

Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP; Schwingungsellipsoide 40%). Die H-Atome sind weggelassen; für die Me-Gruppen ist ein willkürlich kleiner Radius gewählt. Ebenenwinkel C2P1P2/C8P2P1 = 83.0° [7].

bzw. 1.53 Å erwartet^[11]. Der Winkel PCP weist mit 172.6(5)° eine geringe, wenn auch signifikante Abweichung von der Linearität auf; Winkeldeformationen dieser Größenordnung resultieren häufig aus Packungseffekten. Modellbetrachtungen legen hier allerdings nahe, daß die Winkelverengung die Wechselwirkungen zwischen den extrem sperrigen 2,4,6-tBu₃C₆H₂-Resten verringert. Diese sind bezüglich der P-P-Achse annähernd orthogonal zueinander angeordnet und kommen sich deutlich näher als in R-P=P-R, wo sie *trans*-Positionen bezüglich der P=P-Bindung einnehmen^[6]. Diese Orthogonalität der P-Substituenten ist ein wichtiges Kriterium für die Beschreibung des P=C=P-Bindungssystems als Heteroallen, da Allene vergleichbare Geometrie aufweisen. Deutliche Abweichungen gegenüber Allenen treten jedoch bei den CPC-Winkeln auf (100.3(4) und 99.9(4)°), die denen in Diphosphenen^[6] und Diarsenen^[12] ähneln und sich mit annähernd sp-hybridisierten P-Atomen deuten lassen; die Bindung der Substituenten über jeweils ein p-Orbital erklärt dann den kleinen CPC-Winkel^[13].

Eingegangen am 1. Juni 1984 [Z 859]

- [1] R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2639; *Angew. Chem.* 95 (1983) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 785.
- [2] O. I. Kolodyazhnyi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933; C. Wentrup, H. Briehl, G. Becker, G. Uhl, H.-J. Wessely, A. Maquestiau, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7194.
- [3] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809.
- [4] a) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.*, im Druck; b) M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689; c) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 8.
- [5] W. A. Lampadius, *Neues J. Phys. Gren.* 1796, 304.
- [6] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [7] Kristalldaten: C₃₇H₅₈P₂, $M_r = 564.822$, monoklin, P₂/₁/n, $a = 10.779(3)$ Å, $b = 17.289(5)$ Å, $c = 19.599(6)$ Å, $\beta = 90.19(2)$ °, $V = 3652.4$ Å³, $\rho_{ber.} = 1.027$ g/cm³ für Z = 4, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.36$ cm⁻¹, $F(000) = 1240$, $T = 21$ °C. 5086 unabhängige Reflexe, von denen 2833 unbeobachtet ($F \leq 4\sigma(F_0)$), Syntax P2₁, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, ω -Scan, $1 \leq 9 \leq 23$ °. Direkte Methoden (MULTAN 80). $R = 0.086$, $R_w = 0.066$, $w = k/\sigma^2(F_0)$, $k = 2.7$ im letzten Cyclus, Nicht-H-Atome anisotrop (379 Parameter), H-Atome (berechnet) konstant (SHELX 76), $\Delta\rho_{max} = +0.33$, -0.29 e/Å³. Der durch mangelnde Kristallqualität und teilweise Fehlordnung der /Bu-Gruppen bedingte rasche Abfall der Reflexintensitäten mit zunehmendem $\sin\theta/\lambda$ ist die Ursache der großen Standardabweichungen, der vergleichsweise

hohen R-Werte und des ungünstigen Reflex/Parameter-Verhältnisses. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50922, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

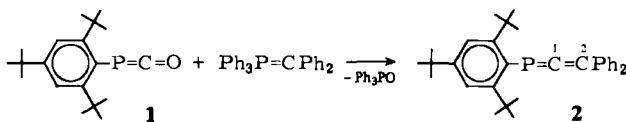
- [8] G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [9] A. H. Guenther, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1095.
- [10] d(C=S) = 1.611 Å in H₂C=S: D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 39 (1971) 136.
- [11] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, S. 224.
- [12] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5506.
- [13] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.

Phosphaallene**

Von **Rolf Appel***, **Peter Fölling**, **Bernhard Josten**, **Mustafa Siray**, **Volker Winkhaus** und **Falk Knoch**

Frau Professor Margot Becke
zum 70. Geburtstag gewidmet

Von den Heterocumulenen R-P=C=X sind bisher nur die mit X = NR^[1] und O^[2] sowie das kürzlich von Yoshifuji et al.^[3] beschriebene 1-Phosphaallen 2 (X = CPh₂) bekannt. Wir berichten über einen unabhängigen, der Wittig-Reaktion analogen Syntheseweg zu 2 aus dem Phosphaket-



ten 1 und Diphenylmethyltriphenylphosphoran^[4]. Die IR- und NMR-Daten von 2 (F_p = 165 °C) stimmen mit den in^[3] angegebenen Werten überein und passen zu der durch Röntgenbeugung ermittelten Struktur (Abb. 1)^[5].

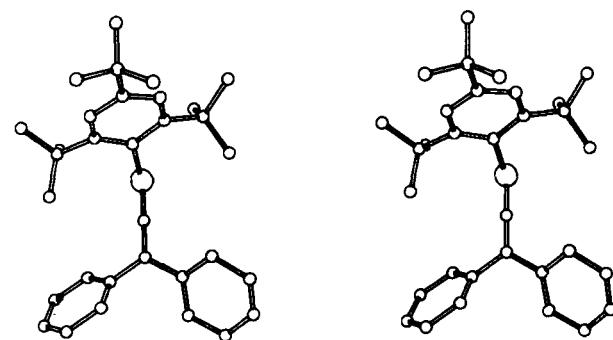
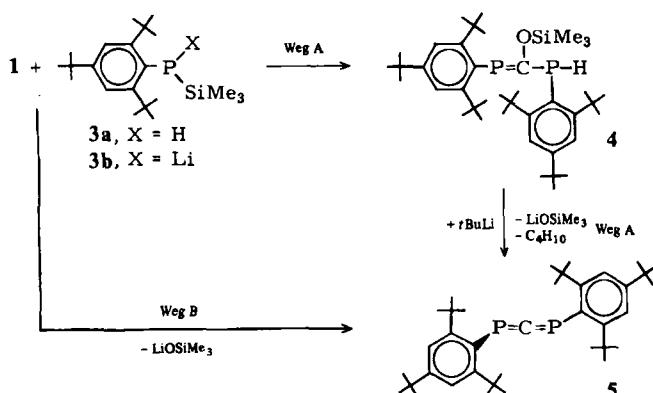


Abb. 1. Stereobild der Molekülstruktur von 2 im Kristall [5].

Das Phosphaketen 1 eignet sich auch für die Synthese des 1,3-Diphosphaallens 5. Durch Addition des Silylphosphans 3a an 1 (Weg A) entsteht zunächst das isolierbare Diphosphapropen 4, das mit *tert*-Butyllithium unter

- [*] Prof. Dr. R. Appel, P. Fölling, B. Josten, Dr. M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
- [**] 32. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen. – 31.
Mitteilung: R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.*, im Druck.

Abspaltung von Lithiumtrimethylsilanolat zum 1,3-Diphosphaaallen **5** reagiert^[6]. **5** kann in Analogie zu den Carbodiphosphorananen^[7] auch als Carbodiphosphoran bezeichnet werden. Alternativ läßt sich **5** durch eine Peterson-Olefinition^[8] direkt durch Umsetzung des Lithiumphosphids **3b** mit **1** gewinnen (Weg B)^[6].



5 ist durch die abschirmende Wirkung der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten gegen Luft und Feuchtigkeit so stabil, daß es säulenchromatographisch gereinigt werden kann. Zusammensetzung und Struktur des 1,3-Diphosphaaallens ergeben sich aus Elementaranalyse, Molmassenbestimmung sowie MS- und NMR-Daten^[9-11]. Die Synthese der Phosphaallene **2** und **5** beweist erneut die nahe Verwandtschaft der PC- mit der CC-Doppelbindung.

Eingegangen am 5. Juni 1984 [Z 865]

- [1] O. I. Kolodiaznyi, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4933; C. Wentrup, H. Briehl, G. Becker, G. Uhl, H. J. Wessely, A. Maquestau, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7194.
- [2] R. Appel, W. Paulen, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2639; *Angew. Chem.* 95 (1983) 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 785.
- [3] M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1809.
- [4] Herstellung von **2**: 3.04 g (0.01 mol) **1** werden in 80 mL wasserfreiem Toluol vorgelegt. Unter Schutzgas und Eiskühlung wird eine Lösung von 4.28 g (0.01 mol) Diphenylmethylentriphenylphosphoran in 140 mL Benzol zugetropft. Anschließend wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Silicagel, Hexan) gereinigt. Ausbeute: 1.36 g (30%); $F_p = 165^\circ\text{C}$.
- [5] Molekülstruktur von **2**: monoklin, P_2_1/n , $a = 1097.9(3)$, $b = 1730.8(4)$, $c = 1458.0(4)$ pm, $\beta = 90.06(2)^\circ$, $V = 2770.6 \cdot 10^6$ pm 3 , $\rho_{\text{ter}} = 1.09$ g/cm 3 , $Z = 4$. Direkte Methoden (SHELXTL), 2664 Reflexe, $R = 0.078$ ($R_w = 0.070$). Bindungswinkel [$^\circ$]: C_{Aryl}PC1 104, PC1C2 167, Torsionswinkel [$^\circ$]: C_{Aryl}PC1C2 172; Bindungslängen [pm]: PC1 163, C1C2 131 (Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50913, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Herstellung von **5** (Weg A): Zu 1.5 g (5 mmol) **1** in 15 mL Toluol tropft man unter Schutzgas bei Raumtemperatur die äquimolare Menge Silylphosphoran **3a**, gibt nach 30 min ca. 30 mL Acetonitril hinzu, läßt das Diphosphapropen **4** unter Eiskühlung auskristallisieren und wäscht mit Acetonitril. Schwach gelbe Kristalle, Ausbeute: 2 g (61%), Zers. = 142°C. ${}^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (32.19 MHz, C₆D₆, Standard 85proz. H₃PO₄): $\delta = -46.0$ (dd, ${}^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 66.3$, ${}^1\text{J}(\text{PH}) = 220.6$ Hz; P=C-P), 171.2 (dd, ${}^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 66.3$, ${}^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 20.1$ Hz; P=C-P); ${}^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.22$ (s, Si(CH₃)₃), 1.35–1.73 (*t*Bu), 6.04 (dd, ${}^1\text{J}(\text{PH}) = 220$, ${}^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 20$ Hz; PH), 7.47–7.62 (aromat.); ${}^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.6$ (d, ${}^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2.9$ Hz; Si(CH₃)₃), 31–38 (*t*Bu), 121–156 (aromat.), 192.7 (dd, ${}^1\text{J}(\text{PC}) = 39.5$, ${}^1\text{J}(\text{PC}) = 90.8$ Hz; P=C-P). MS (20 eV/110°C, Auswahl): m/z 597 ($M^+ - t\text{Bu}$), 540 ($M^+ - 2t\text{Bu}$), 451 ($M^+ - 2t\text{Bu}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 319 (ArylPCP⁰), 276 (ArylP⁰). – **5**: Zu einer Lösung von 2 g (3 mmol) **4** in 40 mL Ether tropft man langsam bei -60°C die äquimolare Menge einer 1.5 M *tert*-Butyllithium-Lösung, mischt gut und erwärmt danach rasch auf $+30^\circ\text{C}$. Dabei färbt sich die Lösung rot. Nach Zugabe von Trimethylsilylchlorid zur Beseitigung der entstandenen Base, Abfiltrieren des Lithiumchlorids und Einengen der Reaktionslösung wird das Produkt säulenchromatographisch (Silicagel,

Hexan) gereinigt und aus Hexan umkristallisiert; $F_p = 202$ – 204°C , Ausbeute: 0.81 g (48%).

Darstellung von **5** (Weg B): Zu 750 mg (2.5 mmol) **1** in 5 mL Toluol gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 2.5 mmol **3b** in 8 mL Ether. Nach beendet Reaktion (30 min) fügt man 2.5 mmol Trimethylsilylchlorid hinzu und röhrt 15 min. Ungelöste Rückstände werden abfiltriert und die Lösungsmittel im Ölumpenvakuum entfernt. Aufnehmen in Benzol und Ausfällen mit Acetonitril ergibt 0.49 g (35%) **5**.

- [7] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3539.
- [8] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 780.

[9] MS (70 eV): m/z 564 (M^+ , 3%), 507 ($M^+ - t\text{Bu}$, 43%); ${}^{31}\text{P}$ -NMR (32.2 MHz, C₆D₆, 25°C): $\delta = +141.2$; ${}^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): $\delta = 1.25$ (br. s), 7.25 (s); ${}^1\text{H}$ -NMR (CD₂Cl₂, -40°C): $\delta = 1.0$ (s, *o*-*t*Bu), 1.2 (s, *t*Bu), 1.55 (s, *o*-*t*Bu), 7.25 (d, Aryl); ${}^{13}\text{C}$ -NMR (20 MHz, CDCl₃, 25°C): $\delta = 276.2$ (t, ${}^1\text{J}(\text{PC}) = 58$ Hz).

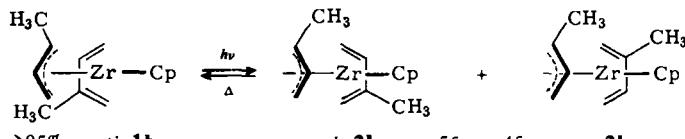
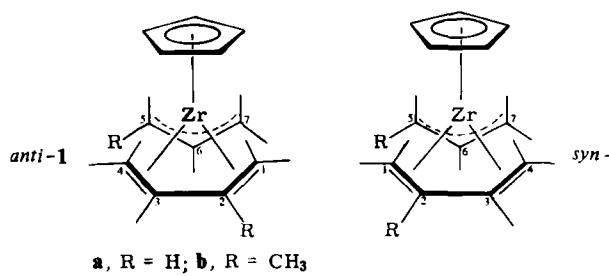
[10] Das Phosphaallen **5** wurde gleichzeitig unabhängig auf einem anderen Weg hergestellt: H. H. Karsch, H.-U. Reinacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 8.

[11] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen berichteten auch Yoshifuji et al. über die Synthese von **5**: M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.

Diastereoselektive Bildung substituierter (η^3 -Allyl)(η^4 -dien)ZrCp-Komplexe durch intramolekulare Ligandenwechselwirkung**

Von Gerhard Erker*, Klaus Berg, Reinhard Benn und Gerhard Schroth

Die meisten heute verwendeten Katalysatoren sind empirisch entwickelt worden, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, Homogenkatalysatoren nach Plan zu synthetisieren^[1]. Zentrales Problem ist dabei die Selektivitätssteuerung. Eine ausgeprägte intramolekulare Wechselwirkung zwischen verschiedenen Liganden^[2] ist eine Voraussetzung zur spezifischen Produktbildung an einem Metallzentrum. Wir haben kürzlich die isomeren (η^3 -Allyl)(η^4 -dien)ZrCp-Komplexe **1** und **2** synthetisiert^[3], die wegen der unterschiedlichen Anordnung der drei π -Liganden auch eine unterschiedliche intramolekulare Ligandenwechselwirkung erwarten lassen.



Schema 1.

Im thermodynamisch stabileren Isomer **1** öffnen sich die η^3 -Allyl- und die η^4 -Dieneinheit zum apikalen Cyclo-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Berg, Dr. R. Benn [+] G. Schroth [+] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] NMR-spektroskopische Untersuchungen.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.