

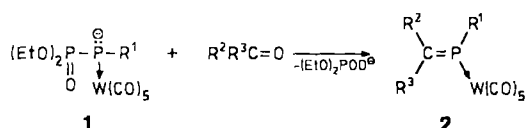
0.20 × 0.10 × 0.02 mm³, ω-2θ-Scans, 2θ_{max} = 44°, 652 Reflexe (± h, k, l), empirische Absorptionskorrektur, R_{int}(F_o) = 0.034, 97 symmetrieunabhängige Reflexe mit I_o ≥ 1 σ(I_o), 11 Variable (k_{res} = 2.20 × 10⁻⁷); R(F_o)/R_w (w = 1) = 0.038/0.042; max. Restladungsdichte normiert auf ρ_{max} (Se) = 0.027. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54191, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] *hcr*-Ta läßt sich nach dreifachem minimalem Symmetrieabbau (*I* 4/m $\bar{3}$ 2/m - *h*(3) → *I* 4/m 2/m 2/m - *k*(2) → -*e*(3) [*c'* = 3*c*] → *P* 4/n 2₁/m 2/m) in der Raumgruppe von Ta₂Se aufstellen. Die kubische Symmetrie wird dann zurückgehalten, wenn die *z*-Parameter der ansonsten unabhängigen drei Ta-Positionen (Punktlage 2*c*: 1/4 1/4 *z*) 1/12, 5/12, 9/12 betragen und *c* = 3*a* ist.
- [11] D. H. Jack, K. H. Jack, *J. Iron Steel Inst. London* 210 (1972) 790.
- [12] N. Karlsson, *J. Inst. Met.* 79 (1951) 391.
- [13] P. Verdier, P. L'Haridon, M. Maunay, R. Marchand, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 226.
- [14] G. Hütiray, J. Sölyom (Hrsg.): *Charge Density Waves in Solids, Lect. Notes Phys.* 217 (1985).

Phosphaalkene aus Monochlorphosphanen und Alkylditriphenylphosphoranen

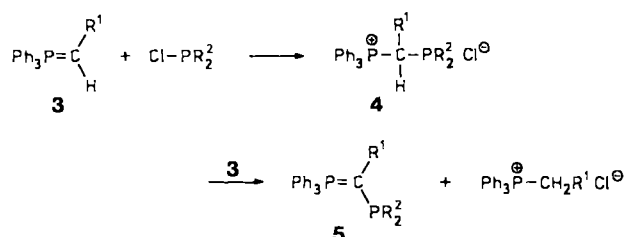
Von Gottfried Märkl* und Walter Bauer

Die kürzlich von F. Mathey et al.^[1] publizierte Synthese von komplexstabilisierten Phosphaalkenen **2** durch Carbo-nylolefinierung mit den Phosphorylphosphidkomplexen **1** veranlaßt uns, über eine neue allgemeine Synthese von Phos-



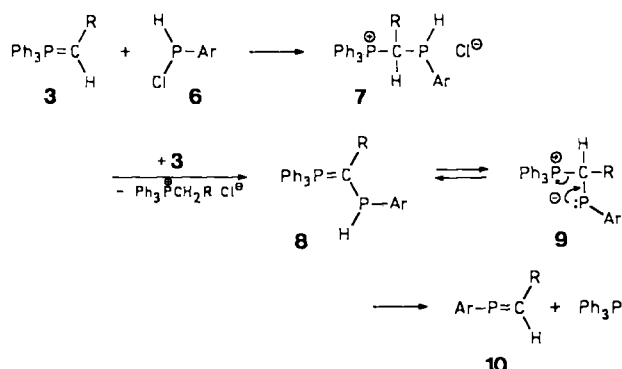
phaalkenen **10** durch Umsetzung von Alkylditriphenylphosphoranen **3** mit Chlor-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan **6** zu berichten.

Schon K. Issleib et al.^[2] hatten in mehreren Arbeiten über die Umsetzung von **3** mit Chlorphosphanen berichtet, die – in Abhängigkeit von der Reaktionsführung – zu den Phosphoniumsalzen **4** oder durch Umylidierung^[3] mit **3** zu den phosphinosubstituierten Alkylditriphenylphosphoranen **5** führt.



Bei der Umsetzung des Chlorphosphans **6**^[4] mit zwei Äquivalenten eines nicht mesomeriestabilisierten monosubstituierten Methylentriphenylphosphorans **3** (salzhaltige Ylidlösung in THF, Zugabe von **6** zu **3**, Benzol oder THF als Solvens, Raumtemperatur) scheidet sich zunächst schnell ein Äquivalent Phosphoniumsalz **7** ab; nach 5 h erhält man aus

der Lösung durch säulenchromatographische Trennung an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Petrolether(40–60 °C)/Benzol (2/1) oder Petrolether (40–60 °C) die Phosphaalkene **10**, mit Benzol wird Triphenylphosphan eluiert. Die Phosphaalkene **10** bilden sich über die Phosphoniumsalze **7**, die durch Um-



Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; a: R = H, b: R = Me, c: R = Et, d: R = *n*Pr, e: R = Ph.

ylidierung mit einem zweiten Mol Ylid **3** zu den phosphinosubstituierten Alkylditriphenylphosphoranen **8** deprotoniert werden. Diese liegen wahrscheinlich im Gleichgewicht mit den Betainen **9** vor, die schließlich unter Eliminierung von Triphenylphosphan zu **10** fragmentieren (Tabelle 1). Eine De-

Tabelle 1. Physikalische Daten der 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-2-R-1-phosphaalkene **10**.

10a , R = H [5]: Ausbeute 45%, Fp = 87–89 °C (aus CH ₃ CN) (Fp = 80 °C [5b]); ¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ = 6.79 (dd, ² J(P,H) = 28.2, ² J(H,H) = 4.56 Hz, 1 H; = CH), 7.13 (dd, ² J(P,H) = 32.3 Hz, 1 H; = CH); 1.51 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 1.33 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu), 7.39 (d, ⁴ J(P,H) = 1.17 Hz, 2 H; Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , H ₃ PO ₄): δ = +290.0; MS (70 eV): <i>m/z</i> 290 (M ⁺ , 22%), 275 (M ⁺ -CH ₃ , 52) [6]
10b , R = Me: Ausbeute 55%; öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (50/50), Kp = 200 °C/0.05 Torr (Kugelrohr), <i>E</i> -Isomer: Fp = 53–55 °C (aus CH ₃ CN), farblose Kristalle; ¹ H-NMR: δ = 7.42 (dd, ² J(P,H) = 26.0, ² J(H,H) = 8.42 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 2.14 (dd, ³ J(P,H) = 25.1, ³ J(H,H) = 8.42 Hz, 3 H; <i>E</i> , CH ₃), 7.25 (dd, ² J(P,H) = 39.96, ² J(H,H) = 7.84 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 1.27 (dd, ³ J(P,H) = 17.7, ³ J(H,H) = 7.84 Hz, 3 H; <i>Z</i> , CH ₃), 1.33 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu); 1.49 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 7.39 (d, ⁴ J(P,H) = 1.13 Hz, 2 H; Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +251.9 (<i>E</i>); +251.6 (<i>Z</i>); MS: <i>m/z</i> 304 (M ⁺ , 4%), 289 (M ⁺ -CH ₃ , 22), 276 (M ⁺ -C ₂ H ₅ , 6), 275 (M ⁺ -C ₂ H ₅ , 16) [6]
10c , R = Et: Ausbeute 44%; öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (70/30), Kp = 150 °C/0.05 Torr (Kugelrohr), in der Kälte zum Teil kristallisierend; ¹ H-NMR: δ = 7.47 (dt, ² J(P,H) = 25.6, ² J(H,H) = 8.48 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 1.12 (t, ³ J(H,H) = 7.33 Hz, 3 H; <i>E</i> , CH ₂ CH ₃), 2.51 (ddt, ³ J(H,H) = 8.48, ³ J(P,H) = 19.2 Hz, 2 H; <i>E</i> , CH ₂ CH ₃), 1.33 (s, 9 H; <i>E</i> , <i>p</i> -tBu), 7.08 (dt, ² J(P,H) = 32.1, ² J(H,H) = 7.66 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 0.78 (t, ³ J(H,H) = 7.42 Hz, 3 H; <i>Z</i> , CH ₂ CH ₃), 1.25–1.75 (m, 2 H; <i>Z</i> , CH ₂ CH ₃), 1.34 (s, 9 H; <i>Z</i> , <i>p</i> -tBu), 1.50 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 7.37 (d, ⁴ J(P,H) = 1.10 Hz, 2 H; <i>Z</i> , Aryl-H), 7.38 (d, ⁴ J(P,H) = 1.14 Hz, 2 H; <i>E</i> , Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +247.4 (<i>E</i>), +243.1 (<i>Z</i>); MS: <i>m/z</i> 318 (M ⁺ , 7%), 303 (M ⁺ -CH ₃ , 45), 276 (M ⁺ -C ₃ H ₆ , 16), 275 (M ⁺ -C ₃ H ₇ , 30) [6]
10d , R = <i>n</i> Pr: Ausbeute 21%, öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (80/20), Kp = 200 °C/0.5 Torr; ¹ H-NMR: δ = 7.17 (dt, ² J(P,H) = 39.9, ² J(H,H) = 7.59 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 7.45 (dt, ² J(P,H) = 21.1, ³ J(H,H) = 8.77 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 0.70 (t, ³ J(H,H) = 7.26 Hz, 3 H; <i>Z</i> , CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0.95 (t, ³ J(H,H) = 7.35 Hz, 3 H; <i>E</i> , CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.30–1.60 (m, 2 H; CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.40–2.58 (m, 2 H; -CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.50 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 1.33 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu), 7.38 (d, ⁴ J(P,H) = 1.09 Hz, 2 H; Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +244.6 (<i>Z</i>), +250.0 (<i>E</i>); MS: <i>m/z</i> 332 (M ⁺ , 3%), 317 (M ⁺ -CH ₃ , 14), 276 (M ⁺ -C ₄ H ₈ , 15), 275 (M ⁺ -C ₄ H ₉ , 38) [6]
10e , R = Ph [7]: Ausbeute 28%, öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (75/25), durch Umkristallisation aus CH ₃ CN/Toluol (2/1) wird das <i>E</i> -Isomer rein erhalten, Fp = 135–137 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.80 (d, ² J(P,H) = 38.0 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 8.12 (d, ² J(P,H) = 25.6 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 1.36 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu), 1.52 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 7.44 (d, ⁴ J(P,H) = 1.24 Hz, 2 H; Aryl-H), 7.22–7.57 (m, 5 H; Phenyl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +260.4 (<i>E</i>), +241.7 (<i>Z</i>); MS: <i>m/z</i> 366 (M ⁺ , 17%), 351 (M ⁺ -CH ₃ , 4), 310 (M ⁺ -C ₄ H ₈ , 5), 275 (M ⁺ -C ₇ H ₇ , 100) [6]

* Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. W. Bauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

protonierung von **7** direkt zu **9** kann nicht ausgeschlossen werden (siehe unten), nach K. Issleib et al.^[2] machen die relativen pK_s -Werte von **7** und protoniertem **3** aber die primäre Bildung der Ylide **8** wahrscheinlich.

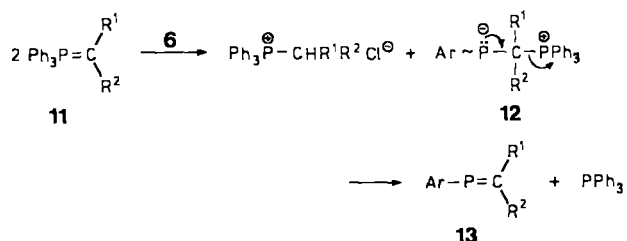
Die Umsetzung des Monochlorphosphans **6** mit disubstituierten Methylentriphenylphosphoranen **11** liefert direkt die disubstituierten Phosphaalkene **13** (Tabelle 2). Dies be-

Tabelle 2. Physikalische Daten der 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-2- R^1 -2- R^2 -1-phosphaalkene **13**.

13a, $R^1 = R^2 = \text{Me}$: Ausbeute 35%; Fp = 85–86 °C (aus CH_3CN); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.22$ (dd, $^3J(\text{P,H}) = 13.6$, $^4J(\text{H,H}) = 0.87$ Hz, 3 H; Z-CH_3), 2.11 (dd, $^3J(\text{P,H}) = 24.4$ Hz, 3 H; E-CH_3), 1.33 (s, 9 H; *p-t*Bu), 1.47 (s, 18 H; *o-t*Bu), 7.39 (d, $^4J(\text{P,H}) = 1.14$ Hz, 2 H; Aryl-H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = +223.0$; MS: m/z 318 (M^+ , 42%), 308 ($M^+ - \text{CH}_3$, 48), 276 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 63), 275 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 100) [6]

13b, $R^1 = R^2 = \text{Et}$: Ausbeute 42%, Kp = 150 °C/0.05 Torr (Kugelrohr), farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.57$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.23$ Hz, 3 H; CH_2CH_3), 0.98 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.29$ Hz, 3 H; CH_2CH_3), 2.32 (dq, $^3J(\text{P,H}) = 21$ Hz, 1 H; CH_2CH_3), 1.25–1.75 (m, 1 H; CH_2CH_3), 1.47 (s, 18 H; *o-t*Bu), 1.33 (s, 9 H; *p-t*Bu), 7.38 (d, $^4J(\text{P,H}) = 1.11$ Hz, 2 H; Aryl-H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = +225.7$; MS: m/z 346 (M^+ , 6%), 331 ($M^+ - \text{CH}_3$, 7), 317 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 95), 289 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 13), 276 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}$, 26), 275 ($M^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$, 70) [6]

deutet, daß die **7** entsprechenden intermediär gebildeten Phosphoniumsalze, die keine Ylide bilden können, direkt zu **12** deprotoniert werden müssen, um dann zu den Phosphaalkenen **13** und Triphenylphosphan zu fragmentieren.



Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; a: $R^1 = R^2 = \text{Me}$. b: $R^1 = R^2 = \text{Et}$. c: $R^1, R^2 = (\text{CH}_2)_2$. d: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$.

Die Umsetzungen von **6** mit **11c** und **11d** verlaufen – wahrscheinlich aus sterischen Gründen – weniger glatt; neben den nicht rein erhältlichen Phosphaalkenen **13c,d** entsteht als Ergebnis einer Dehydrochlorierung von **6** durch die Ylide das Diphosphen Ar-P=P-Ar in Ausbeuten bis zu 31% (orangerote Kristalle, Fp = 170–180 °C).

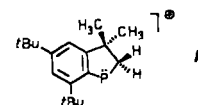
Eingegangen am 5. Juni 1989 [Z 3377]

CAS-Registry-Nummern:

3a, 3487-44-3; **3b**, 1754-88-7; **3c**, 16666-78-7; **3d**, 3728-50-5; **3e**, 16721-45-2; **6**, 86120-24-3; **10a**, 84114-18-1; (*E*)-**10b**, 123542-40-5; (*Z*)-**10b**, 123542-41-6; (*E*)-**10c**, 123542-42-7; (*Z*)-**10c**, 123542-43-8; (*E*)-**10d**, 123542-44-9; (*Z*)-**10d**, 123542-81-1; (*E*)-**10e**, 99364-92-8; (*Z*)-**10e**, 99364-93-9; **11a**, 16666-80-1; **11b**, 21481-99-2; **13a**, 123542-45-0; **13b**, 123542-46-1.

- [1] A. Marinetti, F. Mathey, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1382.
[2] K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; *ibid.* 707 (1967) 112, 120; K. Issleib, M. Lischewski, *J. Prakt. Chem.* 311 (1969) 857.
[3] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95 (1962) 58; siehe auch H. J. Bestmann, R. Zimmermann: *The Chemistry of Organophosphorus Compounds II*, Fortschr. Chem. Forsch. 20 (1971) 6.

- [4] Herstellung aus 2,4,6-Tri-*tert*-butylphosphan durch Chlorierung mit CCl_4 in Gegenwart von Azobisisobutyronitril nach J. Escudie (persönliche Mitteilung); siehe auch G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 463.
[5] a) K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 488 (1982) 75 (Nachweis nur durch das ^{31}P -NMR-Spektrum, $\delta = +289.9$); b) R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895; c) R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 213; d) G. Etemad-Moghadam, J. Bellan, C. Téchon, M. Koenig, *Tetrahedron* 43 (1987) 1793.
[6] Das in allen Phosphaalkenen **10**, **13** auftretende Signal bei m/z 275 entspricht dem Phosphaindanfragment A.



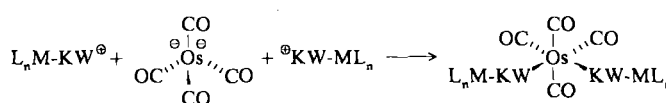
- [7] Die Daten für **10e** stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein: K. Issleib, H. Schmidt, E. Leibring, *Z. Chem.* 26 (1986) 407; Trennung der *E/Z*-Isomere und röntgenkristallographische Strukturbestimmung: R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 100.

Gezielter Aufbau dreikerniger, kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe, z. B. $[(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{Os}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5]^{2+}$ **

Von Wolfgang Beck*, Burkhard Niemer und Barbara Wagner

Professor Alfred Schmidpeter zum 60. Geburtstag gewidmet

Die nucleophile Addition von Carbonylmatalaten an koordinierte, ungesättigte Kohlenwasserstoffe in kationischen Komplexen läßt sich für die gezielte Synthese verschiedenartiger kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe nutzen^[1]. Bisher haben wir ausschließlich Monoanionen, z. B. $[\text{Re}(\text{CO})_5]^\ominus$ eingesetzt, wobei Heterobimetallkomplexe entstehen. Wir fanden nun, daß sich mit dem Dianion $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ ^[2,3] rationell dreikernige, kohlenwasserstoffverbrückte Komplexe aufbauen lassen (Schema 1).



Schema 1. KW = ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Die Komplexe **1–4** wurden durch Umsetzung von $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ mit den Kationen **5–8** (in THF) in guten Ausbeuten erhalten. Als Nebenprodukt von **1** wurde die Re_2 -Verbindung **9** nachgewiesen. Wie bei den Dialkyl(tetracarbonyl)osmium-Verbindungen *cis*- $[\text{R}_2\text{Os}(\text{CO})_4]^{13}$ stehen in **1–4** die Kohlenwasserstoffbrücken jeweils in *cis*-Stellung zueinander.

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. B. Niemer, Dipl.-Chem. B. Wagner [*] Institut für Anorganische Chemie der Universität Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Kohlenwasserstoff-verbrückte Komplexe, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Professor Dr. F. R. Kreißl, Technische Universität München, danken wir für Massenspektren, Professor Dr. G. Huttner, Universität Heidelberg, und Dr. K. Karaghiosoff, Universität München, für Diskussionen. – 13. Mitteilung: J. Breimair, M. Steimann, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.*, im Druck.