	157.86
<u>84b</u> E/Z	H	OMe	0.00	-0.78	-0.78	150.60
<u>84c</u>	Me	Me	-0.31	-0.31	-0.62	149.20
<u>84d</u>	NMe ₂	NMe ₂	-1.7	-1.7	-3.4	123.85

Wir fanden, daß in erster Näherung ein kumulativer Substituenteneffekt auftritt, eine Trennung der unterschiedlichen Einflüsse von E- bzw. Z-ständigen Substituenten konnte aus Mangel an eindeutig zuordbaren E/Z-Wertepaaren nicht durchgeführt werden.

Die Überprüfung dieser Korrelation für Substituenten mit positiven σ^+ -Werten war nicht möglich: Das Chlor-substituierte Bisaryl-phosphabutatrien 91c wurde nur als sein Dimerisationsprodukt 92c erhalten, die Synthese von Nitro-substituierten Bisaryl-phosphabutatrien gelang bisher nicht.

II.3.4. UV-VIS-Spektren

Die 4,4-Bis(aryl)-1-phosphabutatriene 84 zeigen gegenüber ihren Phosphaallen-Homologen eine sehr deutliche bathochrome Verschiebung des längstwelligen Übergangs, dies ist z.B. aus der Gegenüberstellung der UV-Spektren von Diphenylphosphaallen 38 und Diphenylphosphabutatrien 84a ersichtlich (Abb. 18).

Der Grund ist wieder in der Geometrie des Phosphaallen- bzw. Phosphabutriengerüsts zu suchen. Im Phosphaallen stehen die 4-Substituenten orthogonal sowohl zum freien Elektronenpaar des Phosphors als auch zum Arylsubstituenten am Phosphor. Im Falle des Diphenylphosphaallens 38 ist dementsprechend die π -Elektronen-Delokalisation eingeschränkt, während im Diphenylphosphabutatrien 84a – bedingt durch die koplanare Anordnung aller Substituenten und des freien Elektronenpaares des Phosphors – eine maximale Delokalisation der π -Elektronen möglich ist.

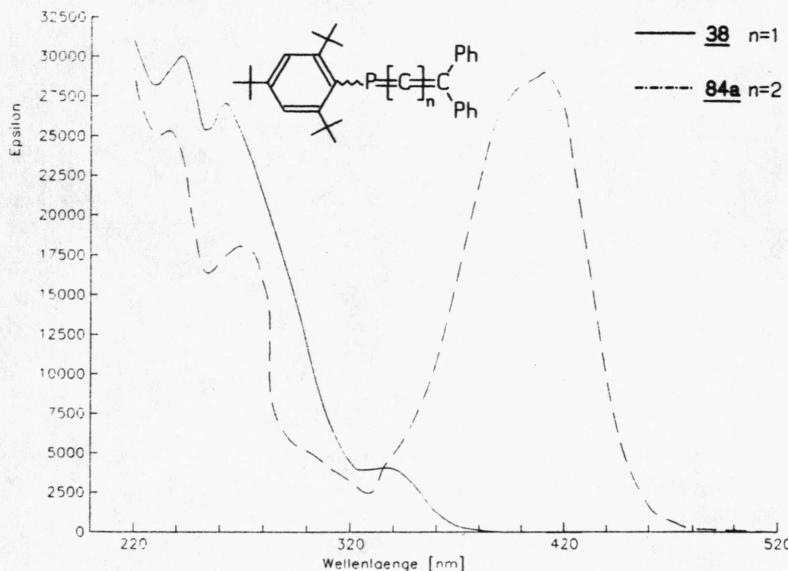


Abb. 18: UV-Spektren von Diphenylphosphabutatrien 38 und Di-phenylphosphabutatrien 84a (n-Hexan, λ_{max} [nm] (ϵ))

38: 242(30000), 252(27000), 346(4500)

84a: 236(25400), 268(18000), 292(5000)sh, 410(29000)

Diese Delokalisation der π -Elektronen im Phosphabutatrien zeigt sich auch in der Abhängigkeit der Lage des längstwelligen Übergangs von den Substituenten in 4-Stellung:

Beim Übergang vom aliphatisch substituierten Phosphabutatrien 82a zum 4,4-Diphenyl-phosphabutatrien 84a ist die bathochromie Verschiebung des längstwelligen Übergangs sehr deutlich zu sehen. Die Einführung mesomeriefähiger Substituenten in die Arylringe führt nochmals zu einer Rotverschiebung der langwelligeren Absorptionen (Abb. 19). Daraus muß gefolgert werden, daß die Substituenten in 4-Stellung tatsächlich an der mesomeren Delokalisation der π -Elektronen beteiligt sind.

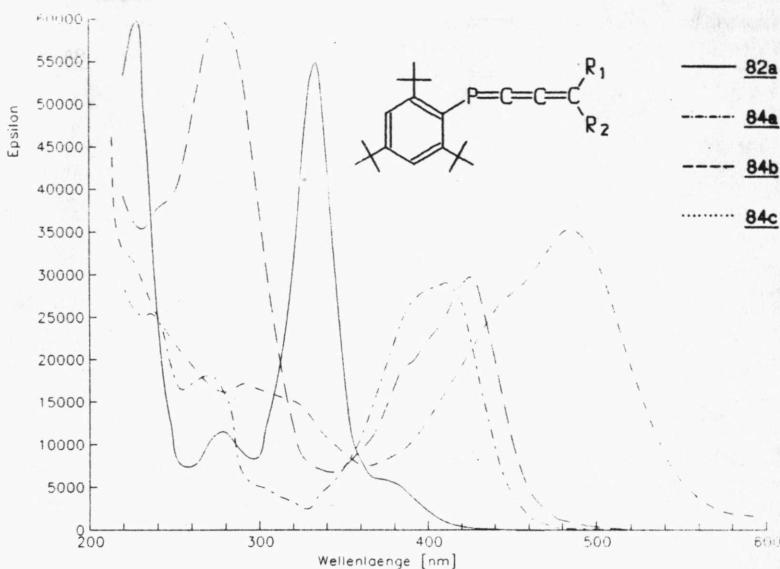


Abb. 21: UV-Spektren der Phosphabutatriene 82a, 84a, 84b und 84c (n-Hexan, λ_{max} (ϵ))

82a: (R_1/R_2 =Adamantyl)

226(59200), 280(11400), 333(54800), 376(5800) sh

84a: ($R_1=R_2$ =Phenyl)

236(25400), 268(18000), 292(5000) sh, 410(29000)

84b: (R_1 =Phenyl, $R_2=p$ -MeO-C₆H₄)

278(59600), 424(29600)

84c: ($R_1=R_2=p$ -Me₂N-C₆H₄)

226(31600), 293(17000), 485(35300)

II.3.5. IR-Spektren

Alle von uns untersuchten 1-Phosphabutatriene zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische Absorption bei 1950 cm^{-1} , die wir Phosphabutatrieneinheit $\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ zuordnen.

Nach den MO-Rechnungen von Nguyen [57] zeigen Phosphaallene im Gegensatz zu ihren Kohlenstoffhomologen keine gekoppelte Schwingung des kumulierten Systems.

Wir glauben, daß aufgrund der Lage der IR-Absorption von Phosphabutatrienen im typischen Allenbereich eine Übertragung von Nguyen's Ergebnissen auf die Phosphabutatriene in folgender Weise erlaubt ist:

Die von uns in allen dargestellten Phosphabutatrienen beobachtete Bande bei 1950 cm^{-1} , wie beispielsweise im 4,4-Bis(phenyl)-phosphabutatrien 84a (Abb. 20) stellt die Frequenz der asymmetrischen $\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{Valenzschwingung}$ im Phosphabutatriengerüst dar. Die $\text{P}=\text{C}(\text{=C}=\text{C})-\text{Normalschwingung}$ sollte demnach isoliert auftreten.

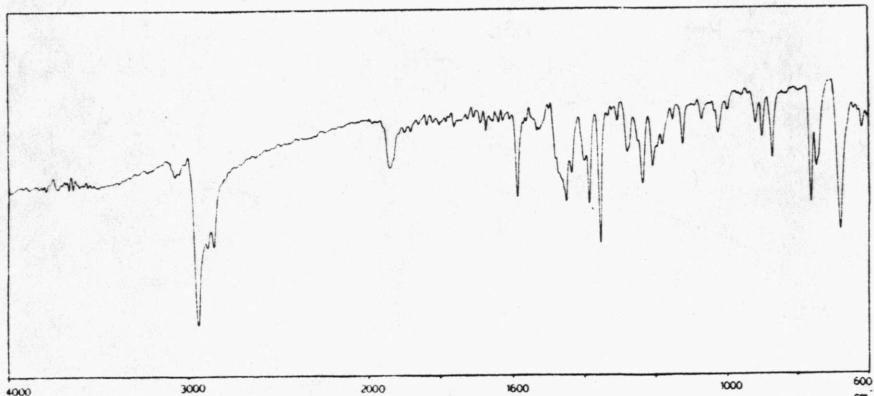


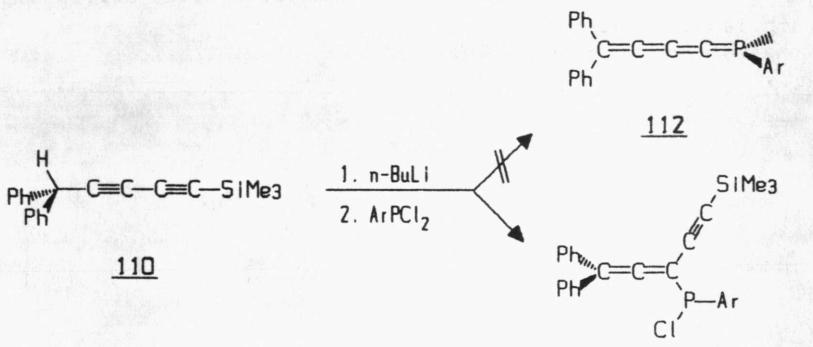
Abb. 20: IR-Spektrum von Bis(phenyl)-phosphabutatrien 84a

III. Untersuchungen zur Darstellung von 1-Phosphapentatetraenen

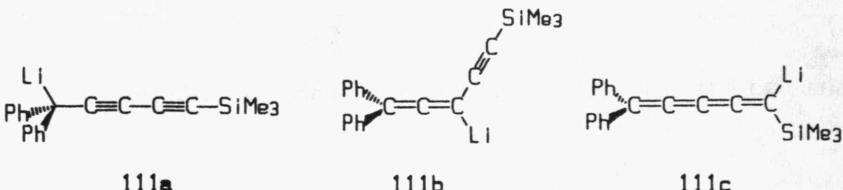
Höhere Homologe der 1-Phosphabutatriene konnten bislang noch nicht dargestellt werden.

Auch die Versuche von J. Sejpka [67] zur Darstellung von 1-Phosphahexapentaen verliefen ohne Erfolg: Die Metallierung des Pentadiens 110 und anschließende Umsetzung des Metallierungsprodukts 111 mit 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyldichlorphosphan 40 lieferte nicht das erhoffte Phosphakumulen 112, sondern ausschließlich 1,1-Diphenyl-3-(2,4,6-tri(tert-butyl)-phenyl-chlorphosphino)-3-trimethylsilylethynylallen 113.

Offenbar liegt das lithiierte 1-Trimethylsilyl-5,5-diphenyl-penta-1,3-dien 111 nicht als Lithiokumulen 111c, sondern vielmehr in seiner tautomeren Enin-Form 111b vor.



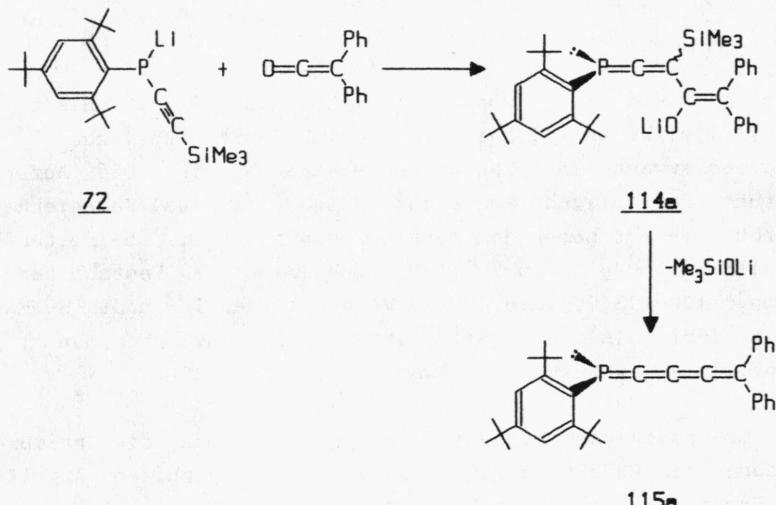
$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$



III.1. Umsetzung des metallierten Alkinylphosphans 72 mit Ketenen

Im folgenden werden die Ergebnisse unserer Versuche zur Darstellung von λ^3 -1-Phosphapenta-1,2,3,4-tetraenen 115 beschrieben.

Vielversprechend erschien – in Analogie zur Darstellung der 1'-Phosphabutatriene über eine Wittig-Peterson-Reaktion des Lithiumphosphids 72 mit Ketonen – die Umsetzung von 72 mit Ketenen. Als Intermediat erwarteten wir – bei der Verwendung von Diphenylketen als Reaktionspartner – entsprechend der nukleophilen Addition von 72 an Ketone, das 1-Phosphapenta-1,2,4-tetraen 114a, das durch Abspaltung von Trimethylsilanolat in das 1-Phosphapentatetraen 115a übergehen sollte:



Das Lithiumphosphid 72 wurde aus Trimethylsilylethinyl-1-Phosphan 71 durch Metallierung mit n-BuLi in THF dargestellt und bei -78°C zu einer Lösung von Diphenylketen getropft.

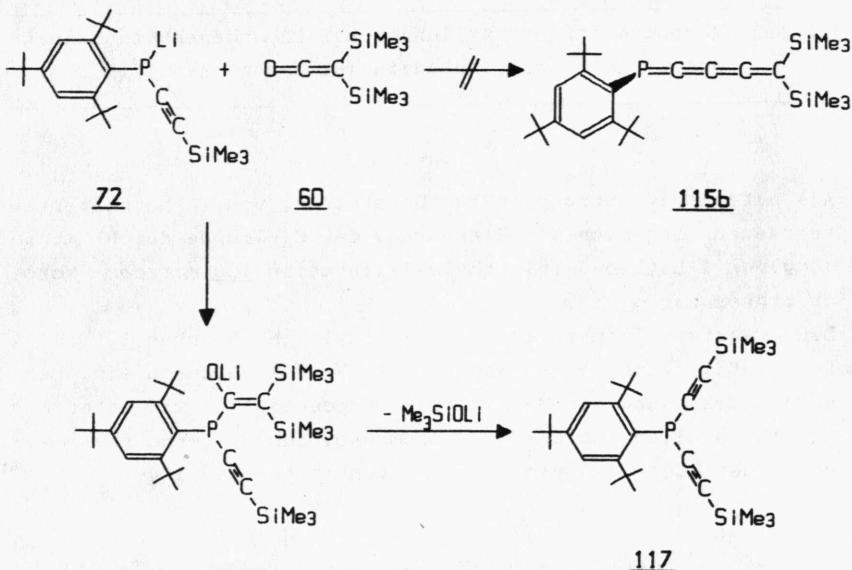
Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe von Trimethylchlorsilan zur Reaktionsmischung wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, in wenig Ether aufgenommen und von den Salzen abgefrittet.

Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen karminroten Feststoff, der sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung an ausgeheiztem Kieselgel selbst unter Verwendung N₂-gesättigter Laufmittel rasch zersetzt. Alle Umkristallisationsversuche führten, auch bei tiefen Temperaturen, nur zur Abscheidung eines dunklen, viskosen Öls, das nicht näher charakterisiert werden konnte.

Die IR- und ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts zeigen deutlich, daß sowohl das Diphenylketen als auch das eingesetzte Phosphan 71 vollständig umgesetzt wurden. Eine Aussage über das entstandene Reaktionsprodukt ist nicht möglich, es muß aber angenommen werden, daß ein gebildetes Phosphapentatetraen 115a nicht stabil ist (Versuch 30a).

Auch die Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Bis(trimethylsilyl)keten 60 bei -78°C in THF führt nicht zur Bildung des erwarteten 1-Phosphapentatetraens 115b. Die Aufarbeitung des ölichen Rohprodukts an Kieselgel/Petrolether (40/60) liefert neben dem Zersetzungspunkt 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 (Ausb. 73%) eine farblose Festsubstanz, Schmp. 100–103°C, die durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Daten [65] als das Bis(trimethylsilylethinyl)phosphan 117 identifiziert werden kann, Ausb. 2% (Versuch 30b).

Die überraschende Bildung von 117 ist durch die primäre Bildung des Phosphans 116 durch einen nukleophilen Angriff des Phosphors auf den Carbonyl-Kohlenstoff mit anschließender Eliminierung von Trimethylsilanolat zu 117 zu erklären.



Spektroskopische Daten von 117:

IR-Spektrum (KBr):

$\nu(\text{C-H})$: 3100, 2960, 2900, 2860 cm^{-1}
 $\nu(\text{C=C})$: 2080 cm^{-1}
 $\nu(\text{SiMe}_3)$: 1240, 840 cm^{-1}

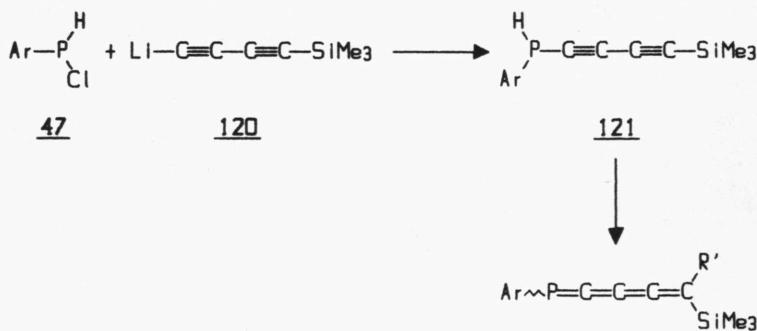
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]):

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: $\delta=0.25$ (*s*, 18H)
 $p\text{-}t\text{Bu}$: $\delta=1.35$ (*s*, 9H)
 $o\text{-}t\text{Bu}$: $\delta=1.70$ (*s*, 18H)
 $m\text{-Aryl}$: $\delta=7.51$ (*d*, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=3.5$ Hz, 2H)

III.2. Versuche zur Darstellung von 1-Phosphapentatetraenen aus Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan 121

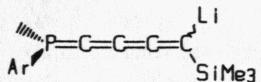
Als alternative Strategie zur Darstellung von 1-Phosphapentatetraenen bot sich die Einführung der C₄-Gruppe durch Kupplung von 1-Lithio-4-trimethylsilylbutadiin 120 mit dem Mono-chlorphosphan 47 an.

Das erwartete Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan 121 sollte relativ leicht einen Wasserstoff-Metallaustausch eingehen; durch Umsetzung des Metallierungsprodukts 122 mit sterisch anspruchsvollen Chlor- oder Bromverbindungen erhofften wir uns einen Zugang zu den 1-Phosphapentatetraenen 124.

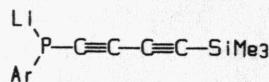


Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

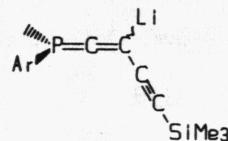
Entscheidend für das Gelingen dieser Synthese war, daß das Metallierungsprodukt 122 – zumindest teilweise – als Lithiokumulen 122a vorliegt. In diesem Fall könnte das Carbanion durch die benachbarte Trimethylsilylgruppe stabilisiert werden. Natürlich ist auch mit dem Vorliegen der beiden möglichen Tautomeren 122b und 122c zu rechnen.



122a



122b

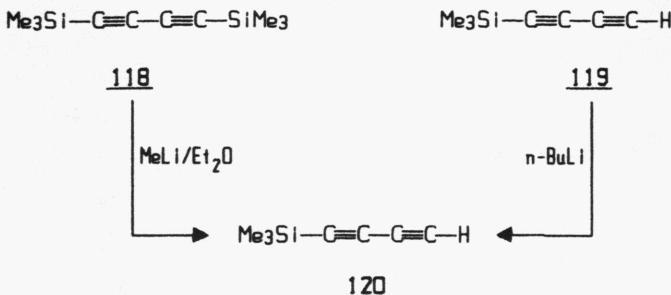


122c

$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri}(\text{tert}-\text{butyl})\text{phenyl}$

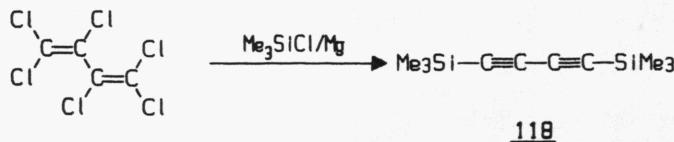
Darstellung von Bis(trimethylsilyl)butadiin 118

Das benötigte Lithiobutadiin 120 ist sowohl durch Li/H-Austausch aus dem Trimethylsilylbutatrien 118, als auch über die Entsilylierung von Bis(trimethylsilyl)butadiin 118 mit MeLi bei Raumtemperatur [105] darstellbar:



Die Darstellung von 119 wurde von G. Zweifel [106] beschrieben, jedoch polymerisiert 119 selbst unter Schutzgas und Lichtausschluß bei -20°C nach kurzer Zeit, so daß uns der Weg über die Entsilylierung des stabilen Bis(trimethylsilyl)butadiins 118 mit Hilfe von MeLi [105] als vorteilhafter erschien.

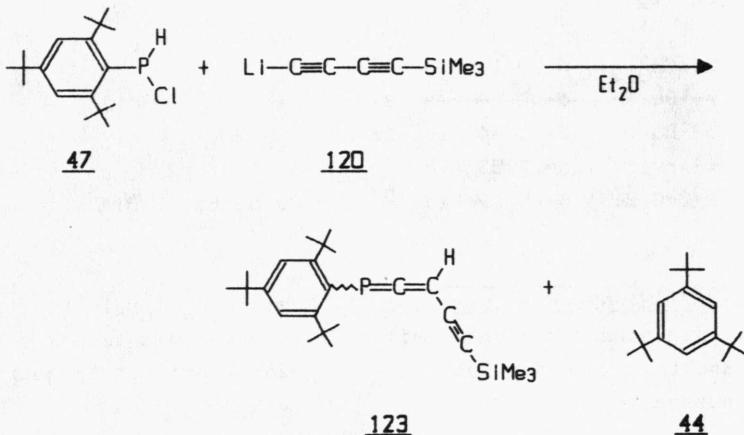
Das Bis(trimethylsilyl)butadiin 118 wurde in Anlehnung an die Vorschrift von H. Ballard und H. Gilman [107] durch Umsetzung von Hexachlorbutadien mit Trimethylchlorsilan und Magnesium in THF in 60% Ausb. dargestellt, Schmp. 106-108°C (Versuch 31).



Synthese von 3-Trimethylsilylethinyl-3-H-phosphaallen 123

Zu dem Bis(trimethylsilyl)butadiin 118 wird in Ether eine äquimolare Menge MeLi zugetropft und 3 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Diese gelb-grüne Lösung des Lithiumbutadiins 120 wird bei -78°C langsam zur Lösung von Monochlorphosphan 47 in Ether zugetropft. Über Nacht lässt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur kommen, die dunkle Rohproduktmischung wird an SiO₂/n-Pentan chromatographiert. Die Fraktion mit dem R_f-Wert von 0.62 liefert ein farbloses Produkt, aus dem wir nach Umkristallisation aus Ethanol farblose Kristalle erhalten wird, Schmp. 121-122°C (Zers.). Die Auswertung der gemessenen Spektren zeigte, daß es sich nicht um das erwartete Butadiin-Derivat 121 handelt, sondern um das tautomere 3-Trimethylsilylethinyl-3-H-phosphaallen 123 (Ausb. 21%).

Weiterhin konnten wir aus der Produktmischung auch das nicht umgesetzte Bis(trimethylsilyl)butadiin 118 (Ausb. 11%), und 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 (Ausb. 37%) isolieren (Versuch 32a).



Das erhaltene Phosphaallen 123 neigt, vor allem in Lösung, unter Lichteinwirkung zur Polymerisation. So beobachteten wir bei einer Lösung von 123 in abs. Benzol unter N₂-Schutzgas bei Raumtemperatur nach 2-3 Stunden eine deutliche Dunkelfärbung der Lösung.

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Phosphaallenstruktur von 123:

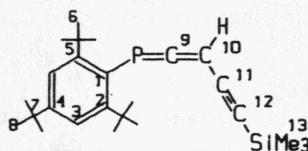
Im IR-Spektrum (KBr) von 123 werden neben den C-H-Banden bei 2960, 2900 und 2875 cm⁻¹ die Absorptionsbanden der C=C-Schwingung bei 2160 und 2110 cm⁻¹ sowie die Signale der Si(CH₃)₃-Gruppe bei 1245 und 840 cm⁻¹ beobachtet, eine P-H-Valenzschwingung im Bereich um 2400 cm⁻¹ konnten wir nicht finden.

Das ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₆D₆, δ[ppm]) (Abb. 21) belegt durch das beobachtete Dublett bei δ=5.69 ppm mit einer Kopplungskonstanten von ³J_{P/H}=25.64 Hz die Phosphaallenstruktur von 123.

Si(CH ₃) ₃ :	δ= 0.13	(s, 9 H)
p-tBu:	δ= 1.24	(s, 9 H)
o-tBu:	δ= 1.64	(s, 18 H)
m-Aryl:	δ= 7.53	(d, ⁴ J _{P/H} = 1.81 Hz, 2 H)
P=C=C-H:	δ= 5.69	(d, ³ J _{P/H} = 25.64 Hz, 1 H)

Das ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum (101.257 MHz, C₆D₆/C₆H₆) von 123 zeigt ein scharfes Signal bei δ=+71.20 ppm, das im gekoppelten Spektrum zu einem Dublett (³J_{P/H}=26.12 Hz) mit Feinstruktur aufspaltet.

Auch durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (22.64 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]) wird die angenommene Struktur von 123 bestätigt: Die chemischen Verschiebungen der beiden allenischen Kohlenstoffe C-9 und C-10 liegen mit $\delta=247.90$ bzw. $\delta=92.27$ ppm im erwarteten Bereich, im Off-Resonance-Spektrum kann die Kopplung von C-10 mit seinem allenischen Wasserstoff beobachtet werden.



247.90 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}=26.9$ Hz, C-9); 154.35 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=3.26$ Hz, C-2); 150.47 (s, C-4); 122.48 (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=0.95$ Hz, C-3); 101.89 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=2.38$ Hz, C-12); 96.87 (d, $^3\text{J}_{\text{P/C}}=14.65$ Hz, C-11); 95.27 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}=10.58$ Hz, C-10); 38.28 (s, C-5); 35.12 (s, C-7); 33.45 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}=7.32$ Hz, C-6); 31.49 (s, C-8); -0.07 (s, C-13).

Das Massenspektrum (70 eV) von 123 zeigt folgendes Fragmentierungsmuster:

M^{+} , $m/z=398$ (rel. Int. 7%);
 $[\text{M}-\text{CH}_3]^{+}$, 383 (2%);
 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+}$, 342 (38%), $m^*(298-342)=293.88$;
 $[\text{342}-\text{CH}_3]^{+}$, 327 (15%), $m^*(342-327)=312.66$;
 $[\text{342}-\text{C}_4\text{H}_8]^{+}$, 286 (4%);
 $[\text{286}-\text{CH}_3]^{+}$, 271 (7%);
 $[\text{342}-\text{SiMe}_3]^{+}$, 269 (4%);
 $[\text{269}-\text{H}]^{+}$, 268 (4%);
 $[\text{268}-\text{CH}_3]^{+}$, 253 (4%);
 $[\text{C}_2\text{SiMe}_3]^{+}$, 97 (4%);
 $[\text{Me}_3\text{Si}]^{+}$, 73 (100%);
 $[\text{C}_4\text{H}_9]^{+}$, 57 (72%).

Darstellung von Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan 121

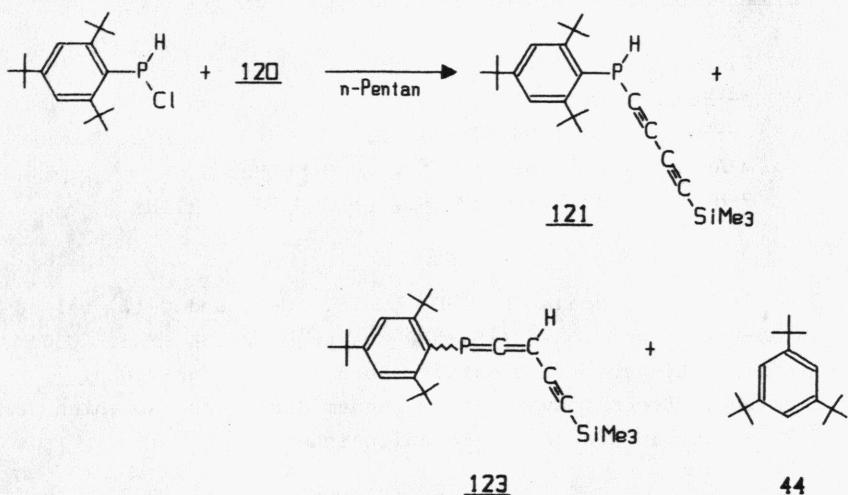
Wie S. Reithinger [65] zeigen konnte, hängt es von der Art des Lösungsmittels ab, ob bei der Umsetzung von 2,4,6-Tri-(tert-butyl)phenylmonochlorphosphoran 47 mit Lithioacetyliden das Alkinyl-1-H-phosphan oder das tautomere Phosphaallen entsteht. Dabei ist die Bildung der Phosphaallene mit zunehmender Kationensolvationsfähigkeit des Lösungsmittels bevorzugt.

Von dieser Vorstellung ausgehend, versuchten wir durch Variation des Lösungsmittels bei der Umsetzung von Monochlorphosphoran 47 mit Trimethylsilyllithiobutadiin 120 die Bildung des 1-H-Alkinylphosphans 121 zu erreichen. Dies sollte in unpolaren Lösungsmitteln mit schlechter Kationensolvatation möglich sein.

Bei -78°C wurde zu einer Lösung von Monochlorphosphoran 47 in n-Pentan eine - wie im Versuch 31a dargestellte - Lösung von Trimethylsilyllithiobutadiin 120 in Ether zugetropft. Man läßt Reaktionsmischung über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen und chromatographiert das dunkle Rohprodukt an Kieselgel/n-Pentan.

Wie bereits im Versuch 32a wurden nicht umgesetztes Bis(trimethylsilyl)butadiin 118 (Ausb. 9%) und 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 (Ausb. 26%) als Nebenprodukte isoliert.

Darüber hinaus gelang uns die Isolierung des Phosphaallens 123 ($R_f = 0.62$, Ausb. 7%) und eines weiteren Produkts ($R_f = 0.68$), das nach Umkristallisation aus Ethanol in Form farbloser Kristalle, Schmp. 113.5-115°C erhalten wurde. Die spektroskopischen Daten dieses Produkts lassen den Schluß zu, daß es sich hier tatsächlich um das erwartete Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphoran 121 handelt, Ausb. 15% (Versuch 32b).



Die spektroskopischen Daten von 121 unterscheiden sich signifikant von denen des 3-Alkinyl-3-H-phosphaallens 123:

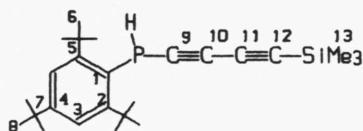
Das IR-Spektrum (KBr) von 121 zeigt sehr deutlich eine P-H-Valenzschwingung bei 2405 cm^{-1} . Bei 2225 , 2165 und 2080 werden drei scharfe Signale beobachtet, die einer C=C-Schwingung zugeordnet werden können. Weiterhin erscheinen die Absorptionen der C-H-Schwingung bei 3000 , 2960 , 2905 und 2870 cm^{-1} , sowie die der SiMe₃-Gruppe bei 1255 und 850 cm^{-1} .

Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt mit dem Dublett des P-H-Protons bei $\delta=5.90\text{ ppm}$ mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{P/H}=250.28\text{ Hz}$ die Phosphanstruktur von 121. In Abb. 21 sind die ¹H-NMR-Spektren von 121 und seinem tautomeren Phosphaallen 123 abgebildet.

¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₆D₆, δ[ppm]) von 121:

Si(CH ₃) ₃ :	δ=-0.04	(s, 9 H)
p-tBu:	δ= 1.23	(s, 9 H)
o-tBu:	δ= 1.60	(s, 18 H)
m-Aryl:	δ= 7.58	(d, ⁴ J _{P/H} = 3.50 Hz, 2 H)
P-H:	δ= 5.90	(d, ³ J _{P/H} = 250.28 Hz, 1 H)

Die Lage der Signale für C-9, C-10, C-11 und C-12 bei δ= 88.56-78.18 ppm im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) ist ebenfalls mit der Butadiinstruktur von 123 im Einklang. Bemerkenswert ist außerdem das rasche Abnehmen der ³¹P/¹³C-Kopplungen in der Butadiineinheit.



155.73 (d, ²J_{P/C}=10.56 Hz, C-2); 151.01 (s, C-4); 123.57 (d, ¹J_{P/C}=25.24 Hz, C-1); 122.75 (d, ³J_{P/C}=4.69 Hz, C-3); 88.56 (d, ²J_{P/C}=2.35 Hz, C-10); 87.50 (d, ³J_{P/C}=1.17 Hz, C-11); 87.11 (s, C-12); 78.18 (d, ¹J_{P/C}=28.76 Hz, C-9); 38.35 (s, C-5); 35.11 (s, C-7); 33.74 (d, ⁴J_{P/C}=7.04 Hz, C-6); 31.33 (s, C-8); -0.35 (s, C-13).

Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum (101.257 MHz, C₆D₆/C₆H₆) von 121 wird bei δ=-95.84 ppm ein scharfes Signal beobachtet, das im Vergleich zum Phosphaallen 123 (δ=+71.20 ppm) sehr stark zu hohem Feld verschoben ist, was die Phosphanstruktur von 121 untermauert.

Im gekoppelten Spektrum spaltet das Signal zu einem Dublett (¹J_{P/H}=249.8 Hz) mit Feinstruktur auf.

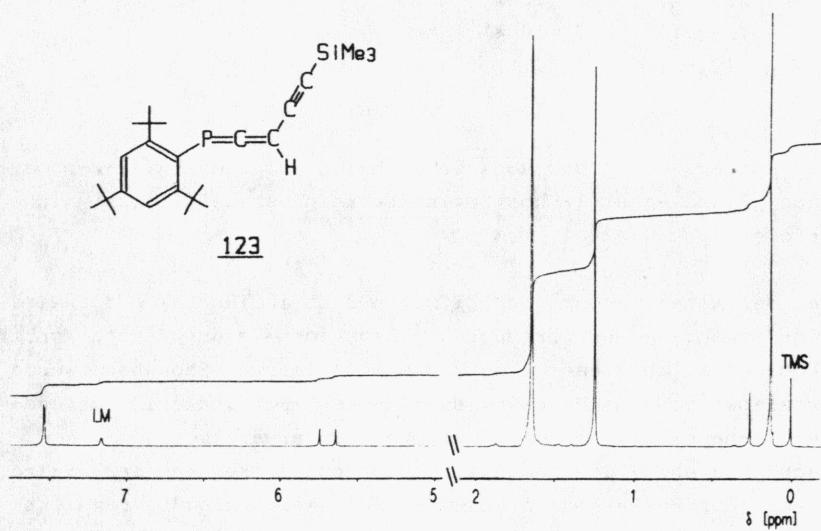
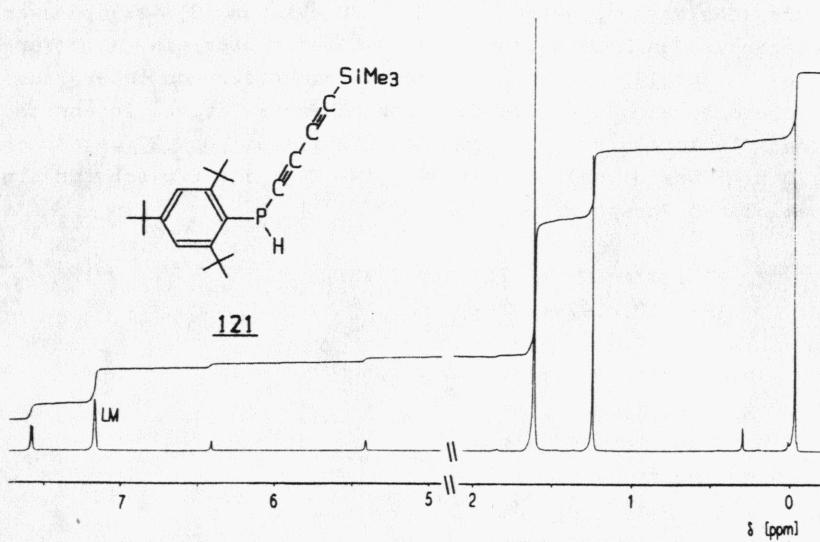


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6) von 121 und 123

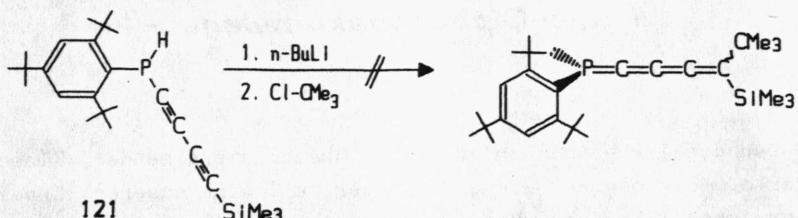
Auch das Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) von 121 zeigt zwar ebenfalls den Molekülpeak $M^{+ \cdot} = 398$, weist aber ein, im Vergleich zu 123 völlig anderes Fragmentierungsmuster auf. Insbesondere deutet die deutlich höhere relative Intensität des $M^{+ \cdot}$ -Signals auf eine erhöhte Stabilität von 121 gegenüber 123 hin. Das Signal bei $m/z=397$ ($[M^{- \cdot} H]^+$) ist typisch für ein sekundäres Phosphan:

$M^{+ \cdot}$, $m/z=398$ (rel. Int. 57%);
 $[M^{- \cdot} H]^+$, 397 (23%);
 $[M^{- \cdot} CH_3]^+$, 383 (32%);
 $[M-C_4H_8]^+$, 342 (12%);
 $[M^{- \cdot} C_4H_9]^+$, 341 (15%);
 $[M^{- \cdot} SiMe_3]^+$, 325 (51%);
 $[325^{- \cdot} CH_3]^+$, 310 (4%);
 $[310^{- \cdot} H]^+$, 309 (10%);
 $[309-C_2]^+$, 285 (7%);
 $[285-C_2]^+$, 261 (12%);
 $[Me_3Si]^+$, 73 (100%);
 $[C_4H_9]^+$, 57 (97%).

Die weitere Umsetzung von Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan 121 zu einem 1-Phosphapentatetraen verlief jedoch nicht erfolgreich.

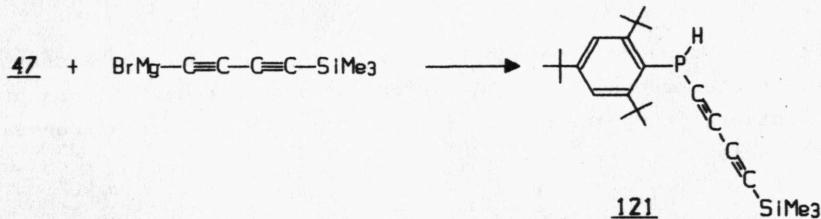
Bei der Metallierung von 121 mit n-BuLi in THF bei -78°C wird eine spontane Verfärbung der Reaktionsmischung nach grün beobachtet. Zu dieser Lösung des metallierten Phosphans wurde tropfenweise eine Mischung aus THF/tert-Butylchlorid gegeben, danach langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und Abtrennen der Salze wurde der Rückstand an SiO_2 /Petrolether chromatographiert. Als einziges identifizierbares Produkt wurde jedoch nur das 3-Trimethylsilylethinyll-3-H-phosphaallen 123 in geringen Mengen erhalten, vermutlich über einen Li/H-Austausch mit tert-Butylchlorid unter Abspaltung von Isobuten und LiCl (Versuch 33).



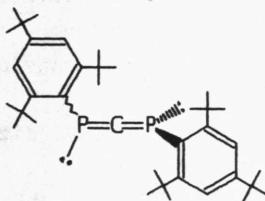
Wegen der schlechten Zugänglichkeit von 121 bzw. 123 verzichteten wir auf weitere Untersuchungen; in jüngster Zeit gelang jedoch P. Attenberger [108] durch die Verwendung von Trimethylsilylbutadiingrignard eine deutliche Steigerung der Ausbeute an 121.

Der Grund muß sicher in der deutlich geringeren Basizität der Grignardreagentien gegenüber lithiumorganischen Verbindungen gesehen werden, offenbar werden dadurch unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend zurückgedrängt.

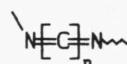


- α,ω -Diphosphakumulene -

Neben den 1-Phosphakumulenen galt unser Interesse der Klasse der α,ω -Diphosphakumulene, von der zu Beginn unserer Arbeit nur das 1,3-Diphosphahallen 43 - als Phosphorhomologes der Carbodiimide 125 ($n=1$) - bekannt war [44,46,47].



43

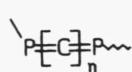


125

Höhere Diazakumulene 125 ($n=2,3,\dots$) konnten unseres Wissens bis heute noch nicht synthetisiert werden, in der Literatur existiert nur eine MO-Studie über mögliche Isomerisierungsmechanismen [109].

Sind höhere α,ω -Diphosphakumulene noch stabil? Welche Eigenschaften sind zu erwarten?

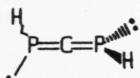
Wie schon bei den 1-Phosphakumulenen ist auch bei den α,ω -Diphosphakumulenen - bedingt durch die Orbitalgeometrie sowohl des $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphors als auch des Kumulengerüsts - eine Einteilung in 2 Klassen zweckmäßig:



C: $n=1,3,\dots$

D: $n=2,4,\dots$

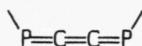
Diphosphakumulene der Klasse C, also mit ungerader Anzahl von Atomen in der Kumulenketten, sollten bei Inversionsstabilität des Phosphors - MO-Rechnungen am "Grundkörper" 126 sagen eine Inversionsbarriere von etwa 42 kcal/mol voraus [110] - wegen ihrer perpendikulären Struktur chiral sein.



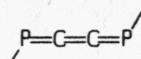
126

Tatsächlich gelang M. Yoshifuji [111] die Trennung von 43 in seine optischen Antipoden mit Hilfe der HPLC-Chromatographie an einer optisch aktiven Säule.

Von Diphosphakumulenen D mit ungerader Anzahl von Atomen in der Kumulenketten ist das Auftreten von E/Z-Isomerenpaaren zu erwarten.



Z



E

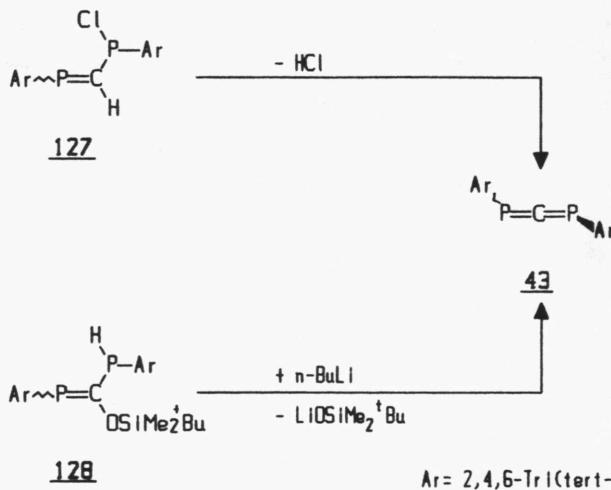
Der folgende Abschnitt dieser Arbeit befaßt sich mit der Synthese verschiedener α,ω -Diphosphakumulene.

IV. Untersuchungen zur Synthese von 1,3- und 1,5-Diphosphakumulen

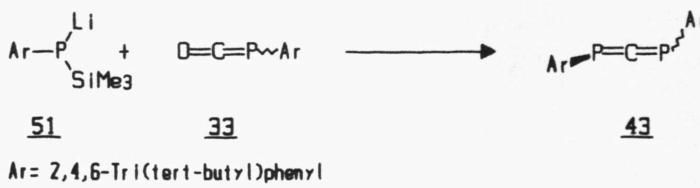
IV.1. 1,3-Diphosphaallene

Das 1,3-Diphosphaallen 43 konnte bereits von mehreren Arbeitsgruppen auf verschiedenen Wegen dargestellt werden.

Während H.H. Karsch 43 durch eine baseninduzierte Dehydrochlorierung aus dem 2-Chlorphosphino-1-phosphaethen 127 darstellte [46], gelangte M. Yoshifuchi, ausgehend von 128, durch Eliminierung von Trimethylsilanolat zu 43 [47]:



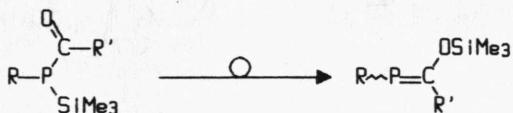
Einen anderen Weg zu 43 beschritt R. Appel [44] mit einer Wittig-Peterson-Kondensation des Trimethylsilyl-lithiumphosphids 51 mit Phosphaketen 33:



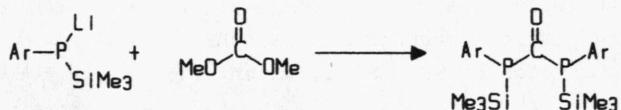
Wir untersuchten zunächst einen neuen synthetischen Zugang zum 1,3-Diphosphphaallen 43.

Im Kapitel II berichteten wir von der Möglichkeit, Carbonäureester durch Umsetzung mit Lithiumphosphiden in die entsprechenden Acylphosphane zu überführen.

Weiterhin ist bekannt, daß P-Silyl-acylphosphane sehr rasch unter Wanderung der Silylgruppe in die Phosphaethene umlagern [10, 12, 17].



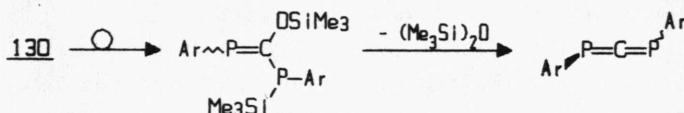
Setzt man das Trimethylsilyl-lithiumphosphid 51 mit Dimethylcarbonat 129 – dem Dimethylester der Kohlensäure – um, so ist eine zweifache Substitution zu 130 denkbar, das durch eine nachfolgende 1,3-Trimethylsilylwanderung zu 131 mit anschließender Eliminierung von Hexamethyldisiloxan zum 1,3-Diphosphhaallen 43 führen sollte.



51

129

130

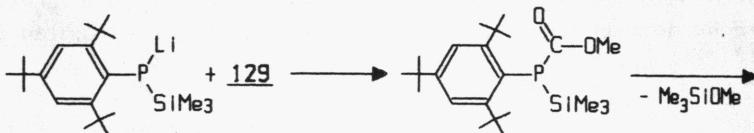


131

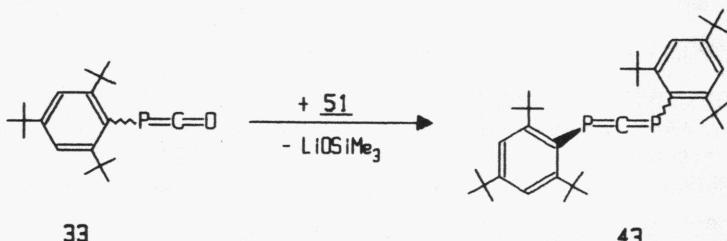
43

Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

Ein alternativer Reaktionsablauf ist über die intermediäre Bildung des Phosphaketens 33 möglich: Die formale Substitution einer Methoxygruppe durch das Phosphid 51 mit nachfolgender Eliminierung von Methyltrimethylsilanolat führt zu 33, das mit einem zweiten Moläquivalent 51 nach R. Appel [44] ebenfalls das Diphosphaallen 43 ergibt.



51



33

43

Das Trimethylsilylphosphan 50 wurde bei 0°C mit n-BuLi in Ether in das Lithiumphosphid 51 überführt und anschließend bei Raumtemperatur mit 0.5 Moläquivalent Dimethylcarbonat in Ether umgesetzt. Nach Afbangen des entstandenen Lithiummethanolats mit Trimethylchlorsilan wurde von den Salzen abgefritten. Die chromatographische Reinigung des Rohprodukts (SiO_2 /Petrolether (40–60)) und Umkristallisation aus Toluol/Ethanol liefert ein farbloses Produkt, Schmp. 184–186°C (Zers.), das anhand seiner physikalischen und spektroskopischen Daten eindeutig als 1,3-Diphosphaallen 43 identifiziert werden konnte. Ausb. 48% (Versuch 34).

Die spektroskopischen Daten von 43 stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten [44, 46, 47] überein:

IR-Spektrum (KBr) :

$\nu(\text{C-H})$: 2950, 2900, 2860 cm^{-1}
 $\nu(\text{C=C})$: 1590 cm^{-1}

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz) zeigt eine bemerkenswerte Abhängigkeit vom Lösungsmittel:

Während in C_6D_6 neben dem breiten Signal der aromatischen Protonen bei $\delta=7.50$ ppm die Protonen der o- bzw p-tert-Butylgruppen als 2 scharfe Resonanzen bei $\delta=1.60$ ppm bzw. $\delta=1.40$ ppm erscheinen, ist in CDCl_3 nur ein breites Signal der tert-Butylgruppen bei $\delta=1.30$ ppm zu beobachten.

Das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$) bestätigt mit dem Signal bei $\delta=+143.53$ ppm das Vorliegen von 43.

Auch das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) ist mit der Diphosphaallenstruktur im Einklang:

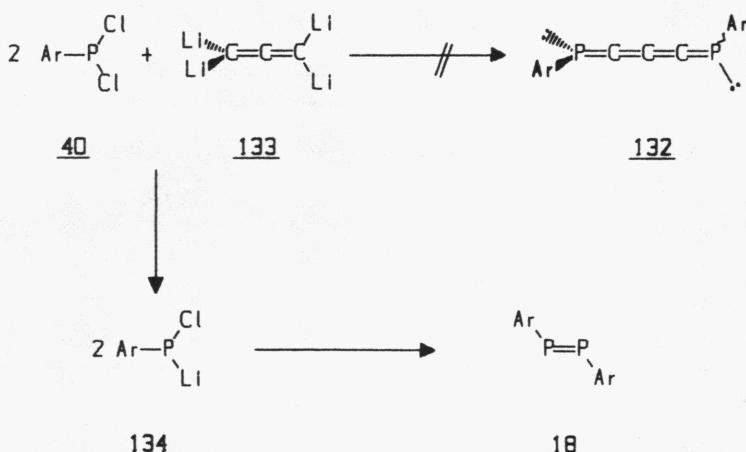
$\text{M}^{+\bullet}$, m/z=564 (rel. Int.=4%);
 $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8)^{+\bullet}$, 508 (45%);
 $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^{+\bullet}$, 507 (43%);
 $(508-\text{C}_4\text{H}_8)^{+\bullet}$, 452 (100%);
 $(508-\text{C}_4\text{H}_9)^{+\bullet}$, 451 (85%);
 $(452-\text{CH}_3)^{+\bullet}$, 437 (7%);
 $(452-\text{C}_4\text{H}_8)^{+\bullet}$, 396 (12%);
 $(452-\text{C}_4\text{H}_9)^{+\bullet}$, 395 (11%);
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{P})^{+\bullet}$, 277 (90%);
 $(\text{C}_4\text{H}_9)^{+\bullet}$, 57 (100%).

Diese neue Synthese stellt zweifelsohne den einfachsten synthetischen Zugang zum 1,3-Diphosphaallen 43 dar.

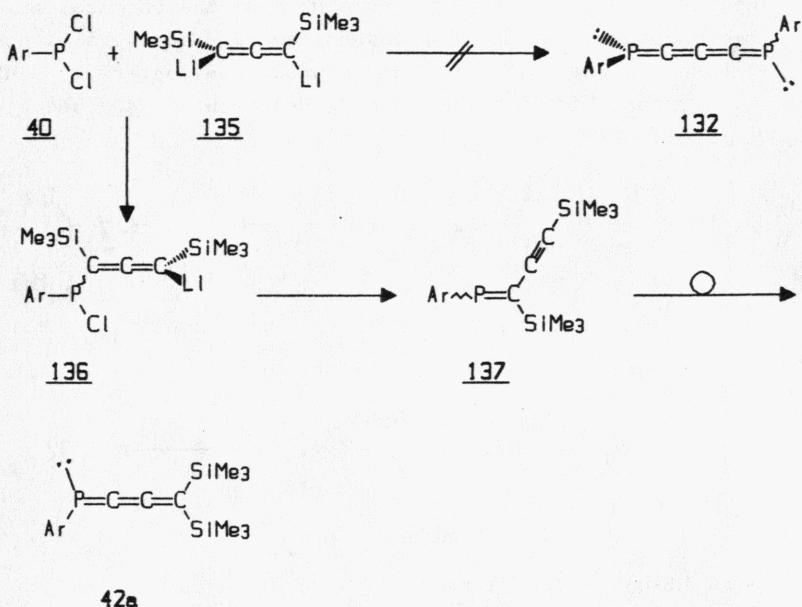
IV.2. Versuche zur Darstellung von 1,5-Diphosphapentatetraen

Während das 1,3-Diphosphaaallen 43 mittlerweile auf verschiedenen Wegen erfolgreich synthetisiert wurde, führten alle Versuche zur Darstellung von 1,5-Diphosphapentatetraenen 132 bislang nicht zum Ziel.

So reagiert Tetralithiumallen 133 mit zwei Moläquivalenten 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyldichlorphosphoran 40 nicht zum erwarteten 1,5-Diphosphakumulen 132, sondern - nach intermolekularen Halogen-Metallaustausch zum Chlor-[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-lithiumphosphid 134 - zum Diphosphen 18 [112].

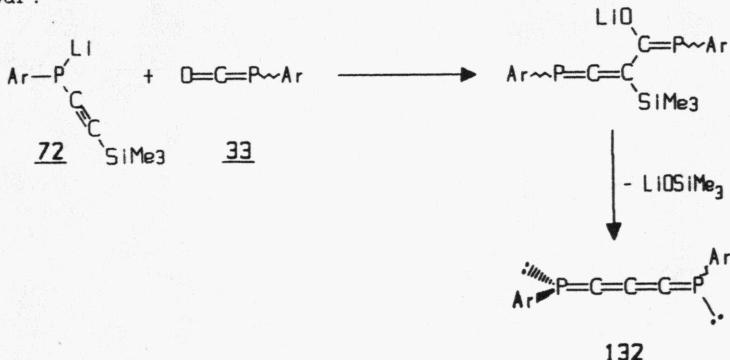


Auch die Umsetzung von 1,3-Dilithium-1,3-bis(trimethylsilyl)-allen 135 mit 2 Moläquivalenten Dichlorphosphoran 40 führt nach Untersuchungen von S. Pflaum [112] nicht zum Diphosphapentatetraen 132. Das primär gebildete Chlorphosphinoallen 136 eliminiert vielmehr - selbst bei -110°C - LiCl zum Phosphaethen 137, das unter 1,3-Trimethylsilylverschiebung in das 4,4-Bis(trimethylsilyl)-1-phosphabutatrien 42a übergeht.

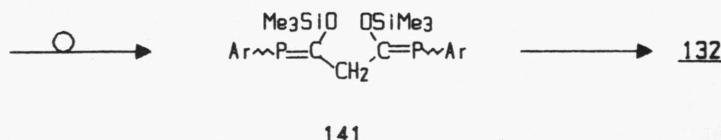
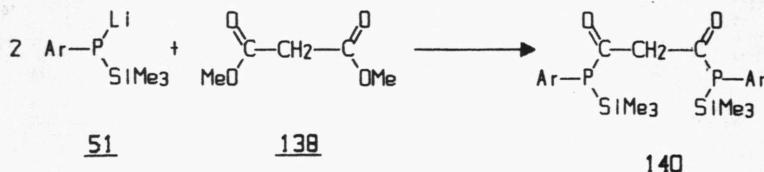


Wir untersuchten folgende Methoden zur Darstellung von 132:

- * In Analogie zu unserer Darstellung von Phosphabutatrienen aus 72 und Ketonen ist die Peterson-Wittig-Kondensation des Lithiumphosphids 72 mit Phosphaketen 33 zu 132 denkbar.

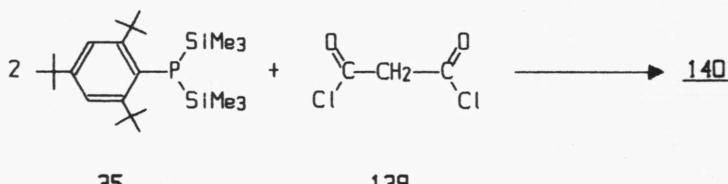


- * Weiterhin sollte sich - in Anlehnung an die oben beschriebene Synthese von 1,3-Diphosphphaallen 43 - das 1,5-Diphosphaphentatetraen 132 aus Malonsäuredimethylester 138 und Lithiumphosphid 51 über die Zwischenstufen 140 und 141 darstellen lassen.



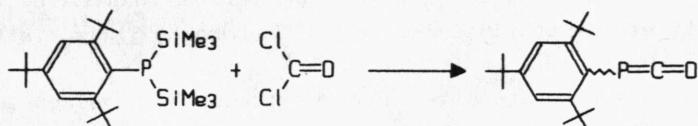
$\Delta r = 2.4.6\text{-Tri}(\text{tert-butyl})\text{phenyl}$

- * Der möglicherweise rasche Li-H-Austausch des Phosphids 52 mit den aciden Malonesterprotonen könnte durch Verwendung von Malonsäuredichlorid und Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 umgangen werden. Derartige Kondensationsreaktionen von Trimethylsilylphosphanen mit reaktiven Säurechloriden wurden in der Literatur bereits mehrfach beschrieben [10, 18, 114].



Darstellung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-phosphaketen 33

Das Phosphaketen 33 wurde nach der Vorschrift von R. Appel [41] durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-2,4,6-tri(tert-butyl)phenylphosphan 35 mit Phosgen bei 0°C in Toluol dargestellt. Nach Einengen der Reaktionsmischung kristallisiert 33 bei -50°C als beiger Feststoff aus, Ausb. 27% (Versuch 35).



35

33

Die spektroskopischen Eigenschaften von 33 entsprechen den angegebenen Werten [41]:

Im IR-Spektrum (KBr) erscheint bei 1950 cm^{-1} eine intensive Bande, die offensichtlich der asymmetrischen ($\text{P}=\text{C}=\text{O}$)-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Im Phosphaketen ist demnach – im Gegensatz zu den Phosphallen – das gesamte Heterokumulengerüst an einer Normalschwingung beteiligt, was auch durch Rechnungen von M.T. Nguyen [57,113] bestätigt wird.

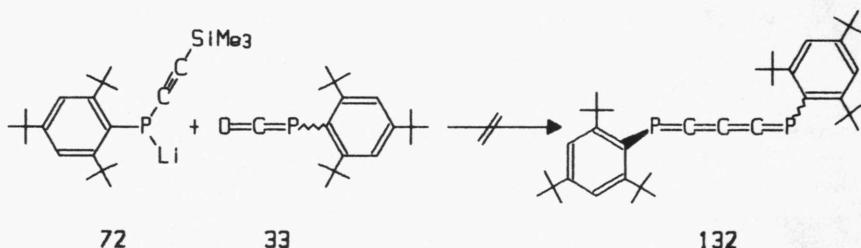
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CCl_4) $\delta[\text{ppm}]$:

p-tert-Butyl: 1.48 (s, 9H)
o-tert-Butyl: 1.67 (s, 18H)
m-Aromaten : 7.64 (d, $^4J_{\text{P}/\text{H}}=3$ Hz, 2H)

Im $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, C_6D_6) ist ein Signal bei $\delta=-206.2$ ppm zu beobachten. Diese, im Vergleich zu Phosphaalkenen ($\delta \approx +200$ ppm) extreme Hochfeldverschiebung ist auf eine, relativ zu Phosphaalkenen, inverse Polarisierung der $\text{P}=\text{C}$ -Bindung mit partiell negativen Phosphor zurückzuführen [113].

Wird das Lithiumphosphid 72 – erhalten durch Metallierung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 mit n-BuLi – bei -30°C mit 33 in THF umgesetzt, so erhält man nach Erwärmen auf Raumtemperatur, Zuspritzen von Trimethylchlorsilan, Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen der Salze ein dunkelgrünes, festes Rohprodukt, das sich beim Versuch der chromatographischen Reinigung an Kieselgel zerstellt. Als einzige identifizierbare Substanz konnte nicht umgesetztes Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 isoliert werden.

Auch die Aufarbeitung des Rohprodukts durch Kugelrohrdestillation (10^{-2} Torr, 80–250°C) lieferte nur das Zersetzungsprä-
dukt 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 (Versuch 36).



Ein weiterer Weg zum Diphosphakumulen 132 könnte über die zweifache Trimethylsilanol-Eliminierung aus dem 1,5-Diphosphapenta-1,4-dien 141 möglich sein.

Die Darstellung von 141 wurde zunächst durch Umsetzung von Malonsäuredimethylester 138 mit 2 Moläquivalenten Trimethylsilyllithiumphosphid 51 bei -70°C in Ether versucht.

Die chromatographische Aufarbeitung des Rohprodukts an SiO_2 /Petrolether (40–60) lieferte jedoch nicht das erwartete 1,5-Diphosphapenta-1,4-dien 141, sondern, neben geringen Mengen an 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 nur das Phosphan 47; Ausb. 48% (Versuch 37).

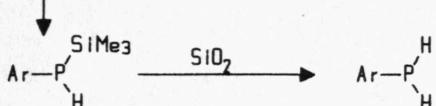
Die Bildung von 47 ist durch den raschen Li/H-Austausch von 51 mit dem Malonester 148 zu erklären. Das dabei entstandene Silylphosphan 50 wird – wie bereits mehrfach beobachtet – unter den Bedingungen der Chromatographie an Kieselgel zum Phosphan 47 hydrolysiert.



51

148

141



50

47

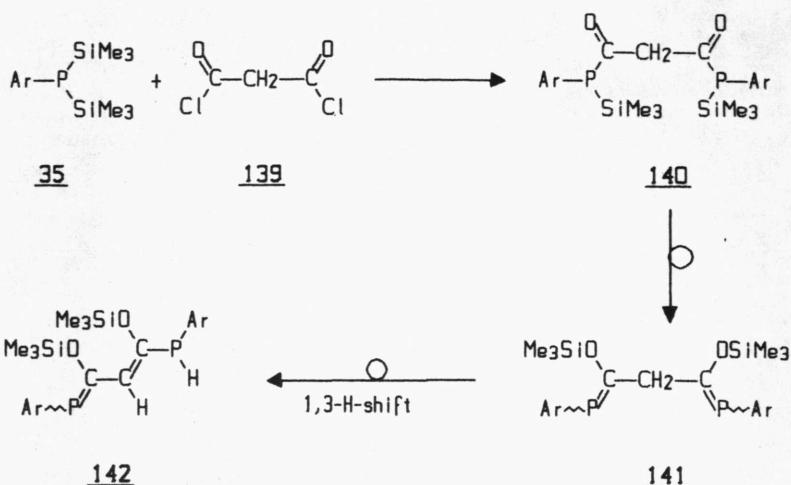
$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)-phenyl}$

Ein alternativer Weg zum 1,5-Diphosphapenta-1,4-dien 141 eröffnet sich durch die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 mit Malonylchlorid 139 unter doppelter Trimethylchlorsilanabspaltung:

Das Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 wurde bei -50°C in n-Pentan vorgelegt und tropfenweise mit Malonylchlorid 139 versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und die polymeren Reaktionsprodukte über Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Petrolether (40–60)) abgetrennt. Das so erhaltene gelbe Reaktionsprodukt wurde aus Benzol/Ethanol umkristallisiert, Schmp. $168\text{--}175^\circ\text{C}$.

Sowohl eine korrekte Elementaranalyse als auch der Molekülpeak bei $m/z=768$ im FD-MS deuten auf das Vorliegen von 1,5-Diphosphapenta-1,4-dien 141 hin.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum macht jedoch deutlich, daß nicht 141 vorliegt, sondern – offenbar infolge einer 1,3-H-Verschiebung – das tautomere 4-Phosphino-1-phosphabuta-1,3-dien 142, Ausb. 23% (Versuch 38).

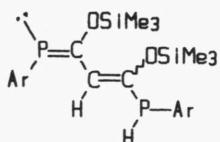


Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

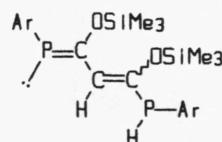
Das ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₆D₆) von 142 (Abb. 21) zeigt deutlich das Vorliegen zweier E/Z-Isomere bezüglich der PC-Doppelbindung. Die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Isomeren beruht auf der Beobachtung, daß C-terminale Substituenten an der P=C-Einheit eine größere Kopplung zum Phosphor aufweisen, wenn sie sich cis-ständig zum freien Elektronenpaar des Phosphors befinden [100,101].

Aus der Integration kann auf ein Isomerenverhältnis E:Z≈3:1 geschlossen werden, die Trennung der beiden Isomere gelang nicht.

Überraschend ist, daß keine Anhaltspunkte für das Auftreten von E/Z-Isomeren bezüglich der C=C-Bindung zu beobachten sind.



E-142



Z-142

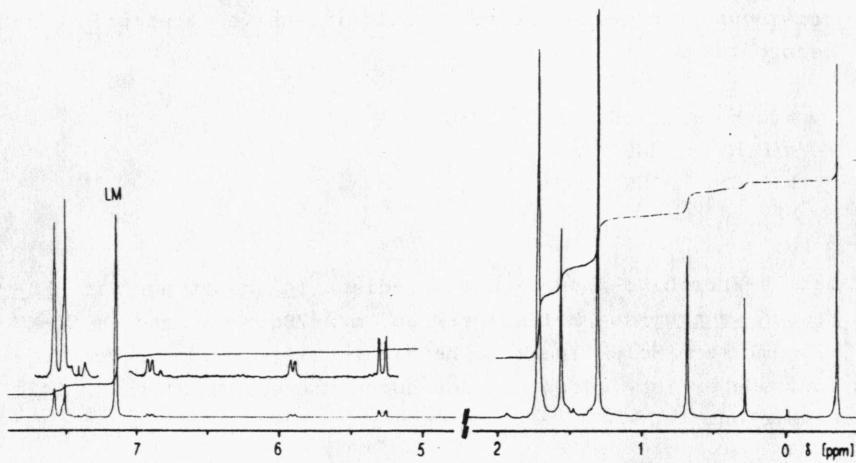


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]) von E/Z-142.

	<u>E-142</u>	<u>Z-142</u>
$\text{C}=\text{C}-\text{OSiMe}_3$	-0.35 (s)	
$\text{P}=\text{C}-\text{OSiMe}_3$	0.68 (d, $^5\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=1.2$ Hz)	0.29 (s)
o-tert-Bu		1.30 (s)
p-tert-Bu		1.70 (s)
p-tert-Bu	1.56 (s)	1.71 (s)
$=\text{C}-\text{H}$	5.28 (dd, $^3\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=11.8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}/\text{H}}=1.7$ Hz)	
$\text{P}-\text{H}$		6.41 (ddd, $^1\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=251.0$ Hz, $^5\text{J}_{\text{P}/\text{H}}=8.8$ Hz, $^4\text{J}_{\text{H}/\text{H}}=1.7$ Hz)
m-Ar	7.51 (s) und 7.59 (s)	

Im IR-Spektrum (KBr) von 142 ist im Bereich der P-H-Valenzschwingung nur eine breite, wenig intensive Absorption zu beobachten.

$\nu(\text{C}-\text{H})$: 2950, 2900, 2860 cm^{-1}

$\nu(\text{P}-\text{H})$: 2405 cm^{-1}

$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1590 cm^{-1}

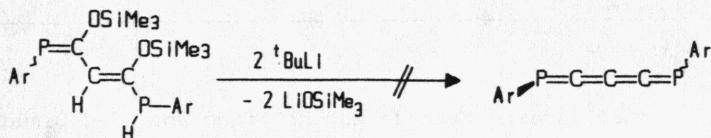
Das 4-Phosphino-phosphabuta-1,3-dien 142 zeigt nur im FD-Massenspektrum den Molekülpeak bei $m/z=786$, während im EI-MS (70 eV) kein Molekülpeak zu beobachten ist. Das Fragmentierungsmuster ist jedoch mit der angenommenen Struktur von 142 konsistent:

$(\text{M}-^3\text{C}_4\text{H}_9)^+$, $m/z=711$ (rel. Int.=1%);
 $(\text{M}-^3\text{C}_{18}\text{H}_{29})^+$, 523 (98%);
 $(523-\text{C}_4\text{H}_8)^+$, 467 (9%);
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PCOSiMe}_3)^+$, 377 (3%);
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{P})^+$, 277 (7%);
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P})^+$, 275 (14%);
 $(\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2)^+$, 147 (20%);
 $(\text{SiMe}_3)^+$, 73 (100%);
 $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$, 57 (35%).

Da das 4-Phosphino-phosphabuta-1,3-dien 142 keine Tendenz zur spontanen Trimethylsilanol-Abspaltung zum Diphosphakumulen 132 erkennen lässt - auch im Massenspektrum von 142 ist eine derartige Fragmentierung nicht zu beobachten - versuchten wir die Eliminierung durch Umsetzung mit tert-Butyllithium zu erzwingen. Lithiumsilanolat ist zum einen eine gute Abgangsgruppe, zum anderen sollte eine Addition von tert-BuLi an das erwartete 1,5-Diphosphakumulen 132 sterisch gehindert sein.

Bei der Umsetzung von 4-Phosphino-phosphabuta-1,3-dien 142 mit 2 Moläquivalenten tert-BuLi in THF bei -50°C ist eine rasche Rotfärbung zu beobachten, die auch nach 12 Stunden bei

Raumtemperatur bestehen bleibt. Beim Auffangen der Base mit Trimethylchlorsilan wurde ein langsamer Farbumschlag nach gelb beobachtet. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Petrolether (40-60)) wird nur das eingesetzte 4-Phosphino-phosphabut-1,3-dien 142 in 90% Ausb. zurückgewonnen (Versuch 39).

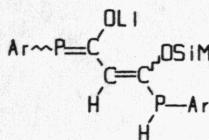


142

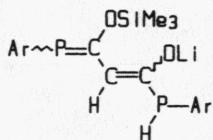
142

Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

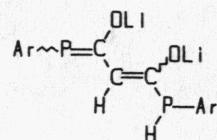
Offensichtlich kommt es in 142 nicht zu einer Metallierung des Phosphanprotons, sondern zur Spaltung des Silylenolethers zu einem Lithiumsilanolat 143 oder 144, das durch Zugabe von Trimethylchlorsilan wieder in den Silylether 142 zurückgeführt wird. Derartige Silylenoletherspaltungen mit Lithiumbasen sind in der Literatur bekannt [115], überraschend ist jedoch, daß das Phosphanproton keinen H/Li-Austausch eingeht.



143a



143b



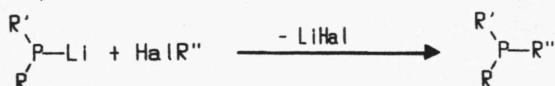
144

Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

V. Untersuchungen zur Synthese von 1,4- und 1,6-Diphosphakumulen

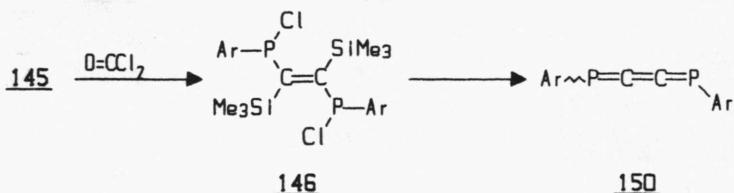
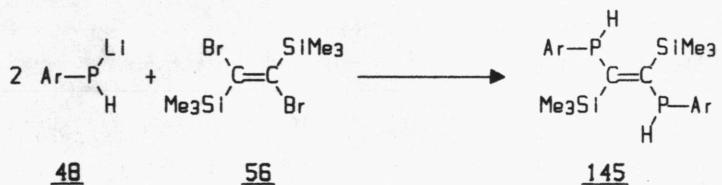
V.1. 1,4-Diphosphabutatrien

Eine sehr allgemeine Methode zur Knüpfung von P-C-Bindungen ist die Umsetzungen von Lithiumphosphiden mit Halogen-Kohlenstoffverbindungen unter Lithiumhalogenid-Kondensation [116].



Zur Darstellung von 1,4-Diphosphabutatrienen schien uns daher folgende Synthesesequenz denkbar:

Umsetzung von 2 Moläquivalenten Lithiumphosphid 48 mit 1,2-Dibromethen 56 zum Diphosphan 145. P-H → P-Cl-Umwandlung mit Phosgen und anschließende doppelte Trimethylchlorsilan-Abspaltung sollte zum 1,4-Diphosphabutatrien 150 führen:



$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

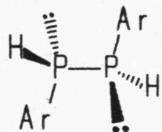
Zu der Lösung des Lithiumphosphids 48 in THF wurde bei -78°C das Dibromid 56 in THF zugetropft, die sofortige Dunkelfärbung der Reaktionsmischung schlägt nach Zugabe von etwa 2/3 der Dibromethenlösung wieder in eine helle Gelbfärbung um. Durch Umkristallisation des festen, gelblichen Rohprodukts aus Toluol/Acetonitril konnte eine farblose, kristalline Substanz 148 erhalten werden, Schmp. 155.5-157.5°C (Versuch 40).

Das IR-Spektrum von 148 zeigt keine Absorptionen der Trimethylsilylgruppe, wie für 145 zu erwarten war. Bei 2400 cm⁻¹ tritt eine scharfe Absorptionsbande auf, die für eine P-H-Valenzschwingung spricht.

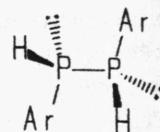
Das Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) zeigt den Molekülpeak bei m/z=554. Diese Daten sprechen dafür, daß es sich bei 148 um das bereits von Cowley et al. [54] beschriebene 1,2-Bis-(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)diphosphan handelt. Sowohl eine korrekte Elementaranalyse als auch das im Massenspektrum beobachtete Fragmentierungsmuster sprechen für diese Annahme.

M^{++} , m/z=554, (rel. Int.:8%);
 $[M-^*C_4H_9]^+$, 497, (7%);
 $[M/2]^{++}$, 277, (100%);
 $[C_4H_9]^+$, 49, (36%).

Das Diphosphan 148 sollte aufgrund der Inversionsstabilität des Phosphors in zwei diastereomeren Formen auftreten, wie es schon bei dem analogen Diphenyldiphosphan beobachtet wurde [117].



meso-148



d,l-148

Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

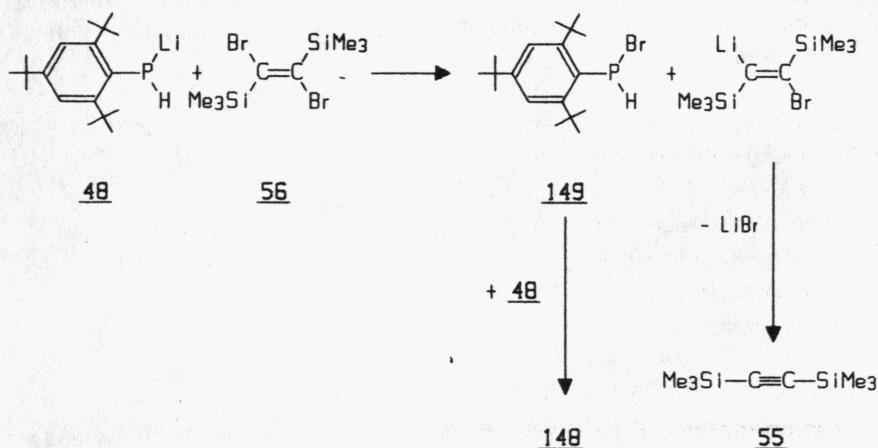
Wir erwarteten daher sowohl im ^{31}P - als auch im ^1H -NMR-Spektrum je zwei überlagerte AA'XX'-Halbspektren, die der meso- und der d,l-Form zuzuordnen sind.

Das $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum (101.257 MHz, C_6D_6) zeigt für die beiden möglichen Diastereomeren Absorptionen bei $\delta= -60.52$ ppm und $\delta= -61.32$ ppm im Verhältnis von etwa 4:1. Im gekoppelten Spektrum kann das überlagerte Aufspaltungsmuster der beiden AA'XX'-Halbspektren zwar erkannt werden, eine genaue Analyse ist aber wegen der, durch Fernkopplungen sehr breiten Signale nicht möglich.

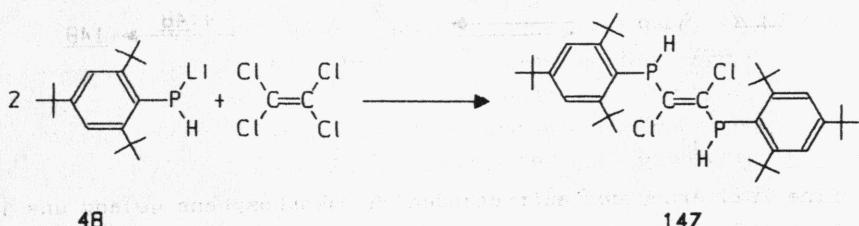
Im ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, C_6D_6) erscheinen die ortho- bzw. para-tert-Butylgruppen als scharfe Signale bei $\delta=1.31$ ppm und $\delta=1.47$ ppm. Die meta-Protonen des 2,4,6-Tri(tertbutyl)phenylrestes werden bei $\delta=7.44$ ppm beobachtet. Im gespreizten Spektrum erkennt man, daß es sich um eine Überlagerung zweier Doublets handelt, die den beiden Diastereomeren zugeordnet werden können. Die Kopplungskonstante beträgt jeweils $^4J_{\text{P}/\text{H}} = 1.2$ Hz.

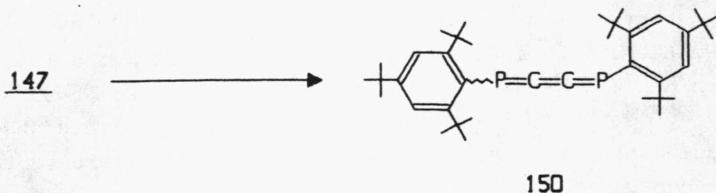
Überraschenderweise konnte im Protonenspektrum das den P-H-Protonen zugehörige AA'XX'-Teilspektrum nicht gefunden werden. Es erscheinen lediglich einige kleine Signale im erwarteten Bereich, die weder mit der angenommenen Struktur noch mit dem gemessenen ^{31}P -NMR-Daten korrelieren. Möglicherweise handelt es sich hier um einen kinetischen Effekt, der durch Rotationshinderung um die P-P-Bindung zu erklären ist.

Die überraschende Bildung des Diphosphans 148 kann durch einen Lithium/Brom-Austausch des Phosphids 48 mit dem Dibromethen erklärter werden. Das dabei entstehende Bromphosphan 149 reagiert sofort mit einem weiteren Äquivalent Lithiumphosphid 48 zum Diphosphan 148 ab. Das aus der Ummetallierung resultierende Lithioalken 57 geht unter den Reaktionsbedingungen, wie bereits früher festgestellt wurde, unter LiBr-Eliminierung in das Bis(trimethylsilyl)acetylen 55 über, das bei einer Wiederholung dieses Versuchs in 62% Ausb. isoliert werden konnte.

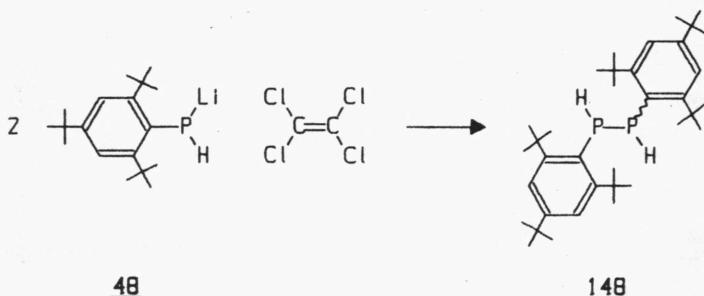


Eine weitere Möglichkeit, zum 1,4-Diphosphabutatriengerüst zu gelangen, stellte die Umsetzung des Lithiumphosphids 48 mit Tetrachlorethylen dar. Das erwartete Produkt 147 sollte eine zweifache Dehydrochlorierung zum 1,4-Diphosphabutadien 150 erlauben.

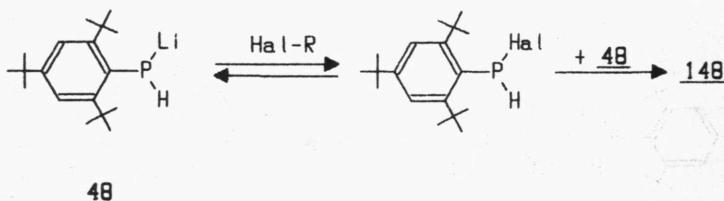




Die Umsetzung von Tetrachlorethen mit 2 Moläquivalenten Phosphid 48 ergab ein teerartiges Rohprodukt, aus dem lediglich die Isolierung eines farblosen, kristallinen Produkts gelang, das durch Vergleich der IR-Spektren und Mischschmelzpunkt als das Diphosphan 148 identifiziert werden konnte (Versuch 41).



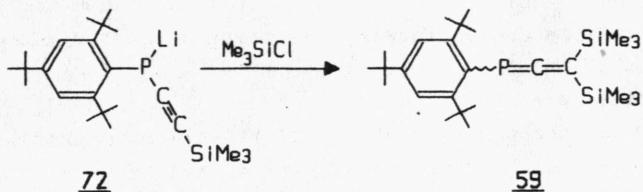
Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß der Lithium/Halogen-Austausch am Phosphor offenbar eine sehr schnelle Gleichgewichtsreaktion darstellt. Durch die irreversible Reaktion des intermediär entstehenden Halogenphosphans mit einem weiteren Äquivalent Lithiumphosphid wird das Gleichgewicht völlig auf die rechte Seite verschoben:



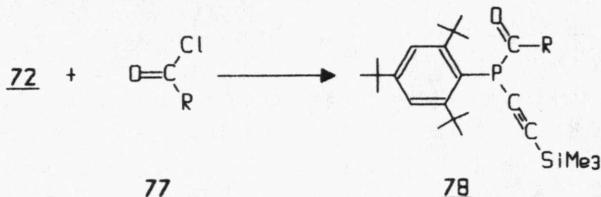
Eine Isolierung des auftretenden Halogenphosphans gelang uns in keinem Fall.

Umsetzung von Trimethylsilylethynyl-lithium-phosphid 72 mit Dichlorphosphanen

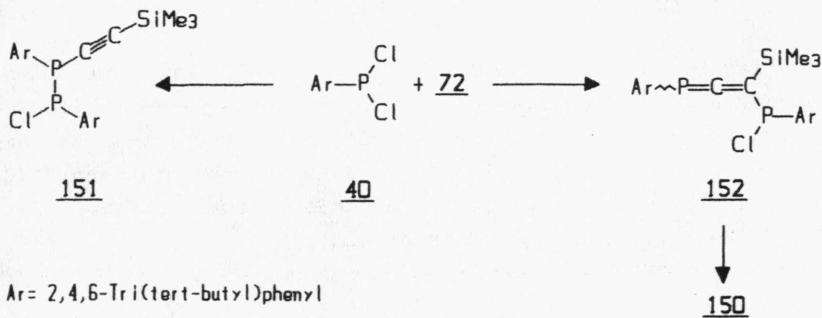
Die Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Trimethylchlorsilan liefert, wie wir im Kapitel I zeigen konnten, in 70% Ausb. das 3,3-Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59.



Andererseits reagiert 72 mit verschiedenen Carbonsäurechloriden 77 ausschließlich zu den entsprechenden Acylphosphanen 78.



Wird das Lithiumphosphid 72 mit Dichlorphosphan 40 umgesetzt, so ist - aufgrund der bisher gewonnenen Ergebnisse - sowohl die Reaktion zum Diphosphan 151, als auch die Bildung des Chlorphosphino-phosphaallens 152, das unter Trimethylchlorsilan-Eliminierung zu 1,4-Diphosphabutatrien 150 abreagieren könnte, möglich:



Eine Vorhersage des Reaktionsablaufs aufgrund sterischer Aspekte schien hier nicht möglich.

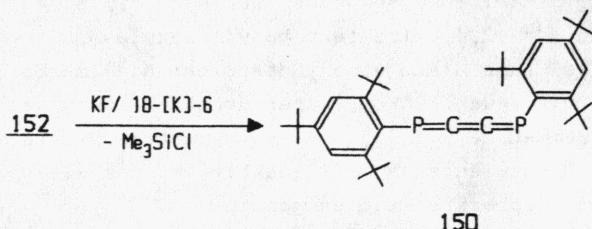
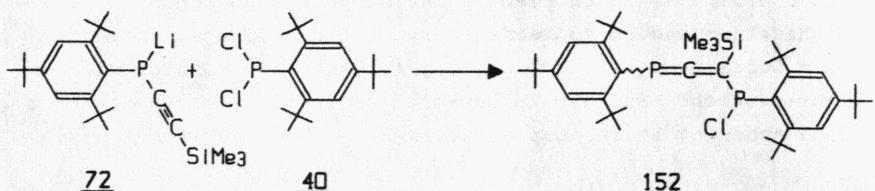
Die Lösung des Lithiumphosphids 72 in THF wurde bei -78°C langsam zu einer äquimolaren Lösung des Dichlorphosphans 40 in THF getropft und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittel im Vakuum und Abtrennen der Salze erhielten wir ein gelbes, festes Rohprodukt (Versuch 42a).

Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃) des Rohprodukts zeigt 4 scharfe Signale in dem für die tert-Butyl-Gruppen charakteristischen Bereich von δ=1.23 bis δ=1.57 ppm und ein Singulett der Trimethylsilyl-Gruppe bei δ=0.20 ppm. Aufgrund der Reaktionsführung und des Spektrums können wir vermuten, daß es sich hierbei tatsächlich um das 3-Trimethylsilyl-4-chlor-1,4-diphospha-1,2-butadien 152 handelt.

Die Reinigung von 152 gelang jedoch nicht. Die Chromatographie an Kieselgel 60 zeigte mit allen gängigen Laufmitteln nach einer kurzen Laufstrecke eine intensive, gelbe Bande, die sich nicht weiter eluieren ließ.

Wir versuchten deshalb mit Hilfe von KF/18-[K]-6 die Trimethylchlorsilanabspaltung aus dem rohen 152 zu erreichen. Das Reaktionsprinzip beruht auf einen nukleophilen Angriff des "nackten" Fluorid-Ions auf das Silizium, wobei die Ausbildung der sehr starken Si-F-Bindung die treibende Kraft darstellt [118].

Das aus Versuch 41a erhaltene Rohprodukt 152 wurde zusammen mit KF/18-[K]-6 90 Minuten in Toluol refluxiert. Es fällt ein gelbes, pulvriges Produkt aus. Nochmalige Umkristallisation aus Toluol lieferte das erwartete 1,4-Diphosphabutatrien 150 als intensiv gelbes, mikrokristallines Produkt, Schmp. 224-226°C (Zers.), Ausb. 42% (Versuch 42b).



Die spektroskopischen Daten des Produkts untermauern die von uns angenommene Struktur des 1,4-Bis(*tri(tert-butyl)phenyl*)-1,4-diphosphabutatriens 150. Wegen der besonderen Butatrien-Geometrie von 150 muß mit der Bildung von E/Z-Isomeren gerechnet werden, wobei Z-150 aufgrund starker sterischer Wechselwirkungen der beiden 2,4,6-Tri(*tert-butyl)phenyl-Substituenten gegenüber seinem E-Isomeren deutlich benachteiligt sein sollte.*

Eine Trennung der beiden Isomeren durch Umkristallisation oder Chromatographie konnte bislang nicht erreicht werden. Das Hauptproblem der chromatographischen Trennung stellt die äußerst schlechte Löslichkeit von 150 in allen gängigen Solventien dar. Die konzentriertesten Lösungen bei Raumtemperatur erreichten wir mit etwa 1 mg/ml Lösungsmittel in Chloroform. Erst bei höheren Temperaturen (über 100°C) gelingt es, größere Mengen von 150 in unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether oder Toluol zu lösen.

Diese schlechte Löslichkeit ist den Kohlenstoffanalogen von 150, den Butatrienen, ähnlich [120].

Das 1,4-Diphosphabutatrien 150 weist, wie auch schon das 1,3-Diphosphapropadien 43 eine unerwartet hohe Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit auf. So konnten wir es mehrere Wochen an Luft aufbewahren, ohne daß im IR-Spektrum eine Änderung beobachtet wurde.

Im IR-Spektrum (KBr) von 150 werden nur die typischen Absorptionsbanden der 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylsubstituenten beobachtet. Das Ausbleiben einer Butatrienbande im Bereich von 2100 cm^{-1} bis etwa 1600 cm^{-1} überrascht keineswegs, da infolge der Symmetrie von 150 eine symmetrische Valenzschwingung des Butatriengerüsts IR-inaktiv ist und allenfalls in Ramanspektren beobachtet werden könnte.

Die nichtsymmetrischen Schwingungen des Butatriengerüsts sind nach Berechnungen von A. Otting und H. Fischer in einem Wellenlängenbereich zu erwarten, der außerhalb des Meßbereichs der üblichen Spektrometer liegt [119].

$$\nu(\text{C-H}) : 2955, 2900, 2865 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{C=C}) : 1600 \text{ cm}^{-1}$$

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (250 MHz, CDCl_3) von 150 (Abb. 23) erscheinen die Absorptionen der beiden Isomeren im Verhältnis 5:1. Die zunächst willkürliche Zuordnung des intensivsten Signalsatzes zum E-Isomeren erfolgte nach sterischen Gesichtspunkten.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Zuordnung der E/Z-Isomeren liefert der Vergleich der chemischen Verschiebungen der tert-Butylgruppen von 150 mit denen von E- bzw. Z-Diphosphen 18 [121]: Auch hier erscheinen die Absorptionen des Z-Isomeren gegenüber von E-18 bei höheren Feld.

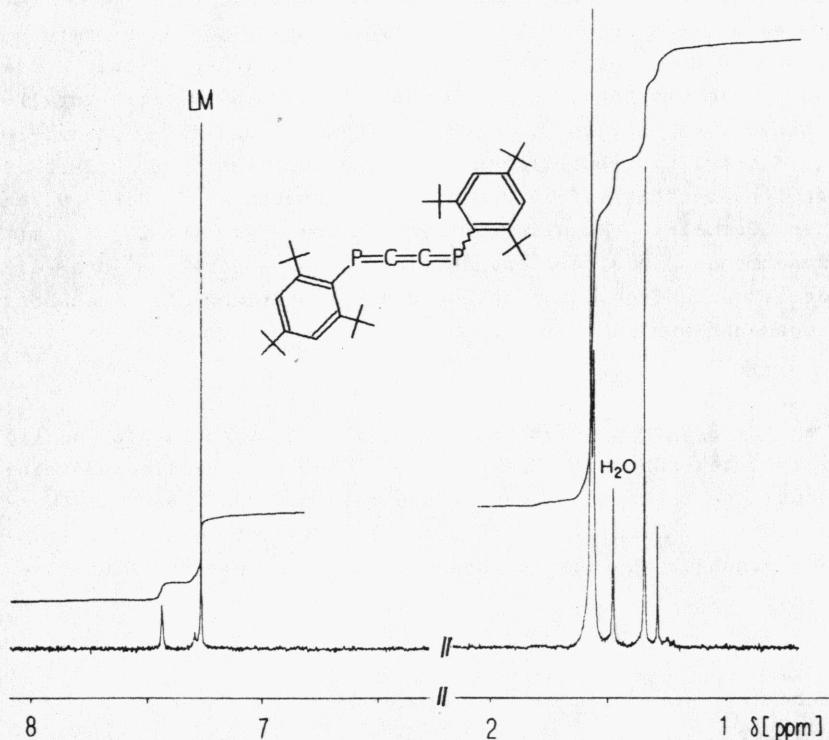


Abb. 23: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 150:

	<u>E-150</u>	<u>Z-150</u>
p-tButyl (s, 18 H):	$\delta=1.34$	$\delta=1.28$
o-tButyl (s, 36 H):	$\delta=1.57$	$\delta=1.55$
m-Protonen (breit, 4 H):	$\delta=7.43$	$\delta=7.29$

Auch das ^{31}P -NMR-Spektrum (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) von 150 bestätigt mit den Signalen bei $\delta=180.6$ (E-150) und $\delta=170.0$ ppm (Z-150) das Isomerenverhältnis von 5:1. Die Hochfeldverschiebung beim Übergang von E- zum Z-Isomeren wurde auch beim Bis(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)diphosphen 18 beobachtet (E-18: $\delta=492$ ppm, Z-18 $\delta=368$ ppm [121]).

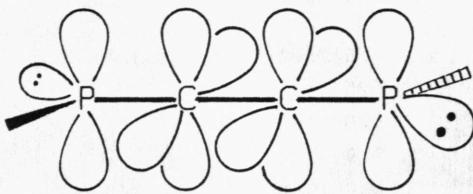
Die Lage der ^{31}P -NMR-Resonanzen von 150 liegt relativ zu dem bereits beschriebenen 1,3-Diphosphaaallen 43 ($\delta=141.6$ ppm) um etwa 50 ppm tieffeldverschoben. Ein ähnlicher Trend wurde auch beim Übergang von 3,3-Diphenyl-1-(2,4,6-tri(tert-butyl)-phenyl)phosphaaallen 38 ($\delta=73.1$ ppm [43]) zum 4,4-Diphenyl-1-(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)phosphabutatrien 84a ($\delta=157.9$ ppm) beobachtet ($\Delta\delta=85.8$ ppm). Als Ursache kann die, wegen der Geometrie kumulierter Systeme vom Typ $\sim\text{P}(\text{-C})_n=\text{P}\sim$ mit zunehmenden n alternierende elektronische Struktur und die damit verbundene unterschiedliche Entschirmung des Phosphors angesehen werden.

Das UV-Spektrum (n-Hexan) von 1,4-Diphosphabutatrien 150 zeigt gegenüber dem Spektrum von 1,3-Diphosphaaallen 43 eine deutliche bathochrome Verschiebung (Abb. 24). Auch im Vergleich zum Diphenylphosphabutatrien 84a ist eine deutliche Rotverschiebung des längstwelligen Übergangs festzustellen (Tabelle 7).

Tabelle 7: UV-Daten einiger Phosphakumulene (n-Hexan) :

	λ_{\max} [nm] (ϵ) :
<u>150</u>	214 (19700), 244 (28500), 311 (3600), 387 (14700), 455 (1400) sh
<u>43</u>	262 (48600), 358 (1300)
<u>84a</u>	238 (26700), 267 (19800), 305 (7300), 396 (19400), 412 (20200)

Tatsächlich sollte es den freien Elektronenpaaren des Phosphors in 150 möglich sein, miteinander über die mittlere C-C-(p-p) π -Bindung in Wechselwirkung zu treten, was eine Ausweitung des π -Systems bedeutet. Diese Überlegung gilt für die beiden E/Z-Isomeren von 150 gleichermaßen.



Diese Betrachtung erklärt auch die Ähnlichkeit der UV-Spektren von Diphosphenen 18 und 1,4-Diphosphabutatrien 150 (Abb. 24).

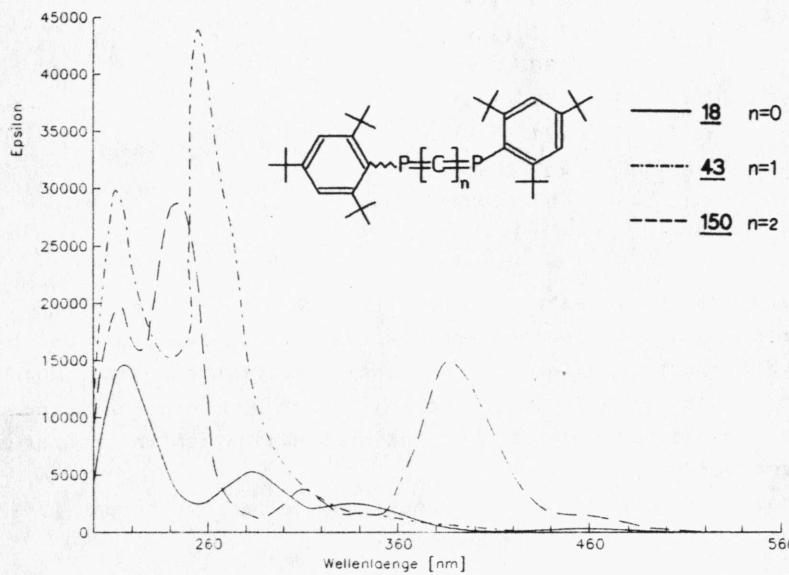


Abb. 24: geplottete UV-Spektren von Diphosphenen 18, 1,3-Diphosphaallen 43 und Diphosphabutatrien 150

Die relativ hohe Stabilität des 1,4-Diphosphabutatriens 150 dokumentiert sich auch im Massenspektrum. So besitzt der Molekülpeak M^+ eine relative Intensität von 68 % und auch das Signal des zweifach geladenen Moleküls M^{2+} kann beobachtet werden:

Massenspektrum (EI-MS, 70eV) von 150:

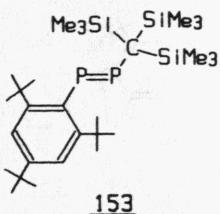
M^{+} , m/z=576 (rel. Int. 68%);
 $[M-H]^{+}$, 575 (69%);
 $[M-C_4H_8]^{+}$, 520 (10%);
 $[575-C_4H_8]^{+}$, 519 (13%);
 $[520-C_4H_8]^{+}$, 464 (9%);
 $[519-C_4H_8]^{+}$, 463 (11%);
 $[M-231]^{+}$, 345 (14%);
 $[M-C_{18}H_{29}]^{+}$, 331 (7%);
 $[C_{21}H_{32}P]^{+}$, 315 (17%);
 $[M-C_{18}H_{28}P]^{+}$, 301 (20%);
 M^{2+} , 288 (25%);
 $[C_{18}H_{29}P]^{+}$, 276 (14%);
 $[331-C_4H_8]^{+}$, 274 (29%);
 $[C_{17}H_{27}]^{+}$, 231 (24%);
 $[C_4H_9]^{+}$, 57 (100%).

Bedingt durch die sehr schlechte Löslichkeit des Diphosphabutatriens 150 war eine weitere Absicherung der Struktur durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie aus meßtechnischen Gründen nicht möglich. Auch der endgültige Nachweis durch Röntgenstrukturanalyse konnte wegen der schlechten Kristallisation nicht erbracht werden.

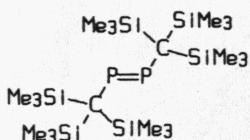
Deshalb erschien uns die Darstellung eines weiteren 1,4-Diphosphabutatriens als wünschenswert.

Die Synthese sollte analog zur Darstellung von 150 gelingen, wobei das Dichlorphosphan leicht variierbar ist.

Da eine möglichst weitgehende sterische Abschirmung des 1,4-Diphosphabutatriengerüsts erwünscht ist, fiel unsere Wahl auf den Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten, der sich bereits bei der kinetischen Stabilisierung der Diphosphene 153 und 21 bewährt hat [28,122].



153



21

Das Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphoran 19 wurde durch Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylolithium 154 mit PCl_3 dargestellt [123]. farblose Kristalle. Schmp. 162°C (Zers.), Ausb. 32% (Versuch 43).

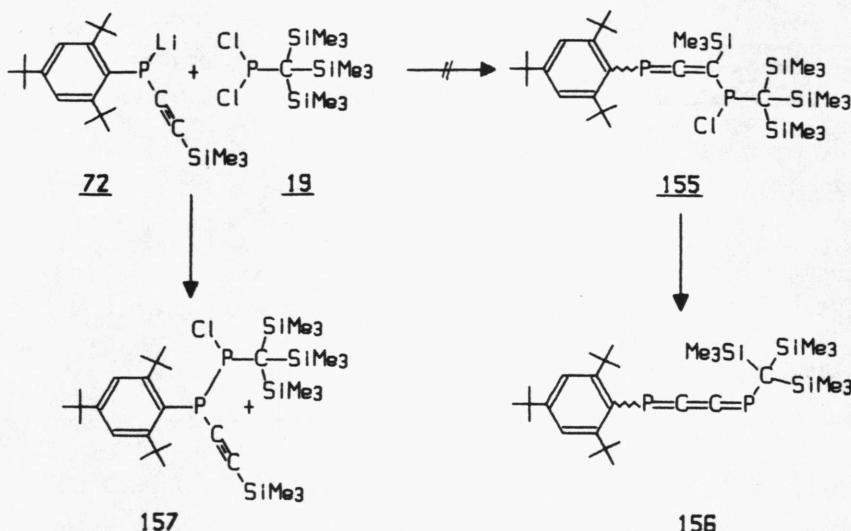


144

19

Zur Lösung von Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphoran 19 in THF wird bei -78°C das Lithiumphosphid 72 in THF getropft und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen der Salze lieferte die Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40–60) 1:1 ein viskoses, orangefarbenes Öl (Versuch 44).

Sowohl ein positiver Halogennachweis nach Beilstein als auch der Molekülpeak bei $m/z=670/672$ im FD-MS weisen zwar zunächst auf das Chlorphosphinophosphaallen 155 hin, eine Absorption im IR-Spektrum bei 2090 cm^{-1} macht jedoch deutlich, daß wahrscheinlich das sterisch stark gehinderte Diphosphan 157 gebildet wurde.



Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ weist ebenfalls auf das Vorliegen von 157 hin:

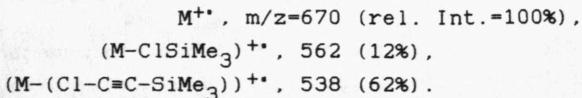
Bei Raumtemperatur sind 3 Signale bei $\delta=1.13$, 1.40 und 1.48 ppm im Verhältnis $1:1:1$ zu beobachten, die auf die magnetische Inäquivalenz der beiden *o*-tert-Butylgruppen im *2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl*-Rest aufgrund einer Rotationshinderung um die $\text{P}-(\text{ipso-C})$ -Bindung zurückzuführen sind.

Die Erhöhung der Temperatur führt zwar zur Verbreiterung der Signale, da aber bereits ab etwa 40°C Zersetzung eintritt, war die Bestimmung der Koaleszenztemperatur leider nicht möglich.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3) von 157:

$\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$: $\delta=-0.05$ (breites s, 27H)
$=\text{C}-\text{SiMe}_3$: $\delta=0.18$ (s, 9H)
p-tert-Bu	: $\delta=1.13$ (s, 9H)
p-tert-Bu	: $\delta=1.40$ (s, 9H), 1.48 (s, 9H)
m-Aryl	: $\delta=7.30$ (breites s, 2H)

Auch die vermutlich thermische Fragmentierung im Massenspektrum (FD-MS) dokumentiert die Instabilität von 157:

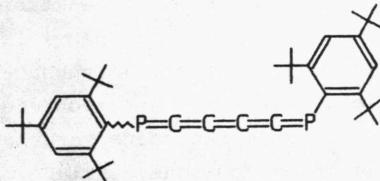


Dieser gravierende Unterschied in den Reaktionen von Lithiumphosphid 72 mit 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyldichlorphosphoran 40 bzw. Tris(trimethylsilyl)methyldichlorphosphoran 19 kann nach unserer Ansicht nicht allein auf Unterschiede in der sterischen Abschirmung des Dichlorphosphans zurückgeführt werden. Vielmehr scheint der elektronische Einfluß des Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten für die beobachteten Reaktivitätsunterschiede verantwortlich zu sein.

V.2. 1,6-Diphosphahexapentaen

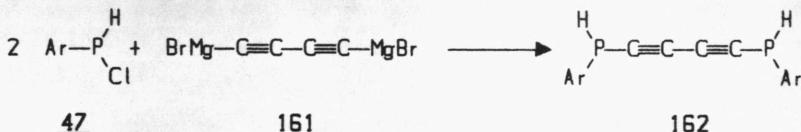
Gelingt auch die Darstellung von 1,6-Diphosphahexapentaenen als den höheren Homologen von 150?

Zur Klärung dieser Frage versuchten wir, das 1,6-Diphosphahexapentaen 158 auf den im folgenden skizzierten Wegen zu synthetisieren.



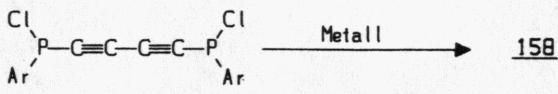
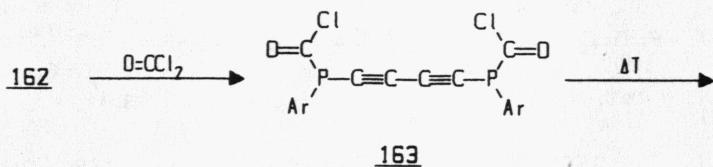
158

- * Die Umsetzung von Diacetylengrignard 161 mit 2 Moläquivalenten 47 sollte zum Bis(phosphino)butadiin 162 führen, das möglicherweise durch Dehydrierung - z.B. mit Chinonen - direkt in 158 überführt werden könnte.



158

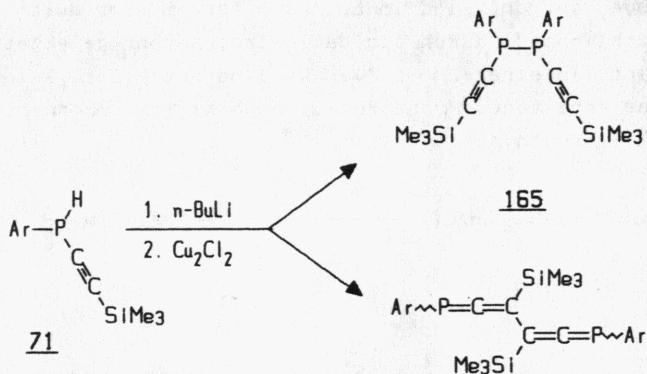
- * Die Chlorierung von 162 mit Phosgen und nachfolgender thermischer Decarbonylierung sollte zum 1,6-Bis(chlorphosphino)butadiin 164 führen, das mit Hilfe von Zink, Magnesium oder auch Natrium in einer 1,6-Eliminierung zu 158 abreagieren sollte.



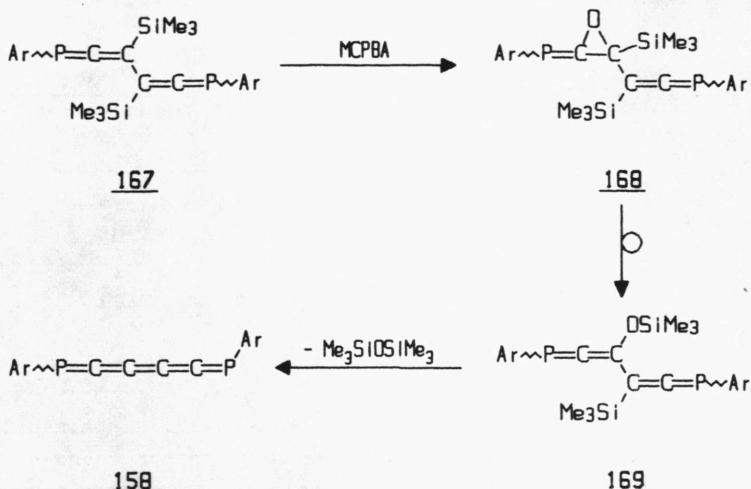
164

* Auch die Dimerisierung von Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 - durch Umsetzung des entsprechenden Lithiumphosphid 72 mit Cu-(I)-chlorid - könnte einen Zugang zum 1,6-Diphosphahexapentaen 158 eröffnen. Von den beiden denkbaren Reaktionsprodukten 165 und 167 sollte das Bisphosphaallen 167 gegenüber dem Diphosphan 165 aus sterischen Gründen bevorzugt werden.

167 sollte sich im weiteren Verlauf mit Hilfe von MCPBA (m-Chlorperbenzoësäure) über das Oxiran 168 in das 3-Trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-1,6-diphosphahexa-1,2,4,5-tetraen 169 überführen lassen, das durch Eliminierung von Hexamethyldisiloxan 158 ergibt.



167

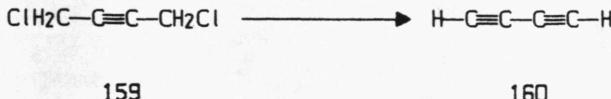


$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

2.1. Darstellung von Bis(phosphino)butadiin 162

Das Butadiin 160 wurde wegen seiner äußerst schlechten Lagerfähigkeit immer frisch aus 1,4-Dichlorbutin 159 dargestellt [124]:

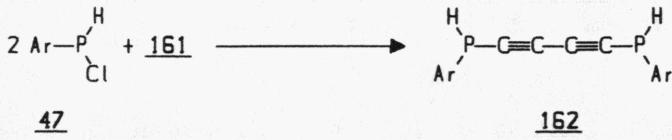
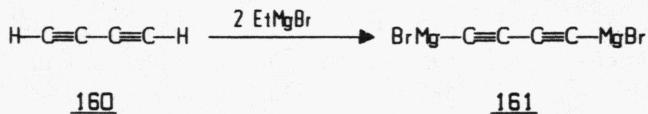
1,4-Dichlorbutin 159 wurde tropfenweise zu warmer, wässriger Natronlauge getropft und im Stickstoffstrom erst durch Wasser, anschließend durch ein CaCl_2 -Trockenrohr geleitet und schließlich in einer Kühlfalle kondensiert. Zur Reinigung wurde das erhaltene, rohe Butadiin nochmals umkondensiert, Ausb. 68% (Versuch 45).



Das so erhaltene Butadiin wurde sofort mit THF verdünnt (4%-ige Lösung) und bis zur weiteren Verwendung bei -78°C unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Die 4%-ige Lösung von Butadiin 160 wurde langsam unter Eiskühlung zu 2 Moläquivalenten Ethylmagnesiumbromid in THF getropft, wobei sich der Diacetylengrignard 161 abscheidet [125].

Zu der entstehenden Suspension wird Monochlorphosphan 47 getropft und noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen der Salze und polymeren Bestandteile über Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40/60) 1:1 erhält man das Bis(phosphino)-butadiin 162 nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril als feine, farblose Nadeln, Schmp. 149–150°C (Zers.), Ausb. 27% (Versuch 46).



$\text{Ar} = 2,4,6\text{-tri(tert-butyl)phenyl}$

Die spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur von 162:

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt die für 162 erwarteten Absorptionsbanden der P-H- und der C=C-Valenzschwingungen:

$\nu(\text{C}-\text{H}) : 2970, 2910, 2880 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{P}-\text{H}) : 2420 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{C}=\text{C}) : 2080 \text{ cm}^{-1}$

$\nu(\text{C}=\text{C}) : 1600 \text{ cm}^{-1}$

Im ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, C₆D₆, δ[ppm]) ist das Auftreten der beiden möglichen Stereoisomeren d,1-162 und meso- 162 im Verhältnis 1:1 zu beobachten. Während die o-tert-Butyl- und die m-Aryl-Protonen je 2 Signale für die beiden Isomeren zeigen, lässt das Signal der p-tert-Butylgruppe selbst bei erhöhter digitaler Auflösung im 250-MHz-Spektrum keine Aufspaltung erkennen. Die Resonanzen der P-H-Protonen zeigen ebenfalls nur eine als Schulter angedeutete Separation der Signale der beiden Isomeren:

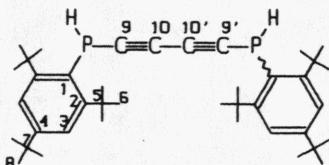
p-tert-Butyl:	δ=1.228 (s, 2x18 H)
o-tert-Butyl:	δ=1.562 (s, 36 H)
	δ=1.564 (s, 36 H)
P-H:	δ=5.84 (d, ¹ J _{PH} =251.7 Hz, 2x2 H)
m-Aryl:	δ=7.546 (d, ⁵ J _{PH} =2.67 Hz, 2x4 H)
	δ=7.550 (d, ⁵ J _{PH} =2.69 Hz, 2x4 H)

Das ³¹P-NMR-Spektrum (101.257 MHz, C₆D₆) von 162 zeigt bei δ=-97.37 ppm ein Dublett mit Feinstruktur, ¹J_{PH}=251.2 Hz.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von 162 (Abb. 26) wird der acetylenische Charakter von C-9, C-9', C-10 und C-10' aus den chemischen Verschiebungen deutlich. Interessant ist das an C-9 bzw. C-9' zu beobachtende Kopplungsmuster: Auf den ersten Blick scheint es sich um ein Dublett von Triplets zu handeln, die genaue Analyse mit Hilfe der Spektrensimulation (Laokoon III) zeigt jedoch, daß es sich hier um den AA'-Teil eines entarteten AA'XX'-Spektrums handeln muß, wobei der XX'-Teil von den beiden Phosphorkernen dargestellt wird. Aus der Simulation des Teilspektrums ist auch die P-P-Kopplung mit ⁵J_{P/P}=4.1 Hz bestimmbar, während die ¹³C-¹³C-Kopplung wegen der verschwindend geringen Wahrscheinlichkeit von 2 ¹³C-Kernen auf den Positionen 9 und 9' virtuell verschwindet und somit in der Simulation J_{C/C}=0 gesetzt werden darf.

Prinzipiell sollte auch für C-10 ein solches Kopplungsmuster auftreten, jedoch erlauben die, relativ zur Linienbreite kleinen Kopplungen keine exakte Analyse.

^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 162 (Abb. 25)



δ =155.71 (d, $^2J_{\text{P/C}}=9.98$ Hz, C-2); 150.98 (s, C-4); 123.70 (d, $^1J_{\text{P/C}}=25.24$ Hz, C-1); 122.88 (d, $^3J_{\text{P/C}}=4.70$ Hz, C-3); 87.67 (d, $^2J_{\text{P/C}}=1.76$ Hz, C-10); 80.51 (AA'-Teil von AA'XX', $^1J_{\text{P/C}}=27.60$ Hz, $^4J_{\text{P/C}}=-0.26$ Hz, $^3J_{\text{C/C}}=0.00$ Hz, $^5J_{\text{P/P}}=4.10$ Hz, C-9); 38.43 (s, C-5); 35.14 (s, C-7); 33.72 (d, $^4J_{\text{P/C}}=6.46$ Hz, C-6); 31.33 (s, C-8).

Massenspektrum (EI-MS, 70 eV) von 162:

M^{+} , $m/z=602$ (rel. Int. 15%);
 $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8)^+$, 546 (22%);
 $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$, 545 (44%), $m^*(602 \rightarrow 545)=493.397$;
 $(545-\text{C}_4\text{H}_8)^+$, 489 (17%), $m^*(545 \rightarrow 489)=438.754$;
 $(489-\text{C}_4\text{H}_8)^+$, 433 (7%);
 $(\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{29})^{+}$, 357 (12%);
 $(\text{C}_{18}\text{H}_{29})^+$, 245 (5%);
 $(\text{C}_{17}\text{H}_{27})^+$, 231 (16%);
 $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$, 57 (100%).

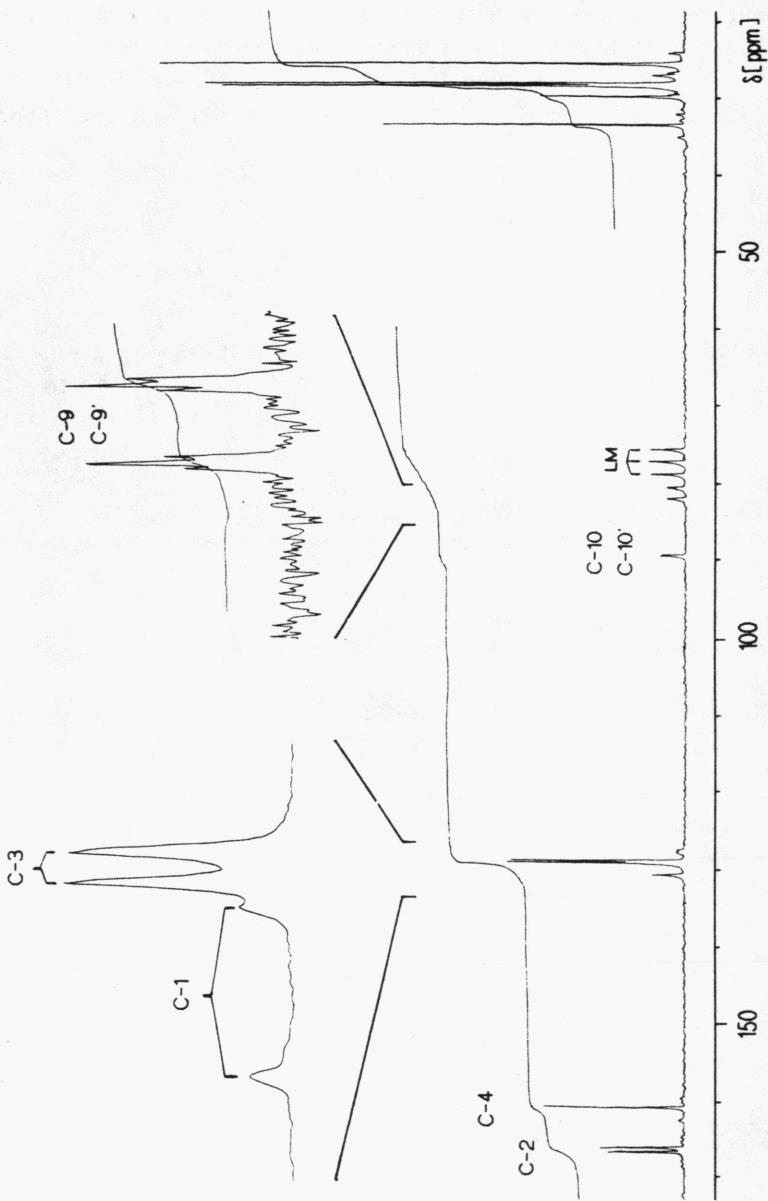
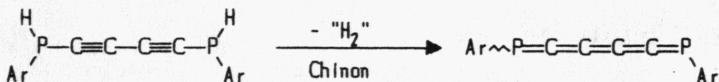


Abb. 25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 22.64 MHz) von 162.

Dehydrierungen mit Chinonen - beispielsweise von 1,4-Dihydro-naphthalin zum Naphthalin - sind seit langem bekannt und von synthetischer Bedeutung [126].

Gelingt auch die Dehydrierung von Bis(phosphino)butadiin 162?



162

158

Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

Eine erste Orientierung liefert das Cyclovoltrogramm (Acetonitril) von 162. Bei $E_{\text{o}} \approx 1.17$ V wird eine irreversible Oxidation von 162 beobachtet.

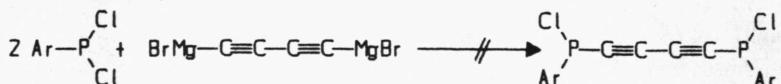
Entsprechend dem Oxidationspotential von 162 bietet sich der Einsatz von DDQ (Dichlordinocyano-benzochinon) an:

162 wurde mit einer äquimolaren Menge DDQ umgesetzt, die sofort auftretende intensive Orangefärbung der Reaktionsmischung blieb auch nach mehreren Stunden unverändert. Bei dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukt handelt es sich jedoch im wesentlichen nur um Polymerisations- bzw. Zersetzungspprodukte, die chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40/60) 1:2 liefert neben 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 nur geringe Mengen des Edukts 162 zurück (Versuch 47).

2.2. Darstellung von Bis(chlorphosphino)butadiin 164

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 158 sahen wir in der metallinduzierten 1,6-Eliminierung aus dem Bis(chlorphosphino)butadiin 164.

Die direkte Darstellung von 164 aus dem Dichlorphosphan 40 mit Butadiin-bisgrignard 161 scheint nach den Ergebnissen von S. Reithinger [65] nicht möglich, da 40 unabhängig von der Stöchiometrie mit Lithium- oder Grignard-acetyliiden immer zu den entsprechenden Bis(alkinyl)phosphanen abreagiert.



40

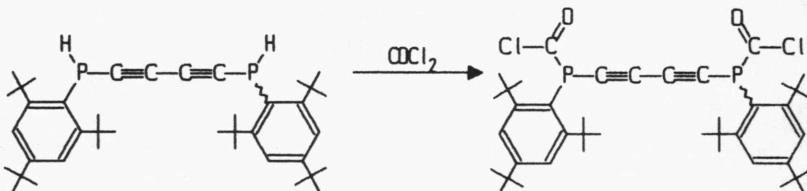
161

164

Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl

Das Bis(chlorphosphino)butadiin 164 sollte aber aus 162 durch Chlorierung mit Phosgen zugänglich sein:

Eine Lösung von 164 in Toluol wurde bei Raumtemperatur mit einem 2-fachen Überschuß Phosgen umgesetzt. Nach Abziehen von nicht umgesetztem Phosgen und Lösungsmittel liefert die Umkristallisation des Rückstands aus Petrolether (80–110) ein nahezu farbloses Produkt, Schmp. 165–166°C (Zers.), das aufgrund der Reaktionsführung und seiner spektroskopischen Daten als das Bis(chlorkohlensäurephosphido)butadiin 163 identifiziert werden kann (Versuch 48).



162

163

Der Halogennachweis nach Beilstein verläuft positiv, die Bruttozusammensetzung von 163 wird auch durch eine korrekte Elementaranalyse bestätigt.

Im IR-Spektrum (KBr) von 163 ist die P-H-Valenzschwingung des Edukts nicht mehr zu beobachten, dafür erscheint bei $\nu=1755 \text{ cm}^{-1}$ die sehr intensive Absorption der Carbonylgruppe:

$\nu(\text{C-H})$: 2960, 2920, 2870 cm^{-1}

$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2070 cm^{-1}

$\nu(\text{C=O})$: 1755 cm^{-1}

$\nu(\text{C=C})$: 1600 cm^{-1}

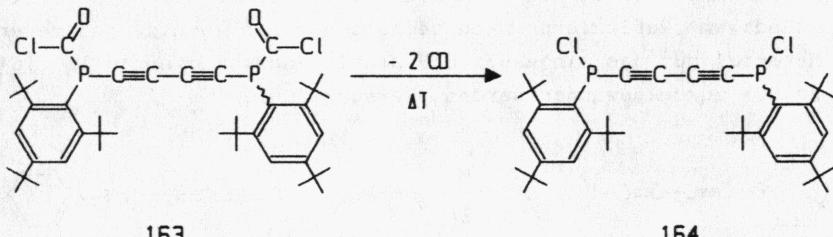
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (60 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 163:

p-tert-Butyl: $\delta = 1.31$ (s, 18 H)
o-tert-Butyl: $\delta = 1.60$ (s, 36 H)
m-Aryl: $\delta = 7.47$ (breites s, 4 H)

Das $^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (101.257 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_3$) von 163 zeigt ein scharfes Signal bei $\delta = -10.45$ ppm. Die Tieffeldverschiebung um etwa 87 ppm relativ zum Bis(phosphino)butadiin 161 entspricht dem für die Chlorkohlensäuregruppe erwarteten Substituenteneffekt [127].

Die Decarbonylierung von 163 zum Bis(chlorphosphino)butadiin 164 gelingt durch trockenes Erhitzen auf 170°C. Der Verlauf der Reaktion wird IR-spektroskopisch überwacht. Das erhaltene, dunkle Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel mit Ether/Petrolether (40-60) 1:2 und anschließender Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril gereinigt.

Man erhält Bis(chlorphosphino)butadiin 164 als schwach gelbe Kristalle, Schmp. 190-193°C (Zers.), Ausb. 35% (Versuch 49).



Das IR-Spektrum (KBr) von 164 zeigt als einzige charakteristische Absorption nur die Bande der C≡C-Valenzschwingung bei 2060 cm^{-1} .

$\nu(\text{C-H})$: 2970, 2910, 2980 cm^{-1}

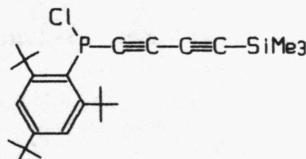
$\nu(\text{C} \equiv \text{C})$: 2060 cm^{-1}

$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1600 cm^{-1}

¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) von 164:

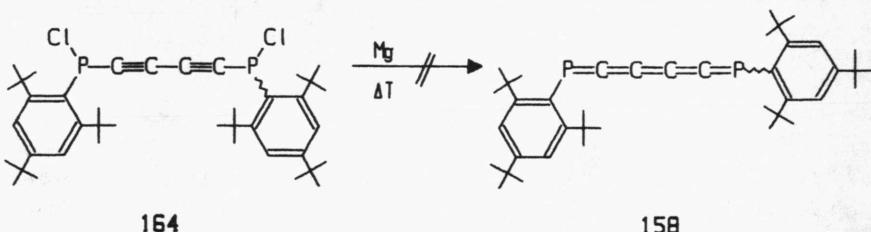
p-tert-Butyl: δ= 1.37 (s, 18 H)
o-tert-Butyl: δ= 1.67 (s, 36 H)
m-Aryl: δ= 7.48 (breites s, 4 H)

Im ³¹P-NMR-Spektrum (101.257 MHz, CDCl₃/CHCl₃) von 164 ist mit δ=+43.02 ppm gegenüber 163 nochmals eine drastische Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals festzustellen. Die beobachtete chemische Verschiebung korreliert aber gut mit der Phosphorresonanz des von P. Attenberger [108] beschriebenen Trimethylsilyl(butadiinyl)-2,4,6-tri(tert-butyl)-phenylchlorophosphans 174 (δ=+45.19 ppm).



174

Zur metallinduzierten 1,6-Chloreliminierung zu 158 wurde 164 in THF mit aktivierten Magnesiumspänen versetzt. Nach drei-stündigem Refluxieren konnte jedoch neben wenig polymeren Material nur das eingesetzte Bis(chlorphosphino)butadiin 164 zu 80% zurückgewonnen werden (Versuch 50a).

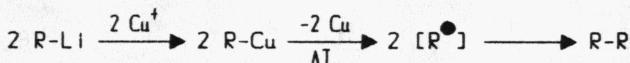


Auch die Umsetzung von 164 mit Natrium unter analogen Versuchsbedingungen lieferte außer nicht umgesetztem 164 keine charakterisierbaren Produkte (Versuch 50b).

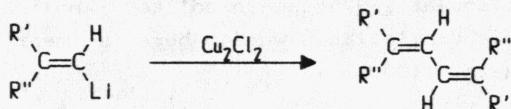
2.3. Oxidative Kupplung von Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan mit n-BuLi/Kupfer-(I)-chlorid

Ein völlig anderer Ansatz zur Synthese von 1,6-Diphosphahexapentaen 158 geht von der oxidativen Kupplung von Lithiumphosphid 72 mit Cu_2Cl_2 aus.

Lithiumorganische Verbindungen lassen sich bei tiefen Temperaturen in THF mit Kupfer-(I)-Salzen leicht in die entsprechenden thermolabilen Kupfer-(I)-organylische überführen, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur vermutlich über eine radikalische Zwischenstufe unter Abscheidung von elementaren Kupfer dimerisieren [128].



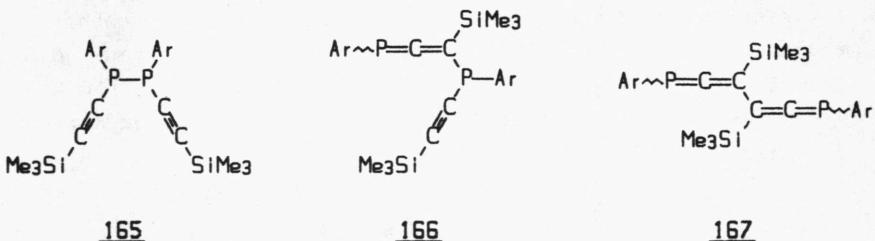
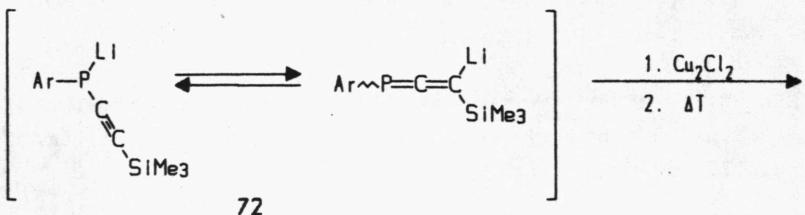
Auch Vinyllithiumderivate können auf diese Weise in hohen Ausbeuten in die entsprechenden Butadiene überführt werden. Überaschenderweise zeigt diese Dimerisierung eine sehr hohe Stereoselektivität, die Konfiguration an der C=C-Bindung bleibt erhalten [129].



Ein ähnliches Verhalten beobachtete G. Köbrich [71] bei der Umsetzung von Vinylcarbenoiden mit Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} und Cr^{3+} -Salzen.

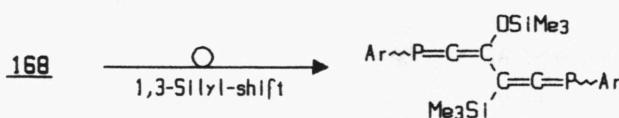
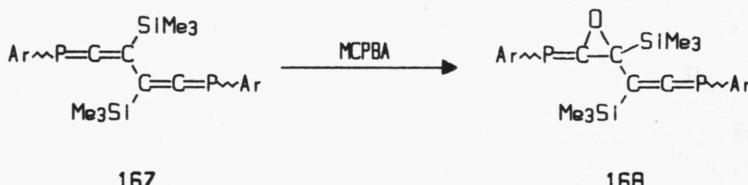
Wie die Ergebnisse der letzten Kapitel zeigen, kann das Lithiumphosphid 72 sowohl als Phosphid 72a wie auch als 3-Lithio-phosphaallen 72b abreagieren.

Die oxidative Kupplung von 72 mit Cu-(I)-Salzen könnte also prinzipiell zum Diphosphan 165, zum Bis(phosphaallen) 167 oder zum 3-(Ethynylphosphino)-phosphaallen 166 führen.



$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

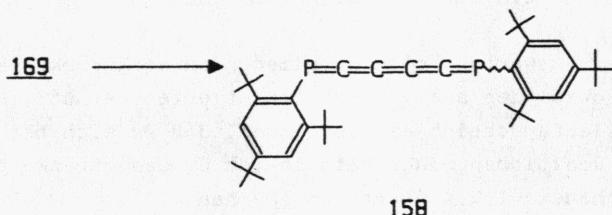
Aus sterischen Erwägungen schien uns die Bildung des Bisphosphallens 167 als plausibel. Im weiteren sollte versucht werden, das Bisphosphhaallen 167 mit m-Chlorperbenzoësäure primär in das Epoxid 168 zu überführen, das sich rasch in das tautomere Silanolat 169 umlagern sollte. Ähnliche Reaktionssequenzen mit Vinylsilanen wurden bereits mehrfach erfolgreich eingesetzt [130, 131].



$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

169

Das daraus resultierende 3-Trimethylsiloxy-4-trimethylsilyl-1,6-diphosphahexa-1,2,4,5-tetraen 169 sollte anschließend durch Eliminierung von Hexamethyldisiloxan in das angestrebte 1,6-Diphosphahexapentaen 158 überführt werden können.



Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 wird bei -78°C in THF mit n-BuLi in sein Lithiumphosphid 72 überführt. Anschließend wird bei dieser Temperatur Cu₂Cl₂ zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Abtrennen der Salze sowie des ausgefallenen Kupfers wird das Rohprodukt an Kieselgel mit Petrolether (40-60) chromatographiert. Es wird zunächst ein schwach gelbliches Produkt 167 isoliert, das nach Umkristallisation aus Ethanol als farbloses, Pulver anfällt, Schmp. 132-133°C (Zers.).

Nach dem Wechsel des Laufmittels (Benzol/Petrolether (40-60)) 1:4 wird eine gelbe Zone eluiert. Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril liefert gelbe Kristalle 170a, Schmp. 145-147°C (Zers.).

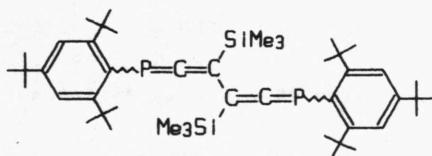
Eluieren der Säule mit Benzol/Ether 2:1 liefert ein weiteres Produkt 170b, das durch Umkristallisation aus Benzol/ Acetonitril gereinigt werden kann, rote Nadeln, Schmp. 187°C (Zers.) (Versuch 51).

Die Massenspektren (Tabelle 9) aller drei erhaltenen Produkte zeigen den Molekülpeak bei m/z=746, was formal der Zusammensetzung der erwarteten Kupplungsprodukte 165, 166 und 167 entspricht.

Da alle drei Produkte in den IR-Spektren (Tabelle 11) keine Absorption im Bereich der C=C-Bindung aufweisen, kann das Vorliegen der beiden möglichen Kupplungsprodukte 165 und 166 ausgeschlossen werden.

Aus den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 10) von 167, 170a und 170b ist ersichtlich, daß es sich bei allen drei Verbindungen um sehr symmetrische Moleküle handeln muß, es werden für die o- und p-tert-Butylgruppen ebenso wie für die Trimethylsilylgruppe jeweils nur ein scharfes Signal beobachtet.

Nach der Auswertung aller vorliegenden spektroskopischen Daten, sowie des später noch diskutierten vermutlichen Reaktionsablaufs scheint es als sicher, daß es sich bei dem farblosen Reaktionsprodukt tatsächlich um das offenkettige 1,6-Diphosphahexa-1,2,4,5-tetraen 167 handelt.



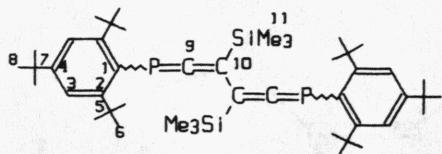
167

Insbesondere das ³¹P-NMR-Spektrum (Tabelle 10) weist mit einem Signal bei $\delta = +45.07$ ppm, das im Bereich der bisher beschriebenen Phosphaallene liegt [65], auf das Vorliegen von 167 hin.

Auch aus dem IR-Spektrum (Tabelle 11) erhält man einen Hinweis auf die Phosphaallenstrukturereinheit. Bei $\nu = 1670$ cm⁻¹ erscheint die Absorption der (P=)C=C-Valenzschwingung, die bereits bei einigen anderen Phosphaallenen beobachtet wurde.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (62.89 MHz, C₆D₆) erscheint bei $\delta = 234.02$ ppm ein sehr breites Dublett, die Lage sowie die P/C-Kopp lungskonstante liegt in einem Bereich, der für die α -ständigen Kohlenstoffkerne in Phosphaallenen typisch ist.

^{13}C -NMR-Spektrum (62.89 MHz, C_6D_6 , δ [ppm]) von 167:



δ =234.02 ppm (breites d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}$ =37.6 Hz, C-9); 154.77 (d, $^2\text{J}_{\text{P/C}}$ =2.6 Hz, C-2); 149.59 (s, C-4); 130.16 (d, $^1\text{J}_{\text{P/C}}$ =66.3 Hz, C-1); 22.04 (s, C-3); 115.60 (dd, $^2\text{J}_{\text{P/C}}$ =18.7 Hz, $^3\text{J}_{\text{P/C}}$ =13.2 Hz, C-10); 38.59 (s, C-5); 35.04 (s, C-7); 33.91 (d, $^4\text{J}_{\text{P/C}}$ =8.0 Hz, C-6); 31.63 (s, C-8); 0.45 (s, C-11).

Das UV-Spektrum von 167 (Abb. 27,28) ist ebenfalls mit der Bisphosphaallen-Struktur im Einklang. Ein Vergleich mit den UV-Spektren bekannter Phosphaallene zeigt zwar für 167 eine etwa doppelt so große molare Extinktion, eine deutliche bathochrome Verschiebung, wie sie bei Konjugation zu erwarten wäre, ist nicht zu beobachten.

Das deutet darauf hin, daß in 167 die beiden Phosphaalleneinheiten nicht in der s-trans- bzw. der s-cis-Konformation vorliegen, sondern eine orthogonale Anordnung bevorzugen. Diese Anordnung beruht auf einer Minimierung der sterischen Wechselwirkungen und ist bei mehreren 2,3-substituierten Butadienen gut untersucht und nachgewiesen [132,133,134].

Die beiden anderen isolierten Verbindungen 170a und 170b waren mit den uns zur Verfügung stehenden spektroskopischen Mitteln nicht eindeutig zu charakterisieren. Nach der von H. Nöth und K. Polborn [86] durchgeföhrten Röntgenstrukturanalyse des gelben Produkts 170a liegt hier das nichtsymmetrische 5,6-Diphospha-3,4-bis(methylen)cyclobuten vor (Abb. 26).

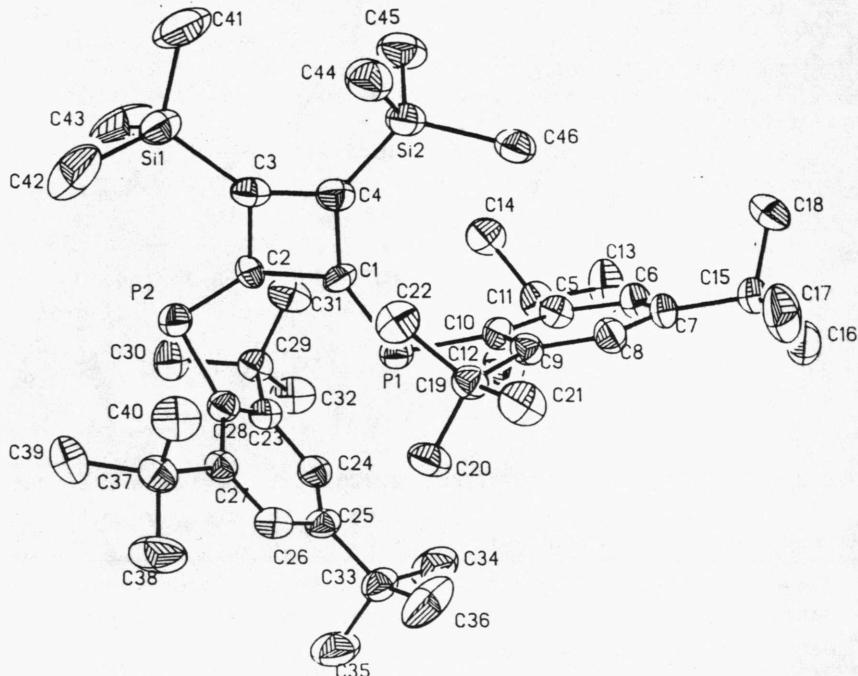


Abb. 20: ORTEP-Plot von 5,6-Diphospho-3,4-bis(methylene)-cyclobuten 170a

Die zu erkennende Verdrillung der P=C-Bindungen in 170a ist sicher auf die erheblichen sterischen Wechselwirkungen durch die beiden 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-Substituenten zurückzuführen. In Tabelle 7 sind die wichtigsten Bindungswinkel und -längen zusammengefaßt. Die Bildung von 170a wird später diskutiert.

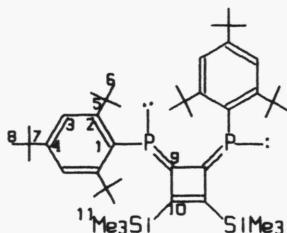
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel von 170a

P(1)-C(1)	166.8(4)	C(1)-C(2)-C(3)	87.7(3) °
P(2)-C(2)	166.8(3)	C(1)-C(4)-C(3)	91.6(3) °
Si(1)-C(4)	188.0(4)	C(2)-C(1)-C(4)	87.5(3) °
Si(2)-C(3)	188.3(4)	C(2)-C(3)-C(4)	93.1(3) °
C(1)-C(2)	151.3(5)	P(1)-C(1)-C(2)	125.4(2) °
C(2)-C(3)	148.5(5)	P(1)-C(1)-C(4)	147.0(3) °
C(3)-C(4)	139.0(5)	P(2)-C(2)-C(3)	129.9(3) °
C(4)-C(1)	150.7(5)	P(2)-C(2)-C(1)	142.3(3) °
P(1)-C(10)	185.1(4)	Si(1)-C(4)-C(1)	138.9(3) °
P(2)-C(28)	183.5(4)	Si(1)-C(4)-C(3)	129.5(3) °
		Si(2)-C(3)-C(4)	141.2(3) °
		Si(2)-C(3)-C(2)	125.6(3) °

Diese Bis(phosphiniden)cyclobuten-Struktur von 170a kann auch mit den spektroskopischen Daten in Einklang gebracht werden:

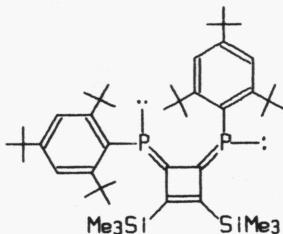
Die im ³¹P-NMR-Spektrum (101.257 MHz, CDCl₃) beobachtete chemische Verschiebung liegt mit δ=164.91 ppm im Vergleich zu den meisten anderen bekannten Verbindungen mit P=C-Einheit deutlich zu höherem Feld verschoben. Dies kann mit einer Verlagerung der Elektronendichte aus dem Vierring zum Phosphor und somit mit einer Verringerung der Polarisation der P=C-Bindung gedeutet werden.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl₃, δ[ppm]) von 170a ist vor allem das Resonanzsignal von C-6 bemerkenswert. Beobachtet wird hier eine tripllettartige Signalform mit J=3.3 Hz, was wir im Hinblick auf die sterische Situation der o-tert-Butylgruppen in 170a als einen Effekt der Rotationshinderung interpretieren.

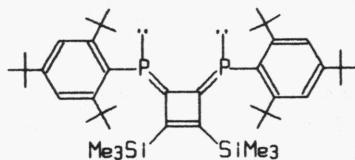


183.9 (dd, $^1J_{P/C}=16.9$ Hz, $^2J_{P/C}=15.6$ Hz, C-9), 176.1 (pt, $J_{P/C}=4.6$ Hz, C-10), 154.8 (s, C-2), 149.5 (s, C-4), 136.7 (pt, $J_{P/C}=29.19$, C-1), 121.9 (s, C-3), 38.3 (s, C-5), 35.1 (s, C-7), 33.4 (t, $J=3.3$ Hz, C-6), 31.3 (s, C-8), 0.4 (s, C-11).

Ein Vergleich der ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten von 170a und 170b, sowie die später ausgeführte Interpretation der Bildung von 170 lässt darauf schließen, daß es sich bei dem roten Reaktionsprodukt 170b ebenfalls um ein Bis(phosphiniden)cyclobutene handelt, allerdings in Z,Z-Konfiguration:



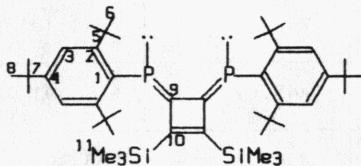
170a



170b

Die beobachtete Resonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum (101.257 MHz, C_6D_6/C_6H_6) von 170b liegt mit $\delta= 131.87$ ppm etwa 33 ppm tieffeldverschoben in Bezug auf die Resonanz von 170a, was für E/Z-Isomere an P=C-Bindungen durchaus im üblichen Bereich liegt [135].

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (22.64 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) von 170b zeigen C-2, C-3 und C-6 eine Triplettsstruktur. Wir vermuten auch in diesem Fall eine Hinderung der freien Rotation, da hier auch C-2 und C-3 dieses Phänomen zeigen, muß es sich um eine Behinderung der Rotation des Arylsubstituenten entlang der Achse P-(C-1)-(C-4) handeln.



180.9 (pt., $J_{\text{P/C}}=6.6$ Hz, C-9), 177.8 (pt., $J_{\text{P/C}}=6.2$ Hz, C-10), 156.1 (t, $J=2.2$ Hz, C-2), 152.0 (s, C-4), 127.9 (pt., $J_{\text{P/C}}=8.8$ Hz, C-1), 122.4 (t, $J=2.2$ Hz, C-3), 38.4 (s, C-5), 35.2 (s, C-7), 33.8 (t, $J=2.2$ Hz, C-6), 31.1 (s, C-8), -0.4 (s, C-11).

Im folgenden werden die wichtigsten spektroskopischen Daten aller drei erhaltenen Produkte 167, 170a und 170b nochmals zusammenfassend gegenübergestellt:

Tabelle 9: Massenspektren (EI-MS, 70 eV) von 167, 170a und 170b:

Fragment	m/z	<u>167</u>	<u>170a</u>	<u>170b</u>
		rel. Intensitäten [%]		
M^+	746	11	12	6
$[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]^+$	689	16	12	9
$[\text{M}-\text{SiMe}_3]^+$	673	4	3	2
$[\text{M}-275]^+$	501	15	8	11
$[\text{501}-\text{SiMe}_4]^+$	413	25	11	17
$[\text{Ar-P=C=C-SiMe}_3]^+$	373	100	100	100
$[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}]^+$	275	41	25	34
$[\text{SiMe}_3]^+$	73	83	77	82
$[\text{C}_4\text{H}_9]^+$	57	83	77	80

Tabelle 10: ausgewählte NMR-Daten von 167, 170a und 170b
 $(\delta [\text{ppm}] \quad J [\text{Hz}])$:

		<u>167</u>	<u>170a</u>	<u>170b</u>
¹ H	Tms	0.17 (s)	-0.33 (s)	-0.25 (s)
	p-tert-Bu	1.41 (s)	1.34 (s)	1.39 (s)
	o-tert-Bu	1.49 (s)	1.59 (s)	1.70 (s)
	m-Aryl	7.32 (s)	7.44 (s)	7.47 (s)
³¹ P		+45.07	+164.91	+131.87
¹³ C	C-9	234.02, d $^1J_{P/C} = 37.6$	183.9, dd $^1J_{P/C} = 16.9$ $^2J_{P/C} = 15.6$	180.9, pt $^1J_{P/C} = 6.6$
	C-10	115.60 $^2J_{P/C} = 18.7$ $^3J_{P/C} = 13.2$	176.1, pt $^2J_{P/C} = 4.6$	177.8, pt $^2J_{P/C} = 6.2$

Tabelle 11: IR- und UV-Daten von 167, 170a und 170b:

		<u>167</u>	<u>170a</u>	<u>170b</u>
IR	$\nu(\text{C-H})$	2960, 2910, 2860	2955, 2900, 2870	2960, 2900 2860
	$\nu([\text{P=}] \text{C=C})$	1670	-----	-----
	$\nu(\text{C=C})$	1590	1600	1595, 1585
	$\nu(\text{SiMe}_3)$	830	845	835
UV	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	218 (4.69) 260 (4.45)	210 (4.71) 250 (4.46)	230 (4.40) 289 (4.51)
	$(\log \epsilon)$	310 sh (4.01)	296 (4.64) 305 (4.61)	306 (4.42) 360 (3.97)
			367 (3.91)	

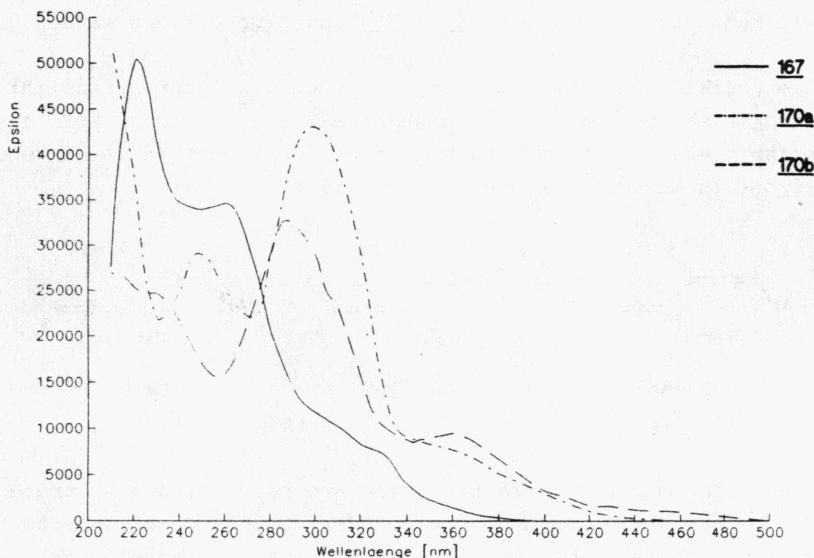


Abb. 27: geplottete UV-Spektren von 167, 170a und 170b

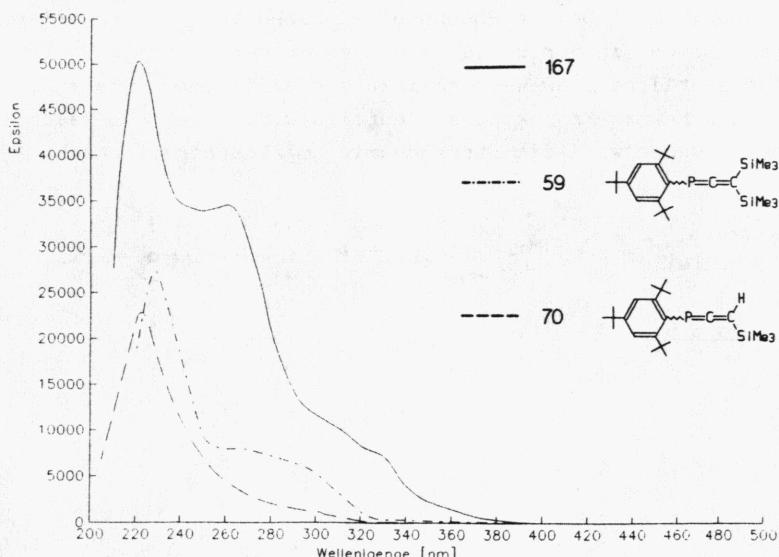
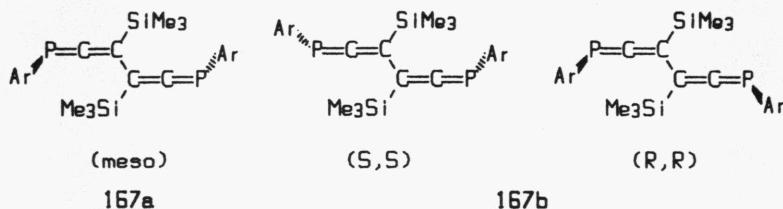


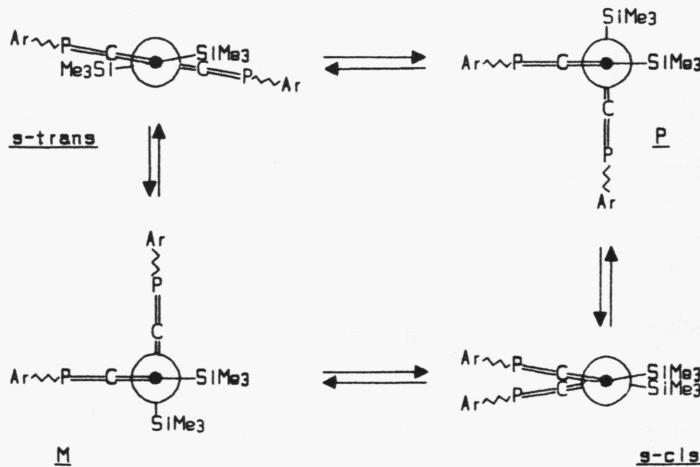
Abb. 28: Vergleich der UV-Spektren von 167 mit Phosphaallenonen 59 und 70 [65]

Wie kann die Bildung von 167, 170a und 170b erklärt werden?

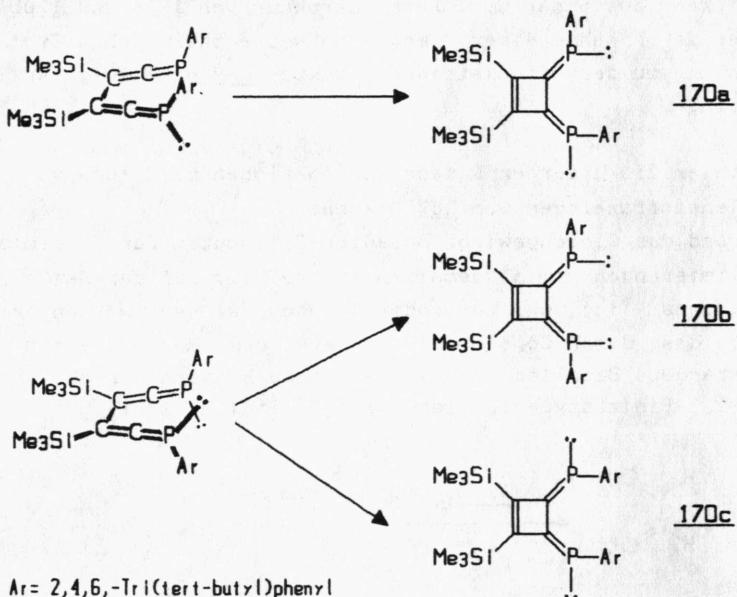
Die radikalische Kupplung von 72 mit Cu_2Cl_2 führt offensichtlich primär zu dem 1,6-Diphosphahexa-1,2,4,5-tetraen 167, das prinzipiell in 3 verschiedenen Stereoisomeren 167a (meso) und 167b (als Racemat R,R und S,S) vorliegt.



Zusätzlich muß für jedes Stereoisomere noch mit dem Auftreten von Rotationsisomeren bezüglich der C-C-Bindung gerechnet werden, deren Isomerisierung mit Sicherheit sterisch gehindert ist. Ein Minimum der sterischen Wechselwirkungen ist bei einer der beiden Atropisomeren mit zueinander orthogonaler Anordnung der beiden Phosphaallen-Einheiten zu erwarten, während sowohl in der s-cis- als auch in der s-trans-Konformation deutliche skew-Wechselwirkungen auftreten, wie an den folgenden Newman-Projektionen deutlich wird. Der Übersichtlichkeit wegen wird die Stereochemie am Phosphor vernachlässigt:



Aus der s-cis-Konformation von 167a ist die Bildung von 170a über eine - thermisch erlaubte - konrotatorische Ringschlußreaktion des 1,3-Dienteils zum Cyclobuten einsichtig. Eine analoge Betrachtung für s-cis-167b führt zu zwei möglichen Ringschlußprodukten, wobei 170c wegen der beträchtlichen sterischen Hinderung durch die beiden 2,4,6-Tri(tert-butyl)-phenyl-Substituenten ausgeschlossen werden kann. Demnach muß es sich bei dem von uns beobachteten, roten Reaktionsprodukt 170b um das Cyclisierungsprodukt von *rac*-167b handeln.



Diese Interpretation des Reaktionsablaufs wird durch folgende Beobachtung weiter gestützt:

Das durch Chromatographie isolierte 1,6-Diphosphahexa-1,2,4,5-pentaen 167 ist als Festsubstanz einige Wochen unter Schutzgasatmosphäre ohne Veränderung stabil, in Lösung geht es jedoch bei Raumtemperatur langsam in 170a über. Die Bildung von 170b konnten wir nicht beobachten.

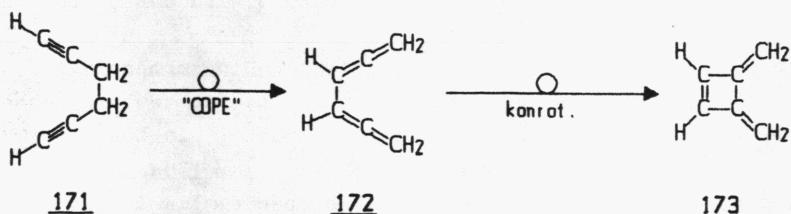
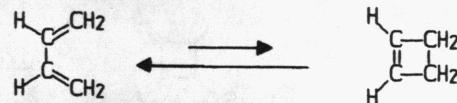
Beim Erhitzen von 170a in Decalin wird ab etwa 120–140°C neben der Zersetzung von 170a auch die thermische Ringöffnung zu 167 beobachtet.

Wir können also annehmen, daß es sich hier um 167a handelt. Die hauptsächlich vorliegende orthogonale Konformation steht im Gleichgewicht mit der - thermodynamisch ungünstigeren - *cis*-Konformation, die schließlich die pericyclische Ringschlußreaktion zu 170a eingeht.

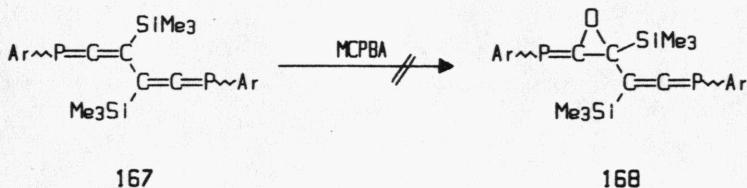
Auch die fast identischen Fragmentierungsmuster der Massenspektren von 167, 170a und 170b deuten auf den vorgeschlagenen Reaktionsablauf hin. Vor allem der Basepeak $[M/2]^+$ ($m/z=473$) kann aus einer Cyclobuten-Struktur von 170a und 170b nur unter der Annahme einer, möglicherweise thermischen Cycloreversion zu der offenkettigen Struktur 167 schlüssig erklärt werden.

Die hier diskutierten Ringschlußreaktionen sind auch von den Kohlenstoffanalogen von 167 bekannt:

Während das Gleichgewicht Butadien-Cyclobuten für thermische Cyclisierungen im allgemeinen fast völlig auf der Seite des Butadiens liegt und nur indirekt nachgewiesen werden kann, geht das durch Cope-Umlagerung aus dem Hexa-1,5-dien 171 entstandene Bisallen 172 eine spontane Ringschlußreaktion zu dem 1,2-Bis(methylen)cyclobuten 173 ein [136,137].



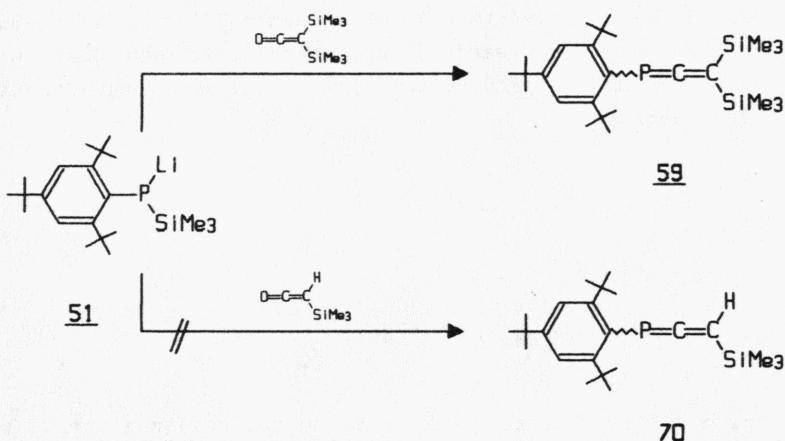
Die Umsetzung des Bisphosphaallens 167 mit m-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid liefert nicht das erwartete Epoxid 168. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts zeigt deutlich, daß es sich im wesentlichen um 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 handelt (Versuch 52).



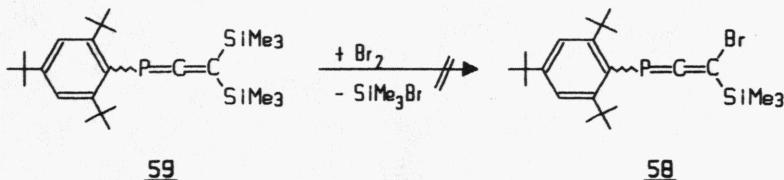
C. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese von $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphakumulenen und α,ω -Diphosphakumulenen.

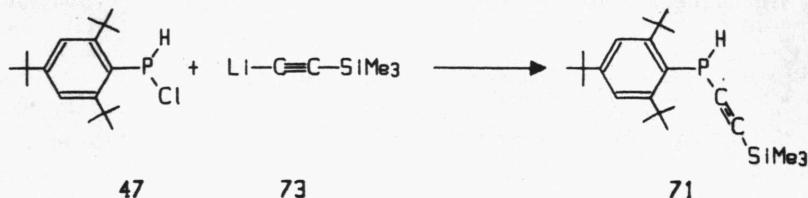
- * Die Darstellung des Bis(trimethylsilyl)phosphaallens 59 gelingt durch Umsetzung von Trimethylsilyllithiumphosphid 51 mit Bis(trimethylsilyl)keten in einer Peterson-Wittig-Reaktion. Die analoge Umsetzung von 51 mit Trimethylsilylketen zum 3-Trimethylsilyl-3-H-phosphaallen 70 gelingt nicht.



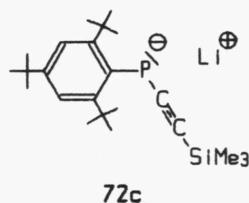
- * Die Umsetzung von 59 mit Brom führt nicht zum 3-Trimethylsilyl-3-Brom-phosphaallen 58.



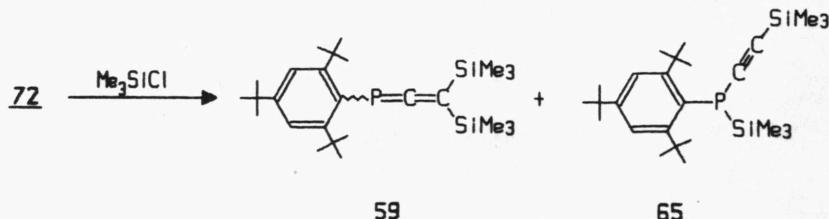
* Aus dem durch radikalische Chlorierung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 46 mit CCl_4/AIBN dargestellten Mono-chlorphosphan 47 wird durch Umsetzung mit Lithium-trimethylsilylacetylid das Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 71 erhalten.



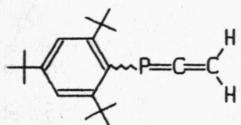
* Das Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 71 kann mit n-BuLi in THF metalliert werden. Dem Metallierungsprodukt wird nach ³¹P-NMR-Untersuchungen die Lithiumphosphid-Struktur 72c zugeordnet:



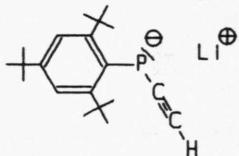
* Bei der Abspaltung mit Trimethylchlorsilan zeigt 72 ein ambidentes Verhalten. Es wird sowohl das Bis(trimethylsilyl)phosphallen 59 als auch das Trimethylsilylethinyl-1-trimethylsilyl-phosphan 65 im Verhältnis 7:1 gebildet.



* Das Phosphaallen 73 wurde durch Desilylierung von 72 mit NaOH/ MeOH dargestellt. Auch hier zeigen ³¹P-NMR-Untersuchungen, daß das Monolithiumderivat die Ethinyl-lithiumphosphid-Struktur 74c besitzt:

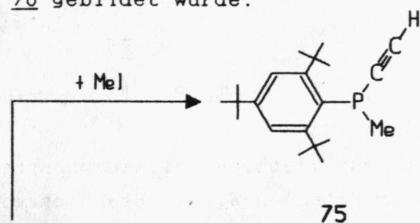


73

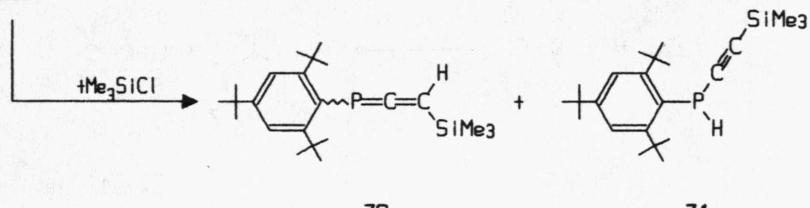


74c

* Auch 74 zeigt bei Abfangreaktionen ein ambidentes Verhalten. Während mit MeI nur das Phosphan 75 gebildet wird, entsteht bei der Umsetzung von 74 mit Trimethylchlorsilan neben dem 3-H-Phosphaallen 70 auch das tautomere Trimethylsilylphosphan 71, das wahrscheinlich durch Umlagerung aus 70 gebildet wurde.



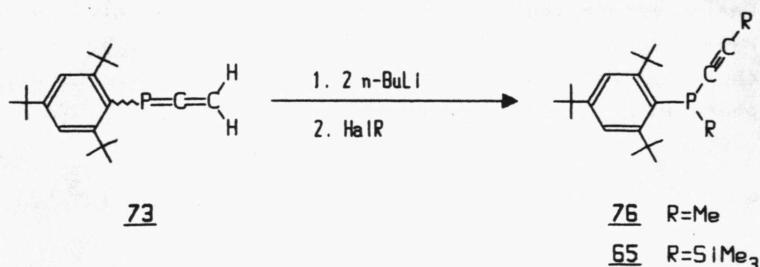
74



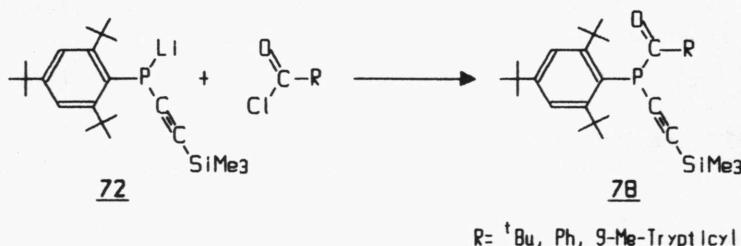
70

71

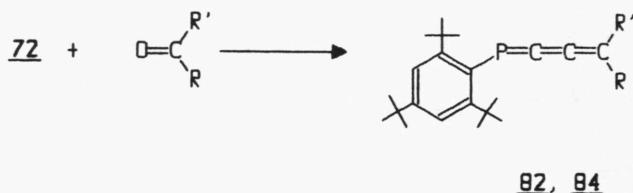
* Auch die zweifache Lithiierung von 73 gelingt, die ³¹P-NMR-Spektren lassen hier jedoch keine konkreten Aussagen über dessen Struktur zu. Abfangreaktionen führen sowohl mit Methyliodid als auch mit Trimethylchlorsilan ausschließlich zu den entsprechenden Ethinylphosphanen 76 bzw. 65.



* Die Umsetzung von Trimethylsilylethynyl-lithiumphosphid 72 führt auch mit sterisch anspruchsvoll substituierten Carbonsäurechloriden ausschließlich zu den Acylphosphanen 78.

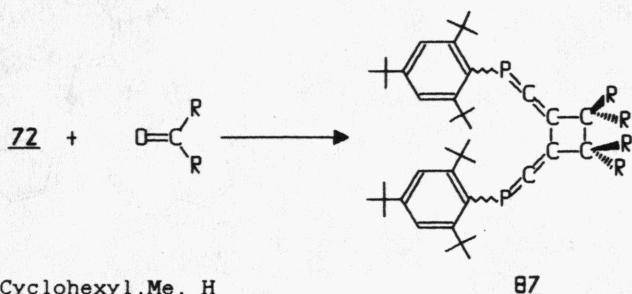


* Durch Umsetzung von Trimethylsilyl-ethinyl-lithiumphosphid 72 mit Ketonen gelang in einer Peterson-Wittig-Reaktion ein neuer Zugang zu den $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphabutatrienen 82 bzw. 84:

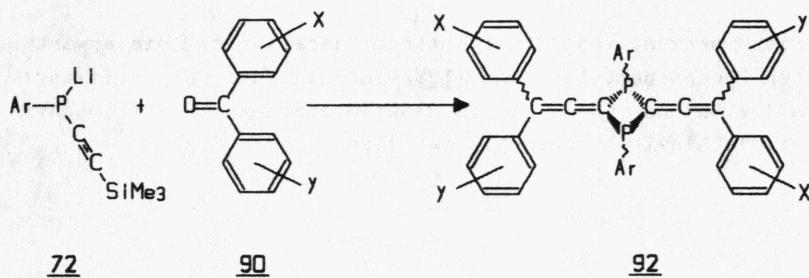


	<u>82a</u>	<u>82b</u>	<u>82c</u>	<u>84a</u>	<u>84b</u>	<u>84c</u>	<u>84d</u>
R		i-Prop	Ethyl	Phenyl	Phenyl	p-Me ₂ NC ₆ H ₄	p-Tolyl
R'		i-Prop	Ethyl	Phenyl	p-Anisyl	p-Me ₂ NC ₆ H ₄	p-Tolyl

- * Dialkylketone 85 mit sterisch wenig anspruchsvollen Substituenten führen bei der Umsetzung mit 72 nicht zu den erwarteten Phosphabutatrienen, sondern direkt zu den Dimersierungsprodukten 87 mit 1,2-Bis(phosphaallenyl)-cyclobutan-Struktur.

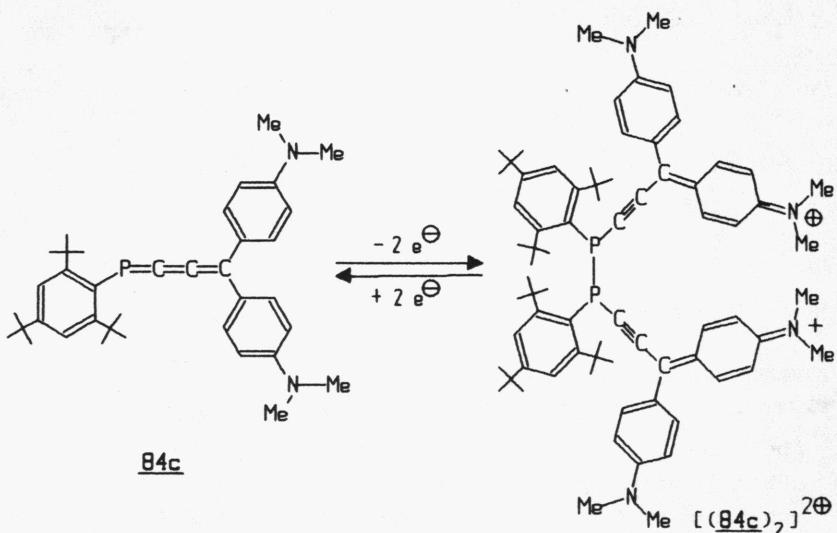


- * Benzophenone mit elektronenziehenden Substituenten liefern bei der Umsetzung mit 72 ebenfalls Dimere der erwarteten Phosphabutatriene, jedoch mit 2,4-Bis(allenyl)-1,3-diphosphetan-Struktur 92. Die Struktur von 92a wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

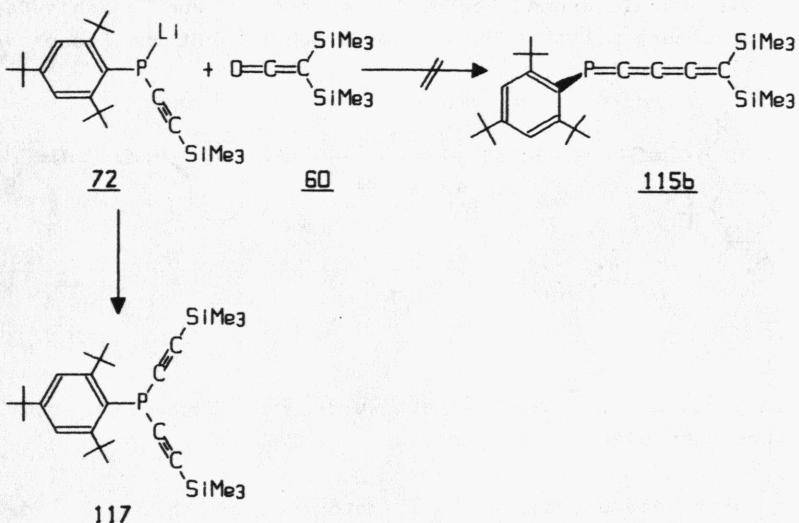


	<u>92a</u>	<u>92b</u>	<u>92c</u>	<u>92d</u>
X	p-F-	p-F-	p-Cl-	m-CF ₃
Y	p-F-	H-	H-	m-CF ₃

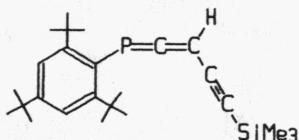
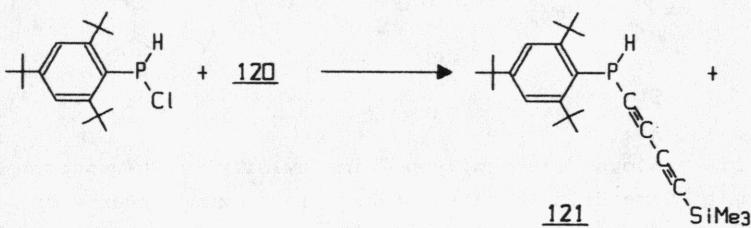
* Die elektrochemische Oxidation von 4,4'-Bis[(p-dimethylamino)phenyl]-phosphabutatrien 84c induziert ebenfalls ein Dimerisierungsprodukt $[(\underline{84c})_2]^{2+}$, dem die Diphosphan-Struktur zugeordnet werden kann. Die Reduktion von $[(\underline{84c})_2]^{2+}$ liefert das Monomere 84c zurück.



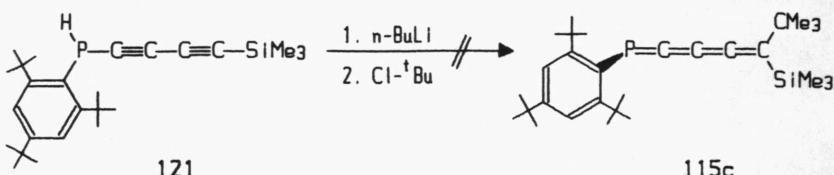
* Die Umsetzung von 72 mit Ketenen liefert nicht die erwarteten Phosphapentatetraene 115. Im Falle des Bis(trimethylsilyl)ketens 60 wurde als Reaktionsprodukt Bis(trimethylsilylethynyl)phosphan 117 erhalten.



* Die Umsetzung von Monochlorphosphoran 47 mit Lithium-trimethylsilylbutadiin 120 liefert das Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphoran 121 und das tautomere 3-(Trimethylsilylethynyl)-3-H-phosphaallen 123. Das Produktverhältnis 121:123 ist lösungsmittelabhängig.

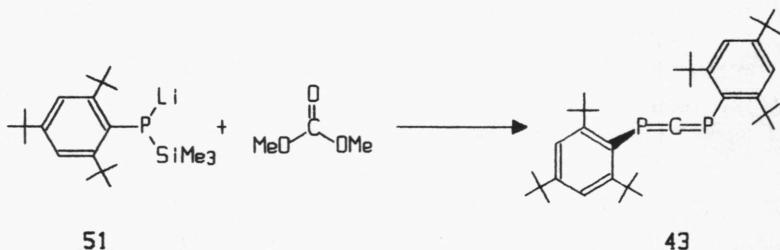


- * Die Metallierung von 121 mit n-BuLi und anschließende Umsetzung mit tert-Butylchlorid führt nicht zum Phosphapentatetraen 115c.

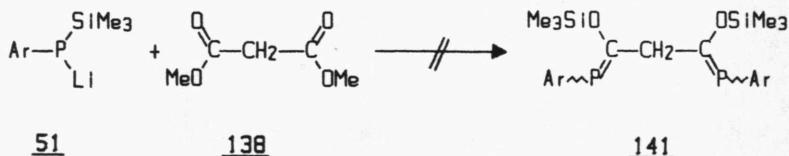


Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden neue Zugänge zu α,ω -Di-phosphakumulen untersucht:

- * Durch die Umsetzung von Trimethylsilyl-lithiumphosphid 51 mit Dimethylcarbonat gelingt ein neuer, synthetisch einfacher Zugang zum 1,3-Diphosphaallen 43.

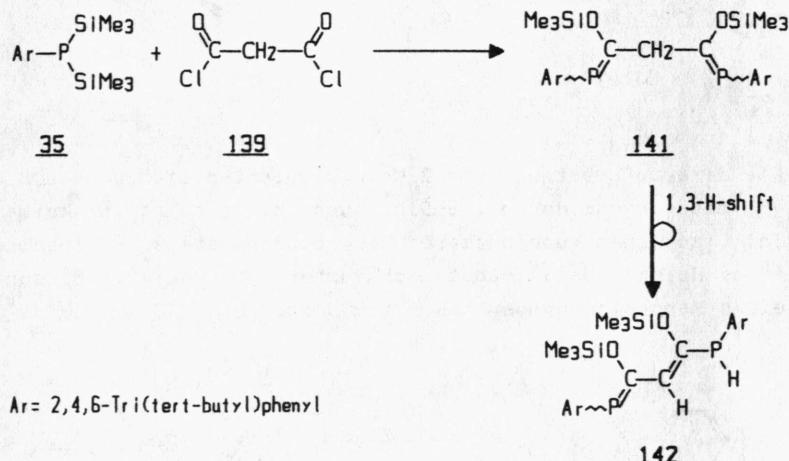


- * Die analoge Umsetzung von Trimethylsilyl-lithiumphosphid 51 mit Dimethylmalonester führt nicht zum erwarteten 1,5-Diphosphapenta-1,4-dien 141.

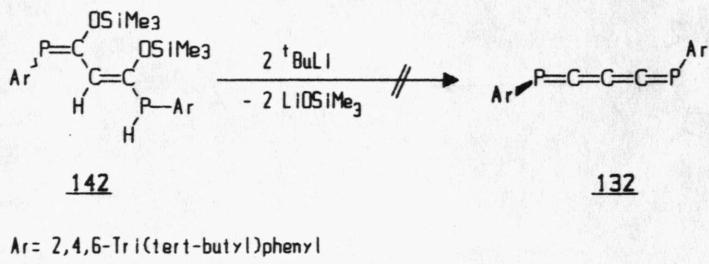


$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri(tert-butyl)phenyl}$

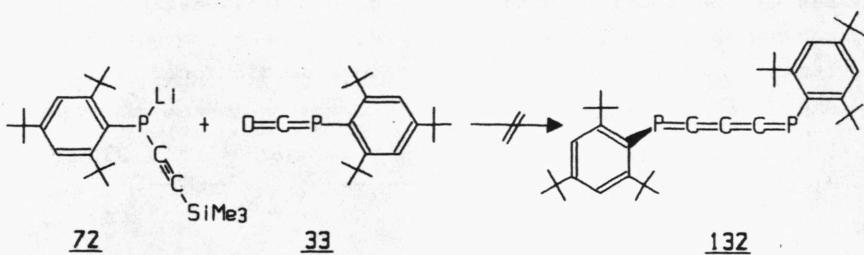
- * Das 4-Phosphino-1-phosphabuta-1,3-dien 142 als das Umlagerungsprodukt von 141 wird jedoch bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 mit Malonsäuredichlorid erhalten.



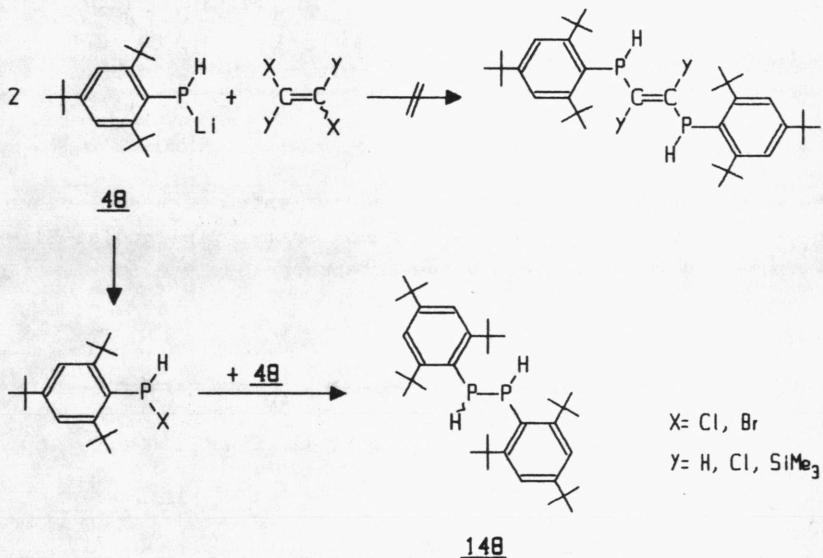
- * Die Umsetzung von 142 mit 2 Moläquivalenten *tert*-BuLi führt nicht zu der erwarteten zweifachen Trimethylsilanat-Eliminierung zum 1,5-Diphosphapentatetraen 132.



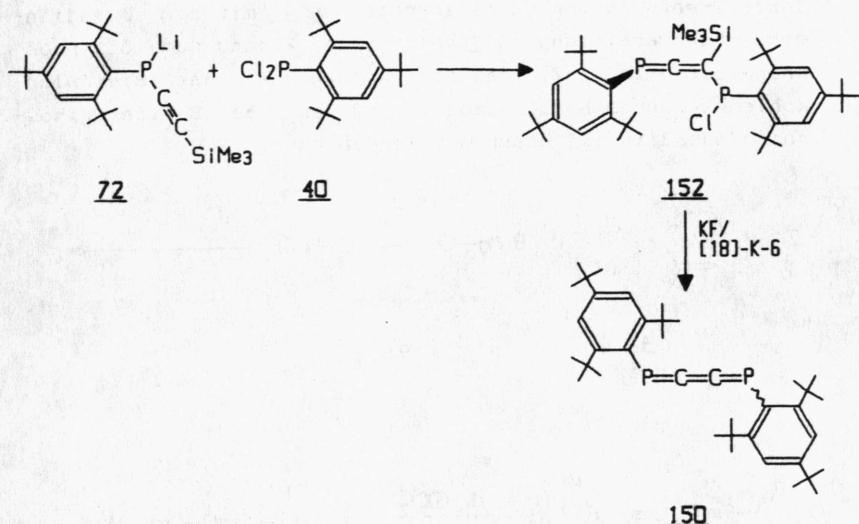
- * Auch die Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Phosphaketen 33 in einer Wittig-Peterson-Reaktion zum 1,5-Diphosphapentatetraen 132 gelingt nicht.



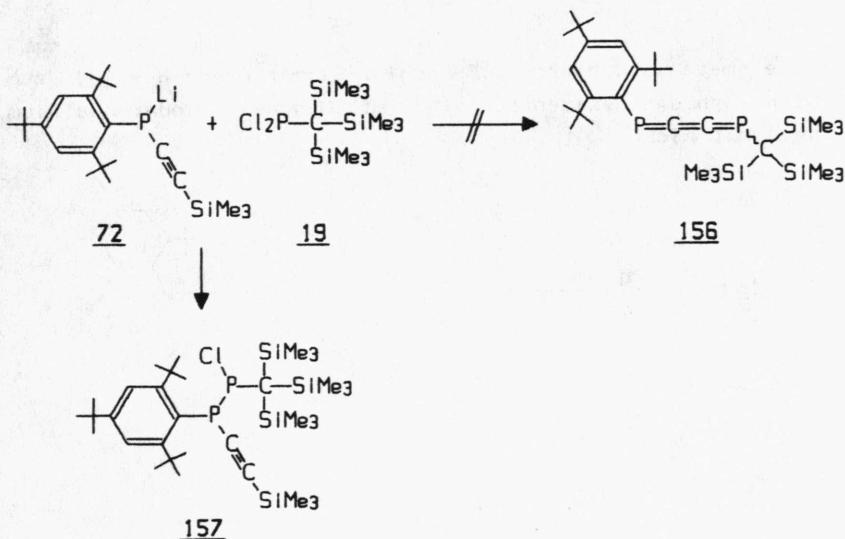
* Die direkte Umsetzung von 2 Moläquivalenten Lithiumphosphid 48 mit verschiedenen 1,2-Dihalogenalkenen führt in keinem Fall zu einem Kupplungsprodukt, sondern stets - infolge eines Halogen/Metall-Austauschs unter intermediärer Bildung eines Monohalogenphosphans - zum Diphosphan 148.



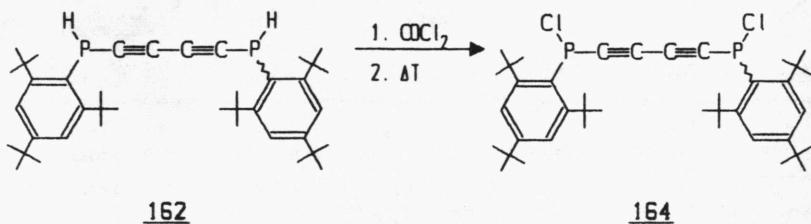
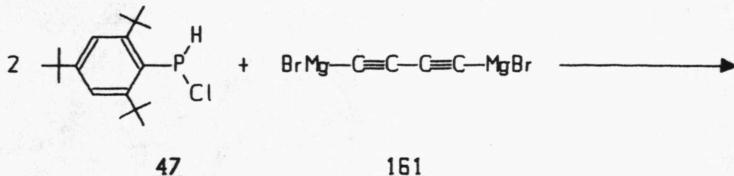
* Die Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Dichlorphosphan 40 liefert das 3-(Chlorphosphino)-phosphaallen 152, das mit KF/[18]-K-6 zum ersten bekannten 1,4-Diphosphabutatrien 150 umgesetzt werden kann.



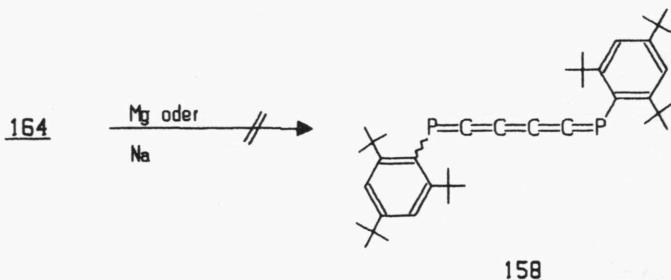
* Die analoge Umsetzung von 72 mit dem Dichlorphosphoran 19 führt nicht zum erwarteten 1,4-Diphosphabutatrien 156, sondern zum Diphosphan 157.



- * Durch Umsetzung von Monochlorphosphoran 47 mit der Butadiin-digrignardverbindung 161 gelingt der Zugang zum Bis(phosphino)butadiin 162, das mit Phosgen über das Bis(chlor-kohlensäurephosphido)butadiin 163 in das Bis(chlorphosphino)butadiin 164 überführt werden kann.

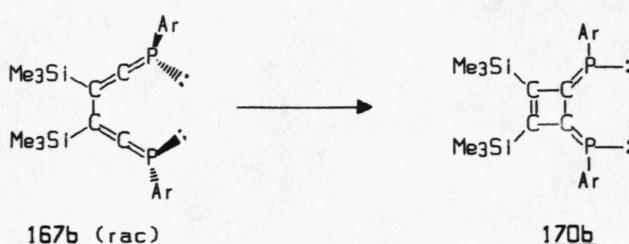
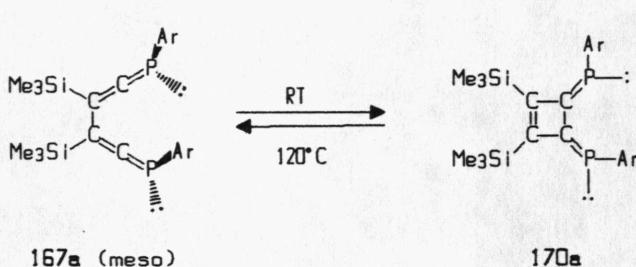
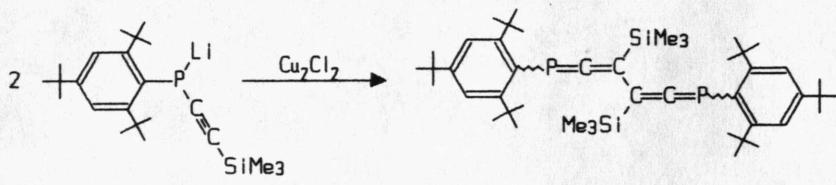


- * Die metallinduzierte 1,6-Dichlor-Eliminierung aus 164 zum 1,6-Diphosphahexaptaen 158 mit Magnesium oder Natrium gelingt nicht.



* Die oxidative Kupplung von Lithiumphosphid 72 mit Cu_2Cl_2 führt primär zu einer Mischung der diastereomeren Bisphosphaallene 167a und 167b. Während 167b offenbar vollständig in einer spontanen, konrotatorischen Ringschlußreaktion in das symmetrische 5,6-Diphospha-3,4-bis(methylen)cyclobuten 170b übergeht, konnten sowohl das offenkettige Hexatetraen 167a als auch 170a – als das Produkt der pericyclischen Ringschlußreaktion – isoliert werden. Die Struktur von 170a wurde durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert.

167a geht in Lösung bei Raumtemperatur langsam in das Cyclobuten 170a über, bei 120°C ist die thermische Cycloreversion von 170a → 167a zu beobachten.



D. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen - wie metallorganische Verbindungen, Ketene, Phosphane und Phosphakumulene - wurden unter einer Atmosphäre von Reinststickstoff durchgeführt (nachgereinigter Stickstoff, Sauerstoffspuren wurden an einem BTS-Katalysator der Firma BASF und Feuchtigkeit an P_4O_{10} gebunden).

Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, in ausgeheizten, mehrfach evakuierten und mit Reinststickstoff gespülten Kolben mit seitlichem Kapillarhahn durchgeführt, die mit einem Quecksilberventil verschlossen wurden. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden [139] gereinigt und sorgfältig getrocknet. THF wurde jeweils unmittelbar vor Versuchsbeginn in einer Umlaufapparatur über Kalium frisch destilliert.

Die chromatographische Aufarbeitung der Rohprodukte erfolgte an wassergekühlten Säulen ($10\text{--}15^\circ C$) unter Stickstoffatmosphäre. Als stationäre Phase diente Kieselgel 60 Akt. II-III (Merck 7734; 0.063-0.200 mm), das mindestens 16 h bei $120^\circ C / 0.01$ Torr entwässert, entgast und mit Stickstoff gesättigt wurde.

Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren mit einer Schmelzpunktsapparatur Büchi SMP-20 bei einer Aufheizrate von $1\text{--}2^\circ C/min$ bestimmt und sind unkorrigiert. Schmelzpunkte über $200^\circ C$ wurden am Kupferblock (Bühler SP5) bestimmt.

2. Spektren und Analysen

Als Lösungsmittel für die Kernresonanzspektren wurden UVASOLE der Firma Merck verwendet. Wenn nicht anders vermerkt wurden die Spektren mit Tetramethylsilan (TMS) als internen oder externen Standard, die ^{31}P -NMR-Spektren mit 85% H_3PO_4 als externen Standard aufgenommen.

Die Messung der 250 MHz- ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden von Dr. T. Burgemeister et al. an der Universität Regensburg durchgeführt.

Es wurden folgende Geräte verwendet:

^1H -NMR-Spektren (60 MHz)	Varian T 60
	Varian EM 360 A
^1H -NMR-Spektren (250 MHz)	Bruker WM 250
^{13}C -NMR-Spektren (22.64 MHz)	Bruker WH 90
^{13}C -NMR-Spektren (62.89 MHz)	Bruker WM 250
Konzentrationen 0.5-0.8 mol/l	
^{31}P -NMR-Spektren (101.257 MHz)	Bruker WM 250
Konzentrationen ca. 0.1 mol/l	

Die δ -Werte werden in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Spektren nach den Regeln 1. Ordnung ausgewertet. Die Multiplizitäten der Signale werden folgendermaßen abgekürzt:

Singulett (s), Dublett (d), Triplet (t), Quartett (q), Quintett (quin), Sextett (sext), Septett (sept), Multiplett (m), Pseudotriplet (pt) sowie Kombinationen.

Die Massenspektren wurden von den Herren Dr. K. Mayer,
E. Fischer und J. Kiermeier an folgenden Geräten aufgenommen:

Varian MAT CH 5
Varian MAT 311 A
Varian MAT 90

Zur Aufnahme der IR- und UV-Spektren dienten folgende Geräte:

IR-Spektren	Beckmann Acculab 1
UV-Spektren	Beckmann Spektro- photometer Mod. 24 Hitachi U-2000

Die spektroelektrochemischen Messungen wurden von Herrn
Dr. J. Salbeck an der Universität Regensburg mit folgender
Gerätekombination durchgeführt:

AMEL 553 Potentiostat
AMEL 568 Funktionsgenerator
ANA 86/3 A/D-Wandler mit AT-kompatiblen Rechner
Perkin-Elmer LAMBDA 9 UV-VIS-NIR

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg von Frau I. Esprester durchgeführt.

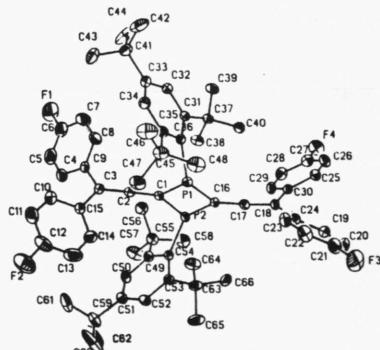
3. Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen von 92a und 170a wurden von Prof. Dr. H. Nöth und Dr. K. Polborn, Anorganisches Institut der Universität München, durchgeführt.

3.1. Röntgenographische Daten von 2,4-Bis[di(p-fluorophenyl)-allenyl]-1,3-bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-1,3-di-phosphetan 92a

Formel: $C_{66}H_{74}P_2F_4$ (1005.3)
Größe [mm]: $0.2 \times 0.3 \times 0.45$
Gitterkonstanten: $a=13.380(3)\text{\AA}$ $b=27.024(6)\text{\AA}$ $c=15.788(3)\text{\AA}$
 $\beta=100.95(2)$ $V=6023.9\text{\AA}^3$ $d_r=1.108 \text{ gcm}^{-3}$
Raumgruppe: $P\bar{2}_1/n$ (No. Intern. Tab. 14) $Z=4$
Gerät: CAD 4-Vierkreisdiffraktometer, MoK α , Gra-
phit monochromator, Datensammlung im $\theta/2\theta$ -
Scan bei $22^\circ C$
Meßbereich (2θ): $4-44^\circ$; $+/-h$, $+k$, $+l$
gem. Reflexe: 7895, davon 7684 symm.-unabhängig
beob. Reflexe: 4649 $I \leq 2\sigma(I)$
Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS 86)
verf. Parameter: 649, $R=0.054$, $R_w=0.051$, $g=0.000226$
 $\rho_{\text{max}} [\text{eA}^{-3}]$ 0.25

Nummerierung der Atome:



1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente
isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1549(1)	1590(1)	5313(1)	49(1)
P(2)	161(1)	2292(1)	5151(1)	48(1)
F(1)	1502(3)	2850(2)	389(2)	178(3)
F(2)	5473(3)	3618(2)	6031(3)	154(2)
F(3)	735(3)	381(2)	9743(2)	154(2)
F(4)	-3931(2)	374(1)	4250(2)	113(2)
C(1)	1291(3)	2190(2)	4804(3)	51(2)
C(2)	1779(3)	2459(2)	4371(3)	58(2)
C(3)	2329(3)	2732(2)	3976(3)	59(2)
C(4)	2093(4)	3210(2)	2606(3)	90(3)
C(5)	1868(5)	3241(3)	1722(4)	112(3)
C(6)	1711(6)	2825(3)	1262(4)	117(4)
C(7)	1759(6)	2372(3)	1636(4)	129(4)
C(8)	1971(5)	2347(2)	2528(4)	104(3)
C(9)	2144(3)	2762(2)	3020(3)	66(2)
C(10)	3952(4)	3085(2)	4195(4)	87(3)
C(11)	4742(5)	3295(2)	4706(5)	105(3)
C(12)	4702(5)	3412(3)	5513(5)	105(3)
C(13)	3926(5)	3328(3)	5853(5)	115(3)
C(14)	3141(4)	3127(2)	5344(3)	87(3)
C(15)	3142(3)	2996(2)	4506(3)	64(2)
C(16)	389(3)	1665(2)	5635(3)	47(2)
C(17)	-114(3)	1375(2)	6030(3)	55(2)
C(18)	-632(3)	1067(2)	6389(3)	52(2)
C(19)	-908(4)	751(2)	7824(3)	65(2)
C(20)	-553(5)	578(2)	8652(3)	87(3)
C(21)	396(6)	549(2)	8934(4)	94(3)
C(22)	1006(5)	694(2)	8435(4)	92(3)
C(23)	670(4)	864(2)	7610(3)	75(2)
C(24)	-297(3)	892(2)	7287(3)	55(2)
C(25)	-1882(3)	410(2)	5950(3)	61(2)
C(26)	-2685(4)	238(2)	5413(3)	76(2)
C(27)	-3132(4)	538(2)	4778(3)	77(2)
C(28)	-2819(4)	1003(2)	4657(3)	76(2)
C(29)	-2016(3)	1174(2)	5187(3)	65(2)
C(30)	-1526(3)	879(2)	5852(3)	51(2)
C(31)	1325(3)	986(1)	3721(3)	45(1)
C(32)	1783(3)	851(2)	3053(3)	52(2)
C(33)	2750(3)	888(2)	3108(3)	58(2)
C(34)	3278(3)	1013(2)	3899(3)	62(2)
C(35)	2889(3)	1146(2)	4609(3)	55(2)
C(36)	1879(3)	1176(2)	4492(3)	45(1)
C(37)	251(3)	889(2)	3598(3)	50(2)
C(38)	-305(3)	1379(2)	3467(3)	67(2)
C(39)	-116(3)	571(2)	2800(3)	67(2)
C(40)	48(3)	599(2)	4379(3)	64(2)
C(41)	3225(4)	743(2)	2357(3)	76(2)
C(42)	3671(6)	244(3)	2521(5)	176(5)
C(43)	3968(5)	1097(3)	2255(5)	178(5)
C(44)	2569(5)	692(4)	1527(4)	201(6)

C(45)	3607(3)	1221(2)	5485(3)	72(2)
C(46)	4574(3)	991(2)	5440(4)	110(3)
C(47)	3788(3)	1772(2)	5699(4)	90(3)
C(48)	3274(4)	952(2)	6232(3)	95(3)
C(49)	50(3)	3289(2)	5121(3)	52(2)
C(50)	477(3)	3748(2)	5305(3)	60(2)
C'51)	1105(3)	3856(2)	6048(3)	59(2)
C(52)	1241(3)	3489(2)	6676(3)	57(2)
C(53)	873(3)	3015(2)	6540(3)	48(2)
C(54)	345(3)	2898(1)	5721(3)	43(1)
C(55)	-778(4)	3254(2)	4323(3)	66(2)
C(56)	-486(4)	3006(2)	3534(3)	82(2)
C(57)	-1125(4)	3775(2)	4015(4)	109(3)
C(58)	-1634(3)	2998(2)	4577(3)	87(2)
C(59)	1570(4)	4364(2)	6191(4)	79(2)
C(60)	2222(6)	4419(3)	7007(6)	223(6)
C(61)	2114(7)	4463(3)	5524(7)	277(9)
C(62)	869(5)	4758(2)	6132(6)	170(5)
C(63)	1011(4)	2653(2)	7308(3)	64(2)
C(64)	1812(4)	2288(2)	7248(3)	83(2)
C(65)	1286(4)	2922(2)	8178(3)	96(3)
C(66)	78(4)	2382(2)	7327(3)	83(2)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U Tensors $_{ij}$

2. Bindungsabstände (pm)

P(1)-C(1)	181.6 (4)	P(1)-C(16)	184.4 (5)
P(1)-C(36)	184.2 (4)	P(2)-C(1)	183.1 (5)
P(2)-C(16)	186.3 (4)	P(2)-C(54)	186.3 (4)
F(1)-C(6)	135.6 (7)	F(2)-C(12)	136.5 (8)
F(3)-C(21)	135.6 (7)	F(4)-C(27)	136.0 (6)
C(1)-C(2)	129.2 (7)	C(2)-C(3)	132.1 (7)
C(3)-C(9)	148.3 (6)	C(3)-C(15)	148.6 (6)
C(4)-C(5)	137.3 (8)	C(4)-C(9)	137.3 (8)
C(5)-C(6)	133.3 (11)	C(6)-C(7)	135.6 (11)
C(7)-C(8)	138.5 (9)	C(8)-C(9)	136.1 (8)
C(10)-C(11)	138.2 (8)	C(10)-C(15)	136.8 (8)
C(11)-C(12)	132.5 (11)	C(12)-C(13)	134.6 (11)
C(13)-C(14)	136.8 (9)	C(14)-C(15)	136.9 (8)
C(16)-C(17)	130.2 (6)	C(17)-C(18)	131.5 (7)
C(18)-C(24)	148.4 (6)	C(18)-C(30)	149.0 (6)
C(19)-C(20)	139.1 (7)	C(19)-C(24)	138.6 (7)
C(20)-C(21)	135.4 (10)	C(21)-C(22)	134.5 (10)
C(22)-C(23)	137.8 (8)	C(23)-C(24)	139.0 (7)
C(25)-C(26)	137.7 (7)	C(25)-C(30)	138.6 (5)
C(26)-C(27)	135.3 (7)	C(27)-C(28)	135.9 (8)
C(28)-C(29)	137.1 (7)	C(29)-C(30)	139.7 (5)

C(31)-C(32)	139.5 (6)	C(31)-C(36)	141.7 (5)
C(31)-C(37)	154.1 (6)	C(32)-C(33)	138.0 (6)
C(33)-C(34)	137.4 (6)	C(33)-C(41)	152.8 (8)
C(34)-C(35)	139.2 (7)	C(35)-C(36)	143.1 (6)
C(35)-C(45)	157.4 (6)	C(37)-C(38)	154.1 (6)
C(37)-C(39)	153.4 (6)	C(37)-C(40)	153.4 (6)
C(41)-C(42)	149.5 (10)	C(41)-C(43)	146.5 (10)
C(41)-C(44)	146.8 (8)	C(45)-C(46)	153.8 (7)
C(45)-C(47)	153.7 (8)	C(45)-C(48)	153.9 (8)
C(49)-C(50)	138.9 (6)	C(49)-C(54)	142.9 (6)
C(49)-C(55)	156.3 (6)	C(50)-C(51)	137.0 (6)
C(51)-C(52)	138.7 (6)	C(51)-C(59)	152.5 (7)
C(52)-C(53)	138.8 (6)	C(53)-C(54)	140.5 (5)
C(53)-C(63)	154.2 (6)	C(55)-C(56)	154.2 (7)
C(55)-C(57)	154.2 (7)	C(55)-C(58)	153.0 (8)
C(59)-C(60)	145.0 (10)	C(59)-C(61)	145.1 (13)
C(59)-C(62)	145.7 (8)	C(63)-C(64)	153.3 (7)
C(63)-C(65)	153.7 (6)	C(63)-C(66)	153.3 (8)

3. Bindungswinkel ($^{\circ}$)

C(1)-P(1)-C(16)	84.6(2)	C(1)-P(1)-C(36)	106.9(2)
C(16)-P(1)-C(36)	128.9(2)	C(1)-P(2)-C(16)	83.6(2)
C(1)-P(2)-C(54)	102.9(2)	C(16)-P(2)-C(54)	127.2(2)
P(1)-C(1)-P(2)	96.9(2)	P(1)-C(1)-C(2)	130.5(4)
P(2)-C(1)-C(2)	132.5(4)	C(1)-C(2)-C(3)	175.9(4)
C(2)-C(3)-C(9)	120.2(4)	C(2)-C(3)-C(15)	118.7(4)
C(9)-C(3)-C(15)	121.1(4)	C(5)-C(4)-C(9)	121.3(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.0(7)	F(1)-C(6)-C(5)	119.6(7)
F(1)-C(6)-C(7)	118.0(7)	C(5)-C(6)-C(7)	122.3(6)
C(6)-C(7)-C(8)	118.1(6)	C(7)-C(8)-C(9)	121.4(6)
C(3)-C(9)-C(4)	121.1(4)	C(3)-C(9)-C(8)	120.9(5)
C(4)-C(9)-C(8)	117.9(5)	C(11)-C(10)-C(15)	121.6(6)
C(10)-C(11)-C(12)	118.5(7)	F(2)-C(12)-C(11)	119.7(7)
F(2)-C(12)-C(13)	118.0(7)	C(11)-C(12)-C(13)	122.2(7)
C(12)-C(13)-C(14)	119.1(7)	C(13)-C(14)-C(15)	121.2(6)
C(3)-C(15)-C(10)	121.1(5)	C(3)-C(15)-C(14)	121.6(5)
C(10)-C(15)-C(14)	117.2(5)	P(1)-C(16)-P(2)	94.8(2)
P(1)-C(16)-C(17)	132.9(3)	P(2)-C(16)-C(17)	132.2(4)
C(16)-C(17)-C(18)	176.7(5)	C(17)-C(18)-C(24)	120.4(4)
C(17)-C(18)-C(30)	118.0(4)	C(24)-C(18)-C(30)	121.5(4)
C(20)-C(19)-C(24)	120.4(5)	C(19)-C(20)-C(21)	119.7(6)
F(3)-C(21)-C(20)	119.2(6)	F(3)-C(21)-C(22)	119.4(6)
C(20)-C(21)-C(22)	121.3(6)	C(21)-C(22)-C(23)	119.9(6)
C(22)-C(23)-C(24)	120.9(5)	C(18)-C(24)-C(19)	123.0(4)
C(18)-C(24)-C(23)	119.3(5)	C(19)-C(24)-C(23)	117.7(4)
C(26)-C(25)-C(30)	121.6(4)	C(25)-C(26)-C(27)	118.6(5)
F(4)-C(27)-C(26)	119.0(5)	F(4)-C(27)-C(28)	118.6(5)
C(26)-C(27)-C(28)	122.3(5)	C(27)-C(28)-C(29)	119.2(5)
C(28)-C(29)-C(30)	120.8(4)	C(18)-C(30)-C(25)	123.1(4)
C(18)-C(30)-C(29)	119.4(4)	C(25)-C(30)-C(29)	117.5(4)
C(32)-C(31)-C(36)	118.3(4)	C(32)-C(31)-C(37)	117.7(3)
C(36)-C(31)-C(37)	123.8(4)	C(31)-C(32)-C(33)	123.3(4)
C(32)-C(33)-C(34)	116.8(4)	C(32)-C(33)-C(41)	121.7(4)
C(34)-C(33)-C(41)	121.2(4)	C(33)-C(34)-C(35)	123.9(4)
C(34)-C(35)-C(36)	117.6(4)	C(34)-C(35)-C(45)	116.3(4)
C(36)-(35)-C(45)	126.0(4)	P(1)-C(36)-C(31)	130.2(3)

P(1)-C(36)-C(35)	109.5(3)	C(31)-C(36)-C(35)	118.8(4)
C(31)-C(37)-C(38)	110.6(3)	C(31)-C(37)-C(39)	112.3(4)
C(38)-C(37)-C(39)	106.4(3)	C(31)-C(37)-C(40)	108.9(3)
C(38)-C(37)-C(40)	111.9(4)	C(39)-C(37)-C(40)	106.6(3)
C(33)-C(41)-C(42)	109.7(5)	C(33)-C(41)-C(43)	111.2(5)
C(42)-C(41)-C(43)	108.0(6)	C(33)-C(41)-C(44)	114.3(5)
C(42)-C(41)-C(44)	104.6(6)	C(43)-C(41)-C(44)	108.8(6)
C(35)-C(45)-C(46)	110.8(4)	C(35)-C(45)-C(47)	112.0(4)
C(46)-C(45)-C(47)	106.6(4)	C(35)-C(45)-C(48)	111.4(4)
C(46)-C(45)-C(48)	105.0(4)	C(47)-C(45)-C(48)	110.8(4)
C(50)-C(49)-C(54)	117.2(4)	C(50)-C(49)-C(55)	117.5(4)
C(54)-C(49)-C(55)	125.0(4)	C(49)-C(50)-C(51)	124.2(4)
C(50)-C(51)-C(52)	116.1(4)	C(50)-C(51)-C(59)	121.1(4)
C(52)-C(51)-C(59)	122.6(4)	C(51)-C(52)-C(53)	123.4(4)
C(52)-C(53)-C(54)	118.3(4)	C(52)-C(53)-C(63)	118.5(4)
C(54)-C(53)-C(63)	123.2(4)	P(2)-C(54)-C(49)	109.4(3)
P(2)-C(54)-C(53)	130.1(3)	C(49)-C(54)-C(53)	119.0(4)
C(49)-C(55)-C(56)	113.2(4)	C(49)-C(55)-C(57)	110.5(4)
C(56)-C(55)-C(57)	105.3(4)	C(49)-C(55)-C(58)	110.2(4)
C(56)-C(55)-C(58)	111.8(4)	C(57)-C(55)-C(58)	105.5(4)
C(51)-C(59)-C(60)	114.5(5)	C(51)-C(59)-C(61)	110.0(5)
C(60)-C(59)-C(61)	106.2(6)	C(51)-C(59)-C(62)	111.7(5)
C(60)-C(59)-C(62)	107.7(6)	C(61)-C(59)-C(62)	106.3(6)
C(53)-C(63)-C(64)	110.2(4)	C(53)-C(63)-C(65)	112.1(4)
C(64)-C(63)-C(65)	106.9(4)	C(53)-C(63)-C(66)	109.6(4)
C(64)-C(63)-C(66)	111.5(4)	C(65)-C(63)-C(66)	106.5(4)

4. Anisotropie Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	53(1)	50(1)	46(1)	-3(1)	12(1)	-4(1)
P(2)	58(1)	41(1)	45(1)	2(1)	9(1)	-6(1)
F(1)	228(5)	242(5)	59(2)	2(3)	16(3)	-88(4)
F(2)	111(3)	142(4)	185(4)	-43(3)	-31(3)	-19(3)
F(3)	198(5)	167(4)	79(2)	43(3)	-22(3)	-31(3)
F(4)	92(3)	128(3)	104(3)	1(2)	-19(2)	-5(2)
C(1)	65(3)	45(3)	47(2)	-6(2)	21(2)	-14(2)
C(2)	74(3)	48(3)	56(3)	-5(2)	22(3)	-6(3)
C(3)	71(3)	54(3)	60(3)	-3(2)	32(3)	-12(3)
C(4)	125(5)	80(4)	68(4)	3(3)	27(4)	-36(4)
C(5)	133(6)	127(6)	79(5)	23(4)	28(4)	-33(5)
C(6)	140(6)	152(7)	59(4)	-5(4)	21(4)	-54(6)
C(7)	200(8)	113(6)	74(5)	-36(4)	30(5)	-57(6)
C(8)	165(7)	75(4)	79(4)	-13(3)	41(4)	-38(4)
C(9)	78(3)	65(3)	61(3)	-6(3)	31(3)	-26(3)
C(10)	87(4)	91(4)	92(4)	-10(3)	36(4)	-27(4)
C(11)	75(4)	108(5)	133(6)	-7(5)	25(4)	-27(4)
C(12)	90(5)	82(4)	128(6)	-25(4)	-15(5)	-16(4)
C(13)	117(6)	130(6)	92(5)	-47(4)	5(5)	-10(5)
C(14)	81(4)	105(5)	79(4)	-28(3)	24(3)	-20(4)
C(15)	74(4)	53(3)	71(3)	-1(2)	31(3)	-11(3)
C(16)	57(3)	40(2)	45(2)	1(2)	16(2)	-5(2)
C(17)	66(3)	41(2)	52(3)	0(2)	22(2)	1(2)
C(18)	60(3)	37(2)	65(3)	5(2)	29(2)	1(2)
C(19)	80(4)	60(3)	60(3)	-1(2)	25(3)	-7(3)
C(20)	114(5)	93(4)	61(3)	10(3)	30(4)	-23(4)
C(21)	121(6)	82(4)	71(4)	12(3)	-1(4)	-15(4)
C(22)	84(4)	83(4)	101(5)	12(4)	-5(4)	-5(4)

C(23)	75(4)	64(3)	88(4)	16(3)	21(3)	-5(3)
C(24)	66(3)	40(2)	62(3)	4(2)	22(3)	-1(2)
C(25)	73(3)	48(3)	64(3)	7(2)	14(3)	1(2)
C(26)	90(4)	55(3)	80(4)	11(3)	8(3)	-9(3)
C(27)	69(4)	85(4)	77(4)	-1(3)	12(3)	5(3)
C(28)	80(4)	76(4)	73(4)	20(3)	13(3)	17(3)
C(29)	73(4)	51(3)	77(3)	18(3)	30(3)	2(3)
C(30)	61(3)	41(3)	59(3)	6(2)	29(2)	7(2)
C(31)	51(3)	38(2)	48(2)	0(2)	12(2)	1(2)
C(32)	54(3)	52(3)	51(3)	-1(2)	12(2)	-2(2)
C(33)	59(3)	57(3)	60(3)	0(2)	21(2)	-3(2)
C(34)	46(3)	67(3)	75(3)	-6(3)	16(3)	-3(2)
C(35)	50(3)	55(3)	57(3)	-7(2)	4(2)	-4(2)
C(36)	44(3)	46(2)	47(2)	2(2)	12(2)	0(2)
C(37)	46(3)	50(3)	53(3)	-6(2)	4(2)	0(2)
C(38)	61(3)	62(3)	74(3)	-15(3)	0(3)	7(3)
C(39)	56(3)	66(3)	74(3)	-18(3)	2(3)	2(2)
C(40)	56(3)	59(3)	83(3)	-9(3)	28(3)	-10(2)
C(41)	77(4)	88(4)	71(3)	-16(3)	35(3)	-7(3)
C(42)	258(11)	141(7)	174(8)	-21(6)	155(8)	29(8)
C(43)	219(9)	180(8)	181(8)	-73(7)	155(8)	-97(7)
C(44)	130(7)	401(16)	88(5)	-53(8)	58(5)	17(9)
C(45)	52(3)	88(4)	68(3)	-15(3)	-7(3)	5(3)
C(46)	65(4)	143(6)	109(5)	-36(4)	-21(4)	20(4)
C(47)	63(4)	105(5)	97(4)	-33(4)	-1(3)	-18(3)
C(48)	99(5)	101(5)	70(4)	2(3)	-18(3)	18(4)
C(49)	56(3)	49(3)	49(3)	4(2)	6(2)	-1(2)
C(50)	66(3)	48(3)	63(3)	11(2)	8(3)	-3(2)
C(51)	52(3)	49(3)	75(3)	2(2)	9(3)	2(2)
C(52)	50(3)	54(3)	61(3)	-7(2)	-2(2)	2(2)
C(53)	55(3)	41(2)	49(3)	-1(2)	8(2)	6(2)
C(54)	45(2)	41(2)	44(2)	2(2)	9(2)	-1(2)
C(55)	71(3)	61(3)	59(3)	6(2)	-7(3)	4(3)
C(56)	103(4)	84(4)	52(3)	10(3)	-2(3)	-2(3)
C(57)	131(5)	80(4)	91(4)	5(3)	-42(4)	24(4)
C(58)	58(3)	111(5)	83(4)	-5(4)	-12(3)	2(3)
C(59)	66(4)	49(3)	115(5)	1(3)	0(3)	-14(3)
C(60)	219(10)	90(6)	292(13)	29(7)	-123(10)	-85(6)
C(61)	359(16)	156(9)	388(18)	-106(10)	254(15)	-177(10)
C(62)	115(6)	53(4)	322(13)	-15(6)	-11(7)	-21(4)
C(63)	95(4)	54(3)	42(2)	0(2)	7(2)	17(3)
C(64)	120(5)	66(3)	52(3)	-2(3)	-9(3)	21(3)
C(65)	158(6)	80(4)	45(3)	-4(3)	8(3)	29(4)
C(66)	135(5)	61(3)	66(3)	12(3)	49(3)	4(3)

der Temperaturfaktorexponent hat die Form:

$$-2!^2 (h^2 a^* {}^2 U_{11} + \dots + 2hka*b^* {}^2 U_{12})$$

5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	u
H(4A)	2208	3506	2946	80
H(5A)	1831	3558	1444	80
H(7A)	1644	2076	1296	80
H(8A)	2008	2029	2806	80
H(10A)	3966	3001	3608	80

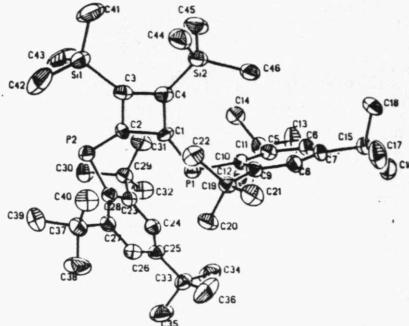
H(11A)	5303	3354	4475	80
H(13A)	3913	3413	6441	80
H(14A)	2580	3067	5574	80
H(19A)	-1579	769	7614	80
H(20A)	-984	475	9014	80
H(22A)	1677	677	8645	80
H(23A)	1101	966	7248	80
H(25A)	-1553	203	6404	80
H(26A)	-2917	-88	5494	80
H(28A)	-3148	1210	4203	80
H(29A)	-1785	1500	5107	80
H(32A)	1401	746	2517	80
H(34A)	3955	1020	3965	80
H(38A)	-97	1591	3955	80
H(38B)	-192	1539	2953	80
H(38C)	-970	1314	3414	80
H(39A)	208	259	2849	80
H(39B)	-783	516	2754	80
H(39C)	-5	741	2294	80
H(40A)	405	297	4434	80
H(40B)	235	795	4890	80
H(40C)	-615	524	4303	80
H(42A)	3973	147	2055	80
H(42B)	4137	275	3040	80
H(42C)	3213	-2	2601	80
H(43A)	3677	1414	2121	80
H(43B)	4420	1118	2786	80
H(43C)	4285	997	1799	80
H(44A)	2256	1004	1392	80
H(44B)	2906	605	1079	80
H(44C)	2107	442	1571	80
H(46A)	5003	1031	5980	80
H(46B)	4495	645	5307	80
H(46C)	4825	1154	4992	80
H(47A)	4224	1801	6238	80
H(47B)	4057	1922	5250	80
H(47C)	3206	1936	5739	80
H(48A)	3724	998	6759	80
H(48B)	2667	1076	6302	80
H(48C)	3222	605	6095	80
H(50A)	330	4003	4877	80
H(52A)	1649	3560	7218	80
H(56A)	-1024	2992	3069	80
H(56B)	10	3193	3357	80
H(56C)	-266	2677	3685	80
H(57A)	-1648	3747	3539	80
H(57B)	-1325	3948	4481	80
H(57C)	-619	3955	3836	80
H(58A)	-2146	2984	4089	80
H(58B)	-1463	2669	4775	80
H(58C)	-1829	3184	5032	80
H(60A)	2518	4739	7044	80
H(60B)	1864	4385	7459	80
H(60C)	2700	4166	7068	80
H(61A)	2419	4779	5619	80

H(61B)	2583	4211	5518	80
H(61C)	1681	4465	4980	80
H(62A)	1168	5076	6203	80
H(62B)	447	4743	5583	80
H(62C)	517	4705	6584	80
H(64A)	1670	2106	6716	80
H(64B)	2384	2474	7267	80
H(64C)	1894	2061	7724	80
H(65A)	1871	3094	8188	80
H(65B)	800	3154	8243	80
H(65C)	1364	2687	8642	80
H(66A)	-129	2206	6797	80
H(66B)	170	2154	7801	80
H(66C)	-394	2621	7403	80

3.2. Röntgenographische Daten von 5,6-Bis[2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl]-5,6-diphospho-3,4-bis(methylen)cyclobuten
170a

Formel: $C_{46}H_{76}P_2Si_2$ (747.24)
 Größe [mm]: 0.3x0.32x0.5
 Gitterkonstanten: $a=19.124(5)\text{\AA}$ $b=12.431(5)\text{\AA}$ $c=21.369(6)\text{\AA}$
 $\beta=106.39(2)^\circ$ $V=4873.6\text{\AA}^3$ $d_r=1.018 \text{ gcm}^{-3}$
 Raumgruppe: $P\bar{2}_1/c$ (No. Intern. Tab. 14) $Z=4$
 Gerät: CAD 4-Vierkreisdiffraktometer, MoK α , Graphitmonochromator, Datensammlung im ω -Scan bei 22°C
 Meßbereich (2θ): 4-50°; $+/-h$, $+k$, $+l$ ▶
 gem. Reflexe: 9245, davon 7168 symm.-unabhängig
 beob. Reflexe: 5350 $I \leq 2\sigma(I)$
 Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS 86)
 verf. Parameter: 451
 R 0.0519
 R_w 0.0559
 g 0.00104
 ρ_{max} [e\AA^{-3}] 0.29

Nummerierung der Atome:



1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U(eq)
P(1)	7660(1)	3965(1)	1087(1)	39(1)
P(2)	6084(1)	3026(1)	1719(1)	47(1)
Si(1)	7474(1)	7044(1)	1981(1)	54(1)
Si(2)	5758(1)	5609(1)	2412(1)	64(1)
C(1)	7188(2)	4617(3)	1517(2)	39(1)
C(2)	6558(2)	4156(3)	1727(2)	41(1)
C(3)	6479(2)	5227(3)	2008(2)	47(1)
C(4)	7065(2)	5659(3)	1831(2)	46(1)
C(5)	9060(2)	4938(3)	1308(2)	43(1)
C(6)	9551(2)	5610(3)	1130(2)	49(1)
C(7)	9365(2)	6247(3)	581(2)	44(1)
C(8)	8664(2)	6175(3)	184(2)	45(1)
C(9)	8132(2)	5507(3)	314(2)	38(1)
C(10)	8327(2)	4905(3)	904(2)	38(1)
C(11)	9354(2)	4257(3)	1939(2)	59(1)
C(12)	9231(2)	3050(3)	1797(2)	76(2)
C(13)	9015(2)	4623(4)	2473(2)	69(2)
C(14)	10180(2)	4384(4)	2238(2)	92(2)
C(15)	9942(2)	6999(3)	435(2)	54(1)
C(16)	10159(3)	7828(4)	964(3)	95(2)
C(17)	9652(3)	7583(5)	-213(3)	107(3)
C(18)	10603(2)	6346(4)	406(3)	87(2)
C(19)	7381(2)	5466(3)	-203(2)	45(1)
C(20)	7368(2)	6113(3)	-817(2)	65(2)
C(21)	7189(2)	4304(3)	-442(2)	58(1)
C(22)	6775(2)	5956(3)	50(2)	60(1)
C(23)	7172(2)	1518(3)	1654(2)	43(1)
C(24)	7587(2)	1017(3)	1298(2)	51(1)

C(25)	7393 (2)	992 (3)	630 (2)	50 (1)
C(26)	6717 (2)	1412 (3)	305 (2)	53 (1)
C(27)	6272 (2)	1931 (3)	618 (2)	46 (1)
C(28)	6537 (2)	2076 (3)	1303 (2)	42 (1)
C(29)	7401 (2)	1388 (3)	2406 (2)	52 (1)
C(30)	8017 (2)	548 (4)	2632 (2)	77 (2)
C(31)	6755 (2)	942 (4)	2613 (2)	78 (2)
C(32)	7686 (3)	2416 (4)	2782 (2)	73 (2)
C(33)	7871 (2)	479 (3)	240 (2)	64 (2)
C(34)	7547 (3)	-530 (4)	-25 (3)	111 (3)
C(35)	7910 (3)	1197 (5)	-311 (3)	124 (3)
C(36)	8646 (3)	288 (5)	659 (3)	120 (3)
C(37)	5498 (2)	2273 (3)	212 (2)	60 (2)
C(38)	5320 (3)	1820 (5)	-483 (2)	107 (3)
C(39)	5409 (2)	3488 (4)	129 (2)	76 (2)
C(40)	4927 (2)	1822 (4)	509 (2)	86 (2)
C(41)	5824 (4)	4700 (6)	3090 (3)	146 (4)
C(42)	4887 (3)	5383 (7)	1808 (3)	145 (4)
C(43)	5777 (4)	6976 (5)	2707 (4)	188 (6)
C(44)	8257 (2)	7307 (3)	1663 (2)	69 (2)
C(45)	7792 (3)	7224 (4)	2873 (2)	92 (2)
C(46)	6759 (3)	8018 (4)	1580 (3)	86 (2)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

2. Bindungsabstände (pm)

P(1)-C(1)	166.8 (4)	P(1)-C(10)	185.1 (4)
P(2)-C(2)	166.8 (3)	P(2)-C(28)	183.5 (4)
Si(1)-C(4)	188.0 (4)	Si(1)-C(44)	184.1 (5)
Si(1)-C(45)	184.4 (4)	Si(1)-C(46)	184.6 (4)
Si(2)-C(3)	188.3 (4)	Si(2)-C(41)	181.3 (7)
Si(2)-C(42)	181.7 (5)	Si(2)-C(43)	181.0 (7)
C(1)-C(2)	151.3 (5)	C(1)-C(4)	150.7 (5)
C(2)-C(3)	148.5 (5)	C(3)-C(4)	139.0 (5)
C(5)-C(6)	138.7 (5)	C(5)-C(10)	142.5 (4)
C(5)-C(11)	155.7 (5)	C(6)-C(7)	137.7 (5)
C(7)-C(8)	137.3 (4)	C(7)-C(15)	154.3 (6)
C(8)-C(9)	140.1 (5)	C(9)-C(10)	142.1 (4)
C(9)-C(19)	154.6 (4)	C(11)-C(12)	153.7 (6)
C(11)-C(13)	153.1 (6)	C(11)-C(14)	153.6 (5)
C(15)-C(16)	149.9 (6)	C(15)-C(17)	152.2 (6)
C(15)-C(18)	151.9 (6)	C(19)-C(20)	153.3 (5)
C(19)-C(21)	154.1 (5)	C(19)-C(22)	153.5 (6)
C(23)-C(24)	139.2 (6)	C(23)-C(28)	141.6 (4)
C(23)-C(29)	155.0 (5)	C(24)-C(25)	137.2 (5)
C(25)-C(26)	138.5 (5)	C(25)-C(33)	153.8 (7)
C(26)-C(27)	138.1 (6)	C(27)-C(28)	141.8 (5)
C(27)-C(37)	154.9 (5)	C(29)-C(30)	154.6 (6)
C(29)-C(31)	153.0 (7)	C(29)-C(32)	152.6 (6)
C(33)-C(34)	149.6 (7)	C(33)-C(35)	149.7 (8)
C(33)-C(36)	151.8 (6)	C(37)-C(38)	153.3 (6)
C(37)-C(39)	152.4 (6)	C(37)-C(40)	151.7 (7)

Bindungswinkel ($^{\circ}$)

C(1)-P(1)-C(10)	108.8(2)	C(2)-P(2)-C(28)	102.6(2)
C(4)-Si(1)-C(44)	116.2(2)	C(4)-Si(1)-C(45)	106.7(2)
C(44)-Si(1)-C(45)	107.2(2)	C(4)-Si(1)-C(46)	107.7(2)
C(44)-Si(1)-C(46)	106.6(2)	C(45)-Si(1)-C(46)	112.7(2)
C(3)-Si(2)-C(41)	108.3(3)	C(3)-Si(2)-C(42)	106.2(2)
C(41)-Si(2)-C(42)	108.3(3)	C(3)-Si(2)-C(43)	116.8(3)
C(41)-Si(2)-C(43)	108.4(4)	C(42)-Si(2)-C(43)	108.5(3)
P(1)-C(1)-C(2)	125.4(2)	P(1)-C(1)-C(4)	147.0(3)
C(2)-C(1)-C(4)	87.5(3)	P(2)-C(2)-C(1)	142.3(3)
P(2)-C(2)-C(3)	129.9(3)	C(1)-C(2)-C(3)	87.7(3)
Si(2)-C(3)-C(2)	125.6(3)	Si(2)-C(3)-C(4)	141.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	93.1(3)	Si(1)-C(4)-C(1)	138.9(3)
Si(1)-C(4)-C(3)	129.5(3)	C(1)-C(4)-C(3)	91.6(3)
C(6)-C(5)-C(10)	118.5(3)	C(6)-C(5)-C(11)	117.3(3)
C(10)-C(5)-C(11)	124.2(3)	C(5)-C(6)-C(7)	123.3(3)
C(6)-C(7)-C(8)	117.4(3)	C(6)-C(7)-C(15)	119.6(3)
C(8)-C(7)-C(15)	123.0(3)	C(7)-C(8)-C(9)	123.6(3)
C(8)-C(9)-C(10)	117.7(3)	C(8)-C(9)-C(19)	117.2(3)
C(10)-C(9)-C(19)	125.1(3)	P(1)-C(10)-C(5)	120.5(2)
P(1)-C(10)-C(9)	119.7(2)	C(5)-C(10)-C(9)	119.3(3)
C(5)-C(11)-C(12)	111.2(3)	C(5)-C(11)-C(13)	111.1(3)
C(12)-C(11)-C(13)	111.4(4)	C(5)-C(11)-C(14)	112.5(4)
C(12)-C(11)-C(14)	105.3(3)	C(13)-C(11)-C(14)	105.2(3)
C(7)-C(15)-C(16)	109.1(4)	C(7)-C(15)-C(17)	112.0(3)
C(16)-C(15)-C(17)	108.1(4)	C(7)-C(15)-C(18)	109.6(3)
C(16)-C(15)-C(18)	109.9(3)	C(17)-C(15)-C(18)	108.2(4)
C(9)-C(19)-C(20)	112.5(3)	C(9)-C(19)-C(21)	110.7(3)
C(20)-C(19)-C(21)	105.2(3)	C(9)-C(19)-C(22)	112.1(3)
C(20)-C(19)-C(22)	105.2(3)	C(21)-C(19)-C(22)	110.9(3)
C(24)-C(23)-C(28)	117.7(3)	C(24)-C(23)-C(29)	118.8(3)
C(28)-C(23)-C(29)	123.4(3)	C(23)-C(24)-C(25)	123.3(3)
C(24)-C(25)-C(26)	117.0(4)	C(24)-C(25)-C(33)	123.0(3)
C(26)-C(25)-C(33)	120.0(3)	C(25)-C(26)-C(27)	123.3(3)
C(26)-C(27)-C(28)	118.0(3)	C(26)-C(27)-C(37)	118.5(3)
C(28)-C(27)-C(37)	123.4(3)	P(2)-C(28)-C(23)	120.6(3)
P(2)-C(28)-C(27)	120.1(2)	C(23)-C(28)-C(27)	119.2(3)
C(23)-C(29)-C(30)	111.2(3)	C(23)-C(29)-C(31)	108.8(3)
C(30)-C(29)-C(31)	105.8(3)	C(23)-C(29)-C(32)	114.4(3)
C(30)-C(29)-C(32)	105.9(3)	C(31)-C(29)-C(32)	110.4(4)
C(25)-C(33)-C(34)	108.9(4)	C(25)-C(33)-C(35)	110.3(4)
C(34)-C(33)-C(35)	109.5(4)	C(25)-C(33)-C(36)	112.1(4)
C(34)-C(33)-C(36)	108.5(4)	C(35)-C(33)-C(36)	107.5(5)
C(27)-C(37)-C(38)	111.0(4)	C(27)-C(37)-C(39)	113.2(3)
C(38)-C(37)-C(39)	105.4(4)	C(27)-C(37)-C(40)	110.5(3)
C(38)-C(37)-C(40)	106.3(4)	C(39)-C(37)-C(40)	110.1(4)

Anisotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	38(1)	38(1)	45(1)	0(1)	18(1)	-2(1)
P(2)	41(1)	47(1)	59(1)	-1(1)	25(1)	-3(1)
Si(1)	58(1)	45(1)	62(1)	-13(1)	21(1)	-6(1)
Si(2)	66(1)	72(1)	69(1)	-5(1)	41(1)	9(1)
C(1)	34(2)	43(2)	39(2)	0(1)	11(1)	-2(1)
C(2)	37(2)	45(2)	42(2)	-1(2)	16(1)	1(1)
C(3)	48(2)	48(2)	48(2)	-5(2)	21(2)	2(2)
C(4)	45(2)	46(2)	47(2)	-7(2)	15(2)	-2(2)
C(5)	36(2)	46(2)	47(2)	2(2)	13(2)	0(2)

C(6)	36(2)	56(2)	56(2)	2(2)	14(2)	-2(2)
C(7)	43(2)	45(2)	51(2)	-7(2)	22(2)	-7(2)
C(8)	47(2)	45(2)	45(2)	2(2)	18(2)	-1(2)
C(9)	37(2)	38(2)	41(2)	-2(2)	16(1)	-1(1)
C(10)	38(2)	35(2)	46(2)	0(1)	17(1)	-1(1)
C(11)	41(2)	69(3)	61(2)	20(2)	8(2)	-3(2)
C(12)	66(3)	62(3)	96(3)	29(3)	17(2)	11(2)
C(13)	66(3)	84(3)	49(2)	14(2)	4(2)	-10(2)
C(14)	49(2)	120(4)	94(4)	51(3)	1(2)	-1(3)
C(15)	51(2)	54(2)	65(2)	-5(2)	28(2)	-14(2)
C(16)	101(4)	63(3)	137(5)	-24(3)	60(4)	-33(3)
C(17)	86(4)	126(5)	113(4)	45(4)	33(3)	-36(3)
C(18)	69(3)	74(3)	140(5)	-3(3)	65(3)	-12(2)
C(19)	46(2)	51(2)	38(2)	3(2)	10(2)	-2(2)
C(20)	65(3)	76(3)	47(2)	12(2)	3(2)	-12(2)
C(21)	61(2)	61(3)	48(2)	-8(2)	9(2)	-11(2)
C(22)	48(2)	68(3)	60(2)	6(2)	7(2)	12(2)
C(23)	41(2)	38(2)	53(2)	7(2)	16(2)	-5(2)
C(24)	46(2)	41(2)	71(3)	9(2)	23(2)	4(2)
C(25)	57(2)	35(2)	64(2)	2(2)	28(2)	-2(2)
C(26)	55(2)	51(2)	54(2)	-7(2)	17(2)	-3(2)
C(27)	40(2)	43(2)	53(2)	0(2)	12(2)	-5(2)
C(28)	37(2)	41(2)	51(2)	-2(2)	17(2)	-7(2)
C(29)	49(2)	56(2)	49(2)	10(2)	12(2)	-1(2)
C(30)	80(3)	77(3)	69(3)	26(2)	10(2)	14(3)
C(31)	78(3)	93(3)	67(3)	26(3)	28(2)	-3(3)
C(32)	80(3)	76(3)	55(3)	3(2)	4(2)	1(3)
C(33)	73(3)	49(2)	85(3)	-2(2)	46(2)	7(2)
C(34)	142(5)	75(4)	143(5)	-36(4)	84(4)	-4(4)
C(35)	147(5)	118(5)	154(6)	36(4)	117(5)	43(4)
C(36)	84(4)	148(6)	145(5)	-41(4)	58(4)	29(4)
C(37)	45(2)	69(3)	61(3)	-4(2)	7(2)	-2(2)
C(38)	66(3)	149(5)	80(3)	-38(3)	-20(3)	13(3)
C(39)	59(3)	87(3)	73(3)	21(3)	7(2)	11(2)
C(40)	45(2)	95(4)	110(4)	4(3)	8(2)	-16(2)
C(41)	199(7)	178(7)	99(4)	26(5)	104(5)	49(6)
C(42)	73(4)	250(9)	122(5)	-22(5)	42(4)	52(5)
C(43)	223(8)	104(5)	330(11)	-84(6)	230(9)	-37(5)
C(44)	72(3)	54(3)	88(3)	-16(2)	35(2)	-16(2)
C(45)	112(4)	89(4)	77(3)	-31(3)	30(3)	-21(3)
C(46)	78(3)	59(3)	120(4)	-11(3)	25(3)	4(3)

der Temperaturfaktorexponent hat die Form:

$$-2!^2(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12})$$

5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	u
H(6A)	10043	5640	1405	80
H(8A)	8529	6607	-204	80
H(12A)	9414	2642	2191	80
H(12B)	8718	2917	1620	80
H(12C)	9481	2837	1485	80
H(13A)	9103	5376	2557	80
H(13B)	8499	4493	2329	80
H(13C)	9225	4223	2866	80
H(14A)	10291	5127	2342	80
H(14B)	10343	3959	2627	80

H(14C)	10424	4150	1926	80
H(16A)	10349	7455	1370	80
H(16B)	10527	8296	890	80
H(16C)	9743	8245	981	80
H(17A)	9511	7068	-560	80
H(17B)	9235	8001	-197	80
H(17C)	10019	8051	-288	80
H(18A)	10793	5976	813	80
H(18B)	10461	5831	59	80
H(18C)	10971	6812	330	80
H(20A)	6896	6070	-1129	80
H(20B)	7480	6850	-696	80
H(20C)	7728	5828	-1006	80
H(21A)	6721	4290	-760	80
H(21B)	7553	4041	-635	80
H(21C)	7179	3857	-79	80
H(22A)	6317	5911	-280	80
H(22B)	6746	5568	431	80
H(22C)	6889	6696	162	80
H(24A)	8034	673	1533	80
H(26A)	6549	1339	-160	80
H(30A)	8153	479	3098	80
H(30B)	7850	-135	2436	80
H(30C)	8432	777	2498	80
H(31A)	6884	849	3078	80
H(31B)	6354	1435	2481	80
H(31C)	6615	260	2404	80
H(32A)	7821	2281	3243	80
H(32B)	8105	2656	2658	80
H(32C)	7315	2961	2676	80
H(34A)	7062	-457	-300	80
H(34B)	7835	-911	-274	80
H(34C)	7528	-1044	329	80
H(35A)	7425	1319	-587	80
H(35B)	8124	1870	-135	80
H(35C)	8199	873	-561	80
H(36A)	8935	-37	409	80
H(36B)	8860	961	834	80
H(36C)	8627	-183	1010	80
H(38A)	4838	2040	-725	80
H(38B)	5666	2082	-696	80
H(38C)	5342	1049	-462	80
H(39A)	4922	3657	-125	80
H(39B)	5502	3814	552	80
H(39C)	5750	3758	-86	80
H(40A)	4448	2033	256	80
H(40B)	4961	1051	520	80
H(40C)	5017	2092	946	80
H(41A)	6275	4824	3421	80
H(41B)	5423	4811	3271	80
H(41C)	5813	3975	2933	80
H(42A)	4882	4656	1655	80
H(42B)	4490	5485	1996	80
H(42C)	4835	5870	1450	80
H(43A)	6233	7100	3030	80
H(43B)	5728	7469	2351	80

H(43C)	5383	7084	2897	80
H(44A)	8645	6819	1862	80
H(44B)	8113	7205	1199	80
H(44C)	8421	8034	1763	80
H(45A)	8164	6701	3053	80
H(45B)	7990	7934	2971	80
H(45C)	7394	7128	3060	80
H(46A)	6610	7886	1118	80
H(46B)	6348	7932	1750	80
H(46C)	6943	8738	1661	80

4. Versuchsvorschriften

Versuch 1: Darstellung von 1-Brom-2,4,6-tri(tert-butyl)benzol 45

Zu einer Lösung von 24.6 g (0.10 mol) 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 in 250 ml Trimethylphosphat werden 1.5-2.5 g P₂O₅ gegeben und bei 60°C 24.0 g (0.15 mol) Brom zugetropft und weitere 18 h bei 85°C gerührt. Das in der Kälte auskristallisierende Rohprodukt wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert, farblose Plättchen, Ausb. 26.7-27.6 g (82-85%), Schmp. 170-171°C (Lit.[61] 171.5-173.5°C).

Versuch 2: Darstellung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-dichlorphosphan 40

Zu einer Lösung von 3.25 g (10.0 mmol) 1-Brom-2,4,6-tri(tert-butyl)benzol 45 in 30 ml THF werden 6.90 ml (11.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) bei -78°C zugetropft und 1.5 h bei dieser Temperatur weitergerührt. Anschließend werden 3.16 g (33.0 mmol) frisch destilliertes PCl₃ rasch zugespritzt und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur kommen lassen. Nach Abtrennung der Salze und Umkristallisation aus heißem Acetonitril erhält man 2.46 g (71%) 40 in Form leicht farbloser Nadeln, Schmp. 70-71°C.

Versuch 3: Reduktion von 40 zum 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 46

Zu einer Suspension von 0.45 g (12.0 mmol) LiAlH₄ in 70 ml Ether wird unter Eiskühlung eine Lösung von 3.47 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-dichlorphosphan 40 in 50 ml Ether zugetropft und nach vollständiger Zugabe weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend noch 1 h refluxiert. Zu der Reaktionsmischung werden unter Eiskühlung 6 ml

Essigester zugetropft, 15 min gerührt und mit 8 ml Eiswasser hydrolysiert und noch einige Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Die abdekantierte Etherphase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 2.11 g (63%) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphoran 46 als farblose Nadeln, Schmp. 159–161°C (Lit.[31] 80°C).

Versuch 4: Darstellung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylmonochlorphosphoran 47

In eine trockene und mit Stickstoff gespülte Glasdruckflasche werden 2.78 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphoran 46, 40.0 ml (0.40 mol) absolutes CCl_4 (aufbewahrt unter N_2 über basischem Al_2O_3), 50 mg AIBN und eine Spatelspitze K_2CO_3 gegeben. Es wird noch einige Zeit ein N_2 -Strom durch die Reaktionsmischung geleitet, die verschlossene Druckflasche in ein 90°C heißes Ölbad gestellt und 2.5 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird die erkaltete Reaktionsmischung über eine mit Na_2SO_4 überschichtete N_2 -Glasfritte abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 3.06 g (98%) Monochlorphosphoran 47 als farbloses, kristallines Produkt, Schmp. 105–112°C [65].

Versuch 5a: Darstellung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-1-trimethylsilylphosphoran 50

Zu 2.78 g (10.0 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphoran 46 in 30 ml Ether werden 6.30 ml (10.0 mmol) n-BuLi (1.6 M in n-Hexan) bei 0°C zugetropft und anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese gelb-orange Lösung wird bei -20°C zu 1.30 g (12.0 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Ether zugefügt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abfiltrieren der Salze werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und 3.49 g (99%) leicht gelbliches, zähes Öl erhalten. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet.

Versuch 5b: Darstellung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-bis-(trimethylsilyl)phosphan 35

Zu 3.50 g Trimethylsilylphosphan 50 (10.0 mmol) in 50 ml Diethylether werden 7.00 ml (10.5 mmol) MeLi (1.5 m in Diethylether) bei 0°C getropft, die Eiskühlung entfernt und 1.5 h gerührt. Diese Lithiumphosphidlösung wird bei Raumtemperatur zu 1.50 g (13.8 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml Diethylether zugetropft und 2 h weitergerührt. Abtrennen der Salze und Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum ergibt ein gelbliches, festes Rohprodukt, das aus heißem Acetonitril 3.67 g (87%) farblose Kristalle von 35 liefert. Schmp. 90–92°C.

Versuch 6: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)ethin 55

32.6 g (0.30 mol) Trimethylchlorsilan werden in 150 ml THF vorgelegt und bei -78°C mit 4.80 g (0.70 mol) Lithium-Pulver versetzt. Zu dieser Suspension werden 16.6 g (0.10 mol) Tetrachlorethen sehr langsam zugetropft und weitere 45 h bei -78°C weitergerührt. Danach wird vom nicht umgesetzten Lithium abgefiltert und das Lösungsmittel über eine kleine Kolonne abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird von den Salzen getrennt und unter Normaldruck fraktionierend destilliert. Man erhält 10.4 g (61%) Bis(trimethylsilyl)ethin 55 als farblose Flüssigkeit, Sdp. 133–135°C, die bei Raumtemperatur kristallisiert, Schmp. 21–23°C (Lit. [69] Sdp. 134–136°C, Ausb. 74%).

Versuch 7: Darstellung von trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen 56

Zu einer Lösung von 8.50 g (50.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)ethin 55 in 25 ml n-Pentan wurden 8.00 g (50.0 mmol) Brom so langsam zugetropft, daß das Pentan leicht siedet. Anschließend wird noch 3 h refluxiert bis die Reaktionsmischung nur

noch schwach gelblich gefärbt ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit wässriger NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, die organische Phase 2-mal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene kristalline Rohprodukt wird noch dreimal aus je 12 ml heißem Ethanol umkristallisiert, farblose Plättchen, Schmp. 41.5-42°C, Ausb. 12.2 g (74%) (Lit. [70]: Schmp. 42°C, Ausb. 82%).

Versuch 8: Umsetzung von trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen 56 mit Methylolithium und 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyldichlorphosphoran 40

1.32 g (4.00 mmol) trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen wird in 40 ml THF, 10 ml Diethylether und 10 ml Petrolether (40-60) gelöst und auf -115°C gekühlt. Zu dieser Mischung wurden 2.85 ml (3.99 mmol) MeLi (1.4 m in Diethylether) zugetropft und 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor eine auf -78°C vorgekühlte Lösung aus 1.39 g (4.02 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-dichlorphosphoran in 10 ml THF zugetropft wird. Während der ganzen Reaktionsdauer wurde darauf geachtet, daß die Innentemperatur nicht über -115°C ansteigt. Über Nacht wurde langsam auf Raumtemperatur kommen lassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Abtrennen der Salze wird das Rohprodukt durch Chromatographie an $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ von polymeren Verunreinigungen abgetrennt. Das erhaltene ölige Produkt wurde einer Kugelrohrdestilleation unterworfen (1 Torr/60°C Luftbad), wobei 0.47 g (70%) Bis(trimethylsilyl)ethin 55 erhalten wurden, Schmp. 20-22°C. Umkristallisation des Destillationsrückstandes aus Acetonitril liefert 0.12g farblose Kristalle, Schmp. 67-69°C, die als 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 identifiziert werden können (Ausb. 12%).

Versuch 9a: Darstellung von Ethoxyacetylen 61

In einem 11-3-Halskolben mit KPG-Rührer werden unter N_2 -Schutzgas 500 ml trockenes NH_3 einkondensiert, 0.50 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ zugesetzt, 38.0 g (1.65 mol) Natrium portionsweise zugegeben und noch weitere 20 min gerührt. Anschließend wird über einen aufgesetzten Tropftrichter 76.5 g (0.50 mol) Diethylchloroacetal innerhalb 30 min zugetropft und weitere 15 min gerührt. Während der Zutropfzeit wird soviel gekühlt, daß das Lösungsmittelvolumen nicht kleiner als etwa 300 ml wird. Danach wird die Kühlung entfernt und der Ammoniak über Nacht verdampft. Der Kolben mit dem zurückbleibenden Natrium-acetylenid wird auf $-78^\circ C$ gekühlt und 330 ml gesättigte wässrige $NaCl$ -Lösung rasch zugegeben. Nach erfolgter Hydrolyse wird die Kühlung entfernt, eine Destillationsbrücke mit einem auf $-78^\circ C$ gekühlten Vorlagekolben aufgesetzt und im Wasserbad destilliert bis etwa 100 ml Destillat übergegangen ist. Der Vorlagekolben wird wieder auf $0^\circ C$ erwärmt (dabei entweicht noch etwas NH_3), danach wieder auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit gesättigter wässriger NaH_2PO_4 -Lösung neutralisiert. Das Rohprodukt wird von der gefrorenen wässrigen Phase abdekantiert und über $CaCl_2$ getrocknet. Destillation über eine 20cm-Vigreux-Kolonne liefert 19.3 g (55%) Ethoxyacetylen 61, Sdp. $49.5-50.5^\circ C$, $n_D^{20}=1.3795$ (Lit. [73]: Sdp. $49-51^\circ C$, $n_D^{25}=1.3790$, Ausb. 58-61%).

Versuch 9b: Darstellung von Trimethylsilylethoxyacetylen 62
und Thermolyse zu Trimethylsilylketen 63

3.60 g (51.4 mmol) Ethoxyacetylen 61 werden in 125 ml Ether vorgelegt und bei $0^\circ C$ 39.5 ml (55.0 mmol) MeLi (1.4 m in Et_2O) zugetropft, dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Es wird noch 0.5 h bei Raumtemperatur weitergerührt, bevor 5.65 g (52.0 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft werden, anschließend wird über Nacht weitergerührt. Nach Abfiltrieren von den Salzen und Abziehen des Lösungsmittels erhält man das rohe 62 als gelbliche Flüssigkeit.

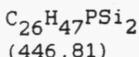
Das erhaltene rohe Trimethylsilylethoxyacetylen 62 wird ohne weitere Reinigung über einen Bogen bei einer Ölbadtemperatur von 120°C thermolysiert. Das in einem gekühlten Vorlagekolben aufgefangene, rohe 63 wird nochmals destilliert, man erhält 2.87 g (49% bezogen auf eingesetztes Ethoxyacetylen 61) farblose Flüssigkeit, Sdp. 80-81.5°C (Lit.[74]: Sdp. 81-82°C).

Versuch 10: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)keten 60

3.20 ml (5.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) werden in 50 ml THF vorgelegt und auf -100°C Innentemperatur gekühlt. Dazu werden 0.57 g (5.00 mmol) Trimethylsilylketen 63 in 1 ml THF getropft und die farblose Flüssigkeit 15 min bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann werden 0.66 g (6.10 mmol) Trimethylchlorsilan auf einmal zugespritzt und die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Abtrennen der Salze liefert 0.75 g (80%) 60 als farblose Flüssigkeit, die für die nachfolgenden Umsetzungen nicht weiter gereinigt wurde (Lit. [75]: Ausb. 85%)

Versuch 11: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59

Zu 1.05 g (3.00 mmol) Trimethylsilylphosphoran 50 in 20 ml THF werden 1.90 ml (3.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) bei Raumtemperatur getropft und die entstehende tiefrote Lösung 1 h gerührt. Diese Lithiumphosphidlösung wird bei Raumtemperatur zu 0.56 g (3.00 mmol) Bis(trimethylsilyl)keten 60 in 10 ml THF getropft und über Nacht gerührt. Zu dieser weinroten Reaktionsmischung wurden 0.33 g (3.00 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und 1 h weitergerührt, bevor das Lösungsmittel und die Salze entfernt werden. Chromatographie an SiO₂/n-Pentan liefert das Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59 als gelbes, zähes Öl, Ausb. 0.54 g (40%).



ber.	C 69.89	H 10.60
gef.	C 69.01	H 10.57

Versuch 12: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59
mit Brom

Zu 0.45 g (1.00 mmol) Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59 in 15 ml CCl_4 wird unter Eiskühlung 1.00 ml (1.00 mmol) Bromlösung ($1.0 \cdot 10^{-3}$ M in CCl_4) tropfenweise zugegeben. Nach den ersten Tropfen entfärbt sich die Reaktionsmischung wieder weitgehend, später wird eine Dunkelfärbung beobachtet. Abziehen des Lösungsmittels liefert ein schwarzes, klebriges Rohprodukt, das chromatographisch nicht getrennt werden kann.

Versuch 13: Umsetzung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-1-trimethylsilyl-1-lithiophosphid 51 mit Trimethylsilylketen 63

Aus 1.40 g (4.00 mmol) Trimethylsilylphosphan 50 in 20 ml THF und 2.70 ml (4.00 mmol) MeLi (1.5 M in Diethylether) wird analog zu Versuch 11 die Phosphidlösung dargestellt. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur zu 0.46 g (4.00 mmol) Trimethylsilylketen in 10 ml THF zugetropft. Die daraus resultierende dunkle Reaktionsmischung wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, 0.44 g (4.00 mmol) Trimethylchlorsilan zugegeben und 0.5 h weitergerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein teeriger Rückstand, aus dem durch Chromatographie an SiO_2 /n-Pantan nur 0.81 g (29%) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 46 erhalten werden. Eine analoge Reaktionsführung bei -78°C in Ether erbrachte ebenso wie die Reaktion in THF bei Raumtemperatur ebenfalls nur 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 46.

Versuch 14: Darstellung von Trimethylsilylethinyl-(2,4,6-tri-(tert-butyl)phenyl)-1-H-phosphan 71

Zu einer Lösung von 2.45 g (25.0 mmol) Trimethylsilylacetylen in 25 ml Ether werden bei -50°C 15.7 ml (25.0 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) zugetropft und 0.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Diese Lösung wird zu 7.80 g (25.0 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylmonochlorphosphoran 47 in 100 ml n-Pentan bei -78°C getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach dem Abfiltrieren der Salze und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der braunliche, ölige Rückstand durch Anreiben mit 5 ml Ethanol zur Kristallisation gebracht. Das so erhaltene Rohprodukt wird nochmals aus Ethanol umkristallisiert und liefert 3.90 g (42%) Trimethylsilylethinyl-1H-phosphan 71 als farblose Kristalle, Schmp. 91-93°C.

Versuch 15: Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Trimethylchlorsilan

Zu einer auf -50°C gekühlten Lösung von 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 in 30 ml THF wird langsam 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) zugetropft. Die resultierende rot-orange Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1.00 ml (8.00 mmol) Trimethylchlorsilan auf einmal zugespritzt. Die jetzt gelbliche Lösung wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird in n-Pentan aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abgefrittet, anschließend an Kieselgel/n-Pentan chromatographiert. Es werden 0.94 g (70%) Bis(trimethylsilyl)phosphaallen 59 als gelbes Öl erhalten, sowie 0.08 g (10%) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 zurückgewonnen.

Versuch 16: Darstellung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphaallen 73

Zu 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 in einer Mischung aus 20 ml Ether und 20 ml Methanol werden auf einmal 5.00 ml (10.0 mmol) 2N wäßrige NaOH gegeben und 30 sec kräftig gerührt. Die Reaktionsmischung wird sofort auf 100 ml 2N HCl geschüttet und die wäßrige Phase 3 mal mit je 20 ml Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten Etherphasen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abdestilliert. Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol liefert 0.32 g (53%) Phosphaallen 73, farblose Kristalle, Schmp. 119–121°C [65].

Versuch 17a: Abfangreaktion mit Methyliodid am metallierten Phosphaallen 73

0.15 g (1.00 mmol) Phosphaallen 73 werden bei –25°C in 20 ml THF vorgelegt und tropfenweise mit 0.65 ml (1.04 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt. Nach 15-minütigem Rühren bei –25°C wird die grüne Reaktionsmischung mit 0.20 ml (3.20 mmol) Methyliodid versetzt und innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Das resultierende ölige Rohprodukt wird nicht weiter aufgearbeitet, sondern spektroskopisch charakterisiert.

Versuch 17b: Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan am metallierten Phosphaallen 73

Das Phosphaallen 73 wird wie bei Versuch 17a metalliert. Zu der Reaktionsmischung werden 0.50 ml (4.00 mmol) Trimethylchlorsilan zugespritzt und wie unter 17a aufgearbeitet. Auch hier erfolgte die Charakterisierung spektroskopisch.

Versuch 18a: Abfangreaktion mit Methyliodid am bis-metallierten Phosphaallen 73

0.15 g (1.00 mmol) Phosphaallen 73 werden bei -25°C in 20 ml THF vorgelegt und tropfenweise mit 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-hexan) versetzt. Nach 15-minütigem Rühren bei -25°C wird die Reaktionsmischung mit 0.4 ml (6.40 mmol) Methyliodid versetzt und innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Das Rohprodukt wird auch hier nicht weiter aufgearbeitet, sondern spektroskopisch charakterisiert.

Versuch 18b: Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan am bis-metallierten Phosphaallen 73

Das Phosphaallen 73 wird wie in Versuch 18a metalliert. Zu der Reaktionsmischung werden 1.00 ml (8.00 mmol) Trimethylchlorsilan zugespritzt und wie unter 18a aufgearbeitet. Auch hier erfolgte die Charakterisierung des ölichen Rohprodukts nur spektroskopisch.

Versuch 19: Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Acylphosphane 78a-c

Zur Darstellung der Acylphosphane werden 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 71 in 10 ml THF bei -50°C langsam mit 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt und 30 min gerührt. Die so dargestellte Lösung des Lithiumphosphids 72 wird anschließend zu einer auf -78°C vorgekühlten Lösung der Säurechloride 77 in THF getropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt in Diethylether aufgenommen und über wenig Na_2SO_4 von den Salzen abgefrittet.

a) Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenylbenzoylphosphane 78a

Mit 0.25 ml (2.07 mmol) Benzoylchlorid 77a erhält man nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40-60) 1:1 und anschließender Umkristallisation aus Ethanol 78a als gelbe Kristalle, Ausb. 0.56 g (58%), Schmp. 125.5-126.5°C.

C₃₀H₄₃OPSi
(478.65) ber.: C 75.27 H 9.05
 gef.: C 75.43 H 8.91

b) Trimethylsilylethynyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-pivaloylphosphane 78b

0.25 ml (2.03 mmol) Pivaloylchlorid 77b ergeben nach Umkristallisation des Rohprodukts aus n-Hexan 78b als farblose Nadeln. Ausb. 0.56 g (61%). Schmp. 139.5–140.5°C.

$C_{28}H_{47}OPSi$ ber.: C 73.32 H 10.33
 (458.66) gef.: C 73.06 H 10.48

c) Trimethylsilylethynyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-9-methyltryptoylphosphane 78c

0.67 g (2.02 mmol) 9-Methyl-tritycloylchlorid 77c liefern nach Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40/60) 1:2 und anschließender Umkristallisation aus Ethanol/Methanol 78c als gelbe Pulver, Ausb. 0.78 g (58%), Schmp. 145–148°C (Zers.).

$C_{45}H_{53}OPSi$ ber.: C 80.80 H 7.99
 (668.89) gef.: C 80.13 H 8.18

Versuch 20: Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Benzoësäure-phenylester

Aus 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 in 10 ml THF und 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) wird, wie in Versuch 19 beschrieben, eine Lösung des Lithiumphosphids 72 hergestellt, die anschließend zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.40 g (2.02 mmol) Phenylbenzoat in 25 ml THF getropft wird. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 1.0 ml TmsCl zugespritzt und noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt bevor alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Im weiteren wird aufgearbeitet wie unter Versuch 19a beschrieben. Ausb. 0.54 g (56%) 78a.

Versuch 21: Umsetzung von Lithiumphosphid 72 mit Lithium- und Natriumbenzoat

0.75 g (2.0 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 werden zusammen mit 0.22 g (2.00 mmol) Benzoësäure in 40 ml THF bei -50°C vorgelegt und tropfenweise mit 2.8 ml (4.50 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt. Nachdem etwa die Hälfte des BuLi zugegeben ist, bleibt die für das Lithiumphosphid 72 typische rot-orange Färbung bestehen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur ist keine Reaktion zu beobachten. Erst nach 2-tägigem refluxieren verfärbt sich die Reaktionsmischung gelbbraun. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird an Kieselgel chromatographiert, zunächst mit Petrolether, später mit Petrolether/Benzol-Mischungen. Es können nur 0.13 g 1,3,5-tri(tert-butyl)benzol 44 isoliert werden.

Die analoge Reaktionsführung mit 0.75 g (2.0 mmol) 71, 0.27 g (2.05 mmol) Natriumbenzoat und 1.5 ml (2.4 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) in 40 ml THF liefert ebenfalls nur 44 (0.19 g).

Versuch 22: Entsilyleierung von Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-benzoylphosphan 78a

0.48 g (1.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-benzoylphosphan 78a werden in 5 ml THF gelöst, auf einmal zur Mischung aus 10 ml Methanol und 3.2 ml wäßriger 2N NaOH gegeben und 30 sec kräftig geschüttelt. Danach wird sofort mit 50 ml 2n HCl angesäuert und 3-mal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 15 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das durch Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert, gelbes Pulver, Schmp. 139-141°C, Ausb. 0.27 g (66%) Ethinyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl-benzoylphosphan 80a.

Versuch 23: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Phosphabutatriene 82 und 84 aus Lithiumphosphid 72 und Ketonen

0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 werden in 10 ml THF bei -50°C vorgelegt und mit 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt. Nach 30 min wird die so dargestellte Lithiumphosphidlösung langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des Ketons in 30 ml THF zugetropft und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Auffangen des entstandenen Trimethylsilanolats werden 1.0 ml Trimethylchlorsilan zugespritzt und noch weitere 30 min gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung im Vakuum abgezogen werden. Das Rohprodukt wird in Ether aufgenommen und über wenig Na_2SO_4 von den Salzen abgefrittet.

a) 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4-adamantyl-phos-
phabutatrien 82a

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phos-
phan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.30 g (2.00 mmol) Adamanton

Das Rohprodukt wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert,
derbe, schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 124-126°C, Ausb.
0.41 g (47%)

C₃₀H₄₃P
(434.65)

ber.:	C 82.90	H 9.97
gef.:	C 82.68	H 10.02

b) 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-di(iso-pro-
pyl)-phosphabutatrien 82b

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phos-
phan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.20 ml (2.17 mmol) Diisopropylketon

Das ölige Rohprodukt wird an Kieselgel mit Petrolether (40-
60) chromatographiert; schwach gelbes Öl, Ausb. 0.49 g (61%)

C₂₇H₄₃P
(398.62)

ber.:	C 81.36	H 10.87
gef.:	C 81.72	H 10.69

c) 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-diethyl-phos-
phabutatrien 82c

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phos-
phan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.14 ml (2.00 mmol) Diethylketon

Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (SiO_2 /Petrolether (40-60); gelbliches Öl, Ausb. 0.55 g (67%)

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{P}$
(370.58)

ber.: C 81.03 H 10.60
gef.: C 80.21 H 10.49

d) 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-diphenyl-phosphabutatrien 84a

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.42 g (2.25 mmol) Benzophenon

Das Rohprodukt wird über eine kurze Säule (SiO_2 /Benzol/Petrolether (40-60) 1:4) von polymeren Verunreinigungen abgetrennt. Umkristallisation aus Ethanol liefert 0.65 g (70%) gelbe Nadeln, Schmp. 149-150°C (Lit. Schmp. 156-157°C [45]).

$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{P}$
(466.65)

ber.: C 84.94 H 8.42
gef.: C 84.65 H 8.71

e) 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4-phenyl-4-p-methoxyphenyl-phosphabutatrien 84b

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.43 g (2.00 mmol) 4-Methoxybenzophenon

Das Rohprodukt wird an Kieselgel (Benzol/Petrolether (40-60) 1:4) chromatographiert. Die anschließende Umkristallisation aus Ethanol liefert 0.62 g (62%) gelb-orange pulvrige Substanz (E/Z-Mischung), Schmp. 108-112°C (Lit. Schmp. 110-116°C [45]).

$C_{34}H_{41}OP$
(496.68)

ber.: C 82.22 H 8.32
gef.: C 81.98 H 8.03

f) 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-bis(p-dimethylaminophenyl)-phosphabutatrien 84c

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.54 g (2.00 mmol) 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon

Es wurden in diesem Fall wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit von 84c nur besonders sorgfältig entgaste und N_2 -gesättigte Lösungsmittel verwendet.

Die Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol liefert 0.45 g (45%) weinrote, metallisch glänzende Plättchen, Schmp. 175–179°C (Zers.).

g) 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-Bis(p-methylphenyl)-phosphabutatrien 84d

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.43 g (2.00 mmol) 4,4'-Dimethylbenzophenon

Die Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol ergibt 0.52 g (52%) gelbe Nadeln, Schmp. 143–145°C.

$C_{35}H_{43}P$
(494.70)

ber.: C 84.98 H 8.76
gef.: C 84.20 H 8.97

Versuch 24a: 1,2-Diphosphaallenyl-3,4-di(spiro)cyclohexylcyclobutan 87a

0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 werden bei -50°C in 10 ml THF mit 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt. Diese Lösung wird langsam bei -78°C zu einer Mischung aus 0.20 g (2.04 mmol) Cyclohexanon in 30 ml THF zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend werden 1.0 ml Trimethylchlorsilan zugegeben und eine weitere Stunde gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen werden. Salze und polymere Besdtandteile werden durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol abgetrennt, die nachfolgende Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril liefert 0.48 g (63%) schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 194°C (Zers.)

C₅₂H₇₈P₂ osmometrische Molmassenbestimmung : ber. 765.1
gef. 761.0

ber.: C 81.63 H 10.28
ber.: C 80.97 H 10.18

Versuch 24b: 1,2-Diphosphaallenyl-3,3,4,4-tetramethylcyclobutan 87b

Die wie in 24a) aus 0.75 g (2.00 mmol) 71 und 1.25 ml n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) dargestellte Lithiumphosphidlösung wird bei -78°C zu einer Mischung aus 0.20 ml (3.65 mmol) Aceton in 10 ml THF zugetropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur werden 0.5 ml Trimethylchlorsilan zugespritzt, eine weitere Stunde gerührt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Nach Abtrennen der Salze wird das Rohprodukt in wenig Benzol gelöst und vorsichtig mit Acetonitril versetzt. Es kristallisieren 0.10 g (15%) 87b als fast farblose Kristalle aus, Schmp. 184°C (Zers.)

Die Aufarbeitung der Mutterlauge (Chromatographie an SiO_2 /Benzol/Petrolether (40-60) 1:4) liefert 0.23 g (31%) des eingesetzten Phosphans 71, sowie 0.08 g (11%) tautomeres 3-Trimethylsilyl-3-H-phosphaallen 70 zurück.

Versuch 24c: 1,2-Bis(phosphaallenyl)cyclobutan 87c

0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 71 werden bei -50°C in 30 ml THF mit 1.25 ml n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt. Nach 30 min wird auf -78°C gekühlt und Formaldehyd einkondensiert. Dazu wurden 0.40 g (13.3 mmol) sorgfältig getrockneter Paraformaldehyd bei 200°C thermolytisch gespalten und über ein Glasrohr im leichten N_2 -Strom über die Reaktionslösung geleitet. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, 0.5 ml Trimethylchlorsilan zugespritzt und nach 30 min das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und zur Abtrennung polymerer Kondensationsprodukte über wenig neutralem Al_2O_3 abgefrittet. Die anschließende Chromatographie liefert 0.25 g (51%) 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44, sowie ≈ 0.01 g ($\approx 1\%$) 87c. Schmp. 178-183 (Zers.).

Versuch 25: 3-Chlor-1-propinyl-(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)-phosphan 89

0.30 g (4.00 mmol) Propargylchlorid werden in 40 ml Ether bei -90°C vorgelegt und 2.50 ml (4.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) zugetropft. Nach 15 min wird zu dieser farblosen Reaktionsmischung eine auf -78°C vorgekühlte Lösung von 1.26 g (4.00 mmol) Monochlorphosphan 47 in 20 ml Ether rasch zugetropft. Es wird noch etwa 15 min bei -90°C weitergerührt, bevor das Kühlbad entfernt wird. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird von den Salzen abgefrittet und das Rohprodukt an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40-60) 1:4 chromatographiert. Nach der Umkristallisation aus Ethanol

erhält man 1.01 g (73%) derbe Kristallnadeln, Schmp. 82-83°C.

C₂₁H₃₁ClP
(349.91)

ber.: C 72.09 H 8.93
gef.: C 71.99 H 8.56

Versuch 26: Dehydrochlorierung von 89 zum 1,2-Bis(phosphor-
allenyl)cyclobutan 87c

0.70 g (2.01 mmol) 3-Chlorpropargylphosphan 89 werden bei Raumtemperatur mit 20 ml Triethylamin versetzt. Dabei ist die Verfärbung der Reaktionsmischung über gelb nach braun zu beobachten, gleichzeitig scheiden sich Salze ab. Nach 2 Stunden wird das Triethylamin abgezogen, der zähe Rückstand in Benzol/Petrolether (40-60) 1:4 aufgenommen und über wenig neutralem Al₂O₃ (Akt.-Stufe I) abfiltriert. Umkristallisation aus Petrolether (80-110) liefert 0.38 g (60%) beiges, pulvri-
ges 87c, das durch mehrmalige Umkristallisation völlig farb-
los erhalten wird; Schmp. 180-183°C (Zers.).

C₄₂H₆₂P₂
(628.91)

ber.: C 80.21 H 9.94
gef.: C 80.59 H 9.87

Versuch 27: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der
2,4-Bisallenyl-1,3-diphosphetane 92

0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyll-1-H-phosphan 71 werden in 10 ml THF bei -50°C vorgelegt und mit 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt. Nach 30 min wird die so dargestellte Lithiumphosphidlösung langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des Benzophenons in 30 ml THF zugetropft und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zum Auffangen des entstandenen Trimethylsilanolats werden 1.0 ml Trimethylchlorsilan zugespritzt und noch weitere 30 min gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile der Reaktions-
mischung im Vakuum abgezogen werden. Das Rohprodukt wird in Ether aufgenommen und über Na₂SO₄ von den Salzen abgefiltert.

a) 2,4-Bis[di(p-fluorphenyl)allenyl]-1,3-bis[(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)]-1,3-diphosphoran 92a

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71
1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)
0.44 g (2.00 mmol) 4,4'-Difluorbenzophenon

Das ölige Rohprodukt wird aus etwa 20 ml heißem Ethanol umkristallisiert, 0.58 g (58%) gelbe Kristallnadeln, Schmp. 197–200°C (Zers.).

C₆₆H₇₄F₄P₂
(1005.27)

ber.:	C 78.85	H 7.42
gef.:	C 78.31	H 7.26

b) 2,4-Bis[3-(p-fluorphenyl)-3-phenyl-allenyl]-1,3-bis[(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)]-1,3-diphosphoran 92b

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71
1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)
0.40 g (2.00 mmol) 4-Fluorbenzophenon

Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril liefert 0.54 g (56%) gelbes, pulvriges Produkt, Schmp. 190–194°C.

c) 2,4-Bis[3-(p-chlorphenyl)-3-phenyl-allenyl]-1,3-bis[(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)]-1,3-diphosphoran 92c

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71
1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)
0.44 g (2.03 mmol) 4-Chlorbenzophenon

Das erhaltene Rohprodukt wird mit wenig Petrolether (40-60) aufgeschlämmt, abgefrittet und der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert: 0.62 g (62%) gelbes Kristallpulver, Schmp. 192-196°C (Zers.).

$C_{66}H_{76}Cl_2P_2$
(1002.20)

ber.: C 79.10 H 7.64
gef.: C 78.94 H 7.75

d) 2,4-Bis[di(m-trifluormethylphenyl)allenyl]-1,3-bis[(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)]-1,3-diphosphetan 92d

Ansatz: 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71

1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan)

0.61 g (2.00 mmol) 3,3'-Bis(trifluormethyl)benzophenon

Das Rohprodukt wird aus Toluol/Ethanol umkristallisiert, 0.52 g (43%) gelbe Kristalle, Schmp. 196°C (Zers.).

Versuch 28: Oxidation von 1-(2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl)-4,4-bis(p-dimethylaminophenyl)-phosphabutatrien 84c mit Iod

0.27 g (0.49 mmol) Phosphabutatrien 84c werden in 10 ml Acetonitril suspendiert und mit 0.13 g (0.51 mmol) Iod in 4 ml Acetonitril versetzt. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt sofort nach grün um. Bei Zugabe von Ether oder Benzol scheidet sich ein grünes Öl ab, das nicht weiter charakterisiert werden konnte. Auch bei Zugabe von $NaBF_4$ wurde kein kristallines Produkt erhalten.

Derselbe Versuch wird in Methylenchlorid durchgeführt, die Farbe schlägt sofort nach tiefblau um. Nach einiger Zeit vertieft sich die Farbe der Reaktionsmischung und ein sehr feiner, schwarzer Niederschlag fällt aus. Die nähere Charak-

terisierung gelingt auch hier nicht, die Zugabe von Acetonitril führt wieder zu dem bereits beobachteten grünen, ölichen Produkt.

Versuch 29: Umsetzung von 4,4-Diphenyl-phosphabutatrien 74a mit Natriummethanolat zu 105

23 mg (1.0 mmol) Natrium werden in einer Mischung aus 10 ml abs. Ethanol und 20 ml n-Hexan gelöst, 0.47 g (1.05 mmol) 74a zugegeben und 1 Stunde refluxiert. Anschließend wird mit 3 ml 80%-igen Ethanol hydrolysiert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40-60) 1:10 chromatographiert. Man erhält 0.35 g (69%) Ethoxyphosphan 105 als gelbes Öl.

Versuch 30a: Umsetzung von Trimethylsilylethinyllithium-phosphid 72 mit Diphenylketen

0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyll-1-H-phosphan wird in 10 ml THF bei -50°C mit 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) zum Lithiumphosphid 72 umgesetzt. Diese Lösung wird bei -78°C zu 0.42 g (2.25 mmol) Diphenylketen in 30 ml THF langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich violett, die Färbung bleibt auch beim Erwärmen auf Raumtemperatur bestehen. Anschließend werden 0.5 ml Trimethylchlorsilan zugespritzt, die Farbe schlägt nach rot um. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen karminroten, festen Rückstand, der sich in Toluol oder Benzol sehr gut löst. Versuche zur Umkristallisation führen nur zur Abscheidung eines dunklen Öls. Ebenso führen alle Versuche zur chromatographischen Reinigung an SiO₂ oder Al₂O₃ nur zur Zersetzung des Produkts.

Versuch 30b: Umsetzung von Trimethylsilylethinyllithium-
phosphid 72 mit Bis(trimethylsilyl)keten

Die Durchführung entspricht dem Versuch 30c mit 0.75 g (2.00 mmol) 71, 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) und 0.38 g (2.01 mmol) Bis(trimethylsilyl)keten. Auch hier tritt eine Rotfärbung auf, die nach dem Zuspritzen von 0.5 ml Trimethylchlorsilan langsam nach gelb umschlägt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird an SiO₂/Petrolether (40-60) chromatographiert. Es werden 0.36 g (73%) 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 und 0.03 g (2%) Bis(trimethylsilylethinyl)-phosphan 117, Schmp. 100-103°C (Lit. 105.5-106.5°C [65]) erhalten.

Versuch 31: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)butadiin 118
aus Hexachlorbutadien.

Zu 108 g (1.00 mol) Trimethylchlorsilan und 48.6 g (2.00 mol) Magnesiumspäne in 150 ml THF werden unter kräftigen Röhren 26.1 g (0.10 mol) Hexachlorbutadien so zugetropft, daß die Reaktionsmischung unter leichtem Rückfluß siedet und anschließend noch weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wird nun mit 100 ml verd. HCl (2N) hydrolysiert, vom festen Rückstand abgesaugt (mit 200 ml Ether nachwaschen), die organische Phase nochmals mit 200 ml H₂O gewaschen und nach Trocknen über Na₂SO₄ das Lösungsmittel abgezogen. Chromatographie an neutralen Al₂O₃ (Aktivitätsstufe II)/n-Hexan liefert 15.62 g gelbliches Produkt, nach Umkristallisation aus Ethanol erhält man 11.42 g (60%) farblose Plättchen, Schmp. 106-108°C [107].

Versuch 32a: Darstellung von 3-Trimethylsilylethinyll-3-H-
phosphaallen 123

Zu 0.39 g (2.00 mmol) Bis(trimethylsilyl)butadiin 118 in 20 ml Ether werden bei Raumtemperatur 1.5 ml (2.10 mmol) MeLi

(1.4 m in Diethylether) zugetropft und 3 h weitergerührt. Die entstehende gelb-grüne Lösung wird bei -78°C zu 0.63 g (2.00 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylmonochlorphosphoran 47 in 40 ml Ether getropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abfritten der Salze und Abziehen des Lösungsmittels wird der dunkle Rückstand an Kieselgel 60/n-Pentan chromatographiert. Es werden drei Produkte isoliert: Fraktion 1 wurde als das 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 identifiziert, Ausb. 0.18 g (37%). Als zweite Fraktion erhält man 0.04 g (11%) Edukt 118. Die Fraktion 3 bei $R_f=0.62$ liefert nach Umkristallisation aus Ethanol 0.17 g (21%) 3-Trimethylsilylethinyl-3-H-phosphaallen 123, Schmp. 121-122°C.

$C_{25}H_{39}PSi$	ber.: C 75.32	H 9.86
(396.65)	gef.: C 74.67	H 9.68

Versuch 32b: Darstellung von Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan 121

Die Versuchsdurchführung und Stöchiometrie entspricht der von Versuch 32b, die Lithium-butadiin-Lösung (2.00 mmol) wird jedoch zu einer Lösung von Monochlorphosphoran 47 in 50 ml n-Pentan zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Versuch 32a. Man isoliert wieder 0.13 g (26%) 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44, 0.04 g (10%) Bis(trimethylsilyl)butadiin 118 und 0.06 g (7%) 3-Trimethylsilylethinyl-3-phosphaallen 123. Außerdem wird aus der Fraktion bei $R_f=0.68$ das Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan 121 nach Umkristallisation aus Ethanol als farblose Nadeln erhalten, Ausb. 0.12 g (15%), Schmp. 113.5-115°C.

$C_{25}H_{39}PSi$	ber.: C 75.32	H 9.86
(398.65)	gef.: C 74.41	H 9.58

Versuch 33: Metallierung von 121 und Umsetzung mit tert-Butylchlorid

0.38 g (0.95 mmol) Trimethylsilylbutadiinyl-1-H-phosphan 121 in 20 ml THF wird bei -78°C mit 0.60 ml (0.96 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) versetzt. Die resultierende grüne Lösung wird noch 30 min gerührt, bevor 0.15 g (1.62 mmol) tert-Butylchlorid in 3 ml THF zugetropft werden. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel abgezogen und der dunkle Rückstand nach Abtrennen der Salze an Kieselgel/Petrolether (40-60) chromatographiert. Als einziges identifizierbares Produkt wurde 3-Trimethylsilylethinyl-3-H-phosphaallen 123 erhalten, 0.06 g (16%).

Versuch 34: Darstellung von 1,3-Diphosphaaallen 43

1.40 g (4.00 mmol) Trimethylsilylphosphan 50 in 30 ml Ether wird unter Eiskühlung mit 2.50 ml (4.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) zum Lithiumphosphid 51 umgesetzt. Nach vollständiger Zugabe wird noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eine Mischung von 0.18 g (2.00 mmol) Dimethylcarbonat in 2 ml Ether langsam zugetropft und über Nacht gerührt. Nach der Zugabe von 1.0 ml Trimethylchlorsilan wird eine weitere Stunde gerührt, bevor alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Das Chromatographie des Rohprodukts an SiO₂/Petrolether (40-60) und anschließende Umkristallisation aus Toluol/Ethanol ergibt 0.55 g (48%) farblose Kristalle 43, Schmp. 184-186°C (Zers.), (Lit.: 177-179°C [46], 202-204°C [44]).

C₃₇H₅₈P₂
(564.82)

ber.: C 78.68 H 10.35
gef.: C 78.54 H 10.09

Versuch 35: Darstellung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-phosphaketen 33

4.30 g (10.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 wird in 7 ml Toluol unter Eiskühlung vorgelegt und 2.00 ml (12.0 mmol) einer 6 m Lösung von Phosgen in Toluol rasch zugetropft. Es wird noch 5 min bei 0°C, dann 15 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Toluol im Vakuum (der Kolben wird dabei nur auf Raumtemperatur gehalten) bis auf etwa 3 ml eingeengt wird. Über Nacht kristallisiert aus der konzentrierten Lösung bei -50°C das Phosphaketen aus. Absaugen und Nachwaschen mit wenig n-Pentan liefert 0.82 g (27%) beiges feinkristallines Material [41].

Versuch 36: Umsetzung von Phosphaketen 33 mit dem Trimethylsilylethinyl-lithiumphosphid 72

0.60 g (1.60 mmol) Trimethylsilylethynyl-1-H-phosphan 71 werden bei -50°C in 10 ml THF mit 1.00 ml (1.60 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) umgesetzt. Diese Lösung des Lithiumphosphids 72 wird bei -30°C zu einer Lösung von 0.49 g (1.60 mmol) Phosphaketen 33 in 35 ml Ether zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zu dieser dunklen Reaktionsmischung werden 0.5 ml Trimethylchlorsilan zugespritzt, die Farbe schlägt nach grün um. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen dunkelgrünen, festen Rückstand. Umkristallisationsversuche führen zur Zersetzung des Produkts, aus der chromatographischen Aufarbeitung kann nur sehr wenig (0.02 g) von nicht umgesetzten 71 erhalten werden. Die Kugelrohrdestillation (10^{-2} Torr, Luftbad 80→250°C) des Rohprodukts liefert nur 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 als Produkt einer thermischen Zersetzung.

Bei Änderung der Reaktionstemperatur (-78°C, +20°C) oder des Lösungsmittels (THF, Toluol oder n-Pentan) wird ebenfalls kein definiertes Produkt erhalten.

Versuch 37: Umsetzung von Trimethylsilyl-lithiumphosphid 51
mit Malonsäuredimethylester

Das Lithiumphosphid 51 wird in situ aus 1.40 g (4.00 mmol) Trimethylsilylphosphan 50 in 20 ml Ether und 2.50 ml (4.00 mmol) n-BuLi (1.6 m in n-Hexan) bei 0°C dargestellt (Reaktionszeit 30 min) und anschließend bei Raumtemperatur 0.53 g (4.05 mmol) Malonsäurediethylester in 10 ml Ether zugetropft. Nach 1 h wird 1.0 ml Trimethylchlorsilan zugesetzt, eine weitere Stunde gerührt und das Lösungsmittel abgezogen. Die Chromatographie an SiO₂/Petrolether (40-60) liefert 0.08 g (8%) 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44, sowie 0.53 g (48%) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 47.

Versuch 38: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 mit
Malonsäuredichlorid

1.70 g (4.02 mmol) Bis(trimethylsilyl)phosphan 35 werden bei -50°C in n-Pantan vorgelegt und tropfenweise mit 0.28 g (2.00 mmol) frisch destilliertem Malonsäuredichlorid in 5 ml n-Pantan versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und das Rohprodukt an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40-60) 1:4 chromatographiert und aus Benzol/Ethanol umkristallisiert, 0.35 g (28%) gelbe Kristalle 4-Phosphino-phosphabuta-1,3-dien 142, Schmp. 168-175°C.

C ₄₅ H ₇₈ O ₂ P ₂ Si ₂ (768.46)	ber.: C 70.33 H 10.23
	gef.: C 70.19 H 10.04

Versuch 39: Umsetzung von 4-Phosphino-phosphabuta-1,3-dien
142 mit tert-BuLi

0.23 g (0.30 mmol) 142 in 10 ml THF werden bei -50°C mit 0.40 ml (0.64 mmol) tert-BuLi (1.6 m in n-Pantan) versetzt. Die sofort auftretende Rotfärbung der Reaktionsmischung bleibt

auch nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur bestehen. Nach 12 h bei Raumtemperatur werden 0.5 ml Trimethylchlorsilan zugespritzt, die Reaktionsmischung verfärbt sich langsam nach gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels, Abtrennen der Salze und Umkristallisation des Rohprodukts aus Benzol/Ethanol werden 0.21 g (90%) des eingesetzten Edukts zurückgewonnen.

Versuch 40: Umsetzung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-monolithiumphosphid 48 mit trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen 56

Zu 1.40 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 47 in 40 ml THF werden 3.60 ml (5.00 mmol) MeLi (1.4 m in Diethylether) bei -30°C zugetropft und 0.5 h bei dieser Temperatur, anschließend noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser dunkelroten Lösung werden 0.82 g (2.50 mmol) trans-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen 56 in 10 ml THF zugetropft. Es kann eine deutliche Dunkelfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Nachdem etwa 1/2 bis 2/3 der Lösung von 56 zugetropft ist, beobachtet man eine sehr rasche Aufhellung der Reaktionsmischung zu einer gelben Lösung. Nach der vollständigen Zugabe von 56 wird noch etwa 1 h gerührt, dann das Lösungsmittel abgezogen und die Salze abgetrennt. Das gelbliche Rohprodukt wurde einer Kugelrohrdestillation unterworfen (1 Torr/60°C Luftbad). Das übergehende Destillat kann als Bis(trimethylsilyl)ethin 55 identifiziert werden, Ausb. 0.26 g (62%).

Umkristallisation des festen, gelblichen Rückstandes aus Toluol/Acetonitril liefert das 1,2-Bis(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)diphosphan 148, Ausb. 0.82 g (59%), Schmp. 155.5-157.5°C.

Versuch 41: Umsetzung von 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-mono-lithiumphosphid 48 mit Tetrachlorethylen

Zu 1.40 g (5.00 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenylphosphan 47 in 40 ml THF werden 3.60 ml (5.00 mmol) MeLi (1.4 m in Diethylether) bei -30°C zugetropft und 0.5 h bei dieser Temperatur, anschließend noch 2 h bei Raumtemperatur rühren lassen. Diese Lösung wird unter Eiskühlung zu 0.41 g (2.25 mmol) Tetrachlorethylen in 20 ml THF getropft. Das dunkle, hochviskose Rohprodukt wurde von den Salzen getrennt und an Kieselgel mit einer 4:1 Mischung aus Petrolether(40-60)/Benzol chromatographiert. Die gelbe Fraktion ($R_f=0.90$) liefert nach Umkristallisation aus Toluol/Acetonitril 0.47 g (17%) 1,2-Bis(2,4,6-tri(tert-butyl)phenyl)diphosphan 148.

Versuch 42: Darstellung von 1,4-Diphosphabutatrien 150

- a) Umsetzung von Trimethylsilylethinyllithiumphosphid 72 und 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-dichlorphosphan 40

Zu 0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenylphosphan in 20 ml THF werden bei -60°C 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 n in n-Hexan) langsam zugetropft. Es wird noch 15 Minuten bei -60°C weitergerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Diese Lösung des Lithiumphosphids 72 tropft man bei -78°C zu einer Lösung von 0.69 g (2.00 mmol) 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl-dichlorphosphan 40 in 20 ml THF und lässt die Reaktionsmischung über Nacht langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in n-Pentan aufgenommen und von den ausgefallenen Salzen abgefiltert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.09 g gelbliches, festes Rohprodukt von 152, das nicht weiter gereinigt wurde.

b) Umsetzung von 152 zum 1,4-Diphosphabutatrien 150

Das aus Versuch 42a erhaltene Rohprodukt 152 wird zusammen mit 0.12 g trockenem KF (2.00 mmol) und einer Spatelspitze (\approx 0.10 g) [18]-Krone-6 in 80 ml Toluol 1.5 h refluxiert und noch heiß durch einen Wattebausch abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats fällt ein intensiv gelbgefärbtes Produkt aus. Umkristallisation aus etwa 45 ml Toluol liefert 0.51 g (44% bezogen auf eingesetztes 71) Diphosphabutatrien 150 als gelbes Pulver, Schmp. 224–226°C (Zers.).

$C_{38}H_{58}P_2$	ber.:	C 79.13	H 6.64
(576.82)	gef.:	C 78.87	H 6.48

Versuch 43: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-dichlorphosphan 19

5.81 g (25.0 mmol) Tris(trimethylsilyl)methan in 50 ml THF werden bei Raumtemperatur mit 21.0 ml (25.0 mmol) MeLi (1.5 m in Et_2O) versetzt und über Nacht refluxiert. Die gelbe Lösung des Tris(trimethylsilyl)methylolithiums 144 wird anschließend bei Raumtemperatur zu 4.72 g (26.0 mmol) PCl_3 in 20 ml THF getropft und 24 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, in Petrolether aufgenommen und von den Salzen abgefritten. Umkristallisation aus Methanol liefert 2.67 g (32%) 19 als farblose Kristalle, Schmp. 162°C (Zers.).

Versuch 44: Umsetzung von Trimethylsilylethynyl-lithiumphosphid 72 mit Tris(trimethylsilyl)methyl-dichlorphosphan 19

0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethynyl-2,4,6-tri(tert-butyl)phenylphosphan wird in 20 ml THF bei -50°C vorgelegt und 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 n in n-Hexan) langsam zugetropft. Es wird noch 30 Minuten bei -50°C weitergerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Diese Lösung des

Lithiumphosphids 72 wird bei -78°C zu einer Lösung von 0.67 g (2.00 mmol) Tris(trimethylsilyl)methyl-dichlorphosphan 19 in 20 ml THF getropft und über Nacht langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand über eine kurze Säule (SiO_2 /Benzol/Petrolether (40-60) 1:1) von polymeren Verunreinigungen abgetrennt. Es werden 0.42 g eines orangen, ölichen Produkts erhalten.

Versuch 45: Darstellung von Butadiin 162

2.71 g (22.3 mmol) 1,4-Dichlorbutin in 10 ml Ethanol werden auf 75°C erwärmt und 12.0 g einer 40%-igen wäßrigen NaOH tropfenweise zugegeben. Das entstehende Butadiin wird in einem ständigen N_2 -Strom zuerst durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche, anschließend durch ein CaCl_2 -Trockenrohr geleitet und schließlich in zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen (-78°C) kondensiert. Nach beendeter Reaktion wird die erste Kühlalte auf +30°C erwärmt und das rohe Butadiin in die zweite Kühlalte destilliert. Man erhält 0.79 g (69%) Butadiin als farblose Flüssigkeit.

Das reine Butadiin, wegen seiner Neigung zur Polymerisation, wird sofort mit 20 ml THF verdünnt und bis zur nachfolgenden Umsetzung bei -78°C unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Versuch 46: Synthese von Bis(phosphino)butadiin 162

Die in Versuch 45 dargestellte Lösung (0.79 g (15.0 mmol) Butadiin in 20 ml THF) wird zusammen mit weiteren 30 ml THF vorgelegt und unter Eiskühlung 20 ml (30.0 mmol) Ethylmagnesiumbromid (1.5 M in THF) zugetropft. Es scheiden sich anfangs farblose Nadeln ab, später ein grauer, zäher Brei. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min gerührt, dann 9.38 g (30.0 mmol) Monochlorphosphan 47 in 20 ml THF zugetropft und weitere 2 h bei 0°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Reaktionsrückstand in Benzol/Petrolether (40-60) 1:1 aufgenommen und von den Salzen und Polymeren über Kieselgel

abgefrittet. Nachdem das Lösungsmittel nochmals abgezogen wurde, wird das erhaltene Rohprodukt in 30 ml Ethanol aufgeschlämmt und scharf abgesaugt. Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril liefert 2.45 g (27%) Bis(phosphino)-butadiin 162 als farblose, feine Nadeln, Schmp. 149–150°C (Zers.).

C ₄₀ H ₆₀ P ₂	ber.: C 79.71	H 10.03
(602.87)	gef.: C 79.89	H 9.92

Versuch 47: Umsetzung von 162 mit DDQ

1.21 g (2.01 mmol) 162 werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.45 g (1.98 mmol) versetzt. Es tritt sofort eine intensive Orangefärbung auf. Nach 3-stündigem Rühren der Reaktionsmischung wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40–60) 1:2 chromatographiert. Es werden 0.31 g 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 (63%) und 0.02 g nicht umgesetztes 162 isoliert.

Versuch 48: Umsetzung von 162 mit Phosgen

2.11 g (3.50 mmol) 162 werden in 20 ml Toluol vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 3.5 ml (14.0 mmol) Phosgen-Lösung (4.0 m in Toluol) versetzt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wird das überschüssige Phosgen zusammen mit dem Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Petrolether (80–110) umkristallisiert. Es werden 1.52 g (57%) nahezu farbloses Bis(chlorkohlensäurephosphido)butadiin 163 erhalten, Schmp. 165–166°C (Zers.).

Versuch 49: Decarbonylierung von 163 zum Bis(chlorphosphino)-butadiin 164

1.50 g (1.97 mmol) 164 werden so lange auf etwa 160-170°C erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der Reaktionsverlauf kann IR-spektroskopisch durch das Verschwinden der C=O-Bande bei 1755 cm⁻¹ beobachtet werden. Nach beendeter Reaktion (ca. 15-20 min) wird abgekühlt und das dunkle Rohprodukt an Kieselgel mit Ether/Petrolether (40-60) 1:2 chromatographiert. Die anschließende Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril liefert 164 als schwach gelbe Kristalle, Schmp. 190-193°C (Zers.), Ausb. 0.82 g (35%).

Versuch 50: Versuche zur metallinduzierten 1,6-Dichlor-Eliminierung aus 164

0.67 g (1.00 mmol) wurden in 10 ml THF vorgelegt und zusammen mit

- a) mit 0.25 g (10.0 mmol) aktivierten Mg-Spänen 3 h refluxiert.
- b) mit 0.10 g (5.00 mmol) Natrium 1 h refluxiert

Nach Abfiltrieren der Lösung über einen Wattebausch, Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Petrolether (40-60) 1:2 wird außer Polymeren nur nicht umgesetztes 164 erhalten:

- a) Ausbeute 0.54 g (80%)
- b) Ausbeute 0.19 g (28%).

Versuch 51: Oxidative Kupplung von Trimethylsilylethinyl-lithiumphosphid 72 mit Cu₂Cl₂

0.75 g (2.00 mmol) Trimethylsilylethinyl-1-H-phosphan 71 wird bei -70°C in 30 ml THF vorgelegt, mit 1.25 ml (2.00 mmol) n-BuLi (1.6 M in n-Hexan) metalliert und noch 15 min gerührt.

danach werden 0.40 g (2.00 mmol Cu₂Cl₂) in einer Portion zugegeben, die Suspension verfärbt sich nach einiger Zeit grün. Über Nacht wird auf Raumtemperatur erwärmt, von unlöslichen Bestandteilen abgefiltert und das Lösungsmittel abgezogen. Zum Abtrennen der Salze wird nochmal in Ether aufgenommen und über Na₂SO₄ abgefiltert.

Die Rohproduktmischung wird über eine kurze Säule (SiO₂/Benzol/Petrolether (40-60) 1:1) chromatographiert, bis die gelbe Bande vollständig eluiert ist. Danach wird mit Benzol/Ether 2:1 eine rote Bande eluiert, Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril liefert 0.11 g (15%) rotes 170b, Schmp. 187°C (Zers.).

Die Anfangs eluierte gelbe Fraktion wird nochmals an Kieselgel/Petrolether (40-60) chromatographiert. Zunächst werden 0.03 g (4%) nicht umgesetztes Edukt 71 erhalten, anschließend eine gelbliche Fraktion, die aus Ethanol fast farblos kristallisiert, Schmp. 132-133°C (Zers.), 0.19 g (25%) 167.

Durch Wechsel des Laufmittels auf Benzol/Petrolether (40-60) 1:4 kann ein weiteres Produkt eluiert werden, nach Umkristallisation aus Benzol/Acetonitril 0.16 g (21%) gelbe Kristalle von 170a, Schmp. 145-147°C.

Versuch 52: Umsetzung von 167 mit m-Chlorperbenzoësäure

0.38 g (0.50 mmol) 167 werden zusammen mit 0.09 g (0.52 mmol) m-Chlorperbenzoësäure in 10 ml Methylenchlorid 30 min refluxiert, es ist keine Farbänderung zu beobachten. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz, CDCl₃) des Rohprodukts zeigt mit nur einem Signal im Bereich der tert-Butylgruppen bei δ=1.33 ppm daß im wesentlichen 1,3,5-Tri(tert-butyl)benzol 44 vorliegt.

E. Literaturverzeichnis

- 1) a) K.S.Pitzer
b) R.S.Mulliken
J.Am.Chem.Soc. 70, 2140 (1948)
J.Am.Chem.Soc. 72, 4493 (1950)
- 2) A.Schönberg
in: Houben-Weyl,
Methoden der Organischen Chemie,
Band IX, S.704
Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- 3) T.E.Gier
J.Am.Chem.Soc. 83, 1769 (1961)
- 4) K.Dimroth, P.Hoffmann
Angew.Chem. 76, 433 (1964)
- 5) R.Allmann
Angew.Chem. 77, 134 (1962)
- 6) G.Märkl
Angew.Chem. 78, 907 (1966)
- 7) K.Dimroth
Fortschr. chem. Forsch. 38 (1973)
- 8) A.J.Ashe
J.Am.Chem.Soc. 93, 3293 (1971)
- 9) M.J.Hopkinson, H.W.Kroto
J.F.Nixon, N.P.C.Simmons
J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1976, 513
- 10) G.Becker
Z.anorg.allg.Chem. 423, 242 (1976)
- 11) F.Bickelhaupt,
R.Lourens, Th.C. Kleebach
J.Am.Chem.Soc. 100, 4886 (1978)
- 12) R.Appel, F.Knoll
I.Rupert
Angew.Chem. 93, 771 (1981)
- 13) M.Yoshifuji, I.Shima,
N.Inamoto
J.Am.Chem.Soc. 103, 4587 (1981)
- 14) G.Becker, W.Uhl,
H.J.Wessely
Z.anorg.allg.Chem. 479, 41 (1981)
- 15) R.Appel, A.Westerhaus
Angew.Chem. 93, 215 (1981)
- 16) R.Appel, A.Westerhaus
Tetrahedron Lett. 22, 2159 (1981)
- 17) R.Appel, J.Peters
A.Westerhaus
Tetrahedron Lett. 22, 4951 (1981)
- 18) G.Becker, G.Gresser,
W.Uhl
Z.Naturforsch. 36B, 16 (1981)
- 19) G.Märkl, J.Sejpka
Tetrahedron Lett. 27, 171 (1986)
- 20) M.Regitz, P.Binger
Nachr.Chem.Techn. 37, 896 (1989)
- 21) M.Regitz, P.Binger
Angew.Chem. 100, 1541 (1988)

- 22) M.Regitz, C.G.Kreiter
 J.Scheicher, O.Wagner
 T.Wettling
 Angew.Chem. 101, 1035 (1989)

23) E.Niecke, O.J.Scherer
 Nachr.Chem.Techn. 23, 395 (1975)

24) M.Yoshifuji, I.Shima
 N.Inamoto
 Tetrahedron Lett. 20, 3963 (1979)

25) C.Couret, J.Escudie,
 J.Satge
 Tetrahedron Lett. 23, 4941 (1982)

26) A.H.Cowley, J.E.Kilduff
 M.Pakulski, C.A.Stewart
 J.Am.Chem.Soc. 105, 1655 (1983)

27) K.Issleib
 Z.Chem. 23, 67 (1983)

28) J.Escudie, C.Couret,
 H.Ranaivonjatova,
 J.G.Wolf
 Tetrahedron Lett. 24, 3625 (1983)

29) O.J.Scherer
 Nachr.Chem.Techn. 35, 1140 (1987)

30) Y.Kobayashi, S.Fujino,
 I.Kumadaki
 J.Am.Chem.Soc. 103, 2465 (1981)

31) R.Appel, R.Zimmermann
 Tetrahedron Lett. 24, 3591 (1983)

32) A.Meriem, J.-P.Majoral,
 M.Revel, J.Navech
 Tetrahedron Lett. 24, 1975 (1983)

33) R.Appel, V.Barth
 M.Halstenberg
 Chem.Ber. 115, 1617 (1982)

34) J.D.Roberts, A.T.Bottoni
 J.Am.Chem.Soc. 80, 5203 (1958)

35) L.Horner, H.Winkler,
 A.Rapp, A.Wentrup,
 H.Hoffmann, P.Beck
 Tetrahedron Lett. 26, 261 (1961)

36) L.Horner
 Pure Appl.Chem. 9, 225 (1964)

37) C.Thomson
 J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1977, 322

38) R.Appel, J.Menzel
 F.Knoch, P.Volz
 Z.anorg.allg.Chem. 534, 100 (1986)

39) O.I.Kolodiazhnyi
 Tetrahedron Lett. 23, 4933 (1982)

40) R.Appel, W.Paulen
 Tetrahedron Lett. 24, 2639 (1983)

41) R.Appel, W.Paulen
 Angew.Chem. 95, 807 (1983)

42) R.Appel, P.Folling,
 L.Krieger, M.Siray,
 F.Knoch
 Angew.Chem. 96, 981 (1984)

43) M.Yoshifuji, K.Toyota,
 K.Shibayama, N.Inamoto
 Tetrahedron Lett. 25, 1809 (1984)

- 44) R.Appel, P.Fölling,
B.Josten, M.Siray,
V.Winkhaus, F.Knoch
Angew.Chem. 96, 620 (1984)
- 45) G.Märkl, J.Sejpka,
S.Dietl, B.Nuber,
M.L.Ziegler
Angew.Chem. 98, 1020 (1986)
- 46) H.H.Karsch, F.H.Köhler
H.-U.Reisach
Tetrahedron Lett. 25, 3687 (1984)
- 47) M.Yoshifuji, K.Toyota,
N.Inamoto
J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1984, 689
- 48) G.Gustavson, N.Demjanov
A.Favorskii
L.A.Norton, A.A.Noyes
J.Prakt.Chem. 38, 201 (1888)
J.Prakt.Chem. 37, 382 (1888)
Am.Chem.J. 10, 430 (1888)
- 49) K.Brand
Chem.Ber. 54, 1987 (1921)
- 50) R.Kuhn, K.Wallerfels
Chem.Ber. 71, 783 (1938)
- 51) C.K.Ingold, C.L.Wilson
K.Alder, K.-H.Decker
R.Lienan
J.Chem.Soc. 1493 (1933)
Ann.Chem. 570, 214 (1950)
- 52) J. van't Hoff
La Chimie dans l'Espace,
P.M.Bazendij, Rotterdam 1875
dt. Übers.: "Die Lagerung der
Atome im Raume", Verlag F.Vie-
weg&Sohn, Braunschweig 1877
- 53) W.H.Mills, P.Maitland
Nature 135, 994 (1935)
- 54) E.P.Kohler, M.Tishler
J.T.Walker
J.Am.Chem.Soc. 57, 1743 (1935)
- 55) R.Kuhn, K.L.Scholler
Chem.Ber. 87, 598 (1954)
- 56) F.Kutzer,
K.Douroghi Zadeh
Chem.Rev. 67, 107 (1967)
- 57) M.T.Nguyen, A.F.Hegarty
J.Chem.Soc.Perkin.Trans.II
1999 (1985)
- 58) D.J.Peterson
J.Org.Chem. 33, 780 (1968)
- 59) G.Märkl, S.Reithinger
Tetrahedron Lett. 29, 463 (1988)
- 60) M.Yoshifuji, S.Sasaki
N.Inamoto
Tetrahedron Lett. 30, 839 (1989)
- 61) D.E.Pearson, M.G.Frazer,
V.S.Frazer, L.C.Washburn
Communications Sept. 1976, 621

- 62) M.Yoshifuji, I.Shima, J.Am.Chem.Soc. 103, 4587 (1981)
- 63) K.Issleib, H.Schmidt, Z.anorg.allg.Chem. 488, 75 (1982)
Chr. Wirkner
- 64) A.H.Cowley, J.E.Kilduff, J.Am.Chem.Soc. 105, 4845 (1983)
N.C.Norman, M.Pakulski
- 65) S.Reithinger Dissertation
Universität Regensburg (1990)
- 66) A.H.Cowley, J.E.Kilduff, J.Am.Chem.Soc. 104, 5820 (1982)
T.H.Newmann, M.Pakulski
- 67) J.Sejpka Dissertation
Universität Regensburg (1987)
- 68) R.Appel,C.Casser Tetrahedron Lett. 25, 4109 (1984)
- 69) R.West, R.C.Quass J.Organomet.Chem. 18, 55 (1969)
- 70) a) K.C.Frisch, R.B.Young J.Am.Chem.Soc. 74, 4853 (1952)
b) L.Birkhofer, T.Kühn Chem.Ber. 111, 3119 (1978)
- 71) G.Köbrich Angew.Chem. 79, 15 (1967)
- 72) a) A.Ottolenghi, Canad.J.Chem. 41, 2977 (1963)
M.Fridkin, A.Zikha
b) B.-Th.Seebach, Chem.Ber. 110, 867 (1977)
D.Seebach
- 73)
- 74) R.A.Ruden J.Org.Chem. 39, 3607 (1974)
- 75) R.P.Woodbury, N.R.Long J.Org.Chem. 43, 376 (1978)
M.W.Rathke
- 76) D.R.Taylor Chem.Reviews 67, (1967)
- 77) J.C.Verkade, L.D.Quin Methods in Stereochemical Analysis 8, Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis, VCH Weinheim 1987
- 78) T.H.Lowry, Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim 1980
K.S.Richardson Advanced Organic Chemistry,
J.March 3.Aufl. Wiley&Sons New York
1985

- 79) H.-O.Kalinowski,
S.Berger, S.Braun

 80) E.Fluck
 81) R.Appel, C.Casser
 82) R.Appel, C.Casser,
M.Immenheppel, F.Krach
 83) M.Ziegler

 84) E.V.Demlov
 85) J.Daub, J.Salbeck

 86) H.Nöth, K.Polborn

 87) R.O.Uhler, H.Schekter
G.v.D.Tiers
 88) R.West, D.Zecher
 89) A.Roedig, B.Heinrich
 90) A.Roedig, H.Niedenbrück
 91) S.F.Sinsenwine, A.R.Day
 92) J.E.Baldwin, R.H.Fleming

 93) W.R.Roth, M.Heiber
G.Erker
 94) G.Becker, O.Mundt
 95) K.Issleib

 96) G.Becker, M.Rössler,

 97) R.Appel, B.Laubach
 98) G.Becker, H.Riffel,
 99) G.Becker
 100) W.Schoeller
- ¹³C-NMR-Spektroskopie,
Georg Thieme Verlag Stuttgart,
New-York 1984
 Top.Phos.Chem. 10, 193 (1980)
 Tetrahedron Lett. 25, 4109 (1984)
 Angew.Chem. 96, 905 (1984)
- Anorganisches Institut der
Universität Heidelberg,
pers. Mitteilung 1989
 Tetrahedron Lett. 4283 (1969)
 Institut für Organische Chemie,
Universität Regensburg
 Anorganisches Institut der
Universität München
 J.Am.Chem.Soc. 84, 3397 (1962)
- J.Am.Chem.Soc. 92, 155 (1970)
 Angew.Chem 80, 367 (1968)
 Chem.Ber. 90, 673 (....)
 J.Org.Chem. 32, 1720 (1967)
 Fortschr.Chem.Forsch. 15,
281 (1970)
 Angew.Chem 85, 511 (1973)
- Z.Anorg.Allg.Chem. 462, 130 (1980)
vorgetragen auf der International Conference on Phosphorus Chemistry,
Durham 1981
 Z.Anorg.Allg.Chem. 473, 7 (1981)
- Tetrahedron Lett. 21, 2497 (1980)
 Z.anorg.Chem. 534, 31 (1986)
 Z.anorg.allg.Chem. 423, 242 (1976)
pers. Mitteilung

- 101) a) R.B.Woodward, J.Am.Chem.Soc. 87, 395 (1965)
R.Hoffmann
- b) R.B.Woodward, Die Erhaltung der Orbital-
R.Hoffmann symmetrie. Verlag Chemie,
Weinheim 1972
- 102) R.H.Neilson, R.J.Thoma Organometallics 3, 1132 (1984)
I.Vickovic, W.H.Watson
- 103) K.Issleib, H.Schmidt Z.Anorg.Allg.Chem. 473, 85 (1981)
C.Wirker
- 104) A.H.Cowley, R.A.Jones, J.Am.Chem.Soc. 106, 7015 (1984)
J.G.Lasch, N.C.Norman,
C.A.Stewart, A.L.Stewart,
J.L.Atwood, W.E.Hunter,
H.-M.Zhang
- 105) A.B.Holmes, J.C.S. Chem.Comm. 1979, 840
C.L.D.Jennings-White,
A.H.Schulthess, B.Akindé,
D.R.M.Walton
- 106) G.Zweifel, S.Rajagopala J.Chem.Soc. 107, 700 (1985)
- 107) H.Ballard, H.Gilman J.Organomet.Chem. 15, 321 (1968)
- 108) P.Attenberger Dissertation, Universität
Regensburg, im Druck
- 109) M.S.Gordon, H.Fischer J.Am.Chem.Soc. 90, 2471 (1968)
- 110) M.T.Nguyen, A.F.Hegarty J.Chem.Soc.Perkin.Trans.II
2005 (1985)
- 111) M.Yoshifuji, K.Toyota, J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1550
T.Niitsu, N.Inamoto,
Y.Okamoto, R.Aburatani (1986)
- 112) S.Pflaum Dissertation, Universität
Regensburg 1989
- 113) M.T.Nguyen, A.F.Hegarty J.Chem.Soc.Perkin.Trans.II
1991 (1985)
- 114) H.Kunzek, M.Braun, J.Organomet.Chem. 49, 149
E.Nesener, K.Rühlman (1973)
D.Fenske, E.Langer, Chem.Ber. 109, 359 (1976)
M.Heymann, H.J.Becher
G.Becker, Z.anorg.allg.Chem. 430, 66 (1977)

- 115) E.Colin "Silicon in Organic Synthesis",
S.218ff, Butterworths
London 1981
- 116) K.Sasse in: Houben-Weyl, Methoden der
organischen Chemie, 4.Aufl.,
Bd. XII S.32, Thieme Verlag,
Stuttgart 1963
- 117) M.Baudler, B.Carlsohn,
D.Koch, P.K.Medda Chem.Ber. 111, 1210 (1978)
- 118) W.T.Brady, T.C.Cheng J.Org.Chem. 42, 732 (1977)
- 119) H.Fischer in Patai, "The Chemistry of
Ketenes, Allenes and Related
Compounds", S.1122ff,
- 120) M.Murry in: Houben-Weyl,
Methoden der Organischen Chemie,
Band V/2a S.967
Thieme Verlag, Stuttgart 1977
- 121) A.-M.Caminade, M.Verrier J.Chem.Soc.Chem.Commun. 1984,
C.Ades, N.Paillois,
875
M.Hoenig
- 122) A.H.Cowley, J.E.Kilduff J.Am.Chem.Soc. 105, 1655 (1983)
M.Pakulski, C.A.Stewart
- 123) K.Issleib, H.Schmidt Z.Chem. 20, 153 (1980)
- 124) E.Keyssner, E.Eichler DRP 740637
(I.G. Farben)
- 125) V.Jäger, H.G.Viehe in Houben-Weyl, Methoden der
Organischen Chemie, Band V/2a
S.922, Thieme Verlag, Stuttgart
1977
- 126) H.-H.Stechel in: Houben-Weyl, Methoden der
Organischen Chemie, Band IV/1b
S.877, Thieme Verlag, Stuttgart
1975
- 127) J.C.Verkade, L.D.Quin Methods in Stereochemical
Analysis 8, Phosphorus-31 NMR
Spectroscopy in Stereochemical
Analysis, S.88ff, VCH Weinheim
1987

- 128) G.Bähr, P.Burba in Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Band XIII/1, S.731ff
- 129) G.M.Whitesides, C.P.Casey J.Am.Chem.Soc. 88, 4541 (1966)
- 130) J.J.Eisch, J.T.Trainor J.Org.Chem. 28, 487 (1963)
- 131) P.F.Hudrlik, C.-N.Wan Tetrahedron Lett. 17, 1449 (1976)
G.P.Withers
P.F.Hudrlik,
R.H.Schwarz, A.K.Kulkarm
- 132) H. Wynberg, A. De Grot, Tetrahedron Letters 1083 (1963)
D.W. Davies,
- 133) G.Becher, A.Mannschreck Chem.Ber. 114, 2365 (1981)
- 134) G.Becher, A.Mannschreck Chem.Ber. 116, 264 (1983)
- 135) C.Thomson J.Chem.Soc.Chem.Commun 1977,
322
- 136) E.Vogel Liebigs Ann.Chem. 615 (1958)
R.Criegee, K.Noll Liebigs Ann.Chem. 627 (1959)
- 137) H.Hopf Chem.Ber. 104, 1499 (1971)
W.D.Huntsman,
H.J.Wristers J.Am.Chem.Soc. 89, 342 (1967)
- 138) C.D.Ritchie, W.F.Sager Prog.Phys.Org.Chem. 2, 323 (1964)
- 139) Organikum Org.-chem. Grundpraktikum, 15.
Auf1., VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1977,
S.699ff

F. Anhang

Ich bedanke mich an dieser Stelle bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima.

Im besonderen gilt mein Dank:

Frau M. Mader, Frau B. Paulus, Herrn A. Hüttner, Herrn O. Gietl, Herrn G. Adolin und K. Döring für die Darstellung ständig benötigter Ausgangsverbindungen.

Herrn Dr. P.L. Merz für seine organisatorische Improvisationskunst.

Herrn Prof. Dr. H. Hauptmann für wertvolle Ratschläge.

Den Herren Dr. K. Mayer, E. Fischer und J. Kiermeier für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Frau N. Pustet und Herrn F. Kastner für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn Dr. J. Salbeck für die spektroelektrochemischen Messungen und deren Interpretation.

Frau I. Esprester und Herrn G. Wandinger für die Durchführung der Elementaranalysen

Und zuletzt meinen Laborkollegen, A. Kallmünzer und J. Reindl für so manche erheiternde Episode, die den Laboralltag bereicherte.