

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 30¹⁾

1-Chlor-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-phosphaethen als Synthesebaustein neuer Phosphaalkene

Rolf Appel*, Ursula Kündgen und Falk Knoch

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 29. März 1984

Durch Umsetzung von 1-Chlor-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-phosphaethen (**1**) mit Alkoholen, Aminen, Amiden, Phosphanen und metallorganischen Reagenzien werden neue, am Phosphor substituierte Phosphaalkene erhalten. Ihre Strukturen werden durch NMR-spektroskopische Daten, im Fall der Verbindungen **3a**, **5a** und **13** auch durch Röntgenbeugungsanalyse belegt. Eigenschaften und einige Reaktionen der neuen Stoffe werden mitgeteilt.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 30¹⁾

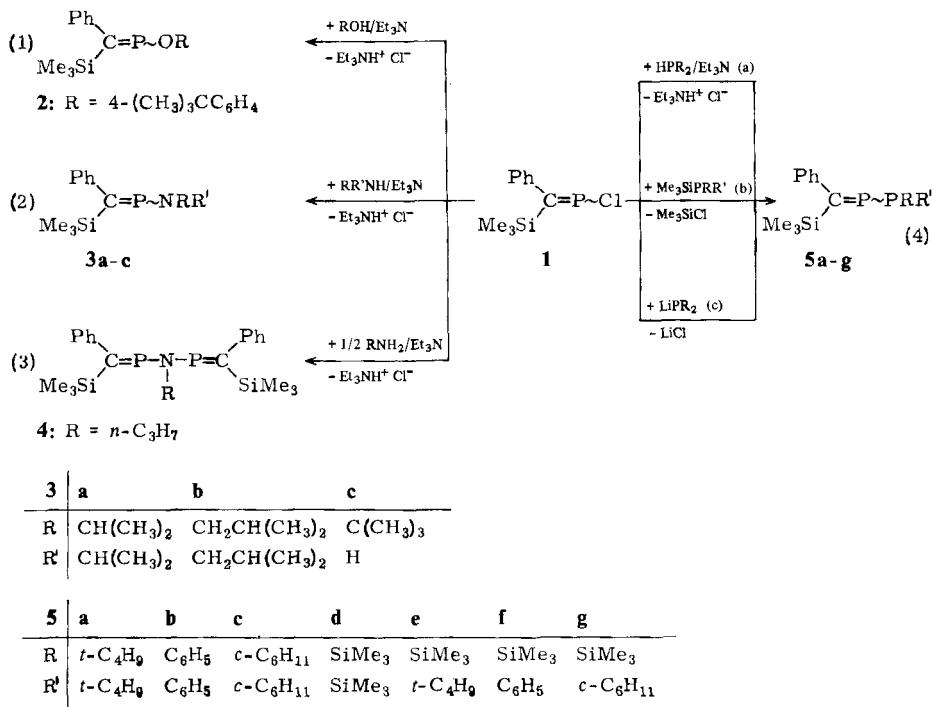
1-Chloro-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-phosphaethene as a Structural Part for New Phosphaalkenes

New phosphorus-substituted phosphaalkenes are synthesized via a reaction of 1-chloro-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-phosphaethene (**1**) with alcohols, amines, amides, phosphanes, and organometallic reagents. Their structures are well documented by NMR data and in the cases of compounds **3a**, **5a**, and **13** also by an X-ray analysis. Properties and some reactions of the new compounds are given.

Das 1-Chlor-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-phosphaethen (**1**)²⁾ eignet sich dank der leicht substituierbaren *P*-Chlorfunktion als Ausgangssubstanz für die Synthese von am Phosphor verschiedenartig substituierten Phosphaalkenen³⁾. So lassen sich mit Alkoholen und Aminen die Verbindungstypen **2**, **3** und **4** gewinnen, von denen nach den ³¹P-NMR-Spektren nur **2** als Isomerenpaar vorliegt. Mit Ausnahme von **4**, das zwar spektroskopisch sauber anfällt, aber nicht unzersetzt destilliert werden kann, können die anderen Verbindungen durch Destillation gereinigt werden. Es sind hellgelbe Öle, von denen **3a** kristallisiert. Seine durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmte Molekülstruktur ist in Abb. 1 dargestellt.

Im Unterschied zu den von *Niecke*⁴⁾ früher dargestellten Vertretern dieser Verbindungsklasse, die am N-Atom disilyliert sind, lassen sich die Phosphaalkene **3a** – **c** nicht mit Schwefel zu den entsprechenden Methylenthioxophosphoranen umsetzen.

Die Synthese der phosphinosubstituierten Phosphaalkene **5** gelingt außer durch HCl- und LiCl-Eliminierung nach Gl. (4a,c) im Fall des 1,2-Diphosphapropens **5a** durch Chlortrimethylsilan-Kondensation. Wegen der vorteilhafteren Aufarbeitung ist die Ausbeute hierbei besser. Abgesehen von **5b** lassen sich alle Vertreter dieser Verbindungsklasse entweder durch Vakuumdestillation oder Umkristallisation (**5a,f,g**) reini-



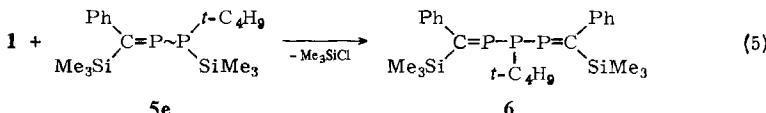
gen. Von den an der Luft zerfließenden, niedrig schmelzenden Kristallen von **5a** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Sie zeigt, daß das Molekül in der *E*-Konfiguration vorliegt (Abb. 2). Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum der anderen Verbindungen (**5b**–**g**) ist nur ein Doppeldublett zu erkennen, was mit dem Vorliegen nur eines Isomeren – vermutlich des *E*-Isomeren – zu erklären ist. Die ^{31}P -NMR-Daten zeigen für den Doppelbindungsphosphor die charakteristische Tieffeldverschiebung in einem eng begrenzten Bereich von 336.1 bis 319.7 ppm. Entsprechend findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum für den (PC)-Doppelbindungsstoff Werte zwischen 221.8 bis 206.3 ppm. Die PP-Kopplungen zeigen Werte von 232 bis 275 Hz und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die der dreifach koordinierten Diphosphane⁵⁾. Die für Phosphaalkene typische große Kopplungskonstante der (PC)-Doppelbindung ($J_{\text{P}=\text{C}}$) wird im ^{13}C -NMR-Spektrum bei **5a**–**g** im Bereich von 86.6 bis 75.6 Hz beobachtet⁶⁾.

Reaktionen der 1,2-Diphospha-2-propene **5**

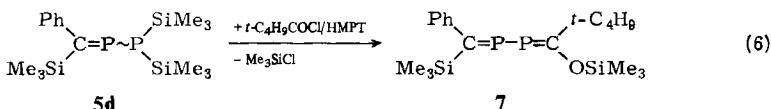
a) An der *P*-Silylfunktion

Versuche, Verbindungen mit der Atomsequenz der 2,3,4-Triphospha-1,4-pentadiene durch Umsetzung von **5e** mit **1** zu gewinnen, hatten nur begrenzten Erfolg. Die angestrebte Verbindung **6** konnte spektroskopisch nachgewiesen, aber infolge Zersetzung bei der Aufarbeitung nicht isoliert werden. Interessanterweise findet man im ^{31}P -NMR-

Spektrum von **6** anstelle des erwarteten AX_2 -Systems ein AXX' -System, wobei X und X' die gleiche chemische Verschiebung, aber unterschiedliche Kopplungen mit A besitzen und wodurch der mittlere Phosphor ein Vierliniensystem zeigt. Die unterschiedliche Kopplung ist nur bei hochauflösten Spektren zu beobachten und dürfte auf die unterschiedliche Stellung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome mit der Koordinationszahl 2 zu dem mittelständigen dreifach koordinierten Phosphor zurückzuführen sein⁶⁾.



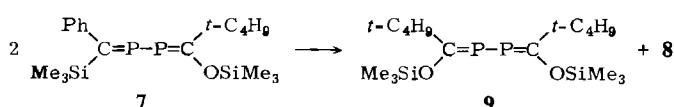
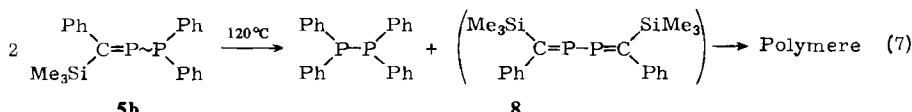
Präparativ erfolgreich verlief dagegen die Reaktion einer *P*-Silylfunktion von **5d** mit Pivaloylchlorid. Nach Zugabe einer katalytischen Menge HMPT verlief die Umsetzung glatt und ohne Nebenprodukte zum 2,3-Diphospho-1,4-butadien **7**, das analysenrein und kristallin erhalten werden konnte.



Die beiden (PC)-Doppelbindungen in **7** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum charakteristische Tieffeldverschiebungen von 327.7 und 149.2 ppm, wobei das letzte Signal in Übereinstimmung mit vergleichbaren Phosphaalkenen⁷⁾ dem Phosphor des $\text{P}=\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{t-C}_4\text{H}_9$ -Fragments zuzuordnen ist. Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen mit 215.6 und 229.0 ppm für den (PC)-Doppelbindungs-kohlenstoff keine so große Differenz, wenngleich auch hier der Kohlenstoff des $\text{P}=\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)\text{t-C}_4\text{H}_9$ -Fragments eine geringere Tieffeldverschiebung aufweist.

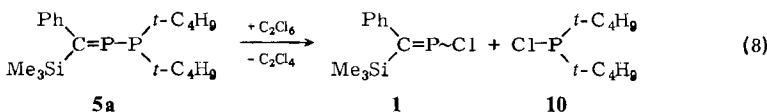
b) An der $\text{P}-\text{P}$ -Bindung

Eine typische Reaktion der Diphosphane ist die Scrambling(Austausch)-Reaktion^{8,9)}, sie konnte beim Erhitzen von **5b** auf 120 °C beobachtet werden. Die Reaktion verläuft quantitativ zum Tetraphenylidiphosphan¹⁰⁾, das durch Destillation von dem Gemisch getrennt werden kann. Zunächst dürfte noch das 2,3-Diphosphabutadien **8** entstehen, das aber bei längerem Erhitzen durch Polymerisation zum vollständigen Ablauf der Austauschreaktion beiträgt.



Eine ähnliche Symmetrisierungsreaktion wird auch im Fall des 2,3-Diphospho-1,4-butadiens **7** beobachtet. Es wandelt sich binnen weniger Stunden in siedendem Acetonitril in das monomer bei dieser Temperatur nicht beständige **8** und das aufgrund der voluminöseren *tert*-Butyl- und Siloxy-Reste stabilere 2,3-Diphosphabutadien **9** um. **9** war bereits literaturbekannt¹¹⁾, es wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

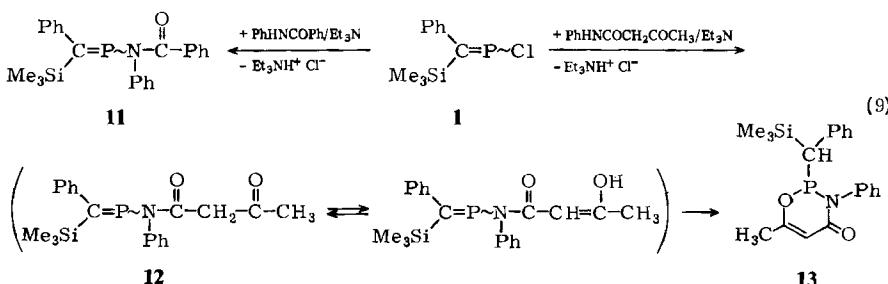
Die bereits früher bei Diphosphanen beobachtete oxidative Spaltung der P–P-Bindung durch Hexachlorethan¹²⁾ zeigen die 1,2-Diphospho-2-propene ebenfalls. Wie am Beispiel von **5a** demonstriert, werden dabei die entsprechenden Chlorphosphane **1** und **10** erhalten.



Reaktionen des 1-Chlor-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-phosphaethens (1) mit Amiden

Ähnlich glatt wie mit Aminen lässt sich **1** mit sekundären Amiden umsetzen. Mit Benzanilid wird dabei quantitativ **11** erhalten, das spektroskopisch sauber als dunkelbraunes Öl anfällt. Die Verbindung zeigt spektroskopisch keine signifikanten Abweichungen gegenüber den Aminophosphaethenen **3a–c**; dies gilt sowohl für die chemische Verschiebung als auch für die PC-Kopplungen.

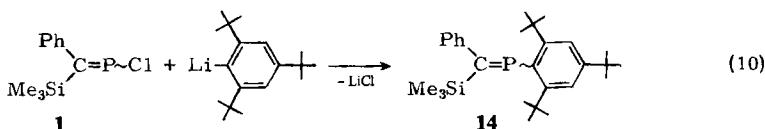
Auch bei der Reaktion mit Acetessigsäureanilid bildet sich vermutlich zunächst das Phosphaethen **12**, dessen Enolform allerdings einer spontanen intramolekularen 1,2-dipolaren Addition an die (PC)-Doppelbindung unterliegt, wodurch als Endprodukt der bisher unbekannte Heterocyclus **13** entsteht. **13** fiel analysenrein und kristallin an, so daß die Struktur durch Röntgenbeugungsanalyse gesichert werden konnte (Abb. 3).



Reaktionen von 1-Chlor-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)-1-phosphaethen (1) mit metallorganischen Verbindungen

a) Mit lithiumorganischen Verbindungen

Außer mit *tert*-Butyllithium³⁾ lässt sich **1** auch mit (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)lithium zur Verbindung **14** umsetzen, die wegen der starken Abschirmung am Phosphor durch den voluminösen Substituenten eine erstaunliche Stabilität aufweist.



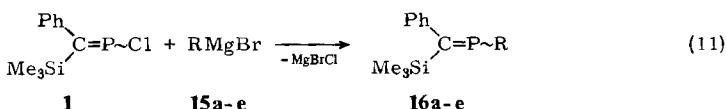
So läßt sich **14** bis 220 °C unzersetzt erhitzen, was eine destillative Reinigung ermöglicht. Das ölig anfallende Produkt verfestigt sich binnen einiger Tage zu farblosen Kristallen. Gegen Luft und Wasser ist die Verbindung beständig, aus protischen Lösungsmitteln läßt sie sich umkristallisieren. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt das Signal für den (PC)-Doppelbindungsphosphor bei 293 ppm, das für den (PC)-Doppelbindungskohlenstoff im ^{13}C -Spektrum bei 187.9 ppm auf ($J_{\text{P}-\text{C}} = 76.9$ Hz).

Weitere Versuche mit anderen Lithiumorganylen zur Darstellung neuer Alkyl- bzw. Arylphosphaethene führten nicht zum Erfolg. So wurden bei den Umsetzungen mit Phenyl-, *n*-Butyl- und Methylolithium keine Reaktionen nach Gl. (10) beobachtet.

b) Mit Grignard-Reagenzien

Eine weitere Möglichkeit zur P–C-Verknüpfung bietet die Umsetzung mit Grignard-Reagenzien¹³⁾, die auch bei der Synthese einer Reihe neuer organylsubstituierter Phosphaalkene erfolgreich eingesetzt wurde.

Die Reaktion von **1** mit den Grignard-Verbindungen **15a–e** läuft unabhängig vom Rest R spontan schon bei –78 °C ab.

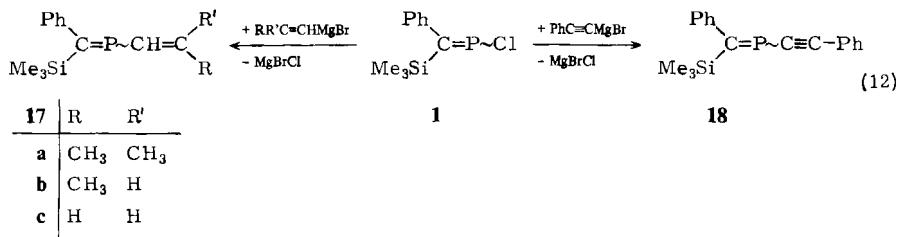


15/ 16	a	b	c	d ¹⁴⁾	e
R	C_2H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	C_6H_5	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

Bei der Aufarbeitung durch Destillation werden **16a–e** als hell- bis dunkelgelbe Öle erhalten, nur **16e** kristallisierte, nachdem es einige Stunden bei 0 °C gehalten worden war. Alle Verbindungen konnten isomeren- und analysenrein in befriedigenden bis guten Ausbeuten isoliert werden.

^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß die chemischen Verschiebungen der Alkyl- und Aryl-Verbindungen differieren. Sie liegen bei den Alkylvertretern **16a–c** mit 306, 304 und 312.8 ppm stärker tieffeldverschoben als bei den Arylvertretern **16d, e** mit 275 und 275.1 ppm. Nach unseren früheren Befunden führt eine Konjugation der (PC)-Doppelbindung zu einer Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals¹⁵⁾, so daß die relative Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale bei **16d, e** auf eine mögliche Konjugation mit dem aromatischen Rest zurückgeführt werden kann.

Die Reaktion von **1** mit Vinylmagnesiumbromiden führte jeweils zu einem Isomerenpaar der Verbindungen **17a, b**, während bei **17c** nur ein Isomeres beobachtet wird. Eine konkrete Zuordnung der Isomeren kann noch nicht getroffen werden.



Während sich das Isomerenpaar **17a** im Verhältnis 12:1 bildete, wodurch eine genauere spektroskopische Untersuchung erschwert wurde, fiel das Isomerenpaar **17b** im Verhältnis 4:1 an, so daß es spektroskopisch einwandfrei als Isomerenpaar identifiziert werden konnte. Die nach Gl. (12) dargestellten Vertreter der ungesättigt substituierten Phosphaethene sind thermisch so labil, daß die frisch destillierten dünnflüssigen Öle **17a – c** unzersetzt nur bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden können. Bei Raumtemperatur zeigen sie bereits nach wenigen Stunden eine dunklere Farbe, gleichzeitig nimmt ihre Viskosität zu. Eine spektroskopische Untersuchung dieser viskosen, dunkelbraunen Substanzen wies sie deutlich als Polymere aus, für eventuell mögliche Dimere bzw. Trimere fanden sich keine Anhaltspunkte.

Die Umsetzung von **1** mit (Phenylethynyl)magnesiumbromid verlief einheitlich, jedoch war die Substanz **18** wegen der geringen thermischen Belastbarkeit nicht destillativ zu reinigen. Es entstand ein Isomerengemisch, das im ³¹P-NMR-Spektrum Verschiebungen bei 206.7 und 224.8 ppm im Verhältnis 7:1 zeigte.

Die mit der Isomerenbildung zusammenhängenden Fragen sind noch nicht restlos geklärt und werden weiter untersucht.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenbeugungsanalysen der vorstehend beschriebenen Phosphaethene **3a, 5a** ergaben, daß beide Verbindungen *E*-konfiguriert sind.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, sind die Winkel R – P = C in Übereinstimmung mit bisher untersuchten Verbindungen^{6,11)} kleiner als 120°. Nach dem VSEPR-Modell von *Gillespie*¹⁶⁾ ist diese Winkelkontraktion wegen der starken Raumerfüllung des freien Elektronenpaares verständlich. Im scheinbaren Widerspruch zu dieser Theorie ist die Winkelkontraktion beim elektronegativeren Stickstoff kleiner als bei dem weniger elektronegativen Phosphor. Erklärbar wird dieser Befund durch die Annahme, daß bei der P – N-Bindung in **3a** im Gegensatz zur P – P-Bindung in **5a** ein Doppelbindungsanteil und somit eine größere Raumbeanspruchung vorliegt. Diese Annahme läßt sich durch folgende Befunde stützen. Ein Doppelbindungsanteil durch Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit der (PC)-Doppelbindung müßte sich in einer Verkürzung des (PN)-Bindungsabstandes, einer Aufweitung des (PC)-Doppelbindungsabstandes und einer relativen Hochfeldverschiebung¹⁵⁾ im ³¹P-NMR-Spektrum äußern.

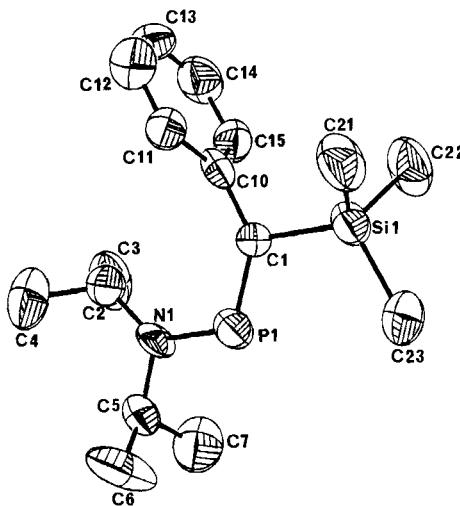


Abb. 1. Molekülstruktur von 3a

Tab. 1. Abstände und Winkel in 3a. Standardabweichungen in Klammern

Abstände (pm)		Winkel (°)			
P1N1	167.6(6)	N1P1C1	114.1(3)	C14C15C10	121.7(7)
P1C1	164.1(7)	C1Si1C21	112.8(3)	C15C14C13	120.1(9)
S1C1	189.6(7)	C1Si1C22	109.9(3)	C14C13C12	119.3(10)
Si1C21	184.4(9)	C2Si1C22	108.0(4)	C13C12C11	121.7(10)
Si1C22	185.3(8)	C1Si1C23	109.1(3)	C12C11C10	120.4(8)
Si1C23	190.1(8)	C2Si1C23	109.1(4)	C1C10C15	121.8(6)
N1C2	145.7(11)	C22Si1C23	107.9(4)	C1C10C11	121.4(6)
N1C5	148.3(9)	P1N1C2	128.7(4)	C15C10C11	116.8(7)
C1C10	148.9(10)	P1N1C5	115.0(6)		
C2C3	151.4(11)	C2N1C5	116.3(6)		
C2C4	150.6(12)	P1C1S11	113.2(4)		
C5C6	152.0(15)	P1C1C10	134.3(5)		
C5C7	149.7(14)	S1C1C10	112.4(4)		
C15C14	138.0(13)	N1C2C3	112.0(7)		
C15C10	137.6(10)	N1C2C4	112.2(7)		
C14C13	136.0(15)	C2C3C4	111.5(7)		
C13C12	132.7(15)	N1C5C6	111.5(7)		
C12C11	139.2(15)	N1C5C7	114.3(7)		
C11C10	137.5(10)	C6C5C7	110.5(8)		

Sowohl die relative Hochfeldverschiebung als auch der verkürzte P – N-Abstand lassen sich bei **3a** beobachten, während in **5a** der P – P-Einfachbindungsabstand mit der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien für die P – P-Bindung übereinstimmt¹⁷. Eine korrespondierende Aufweitung des (PC)-Doppelbindungsabstandes ist jedoch nicht zu beobachten. Analoge Befunde werden von Becker¹⁸ und in unserem Arbeitskreis¹⁹ bei siloxysubstituierten Phosphaethenen beschrieben. Erklärt wird dort die fehlende (PC)-Doppelbindungsauflaufweitung mit einer Orbitalkontraktion am Methylen-

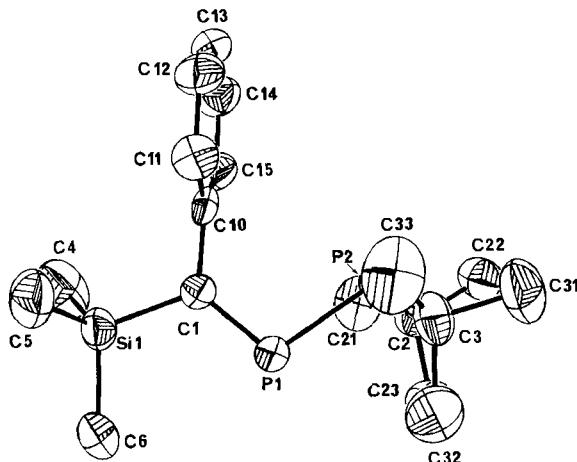


Abb. 2. Molekülstruktur von 5a

Tab. 2. Abstände und Winkel in 5a. Standardabweichungen in Klammern

Abstände (pm)			Winkel	(°)	
P1P2	222.5(2)	C14C13	134.7(8)	P2P1C1	105.1(1)
P1C1	166.9(4)	C13C12	136.5(8)	P1P2C2	99.2(2)
P2C2	188.4(5)	C12C11	137.8(7)	P1P2C3	98.7(1)
P2C3	188.9(4)	C11C10	137.4(7)	C2P2C3	111.6(2)
Si1C1	187.2(4)			C1S1C4	107.7(2)
Si1C4	185.5(6)			C1S1C5	111.4(2)
Si1C5	185.6(5)			C4S1C5	109.4(3)
Si1C6	185.6(5)			C1S1C6	109.5(2)
C1C10	149.8(6)			C4S1C6	109.5(3)
C2C22	154.5(7)			C5S1C6	109.4(2)
C2C21	152.6(7)			P1C1S1	118.8(2)
C2C23	153.0(7)			P1C1C10	125.8(3)
C3C31	152.9(7)			Si1C1C10	115.4(3)
C3C32	152.8(6)			P2C2C22	117.2(4)
C3C33	154.3(6)			P2C2C21	104.6(3)
C15C14	136.7(6)			C22C2C21	108.5(4)
C15C10	138.4(6)			P2C2C23	109.9(3)

kohlenstoffatom. Übertragen auf diese Probleme liegt bei 3a eine Orbitalkontraktion durch den elektronegativeren Stickstoff am Phosphor vor und daraus resultierend eine Verkürzung des (PC)-Doppelbindungsabstandes, die den gegenläufigen Konjugationseffekt – Aufweitung des (PC)-Doppelbindungsabstandes – gerade kompensiert.

Die Struktur der cyclischen Verbindung 13 ist in Abb. 3 dargestellt.

Das Ringgerüst von 13 ist nicht eben, die OPN- und CCC-Ringglieder bilden einen Winkel von ca. 140°. Die Abstände zwischen N1C3 (138.6 pm) und C3O2 (121.8 pm) veranschaulichen im Vergleich mit theoretisch berechneten Werten²⁰⁾ (C=O 119 pm; N–C 147 pm) sehr deutlich, daß hier eine für Amide typische O–CN-Konjugation vorliegt, was in einer C–N-Bindungsverkürzung zum Ausdruck kommt. Ferner findet

man minimale P–N- bzw. P–O-Bindungsverkürzungen mit P–N = 172.3 pm und P–O = 166.0 pm (Lit.¹⁷⁾ P–N = 176 pm und P–O = 172 pm) vor, die jedoch keinen Schluß auf einen eventuell vorhandenen Doppelbindungsanteil zulassen. Der Abstand C1–C2 zeigt mit 132.3 pm fast exakt den für (CC)-Doppelbindungen charakteristischen Wert.

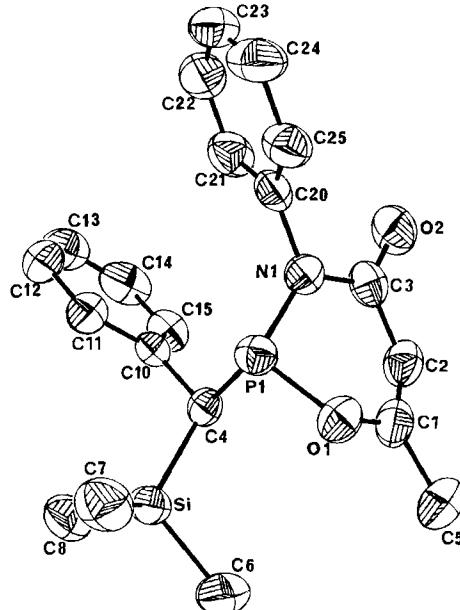


Abb. 3. Molekülstruktur von 13

Tab. 3. Abstände und Winkel in 13. Standardabweichungen in Klammern

Abstände (pm)		Winkel (°)	
P1N1	172.3(2)	C14C13	137.4(5)
P1O1	166.0(2)	C13C12	137.0(5)
P1C4	184.3(2)	C12C11	139.6(4)
N1C3	138.6(3)	C11C10	139.1(3)
N1C20	145.4(3)	C25C24	137.1(4)
O1C1	137.2(3)	C25C20	136.2(4)
C1C2	132.3(4)	C24C23	136.3(5)
C1C5	149.6(4)	C23C22	136.9(5)
C2C3	147.3(4)	C22C21	139.6(5)
C3O2	121.8(4)	C21C20	139.3(4)
C4Si1	190.9(3)		C1C2C3
C4C10	151.5(3)		N1C3C2
Si1C6	185.9(3)		N1C3O2
Si1C7	186.1(3)		C2C3O2
Si1C8	186.3(3)		P1C4Si1
C15C14	137.5(4)		P1C4C10
C15C10	139.2(4)		Si1C4C10
		C4Si1C6	109.3(1)
		C4Si1C7	110.6(1)
		N1C20C25	119.7(2)
		N1C20C21	120.9(2)
		C25C20C21	119.4(3)

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen. Arbeiten im Hochvakuum (Destillation, Sublimation) erfolgten in speziellen Apparaturen, die zwischen Pumpe und Destillationsblase einen Mindestquerschnitt von 25 mm besitzen. Die eingesetzten Reagenzien wurden nach bekannten Verfahren dargestellt (s. Arbeitsvorschriften).

NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian CFT 20, FT 80 A, 32.4 MHz, H_3PO_4 ext.; ^1H -NMR: Varian EM 390, TMS int.; ^{13}C -NMR: Varian FT 80 A, Bruker WH 90, 22.6 MHz, TMS int.; für Tieffeldverschiebung gelten positive Vorzeichen und umgekehrt. – Schmelzpunkte: Bestimmung in abgeschmolzenen Kapillaren, nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor E. Pascher, Bonn.

(4-*tert*-Butylphenoxy)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (2) (zwei Isomere α , β im Verhältnis 10:1): Zu einer Lösung von 3.42 g (15.0 mmol) Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (1)²) und 1.52 g (15.0 mmol) Triethylamin in 70 ml *n*-Hexan werden unter Rühren in einem Guß 2.25 g (15.0 mmol) 4-*tert*-Butylphenol bei -60°C zugegeben. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und röhrt weitere 2 h. Nach dem Abfiltrieren des Aminhydrochlorids und dem Einengen der Lösung i. Vak. bei Raumtemp. wird im Diffusionspumpenvakuum fraktionierend destilliert. Ausb. 3.2 g (63%), Sdp. $146^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr.

Isomeres α : $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 290.7$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.23$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 2.4$ Hz, CSiCH₃), 1.21 (s, CCH₃), 7.35–6.68 (m, C₆H₄). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 4.9$ Hz, CSiC), 31.4 (s, CH₃), 33.9 (s, C₆H₄C), 144.9 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 48.3$ Hz).

Isomeres β : $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 322.5$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.22$ (s, PCSiCH), 1.02 (s, CCH₃), 7.35–6.68 (m, C₆H₄). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.49$ (s, CSiC), 31.5 (s, CH₃), 34.1 (s, C₆H₄C).

Umsetzungen von 1 mit Aminen zu den Methylenphosphoranen 3a–c

Zu einer Lösung von 11.4 g (50 mmol) 1²) in 300 ml *n*-Hexan gibt man 5.06 g (50 mmol) Triethylamin. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und anschließend unter Rühren die genau dosierte Menge **a**: 5.05 g (50 mmol) Diisopropylamin; **b**: 6.45 g (50 mmol) Bis(2-methylpropyl)amin; **c**: 3.65 g (50 mmol) *tert*-Butylamin in einem Guß zugesetzt. Das Reaktionsgemisch läßt man auf Raumtemp. erwärmen und röhrt ca. 2 h nach. Das Aminhydrochlorid wird nun abfiltriert und mit 2 \times 15 ml *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bei Raumtemp. i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und anschließend im Diffusionspumpenvakuum fraktionierend destilliert.

(Diisopropylamino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (3a)³: Ausb. 9.25 g (63%), Sdp. $75^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr, Schmp. 46°C . – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 237.6$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.18$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 0.95$ Hz, CSiCH), 1.17 (d, $J_{\text{CHCH}} = 5.97$ Hz, NCCH), 3.87–3.36 (m, PNCH), 7.11–5.55 (m, C₆H₅). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.59$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 11.7$ Hz, PCSiC), 24.1 (d, $J_{\text{PNCC}} = 7.1$ Hz, NCC), 48.64 (d, $J_{\text{PNC}} = 4.1$ Hz, NC), 124.53 (s, C-4 aromat.), 127.93 (s, C-3 aromat.), 128.59 (d, $J_{\text{PCCC}} = 7.0$ Hz, C-2 aromat.), 144.72 (d, $J_{\text{PCC}} = 13.6$ Hz, C-1 aromat.), 138.13 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 72.2$ Hz, P=C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{NPSi}$ (293.5) Ber. C 65.48 H 9.61 N 4.77 P 10.55 Si 9.57
Gef. C 65.21 H 9.50 N 4.61 P 10.60 Si 9.36 Molmasse 293 (MS)

[Bis(2-methylpropyl)amino][phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (3b): Ausb. 13.6 g (86%), Sdp. $84^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 245.4$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.36$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 2.4$ Hz, CSiCH), 0.65 (d, $J_{\text{CHCH}} = 9.0$ Hz, NCCCH), 2.05–1.53 (m, NCCH), 2.91 (pt, $J_{\text{CHCH}} = 12.1$ Hz, NCH), 7.74–7.13 (m, C₆H₅). – $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.42$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 5.9$ Hz, CSiC), 19.8 (s, NCCC), 27.2 (s, NCC), 59.0 (d, $J_{\text{PNC}} = 10.8$ Hz, PNC), 124.3 (s, C-4 aromat.), 127.7 (s, C-3 aromat.), 128.9 (d, $J_{\text{PCCC}} = 6.9$ Hz, C-2 aromat.), 143.2 (d, $J_{\text{PCC}} = 12.7$ Hz, C-1 aromat.), 138.78 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 69.9$ Hz, P=C).

(tert-Butylamino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (3c): Ausb. 3.65 g (25%), Sdp. 64 °C/10⁻² Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 238 (s, =P). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.01 (d, J_{PCSiCH} = 1.6 Hz, CSiCH), 1.12 (s, NCCH), 4.12 (d, J_{PNH} = 16.5 Hz, NH), 7.56 – 6.79 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -2.0 (d, J_{PCSiC} = 9.6 Hz, CSiC), 30.4 (d, J_{PNCC} = 7.3 Hz, NCC), 49.6 (d, J_{PNC} = 7.8 Hz, NC), 122.9 (d, J_{PCCCC} = 0.9 Hz, C-4 aromat.), 126.3 (d, J_{PCCC} = 2.2 Hz, C-2 aromat.), 126.9 (s, C-3 aromat.), 139.1 (d, J_{PCC} = 10.5 Hz, C-1 aromat.), 141.6 (d, J_{P=C} = 59.5 Hz, P=C). – IR (Film): 3330 – 3320 cm⁻¹ (N – H).

N-Propyliminobis[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (4): Zu einer Lösung von 2.88 g (10.0 mmol) **1²** in 150 ml Diethylether werden 1.02 g (10.0 mmol) Triethylamin gefügt. Die Lösung wird auf -78 °C gekühlt und unter Rühren die genau dosierte Menge von 0.03 g (5.0 mmol) *n*-Propylamin hinzugefügt. Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmen und ca. 4 h nachröhren. Nach dem Abfiltrieren des Aminhydrochlorids wird das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen. Das Rohprodukt kann nicht weiter aufgearbeitet werden, da es sich bei thermischer Belastung zersetzt. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 265.6 (s, =P). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.38 (d, J_{PCSiCH} = 3.6 Hz, CSiCH), 1.15 (t, J_{CHCH} = 3.1 Hz, NCCCH), 1.66 (m, NCCH), 3.27 (m, NCH), 8.03 – 7.12 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -0.66 (pt, J_{PCSiC} = 5.7 Hz, CSiC), 10.33 (s, NCCC), 24.4 (s, NCC), 46.6 (dd, J_{PNC} = 20.2 Hz, NC), 125.9 (s, C-4 aromat.), 127.6 (s, C-3 aromat.), 141.9 (pt., J_{PCC} = 11.2 Hz, C-1 aromat.), 163.6 (dd, J_{P=C} = 81.6 Hz, P=C).

Reaktionen von 1 mit Phosphanen vom Typ (CH₃)₃SiPR' zu den Methylendiphosphanen 5a, b, d – g

Zu einer auf -15 °C gekühlten Lösung von 6.84 g (30 mmol) **1²** in 50 ml Toluol wird innerhalb 1 h eine Lösung von **a**: 6.54 g (30 mmol) Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphan²¹; **b**: 7.74 g (30 mmol) Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan²²; **d**: 7.50 g (30 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan²³; **e**: 7.02 g (30 mmol) *tert*-Butylbis(trimethylsilyl)phosphan²⁴; **f**: 7.62 g (30 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan²⁵; **g**: 7.80 g (30 mmol) Cyclohexylbis(trimethylsilyl)phosphan²⁵ in 30 ml Pentan zugetropft. Anschließend lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemp. kommen und röhrt ca. 6 – 10 h nach. Die Lösungsmittel und das Trimethylsilylchlorid werden nun bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. **5a, d, e, f** und **g** werden im Diffusionspumpenvakuum fraktionierend destilliert.

*1,1-Di-*tert*-butyl-2-[phenyl(trimethylsilyl)methylen]diphosphan (5a)³:* Ausb. 6.87 g (68%), Sdp. 81 °C/10⁻⁴ Torr, Schmp. 67 °C, dunkelrote Kristalle. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 330.7 (d, J_{PP} = 232.4 Hz, =P), 16.2 (d, J_{PP} = 232.4 Hz, -P). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.13 (s, CSiCH), 1.18 (d, J_{PCCH} = 10.5 Hz, PCCH), 7.43 – 6.64 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -0.3 (d, J_{PCSiC} = 9.5 Hz, CSiC), 31.3 (dd, J_{PCC} = 13.9 Hz, J_{PPCC} = 2.8 Hz, PCC), 33.4 (dd, J_{PC} = 30.9 Hz, J_{PPC} = 2.6 Hz, PPC), 125.8 (s, C-4 aromat.), 126.8 (s, C-2 aromat.), 127.3 (s, C-3 aromat.), 147.6 (dd, J_{PCC} = 24.9 Hz, J_{PPCC} = 12.7 Hz, C-1 aromat.), 221.2 (dd, J_{P=C} = 82.4 Hz, J_{PP=C} = 10.3 Hz, P=C).

C₁₈H₃₂P₂Si (338.5) Ber. C 63.87 H 9.53 P 18.30 Si 8.30

Gef. C 63.55 H 9.50 P 18.10 Si 8.50

1,1-Diphenyl-2-[phenyl(trimethylsilyl)methylen]diphosphan (5b): Spektroskopisch sauberes, dunkelrotes Öl, das einer weiteren Aufarbeitung aufgrund seiner Instabilität bei thermischer Belastung nicht zugänglich ist. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 324.3 (d, J_{PP} = 250 Hz, =P), -17.9 (d, J_{PP} = 250 Hz, -P). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.17 (s, CSiCH), 7.60 – 6.57 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 0.5 (d, J_{PCSiC} = 8.4 Hz, PCSiC), 125.1 (dd, J_{PCCCC} = 8.6 Hz, J_{PPCCC} = 2.4 Hz, P-C-3 aromat.), 125.6 (s, C-4 aromat.), 127.8 (s, P-C-4 aromat.), 128.7 (s, C-3 aromat.), 133.8 (dd, J_{PCC} = 17.9 Hz, J_{PPCC} = 4.5 Hz, P-C-2 aromat.), 138.2 (dd, J_{PCC} = 12.2 Hz, J_{PPCC} = 5.5 Hz, C-1 aromat.), 146.7 (dd, J_{PC} = 14.8 Hz, J_{PPC} = 10.8 Hz, P-C-1

aromat.), 216.2 (dd, $J_{P=C} = 75.6$ Hz, $J_{PP=C} = 16.1$ Hz, P=C). – IR (Film): 1428 cm^{-1} (P – C_6H_5).

2-[Phenyl(trimethylsilyl)methylen]-1,1-bis(trimethylsilyl)diphosphan (5d): Die Substanz destilliert als orange-rotetes, zähes Öl. Ausb. 9.74 g (88%), Sdp. 75 – 80 $^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 319.7$ (d, $J_{PP} = 250$ Hz, =P), –163.4 (d, $J_{PP} = 250$ Hz, –P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.2$ (s, PCSiCH), 0.22 (d, $J_{PSiCH} = 5.9$ Hz, PSiCH), 7.40 – 6.60 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.2$ (d, $J_{PCSiC} = 5.9$ Hz, CSiC), 2.2 (dd, $J_{PSiC} = 11.0$ Hz, $J_{PPSiC} = 3.2$ Hz, PSiC), 125.4 (s, C-3 aromat.), 125.8 (d, $J_{PCCC} = 8.3$ Hz, C-2 aromat.), 127.7 (s, C-4 aromat.), 146.9 (dd, $J_{PCC} = 14.5$ Hz, $J_{PPCC} = 39.5$ Hz, C-1 aromat.), 216.6 (d, $J_{P=C} = 86.6$ Hz, P=C). $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Si}_3$ (370.6) Ber. C 51.85 H 8.70 Gef. C 51.55 H 8.63

1-tert-Butyl-2-[phenyl(trimethylsilyl)methylen]-1-(trimethylsilyl)diphosphan (5e): Nach der Destillation erhält man ein dunkelrotes, zähes Öl, Ausb. 9.02 g (85%), Sdp. 80 $^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 330.9$ (d, $J_{PP} = 254.5$ Hz, =P), 47.3 (d, $J_{PP} = 254.5$ Hz, –P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (d, $J_{PSiCH} = 6.9$ Hz, PSiCH), 0.18 (d, $J_{PSiCH} = 2.3$ Hz, CSiCH), 1.31 (d, $J_{PCH} = 14.8$ Hz, PCCH), 7.68 – 6.85 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.2$ (d, $J_{PCSiC} = 5.3$ Hz, CSiC), 1.4 (dd, $J_{PSiC} = 9.2$ Hz, $J_{PPSiC} = 2.9$ Hz, PSiC), 31.3 (dd, $J_{PC} = 20.5$ Hz, $J_{PPC} = 6.6$ Hz, PC), 32.8 (dd, $J_{PCC} = 12.5$ Hz, $J_{PPCC} = 5.4$ Hz, PCC), 125.4 (s, C-4 aromat.), 125.8 (dd, $J_{PCCC} = 9.1$ Hz, $J_{PPCCC} = 1.7$ Hz, C-2 aromat.), 127.6 (s, C-3 aromat.), 147.5 (dd, $J_{PCC} = 15.4$ Hz, $J_{PPCC} = 9.5$ Hz, C-1 aromat.), 206.3 (dd, $J_{P=C} = 82.8$ Hz, $J_{PP=C} = 5.7$ Hz, P=C).

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{Si}_2$ (354.5) Ber. C 57.58 H 9.11 P 17.47 Gef. C 57.56 H 9.16 P 17.30

1-Phenyl-2-[phenyl(trimethylsilyl)methylen]-1-(trimethylsilyl)diphosphan (5f): Die Substanz destilliert als rotes, zähes Öl, das nach einigen Stunden kristallisiert, Ausb. 5.06 g (45%), Sdp. 94 $^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, Schmp. 63 $^{\circ}\text{C}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 319.8$ (d, $J_{PP} = 275.6$ Hz, =P), 68.9 (d, $J_{PP} = 275.6$ Hz, –P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.07$ (d, $J_{PSiCH} = 9.75$ Hz, PSiCH), 0.13 (d, $J_{PSiCH} = 1.35$ Hz, PCSiCH), 7.60 – 6.54 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.5$ (dd, $J_{PSiC} = 10.0$ Hz, $J_{PPSiC} = 2.5$ Hz, PSiC), –0.4 (d, $J_{PCSiC} = 4.8$ Hz, CSiC), 134.8 (dd, $J_{PCC} = 16.9$ Hz, $J_{PPCC} = 7.0$ Hz, C-C-1 aromat.), 147.0 (dd, $J_{PC} = 14.7$ Hz, $J_{PPC} = 9.5$ Hz, P-C-1 aromat.), 212.8 (dd, $J_{P=C} = 81.7$ Hz, $J_{PP=C} = 4.5$ Hz, P=C).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{Si}_2$ (374.5) Ber. C 60.93 H 7.53 Gef. C 61.57 H 7.79

1-Cyclohexyl-2-[phenyl(trimethylsilyl)methylen]-1-(trimethylsilyl)diphosphan (5g): Das Produkt siedet als orange-rotetes, zähes Öl, welches nach einigen Stunden kristallisiert. Ausb. 7.67 g (67%), Sdp. 97 $^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, Schmp. 37 – 42 $^{\circ}\text{C}$. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 332.4$ (d, $J_{PP} = 260$ Hz, =P), –67.5 (d, $J_{PP} = 260$ Hz, –P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.13$ (d, $J_{PSiCH} = 3$ Hz, PSiCH), 0.18 (s, PCSiCH), 2.08 – 1.04 (m, C_6H_{11}), 7.46 – 6.68 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.3$ (d, $J_{PCSiC} = 9.2$ Hz, PCSiC), 0.6 (dd, $J_{PSiC} = 10.3$ Hz, $J_{PPSiC} = 2.9$ Hz, PSiC), 25.9 (s, PCCCCH₂), 32.6 (dd, $J_{PC} = 17.8$ Hz, $J_{PPC} = 12.2$ Hz, PCH), 34.4 (dd, $J_{PCC} = 12.2$ Hz, $J_{PPCC} = 5.9$ Hz, PCCH₂), 49.9 (s, PCCCCH₂), 125.5 (s, C-4 aromat.), 125.8 (d, $J_{PCCC} = 2.2$ Hz, C-2 aromat.), 127.7 (s, C-3 aromat.), 147.5 (dd, $J_{PCC} = 14.7$ Hz, $J_{PPCC} = 9.5$ Hz, C-1 aromat.), 214.3 (dd, $J_{P=C} = 81.7$ Hz, $J_{PP=C} = 2.9$ Hz, P=C).

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Si}_2$ (380.6) Ber. C 59.96 H 9.00 Gef. C 60.60 H 9.04

Reaktionen von 1 mit Phosphanen vom Typ HP⁺R₂ zu 5a – c

Zu einer auf –78 $^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 6.84 g (30 mmol) **1**²⁾ und 3.04 g (30 mmol) Triethylamin in 250 ml *n*-Hexan tropft man innerhalb 3 h eine Lösung von **a**: 4.38 g (30 mmol) *Di-tert-butylphosphoran*^{22,26}; **b**: 5.58 g (30 mmol) *Diphenylphosphoran*^{22,26}; **c**: 5.94 g (30 mmol) *Dicyclohexylphosphoran*^{22,26} in 150 ml Hexan unter Rühren zu. Man lässt auf Raumtemp. erwärmen und filtriert das Aminhydrochlorid ab. Nach dem Auswaschen des Niederschlags mit 2 \times 30 ml

Hexan werden die Filtrate vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Weitere Aufarbeitung s. o. – **5a**: Ausb. 5.42 g (53%). **5b**: Ausb. s. o.

1,1-Dicyclohexyl-2-[phenyl(trimethylsilyl)methylen]diphosphoran (5c): Nach dem Abziehen des Lösungsmittels fällt **5c** als amorphes, hellrotes Pulver an, das aus *n*-Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 5.63 g (48%), Schmp. 74–76 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 336.1$ (d, $J_{\text{PP}} = 237.7$ Hz, =P), –10.9 (d, $J_{\text{PP}} = 237.7$ Hz, –P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.18$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 0.1$ Hz, CSiCH), 1.52 (m, C_6H_{11}), 7.60–6.77 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.4$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 8.8$ Hz, CSiC), 26.3 (s, PCCCC), 27.7 (d, $J_{\text{PCCC}} = 8.7$ Hz, PCCCH₂), 31.2 (pt, $J_{\text{PCC}} = 15.4$ Hz, PCCH₂), 33.4 (dd, $J_{\text{PC}} = 21.3$ Hz, $J_{\text{PPC}} = 6.6$ Hz, PCH), 125.2 (s, C-4 aromat.), 125.3 (dd, $J_{\text{PCCC}} = 8.4$ Hz, $J_{\text{PPCCC}} = 2.1$ Hz, C-2 aromat.), 127.4 (s, C-3 aromat.), 147.5 (dd, $J_{\text{PCC}} = 16.1$ Hz, $J_{\text{PPCC}} = 10.2$ Hz, C-1 aromat.), 221.8 (dd, $J_{\text{P=C}} = 86.6$ Hz, $J_{\text{PP=C}} = 7.3$ Hz, P=C).

Reaktion von 1 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid zu 5d: 6.84 g (30 mmol) **1²⁾** werden in 250 ml *n*-Hexan gelöst und auf –78 °C gekühlt. Dazu tropft man unter Röhren innerhalb 3 h eine Lösung von 8.22 g (30 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid × 1 Monoglyme²⁷⁾ in 120 ml Toluol. Nach dem Auftauen der Reaktionslösung auf Raumtemp. wird das LiCl abfiltriert und 2mal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. bei Raumtemp. eingengt und anschließend mit ca. 60 ml *n*-Hexan versetzt, um restliches LiCl zu fällen. Nach dem erneuten Abfiltrieren des Salzes und dem Einengen der Lösung i. Vak. wird fraktionierend destilliert (s. o.). Ausb. 9.25 g (83%).

2-*tert*-Butyl-1,3-bis[phenyl(trimethylsilyl)methylen]triphosphoran (6): Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 1.77 g (5.0 mmol) **5e** in 20 ml Toluol wird innerhalb von 20 min eine Lösung von 1.14 g (5.0 mmol) **1²⁾** in 5 ml Toluol zugetropft. Nach dem Auftauen der Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die tiefrote Lösung wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand besteht aus spektroskopisch sauberem **6**. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.7$ (dd, $J_{\text{PP}} = 262.0$ Hz, $J_{\text{PP}} = 269.4$ Hz, =P), 319.1 (dd, $J_{\text{PP}} = 263.1$ Hz, $J_{\text{PP}} = 268.6$ Hz, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s, PCSiCH), 1.12 (d, $J_{\text{PCCH}} = 11.4$ Hz, PCCH), 7.45–6.37 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.6$ (t, $J_{\text{PCSiC}} = 4.2$ Hz, PCSiC), 30.5 (m, PCC₃), 33.5 (dt, $J_{\text{PC}} = 24.7$ Hz, $J_{\text{PPC}} = 3.6$ Hz, PC), 125.3 (s, C-4 aromat.), 126.2 (m, C-2 aromat.), 127.5 (s, C-3 aromat.), 146.3 (pt, $J_{\text{PCC}} = 8.1$ Hz, C-1 aromat.), 215.2 (m, C=P).

1-*tert*-Butyl(trimethylsiloxy)methylen-2-[phenyl(trimethylsilyl)methylen]diphosphoran (7): 3.7 g (10 mmol) **5d** in 50 ml Toluol werden unter Röhren mit 1.2 g (10 mmol) Pivaloylchlorid und ca. 0.1–0.2 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) versetzt. Bei der Zugabe des HMPT verfärbt sich die Lösung sofort. Es wird weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt und danach das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Schwerflüchtige Verunreinigungen entfernt man im Diffusionspumpenvakuum (10^{-4} Torr) bei max. 25–30 °C. Das zurückbleibende dunkelrote, zähe Öl wird aus Pentan umkristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren ist die Substanz HMPT-frei und analysenrein. Ausb. 1.22 g (32%), Schmp. 54 °C. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 327.7$ (d, $J_{\text{PP}} = 287.5$ Hz, P=CSiC), 149.2 (d, $J_{\text{PP}} = 287.5$ Hz, P=COSiC). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.17$ (d, $J_{\text{PCOSiCH}} = 0.9$ Hz, PCOSiCH), 0.63 (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 2.4$ Hz, PCSiCH), 1.17 (d, $J_{\text{PCCCH}} = 3.0$ Hz, PCCCH), 7.55–6.85 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.5$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 4.5$ Hz, PCSiC), 1.5 (d, $J_{\text{PCOSiC}} = 9.0$ Hz, PCOSiC), 29.3 (d, $J_{\text{PCCC}} = 12.5$ Hz, PCCCH₃), 45.1 (d, $J_{\text{PCC}} = 22.6$ Hz, PCC), 125.3 (dd, $J_{\text{PCCC}} = 8.2$ Hz, $J_{\text{PPCCC}} = 3.2$ Hz, C-2 aromat.), 125.4 (s, C-4 aromat.), 127.9 (s, C-3 aromat.), 147.4 (dd, $J_{\text{PCC}} = 14.2$ Hz, $J_{\text{PPCC}} = 11.0$ Hz, C-1 aromat.), 215.6 (dd, $J_{\text{P=C}} = 76.6$ Hz, $J_{\text{PP=C}} = 4.3$ Hz, P=COSi), 229.0 (dd, $J_{\text{P=C}} = 86.0$ Hz, $J_{\text{PP=C}} = 6.5$ Hz, P=CSi).

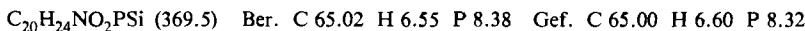
$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{OSi}_2$ (382.6) Ber. C 56.51 H 8.43 P 16.20 Si 14.68
Gef. C 56.44 H 8.35 P 16.50 Si 14.30

Reaktionen von 1 mit Amiden zu 11 und 13

In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 2.28 g (10.0 mmol) 1²) und 1.02 g (10.0 mmol) Triethylamin in 30 ml Diethylether gibt man unter Rühren in einem Guß für 11: 1.77 g (10 mmol) Benzaniilid; für 13: 1.97 g (10 mmol) Acetessigsäureanilid. Nun lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemp. kommen und röhrt ca. 3 h nach. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Aminhydrochlorids mit *n*-Hexan werden die vereinigten Filtrate i. Vak. bei Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit.

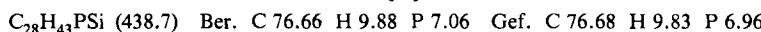
(N-Phenylbenzamido)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (11): Das restliche Aminhydrochlorid wird zusammen mit leicht flüchtigen Verunreinigungen im Diffusionspumpenvakuum (10^{-4} Torr) entfernt. 11 fällt als zähes, dunkelrot-braunes Öl an und ist einer weiteren Aufarbeitung nicht zugänglich. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 269$ (s, $=\text{P}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.14$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 3.9$ Hz, CSiCH), 7.42 – 6.34 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.0$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 9.7$ Hz, CSiC), 134.4 (d, $J_{\text{PNCC}} = 2.2$ Hz, C-1 aromat.), 140.7 (d, $J_{\text{PCC}} = 10.3$ Hz, C-1 aromat.), 141.5 (d, $J_{\text{PNC}} = 2.2$ Hz, C-1 aromat.), 173.2 (d, $J_{\text{PNC}} = 5.9$ Hz, CO), 188.0 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 84.7$ Hz, $\text{P}=\text{C}$). – IR (Film): 1670 cm^{-1} (C=O).

2,3-Dihydro-6-methyl-3-phenyl-2-[phenyl(trimethylsilyl)methyl]-4H-1,3,2-oxazaphosphorinin-4-on (13): Vom dunkelroten, ölichen Rohprodukt wird das restliche Aminhydrochlorid entweder in *n*-Hexan ausgefällt oder/und durch Sublimation an der Diffusionspumpe (10^{-4} Torr) entfernt. Der zurückbleibende zähe Brei wird zweimal aus Diethylether umkristallisiert. Ausb. 1.98 g (54%), Schmp. 133°C . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 140.5$ (s, $=\text{P}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.12$ (s, CSiCH), 2.10 (s, POCCH), 3.72 (d, $J_{\text{PCH}} = 2.4$ Hz, PCH), 5.58 (s, $\text{C}=\text{CH}$), 7.36 – 6.29 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.2$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 5.7$ Hz, CSiC), 21.8 (s, POCC), 39.4 (d, $J_{\text{PC}} = 56.5$ Hz, PC), 103.9 (d, $J_{\text{POCC}} = 6.7$ Hz, $\text{POC}=\text{C}$), 135.7 (d, $J_{\text{PNC}} = 6.5$ Hz, C-1 aromat.), 139.4 (d, $J_{\text{PCC}} = 19.0$ Hz, C-1 aromat.), 161.5 (d, $J_{\text{POC}} = 2.2$ Hz, POC), 164.6 (d, $J_{\text{PNC}} = 9.6$ Hz, PNC=O). – IR (KBr): 1670 (C=O), 1050 cm^{-1} (P=O).



Reaktionen von 1 mit Metallorganylen

[Phenyl(trimethylsilyl)methylen](2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphoran (14): In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 6.84 g (30 mmol) 1²) in 150 ml *n*-Hexan wird unter Rühren eine Lösung von 7.56 g (30 mmol) (2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)lithium²⁸) in 25 ml THF und 25 ml Pentan innerhalb von 1.5 h zugetropft. Man lässt die Reaktionslösung auftauen und röhrt 3 h nach. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand mit ca. 100 ml *n*-Hexan aufgenommen. Hierbei fällt das Lithiumchlorid aus, es wird abfiltriert und mit 2 \times 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingeengt und der orange-rote Rückstand im Diffusionspumpenvakuum fraktionierend destilliert. 14 siedet als hellgelbes, sehr zähes Öl, welches nach einigen Tagen kristallisiert und aus *n*-Hexan oder Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 5.7 g (43%), Sdp. 95 – 100°C , Schmp. 64°C . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 293$ (s, $=\text{P}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.24$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 2.5$ Hz, PCSiCH), 1.23 (s, 4-CCH₃), 1.42 (s, 2,6-CCH₃), 7.45 – 6.36 (m, C_6H_5 , C_6H_2). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.8$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 12.0$ Hz, CSiC), 33.2 (s, 4-CC), 35.4 (d, $J_{\text{PCCCC}} = 7.8$ Hz, 2,6-CCH₃), 36.5 (s, 4-C), 39.7 (s, 2,6-C), 122.9 (s, C-C-2 aromat.), 126.5 (s, P-C-4 aromat.), 128.1 (s, C-C-4 aromat.), 128.6 (s, C-C-3 aromat.), 139.5 (d, $J_{\text{PC}} = 74.3$ Hz, P-C-1 aromat.), 145.6 (d, $J_{\text{PCC}} = 16.6$ Hz, C-C-1 aromat.), 153.4 (d, $J_{\text{PCC}} = 79.6$ Hz, P-C-2 aromat.), 155.5 (d, $J_{\text{PCCC}} = 1.7$ Hz, P-C-3 aromat.), 187.9 (d, $J_{\text{P}=\text{C}} = 76.9$ Hz, $\text{P}=\text{C}$). – IR (KBr): 1460 cm^{-1} (P=O).



Reaktionen von 1 mit Grignard-Reagenzien

a) Mit Alkyl- und Arylmagnesiumbromiden zu 16a – e

In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 6.48 g (30 mmol) 12) in 250 ml *n*-Hexan wird unter Röhren eine Lösung von 4.00 g (30 mmol) Ethylmagnesiumbromid (15a)^{29,30}; 4.84 g (30 mmol) Butylmagnesiumbromid (15b)^{29,30}; 5.62 g (30 mmol) Cyclohexylmagnesiumbromid (15c)^{29,30}; 5.44 g (30 mmol) Phenylmagnesiumbromid (15d)^{29,30}; 5.86 g (30 mmol) 4-Methylphenylmagnesiumbromid (15e)^{29,30} in 100 ml Diethylether innerhalb von 3 h zugetropft. Man lässt die Lösung auf Raumtemp. erwärmen und filtriert das Magnesiumsalz ab. Nach dem Auswaschen des Niederschlags werden die vereinigten Filtrate i. Vak. eingengegt. Das zurückbleibende zähe Öl wird im Fall 16a im Ölpumpenvakuum, in den Fällen 16b – e im Diffusionspumpenvakuum fraktionierend destilliert.

Ethyl[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (16a): Ausb. 2.5 g (37%), Sdp. $36^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr oder $48^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 306$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.16$ (s, CSiCH), 1.00 (m, CH_3), 1.69 (m, PCH), 7.53 – 6.60 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.9$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 8.8$ Hz, CSiC), 11.1 (d, $J_{\text{PCC}} = 14.0$ Hz, PCC), 28.3 (d, $J_{\text{PC}} = 45.4$ Hz, PC), 125.0 (s, C-4 aromat.), 125.5 (d, $J_{\text{PCCC}} = 9.5$ Hz, C-2 aromat.), 128.1 (s, C-3 aromat.), 147.5 (d, $J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz, C-1 aromat.), 202.9 (d, $J_{\text{P=C}} = 69.7$ Hz, P=C).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{PSi}$ (222.3) Ber. C 64.83 H 8.61 Gef. C 64.22 H 8.74

Butyl[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (16b): Ausb. 2.76 g (37%), Sdp. $41^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 304$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.15$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 0.9$ Hz, CSiCH), 0.77 (t, $J_{\text{CHCH}} = 6.3$ Hz, CH_3), 1.89 – 1.07 (m, $(\text{CH}_2)_3$), 7.49 – 6.73 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.7$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 8.8$ Hz, CSiC), 13.9 (s, PCCC), 24.0 (d, $J_{\text{PCC}} = 8.6$ Hz, PCC), 29.4 (d, $J_{\text{PCCC}} = 3.1$ Hz, PCCC), 30.7 (d, $J_{\text{PC}} = 66.4$ Hz, PC), 125.1 (s, C-4 aromat.), 125.6 (d, $J_{\text{PCCC}} = 9.8$ Hz, C-2 aromat.), 128.2 (s, C-3 aromat.), 144.8 (d, $J_{\text{PCC}} = 15.4$ Hz, C-1 aromat.), 190.4 (d, $J_{\text{P=C}} = 70.9$ Hz, P=C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{PSi}$ (250.4) Ber. C 67.15 H 9.26 P 12.37 Gef. C 66.60 H 9.22 P 12.00

Cyclohexyl[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (16c): Ausb. 3.75 g (45%), Sdp. $55^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 312.8$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.15$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 0.8$ Hz, CSiCH), 2.12 – 0.73 (m, C_6H_{11}), 7.53 – 6.58 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.2$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 8.7$ Hz, CSiC), 26.1 (d, $J_{\text{PCCC}} = 8.7$ Hz, PCCC), 26.6 (s, PCCC), 30.6 (d, $J_{\text{PCC}} = 12.3$ Hz, PCC), 39.4 (d, $J_{\text{PC}} = 43.1$ Hz, PC), 125.1 (s, C-4 aromat.), 126.7 (d, $J_{\text{PCCC}} = 9.6$ Hz, C-2 aromat.), 128.0 (s, C-3 aromat.), 144.6 (d, $J_{\text{PCC}} = 15.7$ Hz, C-1 aromat.), 200.0 (d, $J_{\text{P=C}} = 72.3$ Hz, P=C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{PSi}$ (276.4) Ber. C 69.54 H 9.12 P 11.20 Si 10.16

Gef. C 69.84 H 9.16 P 10.80 Si 10.40

Phenyl[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (16d): Ausb. 5.31 g (66%), Sdp. $76^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 275$ (s, =P). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (d, $J_{\text{PCSiCH}} = 1.2$ Hz, CSiC), 7.64 – 6.63 (m, C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.3$ (d, $J_{\text{PCSiC}} = 9.7$ Hz, CSiC), 125.4 (s, C-4 aromat.), 126.3 (d, $J_{\text{PCCC}} = 9.7$ Hz, C-2 aromat.), 127.8 (d, $J_{\text{PCC}} = 5.3$ Hz, P-C-3 aromat.), 128.1 (s, C-3 aromat.), 129.0 (d, $J_{\text{PCCC}} = 0.8$ Hz, P-C-4 aromat.), 132.4 (d, $J_{\text{PCC}} = 14.4$ Hz, P-C-2 aromat.), 142.4 (d, $J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, P-C-1 aromat.), 144.1 (d, $J_{\text{PCC}} = 15.8$ Hz, C-1 aromat.), 199.9 (d, $J_{\text{P=C}} = 71.9$ Hz, P=C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{PSi}$ (270.4) Ber. C 71.07 H 7.08 P 11.46 Si 10.39

Gef. C 70.89 H 7.18 P 10.80 Si 10.60

(4-Methylphenyl)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (16e): Ausb. 3.82 g (45%), Sdp. $83^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr, Schmp. 35 – 38°C . – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 275.1$ (s, =P). – ^1H -NMR

(CDCl₃): $\delta = 0.2$ (d, $J_{PCSiCH} = 0.7$ Hz, CSiCH), 2.01 (s, CH₃), 7.50–6.36 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.5$ (d, $J_{PCSiC} = 9.5$ Hz, CSiC), 21.5 (s, 4-C), 125.3 (s, C-4 aromat.), 126.3 (d, $J_{PCCC} = 9.5$ Hz, C-2 aromat.), 128.2 (s, C-3 aromat.), 128.6 (d, $J_{PCCC} = 5.9$ Hz, P-C-3 aromat.), 132.4 (d, $J_{PCC} = 15.4$ Hz, P-C-2 aromat.), 139.25 (d, $J_{PCCCC} = 1.5$ Hz, P-C-4 aromat.), 139.26 (d, $J_{PC} = 57.9$ Hz, P-C-1 aromat.), 144.4 (d, $J_{PCC} = 16.1$ Hz, C-1 aromat.), 201.2 (d, $J_{P=C} = 70.5$ Hz, P=C). – IR (CHCl₃): 1445 cm⁻¹ (P=Ph).

C₁₇H₂₁PSi (284.4) Ber. C 71.80 H 7.44 P 10.89 Gef. C 71.42 H 7.33 P 10.80

b) *Mit Vinylmagnesiumbromiden zu 17a–c und mit (Phenylethinyl)magnesiumbromid zu 18.*

17a–c: Zu einer auf –78 °C gekühlten Lösung von 6.84 g (30 mmol) 1²) in 250 ml *n*-Hexan tropft man unter Röhren innerhalb 4 h in eine auf ca. 40–50 °C erwärmte Lösung für **17a** 4.78 g (30 mmol) (2-Methyl-1-propenyl)magnesiumbromid^{29,30}; für **17b** 4.36 g (30 mmol) 1-Propenylmagnesiumbromid^{29,30}; für **17c** 3.94 g (30 mmol) Vinylmagnesiumbromid^{29,30} in 80 ml THF. Man lässt die Reaktionslösung unter Röhren auf Raumtemp. kommen und filtriert das Magnesiumsalz ab. Nachdem der Feststoff 2mal mit je 20 ml *n*-Hexan ausgewaschen wurde, werden die vereinigten Filtrate i. Vak. bei 0 °C eingeeengt. Anschließend werden die orange-roten Rückstände im Diffusionspumpenvakuum fraktionierend destilliert, wobei die Destillation in möglichst kurzer Zeit erfolgen sollte, da die Produkte bei thermischer Belastung zur Polymerisation neigen. **17a–c** lassen sich bei –35 °C über Wochen unzersetzt lagern, während sie bei Raumtemp. sehr schnell zu einem dunkelbraunen, zäh-ölichen bis pulverförmigen Stoff polymerisieren.

(2-Methyl-1-propenyl)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (17a) (zwei Isomere α , β im Verhältnis 12:1): Ausb. 2.19 g (29%), Sdp. 63–65 °C/10⁻⁴ Torr.

α -Isomeres: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 256.3$ (s, =P). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.15$ (s, CSiCH), 1.74 (d, $J_{HCC=CH} = 1.0$ Hz, CH₃), 2.15 (d, $J_{HCC=CH} = 0.6$ Hz, CH₃), 5.58 (dd, $J_{PCH} = 6.9$ Hz, $J_{HC=CCH} = 1.0$, 0.6 Hz, =CHP), 7.49–6.76 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.6$ (d, $J_{PCSiC} = 8.8$ Hz, CSiC), 21.2 (d, $J_{PCCC} = 24.2$ Hz, =CC), 28.1 (d, $J_{PCCC} = 5.3$ Hz, =CC), 125.1 (s, C-4 aromat.), 126.3 (d, $J_{PCCC} = 9.5$ Hz, C-2 aromat.), 128.1 (s, C-3 aromat.), 131.2 (d, $J_{PC} = 45.4$ Hz, PC=), 145.0 (d, $J_{PCC} = 14.7$ Hz, C-1 aromat.), 153.3 (d, $J_{PCC} = 28.3$ Hz, PC=C), 195.4 (d, $J_{P=C} = 68.2$ Hz, P=C).

β -Isomeres: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 286.7$ (s, =P). – IR (Film): 1675 cm⁻¹ (C=C).

C₁₄H₂₁PSi (248.4) Ber. C 67.70 H 8.52 Gef. C 67.80 H 8.62

[Phenyl(trimethylsilyl)methylen](1-propenyl)phosphoran (17b) (zwei Isomere α , β im Verhältnis 4:1): Ausb. 2.25 g (32%), Sdp. 54 °C/10⁻⁴ Torr.

α -Isomeres: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 267$ (s, =P). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.15$ (d, $J_{PCSiCH} = 0.5$ Hz, CSiCH), 2.19–2.01 (m, CH₃), 6.65–6.02 (m, CH=CH), 7.43–6.67 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.5$ (s, CSiC), 16.5 (d, $J_{PCCC} = 21.4$ Hz, PC=CC), 125.1 (s, C-4 aromat.), 125.7 (d, $J_{PCCC} = 9.6$ Hz, C-2 aromat.), 127.9 (s, C-3 aromat.), 134.9 (d, $J_{PC} = 52.3$ Hz, PC=), 142.2 (d, $J_{PCC} = 18.1$ Hz, PC=C), 144.6 (d, $J_{PCC} = 15.4$ Hz, C-1 aromat.), 196.4 (d, $J_{P=C} = 65.3$ Hz, P=C).

β -Isomeres: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 252.6$ (s, =P). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.15$ (s, CSiCH), 1.9–1.69 (m, CH₃), 6.65–6.02 (m, CHCH), 7.43–6.67 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = -1.0$ (s, CSiC), 20.8 (d, $J_{PCCC} = 12.4$ Hz, =CC), 125.1 (s, C-4 aromat.), 125.7 (d, $J_{PCCC} = 9.6$ Hz, C-2 aromat.), 127.9 (s, C-3 aromat.), 137.6 (d, $J_{PC} = 50.7$ Hz, PC=), 144.7 (d, $J_{PCC} = 17.3$ Hz, C-1 aromat.), 146.1 (d, $J_{PCC} = 33.3$ Hz, PC=C), 195.6 (d, $J_{P=C} = 62.2$ Hz, P=C). – IR (Film): 1620 cm⁻¹ (C=C).

C₁₃H₁₉PSi (234.4) Ber. C 66.62 H 8.17 Gef. C 65.86 H 8.16

[Phenyl(trimethylsilyl)methylen]vinylphosphoran (17c): Ausb. 2.0 g (30%), Sdp. 31 °C/10⁻⁴ Torr. – ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 268$ (s, =P). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.17$ (s,

CSiCH), 6.25–5.48 (m, =CH₂), 7.04–6.60 (m, PCH=), 7.50–6.73 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (d, *J*_{PCSiC} = 9.0 Hz, CSiC), 125.3 (d, *J*_{PCCC} = 3.1 Hz, C-2 aromat.), 125.8 (s, C-4 aromat.), 127.9 (s, C-3 aromat.), 132.0 (d, *J*_{PC=C} = 15.0 Hz, PC=C), 143.0 (d, *J*_{PC} = 52.8 Hz, PC=), 144.3 (d, *J*_{PCC} = 15.5 Hz, C-1 aromat.), 199.5 (d, *J*_{P=C} = 66.0 Hz, P=C). – IR (Film): 1650 cm⁻¹ (C=C).

C₁₂H₁₇PSi (220.3) Ber. C 65.42 H 7.78 P 14.06 Gef. C 65.23 H 7.78 P 13.80

(Phenylethinyl)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphoran (18): In eine auf –78°C gekühlte Lösung von 2.28 g (10 mmol) 1²) in 100 ml *n*-Hexan tropft man unter Rühren eine auf 30–35°C erwärmte Lösung von 2.05 g (10 mmol) (Phenylethinyl)magnesiumbromid^{29,30)} in 70 ml Diethylether innerhalb von 2 h zu. Das Magnesiumsalz wird abfiltriert und die Lösung eingeengt. Der Rückstand enthält spektroskopisch sauberes 18 (2 Isomere α, β im Verhältnis 7:1).

α-Isomeres: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 206.7 (s, =P). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.16 (d, *J*_{PCSiCH} = 2.6 Hz, CSiCH), 7.50–6.65 (m, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –0.5 (d, *J*_{PCSiC} = 9.3 Hz, CSiC), 93.2 (d, *J*_{PC} = 79.3 Hz, PC≡), 113.9 (d, *J*_{PCC} = 19.5 Hz, PC≡C), 145.1 (d, *J*_{PCC} = 15.1 Hz, C-1 aromat.), 211 (d, *J*_{P=C} = 67.8 Hz, P=C).

β-Isomeres: ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 224.8 (s, =P).

Röntgenstrukturanalyse von 3a³¹⁾

Nach dem Abkühlen einer stark übersättigten Lösung von 3a in Pentan bildeten sich nadelförmige farblose Kristalle. C₁₆H₂₈NPSi, *M* = 293.5, Kristallgröße 0.3 × 0.1 × 0.1 mm, triklin, Raumgruppe *P*1, *a* = 995.6(3) pm, *b* = 1241.6(3) pm, *c* = 1550.5(4) pm, *α* = 96.64(2)°, *β* = 99.24(2)°, *γ* = 90.34(2)°. Zellvolumen 1878.4(9) · 10⁶ pm³, *Z* = 4. Daraus errechnet sich eine Dichte von 1.04 g/cm³.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich 3° < 2Θ < 35° 2226 unabhängige Reflexe vermessen (Mo-*K*_α-Strahlung, Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 1600 Strukturfaktoren mit *F* > 4σ(*F*) zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Lagen der Phenyl-Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom rotiert. Der *R*-Wert konvergierte bei Verfeinerung von 391 Parametern gegen 0.061 (*R*_w = 0.049, *w* = 1/σ²). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

Röntgenstrukturanalyse von 5a³¹⁾

Aus einer übersättigten Lösung von 5a in Hexan bildeten sich bei –35°C rote, an der Luft leicht zerfließende Kristalle. C₁₈H₃₂P₂Si, *M* = 338.5, Kristallgröße 0.2 × 0.2 × 0.15 mm, monoklin, Raumgruppe *C*2/c, *a* = 2504.4(16) pm, *b* = 823.8(6) pm, *c* = 2068.2(18) pm, *β* = 92.48(6)°. Zellvolumen 4262.8(57) · 10⁶ pm³, *Z* = 8. Daraus errechnet sich eine Dichte von 1.04 g/cm³.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich 3° < 2Θ < 41° 2126 unabhängige Reflexe vermessen (Mo-*K*_α-Strahlung, Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 1731 Strukturfaktoren mit *F* > 3σ(*F*) zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Lagen der Phenyl-Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom rotiert. Der *R*-Wert konvergierte bei Verfeinerung von 217 Parametern gegen 0.056 (*R*_w = 0.040, *w* = 1/σ²). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

Tab. 4. Atomparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)* für 3a

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	4939 (2)	3898 (2)	6962 (1)	57 (1)	P(1')	8975 (2)	1149 (2)	3059 (1)	56 (1)
S(1)	2149 (2)	4090 (2)	6005 (2)	59 (1)	S(1')	6659 (2)	934 (2)	4003 (2)	58 (1)
N(1)	5994 (5)	3603 (5)	7855 (4)	55 (3)	N(1')	9624 (6)	1447 (4)	2182 (4)	51 (3)
C(1)	3319 (6)	3765 (5)	7028 (4)	45 (3)	C(1')	7322 (6)	1247 (5)	3007 (4)	43 (3)
C(2)	3086 (8)	4493 (7)	5154 (5)	76 (4)	C(21')	8016 (8)	534 (7)	4865 (5)	84 (4)
C(22)	1030 (7)	5217 (6)	6295 (5)	80 (4)	C(22')	5328 (8)	-183 (7)	3697 (6)	87 (4)
C(3)	1021 (9)	2854 (7)	5929 (6)	102 (5)	C(23')	5828 (9)	2155 (6)	4469 (5)	93 (5)
C(2)	5658 (7)	3282 (7)	8671 (6)	65 (4)	C(24')	8841 (7)	1814 (7)	1377 (5)	62 (4)
C(3)	6291 (10)	4050 (7)	9465 (5)	104 (5)	C(31')	8957 (9)	1005 (7)	574 (5)	94 (5)
C(4)	6010 (10)	2123 (7)	8782 (6)	102 (5)	C(44')	9343 (10)	2930 (7)	1239 (6)	103 (5)
C(5)	7460 (8)	3627 (8)	7780 (6)	67 (4)	C(5')	11114 (7)	1367 (6)	2194 (5)	65 (4)
C(6)	7973 (9)	4772 (8)	7738 (7)	122 (6)	C(6')	11577 (8)	195 (6)	2250 (6)	101 (5)
C(7)	7824 (9)	2868 (8)	7034 (7)	108 (6)	C(7')	11909 (3)	2091 (8)	2996 (6)	111 (5)
C(15)	2150 (7)	4118 (6)	8344 (5)	59 (4)	C(15')	5842 (8)	2625 (7)	2302 (5)	68 (4)
C(14)	1450 (9)	3775 (7)	8966 (6)	94 (5)	C(14')	4842 (10)	2966 (7)	1687 (6)	100 (5)
C(13)	1142 (9)	2704 (9)	8951 (7)	97 (5)	C(13')	4189 (10)	2217 (10)	1004 (7)	108 (6)
C(12)	1522 (10)	1997 (8)	8322 (8)	87 (5)	C(12')	4520 (11)	1152 (11)	1000 (7)	100 (6)
C(11)	2228 (8)	2322 (7)	7697 (6)	68 (4)	C(11')	5546 (10)	805 (7)	1629 (7)	72 (4)
C(10)	2557 (6)	3399 (5)	7697 (4)	48 (3)	C(10')	6250 (7)	1566 (6)	2304 (6)	52 (4)

*) Die Temperaturfaktoren sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors der Formel $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka*b^*U_{12})$.

Tab. 5. Atomparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, Definition wie in Tab. 4) für 5a

Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	4101 (1)	2169 (2)	2191 (1)	51 (1)
P(2)	3490 (1)	564 (2)	2586 (1)	46 (1)
S(1)	4386 (1)	3519 (2)	876 (1)	54 (1)
C(1)	3965 (1)	2219 (5)	1394 (2)	39 (2)
C(2)	3927 (2)	-1019 (6)	2983 (2)	60 (2)
C(4)	3937 (2)	4993 (7)	447 (3)	109 (3)
C(3)	3708 (2)	2007 (6)	3201 (2)	50 (2)
C(22)	4435 (2)	-416 (7)	3360 (3)	94 (3)
C(31)	2969 (2)	3418 (6)	2805 (3)	88 (3)
C(32)	3597 (2)	2692 (7)	3722 (2)	82 (2)
C(5)	4902 (2)	4633 (7)	1371 (2)	74 (2)
C(33)	2742 (2)	1158 (7)	3529 (2)	78 (2)
C(21)	4097 (2)	-2093 (7)	2426 (3)	106 (3)
C(5)	3011 (2)	2010 (6)	991 (2)	55 (2)
C(14)	2606 (2)	1235 (7)	650 (2)	64 (2)
C(31)	2691 (2)	-190 (8)	352 (2)	67 (3)
C(12)	3185 (2)	-894 (6)	395 (2)	68 (2)
C(11)	3596 (2)	-119 (6)	735 (2)	57 (2)
C(10)	3517 (2)	1335 (6)	1042 (2)	39 (2)
C(23)	3606 (2)	-2067 (7)	3438 (3)	94 (3)
C(6)	4716 (2)	2229 (7)	276 (2)	93 (3)

Tab. 6. Atomparameter ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$, Definition wie in Tab. 4) für 13

Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	2612 (1)	4836 (1)	1837 (1)	45 (1)
N(1)	1086 (2)	3977 (3)	1927 (1)	46 (1)
O(1)	2514 (2)	4446 (3)	773 (1)	55 (1)
C(1)	1894 (3)	2706 (4)	374 (2)	57 (1)
C(2)	965 (3)	1732 (4)	679 (2)	58 (1)
C(3)	380 (3)	2466 (4)	1409 (2)	51 (1)
O(2)	-680 (2)	1873 (3)	1515 (1)	71 (1)
C(4)	3687 (2)	2643 (4)	2278 (1)	41 (1)
C(5)	2355 (4)	2192 (6)	-450 (2)	83 (1)
S(1)	5443 (1)	3154 (1)	2181 (1)	49 (1)
C(6)	6554 (3)	1774 (5)	3092 (2)	71 (1)
C(7)	5805 (4)	6011 (5)	2255 (2)	75 (1)
C(8)	7014 (1)	2158 (6)	1176 (2)	82 (1)
C(15)	5055 (3)	286 (4)	3436 (2)	56 (1)
C(14)	2900 (3)	-114 (6)	4276 (2)	75 (1)
C(13)	3205 (3)	1390 (6)	4914 (2)	79 (1)
C(12)	3670 (3)	3292 (6)	4709 (2)	74 (1)
C(11)	3826 (3)	3710 (4)	3857 (2)	59 (1)
C(10)	3525 (2)	2200 (4)	3205 (2)	43 (1)
C(25)	67 (3)	7084 (4)	2414 (2)	57 (1)
C(24)	-507 (3)	8163 (5)	2996 (2)	72 (1)
C(23)	-670 (3)	7210 (6)	3749 (2)	80 (1)
C(22)	-250 (3)	5194 (7)	3923 (2)	77 (1)
C(21)	332 (3)	4075 (4)	3334 (2)	65 (1)
C(20)	480 (2)	5070 (4)	2564 (2)	47 (1)

Röntgenstrukturanalyse von 13³¹

Geeignete farblose Kristalle bildeten sich bei Raumtemp. aus Diethylether. $C_{20}H_{24}NO_2PSi$, $M = 369.5$, Kristallgröße $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1050.7(3)$ pm, $b = 638.3(2)$ pm, $c = 1558.7(8)$ pm, $\beta = 101.52(3)$ °. Zellvolumen $1024.2(7) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$. Daraus errechnet sich eine Dichte von 1.20 g/cm³.

Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m) wurden im Bereich $3^\circ < 2\Theta < 55^\circ$ 4711 unabhängige Reflexe vermessen (Mo- $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 3834 Strukturfaktoren mit $F > 4\sigma(F)$ zur Lösung der Struktur verwendet. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die nicht-aromatischen Wasserstoffatome wurden für ideale Tetraeder berechnet und während der Verfeinerung um ihr Zentral-C-Atom rotiert. Die Wasserstoffatome der Phenylgruppen wurden für ideale Lagen berechnet. Der R -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 242 Parametern gegen 0.040 ($R_w = 0.047$, $w = 1/\sigma^2$). Es wurden Streufaktoren für ungeladene Atome (International Tables) verwendet.

- 1) 29. Mitteil.: *R. Appel, F. Knoch und R. Zimmermann*, Chem. Ber. **118**, 814 (1985).
- 2) *R. Appel und A. Westerhaus*, Angew. Chem. **92**, 578 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 556 (1980).
- 3) *R. Appel und U. Kündgen*, Angew. Chem. **94**, 227 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 219 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 549.
- 4) *E. Niecke und D.-A. Wildbrett*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 72.
- 5) *K. Issleib und E. Fluck*, Chem. Ber. **98**, 2674 (1965).
- 6) *W. Hölderlich und G. Fritz*, Z. Anorg. Allg. Chem. **457**, 127 (1979).
- 7) *R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert*, Angew. Chem. **93**, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 731 (1981).
- 8) *K. Issleib und K. Krech*, Chem. Ber. **98**, 2545 (1965).
- 9) *R. K. Harris, E. M. Norval und M. Fild*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 826.
- 10) *C. Dörken*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1505 (1888).
- 11) *R. Appel, V. Barth und F. Knoch*, Chem. Ber. **116**, 938 (1983).
- 12) *R. Appel, K. Geisler und H. E. Schöler*, Chem. Ber. **110**, 376 (1977).
- 13) *H. Hibbert*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 160 (1906); *P. Pfeiffer und I. Heller*, ebenda **37**, 4620 (1904); *L. Maier, D. Seyerth, F. G. Stone und E. G. Rochow*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5884 (1957).
- 14) *R. Appel und J. Peters*, Int. Conf. Phos. Chem., Halle 1979.
- 15) *R. Appel, F. Knoch, B. Laubach und R. Sievers*, Chem. Ber. **116**, 1873 (1983).
- 16) *R. J. Gillespie*, Angew. Chem. **79**, 885 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 819 (1967).
- 17) *D. E. C. Corbridge*, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1974.
- 18) *G. Becker und O. Mundt*, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 53 (1978).
- 19) *V. Barth*, Dissertation, Univ. Bonn 1983.
- 20) *L. Pauling*, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 21) *H. Schumann und L. Roesch*, J. Organomet. Chem. **55** (2), 257 (1973).
- 22) *W. Kuchen und H. Buchwald*, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).
- 23) *G. Becker und W. Hölderlich*, Chem. Ber. **108**, 2484 (1975).
- 24) *G. Becker, O. Mundt, M. Rössler und E. Schneider*, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 42 (1978).
- 25) *R. Appel und K. Geissler*, J. Organomet. Chem. **112**, 61 (1976).
- 26) *C. Horner, H. Hoffmann und P. Beck*, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).
- 27) *G. Fritz und W. Hölderlich*, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 104 (1976).
- 28) *M. Yoshifuiji, I. Shima und N. Inamoto*, Tetrahedron Lett. **1979**, 3963.
- 29) *K. Nützel*, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/2a, S. 85, Thieme, Stuttgart 1973.
- 30) *H. Gilman, E. A. Zeechner und J. B. Dickey*, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1576 (1929).
- 31) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50834, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[110/84]