

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 54¹⁾

Phosphaalkene durch Cope-Umlagerung

Rolf Appel*, Volker Winkhaus und Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 22. August 1986

Aus den Chlorphosphanen **1a, b** wurden die Styryl-substituierten Diphosphane **2a, b** hergestellt. An der mit sperrigen Resten substituierten Verbindung **2b** konnte erstmals die Cope-Umlagerung eines Diphosphans zu einem Phosphaalken **5-rac** beobachtet werden. Die Racemform wandelt sich irreversibel in die Mesomform von **5** um.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 54<sup>1). –
Phosphaalkenes via Cope Rearrangement</sup>

The styryl-substituted diphosphanes **2a, b** are prepared by the reaction of the chlorophosphanes **1a, b** with magnesium or *tert*-butyllithium, respectively. Compound **2b**, substituted with bulky residues, gives the racemic form of the phosphaalkene **5** by Cope rearrangement, which is slowly and irreversibly converted into the *meso*-form.

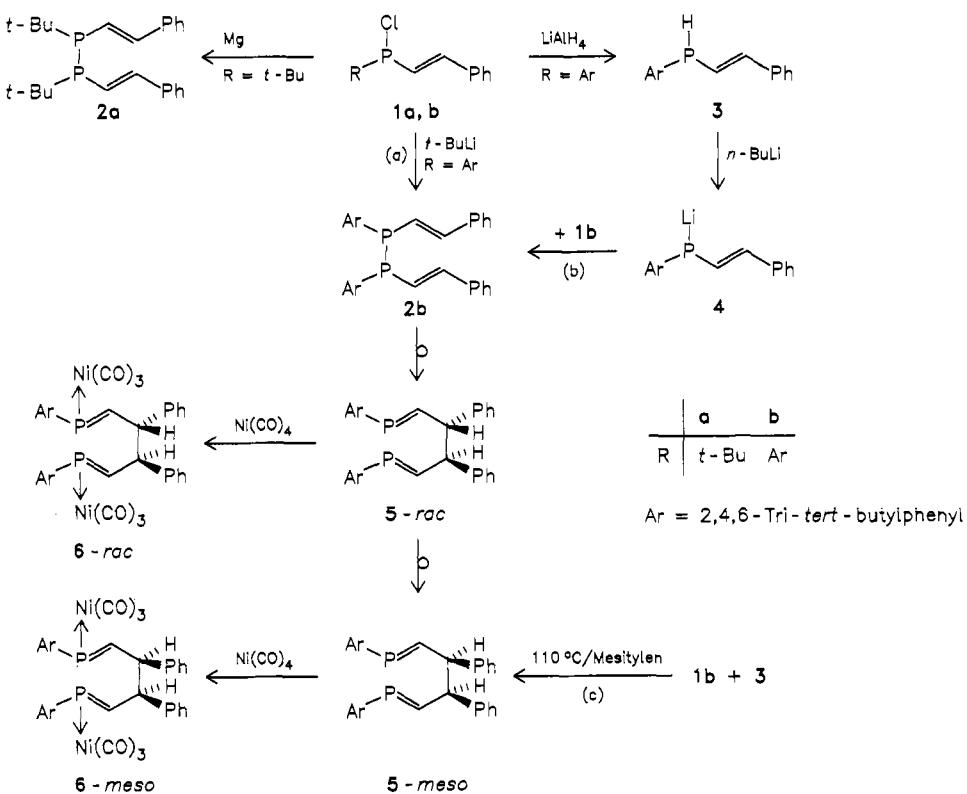
Phosphororganische Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor können in Analogie zur Kohlenstoff-Chemie pericyclische Reaktionen unter Beteiligung der PC-Doppelbindung eingehen. Dieses Reaktionsverhalten konnte an Phosphaethenen^{2,3)}, Phosphabutadienen⁴⁾ und Phosphahexadienen⁵⁻⁷⁾ beobachtet werden.

Wie bereits berichtet, können sich 1,6-Diphospha-1,5-hexadiene schon bei tiefen Temperaturen unter Cope-Umlagerung irreversibel in 3,4-Diphospha-1,5-hexadiene umwandeln^{5,8)}. Dabei geht zweifach koordinierter Phosphor in die bevorzugte dreifach koordinierte Form über. Frühere Ver-

suche, Divinyldiphosphane in umgekehrter Richtung durch Cope-Umlagerung in Phosphaalkene zu überführen, waren erfolglos geblieben⁵⁾.

In Fortführung unserer Untersuchungen über nicht entartete Cope-Umlagerungen an Diphosphahexadienen haben wir dieses Problem erneut aufgegriffen. Dabei gingen wir von der Überlegung aus, daß die inverse Cope-Umlagerung durch Einführung sperriger Reste an den P-Atomen erleichtert werden sollte.

Das durch den *tert*-Butylrest an den P-Atomen substituierte Distyryldiphosphan **2a** wurde durch Umsetzung von



tert-Butylchlorstyrylphosphan (**1a**) mit Magnesium in Tetrahydrofuran gewonnen. Es ist eine bei 113°C schmelzende Verbindung mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -11.5$, deren Lösung auch beim Erwärmen keinen Hinweis auf eine Cope-Umlagerung zeigt.

Erst als wir dazu übergingen, den *tert*-Butylrest in **1a** durch den sehr voluminösen Tri-*tert*-butylphenylrest zu ersetzen, was bekanntlich zu einer Schwächung der PP-Bindung führt^{9,10}, deutete die ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion den erhofften Reaktionsablauf an. Sowohl bei der Umsetzung des Chlorstyrylphosphans **1b** mit *tert*-Butyllithium als auch mit der lithiierten Verbindung **4** (Gl. a,b) bei -80°C treten zunächst im Diphosphanbereich zwei ^{31}P -NMR-Signale bei $\delta = -15$ und -21 auf. Sie sind der für symmetrisch ungleich substituierte Diphosphane charakteristischen Meso- und Racemform von **2b** zuzuord-

nen. Das Diastereomere mit dem Signal bei $\delta = -15$ wird dabei in großem Überschuß gebildet.

Bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur fällt die Substanz als gelbes Pulver aus. Aus Toluol/Acetonitril können daraus farblose Kristalle gewonnen werden, deren Lösung im ^{31}P -NMR-Spektrum eine für Phosphaalkene typische Tieffeldverschiebung bei $\delta = 258$ zeigt, und bei der es sich nach der Röntgenbeugungsanalyse um das Racemat des 1,6-Diphosphahexadiens **5-rac** handelt (Abb. 1). **5-rac** liegt in der *E,E*-Konfiguration vor. Es ist in Lösung optisch inaktiv und erscheint im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als Singulett. Die einheitliche Konfiguration der vinylischen Doppelbindungen in **1a,b** und **3** ist spektroskopisch abgesichert. Die mit 17 Hz hohen Werte für die 3J -Kopplungen der vinylischen H-Atome untereinander in **1a,b** und **3** lassen auf eine *E*-Konfiguration dieser Doppelbindungen sowie der Folgeprodukte **2a,b** schließen.

5-rac wandelt sich in Lösung bereits bei Raumtemperatur langsam in schwerlösliche farblose Nadeln um, deren ^{31}P -NMR-Spektrum gegenüber **5-rac** eine geringfügige Hochfeldverschiebung nach $\delta = 255$ zeigen. Da eine röntgenographische Strukturbestimmung an den sehr feinen Nadeln bisher nicht möglich war, wurden diese mit Tetracarbonylnickel zu dem entsprechenden kristallinen Nickelkomplex umgesetzt, der im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 236$ aufweist. Eine vorläufige Röntgenstrukturuntersuchung an diesem Komplex zeigte, daß es sich hierbei um die Mesooverbindung **6-meso** handelt (Abb. 2) und daß die Nadeln folglich mit der sterisch günstigeren Mesoform **5-meso** identisch sind. Eine Verfeinerung der Struktur war wegen der Zersetzungsfähigkeit der Kristalle nicht möglich. In Analogie führte die Umsetzung von **5-rac** mit Tetracarbonylnickel zum Nickelkomplex **6-rac** mit einer ^{31}P -NMR-Verschiebung bei $\delta = 239$.

Für die Umwandlung von **2b** nach **5-rac** halten wir einen ionischen Mechanismus für wenig wahrscheinlich, da in unpolarem Lösungsmittel auch über den Reaktionsweg (c) das Hexadien **5-meso** entsteht, wobei die Zwischenstufe **5-rac** wegen ihrer Thermolabilität nicht beobachtet werden kann. Der beschriebene stereospezifische, nichtionische Reaktionsablauf ist wesentliches Merkmal einer Cope-Umlagerung und steht in Einklang mit dem Verhalten von Tetraphosphahexadienen bei [3,3]-sigmatroper Verschiebung⁹.

Eine grobe Abschätzung der Summe der mittleren Bindungsenergien^{*)} der 1,6- und 3,4-Diphospha-1,5-hexadien-Gerüste zeigt, daß die Diphosphanstruktur um ca. 20 KJ/mol stabiler sein sollte. Um mindestens diesen Betrag begünstigen die sperrigen Reste daher die Umlagerung von **2b** nach **5-rac**. Eine Rückreaktion zum Diphosphan ist durch sterische Hinderung erschwert und kann auch bei Temperaturerhöhung nicht beobachtet werden.

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

^{*)} Mittlere Bindungsenergien für P-P, P-C, C-C und C=C aus R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, de Gruyter, Berlin 1974, für P=C aus V. Barth, *Dissertation*, Univ. Bonn 1983, (ca. 485 KJ/mol).

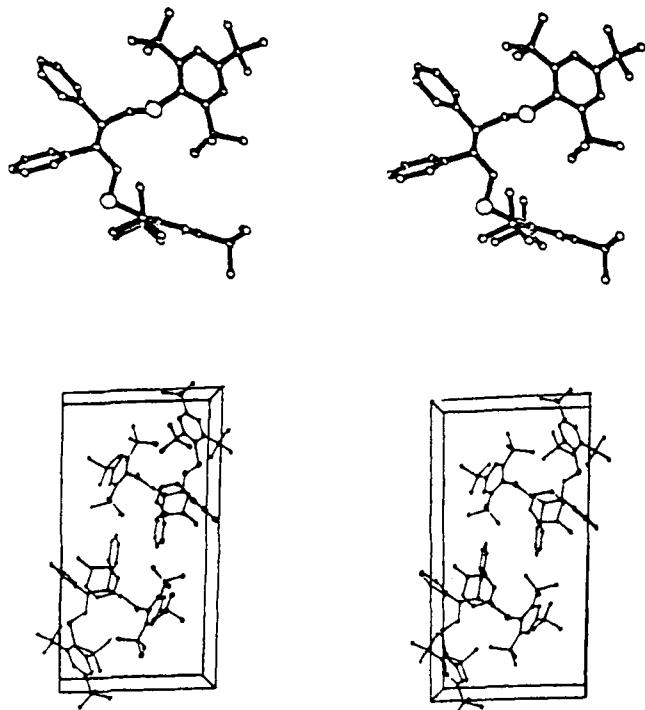


Abb. 1. Stereobild von **5-rac** (unten mit Toluol)

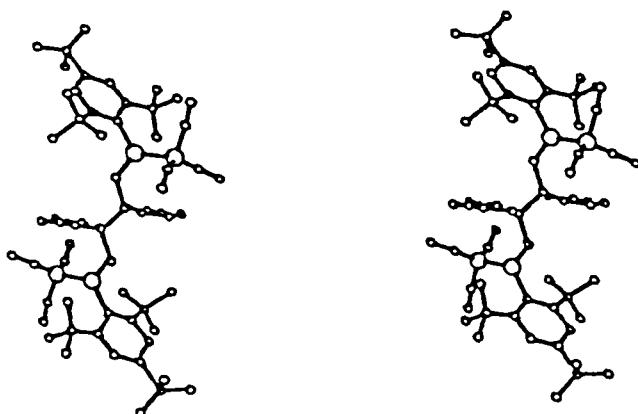


Abb. 2. Stereobild von **6-meso**

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argon und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian CFT 20 und FT 80 A, 85% H_3PO_4 ext.; ^{13}C -NMR: Bruker WH 90 und AC 200, CDCl_3 int.; ^1H -NMR: Varian EM 360 und EM 390, TMS int.; Bruker AC 200, CDCl_3 int. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. — IR: Perkin-Elmer Typ 457. — MS: VG 12/250 GC/MS-Spektrometer, Kratos MS 50. — Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher.

tert-Butylchlorstyrylphosphan (1a): Die Lösung von 2.05 g (10 mmol) Dichlorstyrylphosphan in 19 ml Hexan wird auf -60°C gekühlt. Es entsteht eine weiße Suspension. Unter Rühren werden 6.67 ml (10 mmol) einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan zugetropft. Die rote Lösung wird noch 1 h gerührt, dann auf Raumtemp. erwärmt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird bei 0.02 Torr/ 80°C destilliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt. Ausb. 1.48 g (65%), Schmp. 28–30°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 108.9$ (s). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (d, $^3J_{\text{HCCP}} = 14$ Hz, 9H, *t*Bu), 6.82 (dd, $^2J_{\text{HCP}} = 6$, $^3J_{\text{HCCH}} = 17$, 1H, PCH), 7.21 (dd, $^3J_{\text{HCCP}} = 15$, $^3J_{\text{HCCH}} = 17$, 1H, PC=CH), 7.32–7.50 (m, 5H, Ph). — MS (70 eV, 80°C): $m/z = 226.0677$ (18%, M^+ , ber. 226.0678), 191 (3, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 57 (100, *t*Bu $^+$).

Chlorstyryl(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (1b): Zu einer Lösung von 3.25 g (10 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylbromid in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei -70°C 6.25 ml (10 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Es wird noch 15 min gerührt. Dann wird die Lösung von 2.05 g (10 mmol) Dichlorstyrylphosphan in 8 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Die rote Lösung wird noch 1 h gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, Hexan zugegeben und der Niederschlag abfiltriert wurde, wird die orangefarbene Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt und auf -5°C gekühlt. Man erhält gelbe Kristalle, die erneut aus Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 2.24 g (54%), Schmp. 77°C. — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = 72.9$ (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{PCCH}} = 25$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.59 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 6.45 (dd, $^2J_{\text{HCP}} = 7$, $^3J_{\text{HCCH}} = 17$ Hz, 1H, PCH), 6.78 (dd, $^3J_{\text{HCCP}} = 25$, $^3J_{\text{HCCH}} = 17$, 1H, PCCH), 7.22–7.32 (m, 5H, Ph), 7.47 (d, $^4J_{\text{HCCCP}} = 3$, 2H, *m*-ArH). — MS (70 eV, 80°C): $m/z = 414.2230$ (12%, M^+ , ber. 414.2243), 379 (38, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 57 (100, *t*Bu $^+$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{ClP}$ (415.0) Ber. C 75.25 H 8.74 P 7.46
Gef. C 75.23 H 8.75 P 7.38

1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-distyryldiphosphan (2a): 2.27 g (10 mmol) 1a und 0.27 g (11 mmol) Mg werden bei Raumtemp. 12 h in 16 ml Tetrahydrofuran gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Magnesiums wird eingeengt und der Rückstand bei Raumtemp. mit ca. 90 ml Pentan extrahiert. Die farblose Lösung wird bei Raumtemp. auf ca. 25 ml eingeengt und bei -5°C zur Kristallisation gebracht. Es fallen farblose Kristalle. Ausb. 0.82 g (43%), Schmp. 113°C (Zers.). — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -11.5$ (s). — ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.65$ (t, $^3J_{\text{HCCP}} = 4$ Hz, 18H, *t*Bu), 6.82–7.75 (m, Ph, HC=CH). — MS (70 eV, 180°C): $m/z = 382.1983$ (23%, M^+ , ber. 382.1979), 325 (36, $\text{M}^+ - \text{tBu}$), 57 (100, *t*Bu $^+$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{P}_2$ (382.5) Ber. C 75.37 H 8.43 Gef. C 75.23 H 8.43

1,2-Distyryl-1,2-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diphosphan (2b)

a) Zu einer Lösung von 4.15 g (10 mmol) 1b in 15 ml Tetrahydrofuran werden bei -70°C 5.00 ml (7.5 mmol) einer 1.5 M *tert*-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Es wird noch 15 min gerührt, auf 10°C erwärmt und der gebildete gelbe Niederschlag sofort

durch Zentrifugieren abgetrennt. Durch erneutes Suspendieren des Niederschlags in Tetrahydrofuran, anschließendes Zentrifugieren und Dekantieren wird das Produkt weiter gereinigt. Nach Trocknen i. Vak. erhält man ein schwerlösliches gelbes Pulver. Ausb. 1.33 g (35%).

b) Zu einer Lösung von 3.80 g (10 mmol) 3 in 25 ml Tetrahydrofuran werden bei -60°C 6.25 ml (10 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Die tiefrote Lösung wird noch 15 min gerührt. Anschließend werden 4.15 g (10 mmol) 1b in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nachdem 15 min gerührt und auf Raumtemp. erwärmt wurde, fällt 2b als gelbes Pulver aus, das wie bei a) isoliert wird. Ausb. 1.44 g (38%), Zers.-P. 135°C. — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF, C_6D_6): $\delta = -14.4$ (s). — MS (50 eV, 300°C): $m/z = 379$ (100%, $\text{M}^+ / 2$), 57 (53, *t*Bu).

$\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{P}_2$ (759.1) Ber. C 82.28 H 9.56 P 8.16
Gef. C 82.01 H 9.51 P 8.16

Styryl(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (3): Zu 0.34 g (9.0 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Ether werden bei 0°C 4.15 g (10 mmol) 1b, gelöst in 7 ml Ether, getropft. Es wird noch 1 h gerührt, und anschließend werden ca. 50 ml H_2O zugetropft. Nach Ansäuern der Reaktionslösung mit verd. Salzsäure wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden über CaCl_2 getrocknet, eingeengt und bei -5°C zur Kristallisation gebracht. Dann wird erneut aus Ether umkristallisiert. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 2.28 g (60%), Schmp. 107°C. — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = -69.0$ (ddd, $^4J_{\text{PCCCH}} = 2$ Hz, $^2J_{\text{PCH}} = 10$, $^3J_{\text{PCH}} = 22$, $^1J_{\text{PH}} = 227$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, 9H, *p*-*t*Bu), 1.60 (s, 18H, *o*-*t*Bu), 5.85 (dt, $^1J_{\text{PH}} = 227$ Hz, $^3J_{\text{HPCH}} = 4$ Hz, 1H, PH), 5.90 (ddd, $^3J_{\text{HCCH}} = 17$, $^2J_{\text{HCP}} = 10$, $^3J_{\text{HCPH}} = 2$, 1H, PCH), 6.49 (ddd, $^3J_{\text{HCCP}} = 22$, $^3J_{\text{HCCH}} = 17$, $^4J_{\text{HCCPH}} = 2$, 1H, PCCH), 7.13–7.30 (m, 5H, Ph), 7.52 (d, $^4J_{\text{HCCCP}} = 2$, 2H, *m*-ArH). — MS (70 eV, 180°C): $m/z = 380.2630$ (79%, M^+ , ber. 380.2633), 379 (90, $\text{M}^+ - \text{H}$), 365 (15, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 323 (60, $\text{M}^+ - \text{tBu}$), 57 (100, *t*Bu $^+$). — IR (KBr): 2395 cm^{-1} (P–H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{P}$ (380.6) Ber. C 82.06 H 9.80 Gef. C 81.89 H 9.83

(2,3-Diphenyl-1,4-butandiylidene)bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphosphan) (5-rac): Eine Suspension von 7.58 g (10 mmol) 2b in 200 ml Tetrahydrofuran wird auf 40°C erwärmt, bis eine klare Lösung von 5-rac entstanden ist. Das Lösungsmittel wird i. Vak. bei Raumtemp. entfernt und der Rückstand mit wenig Toluol aufgenommen. Bereits gebildetes 5-meso wird abfiltriert. Nach Zugabe von ca. 1/5 Vol-% Acetonitril zur Toluollösung fallen bei -5°C farblose Toluolhaltige Kristalle von 5-rac aus. Ausb. 2.65 g (ca. 35%), Schmp. 224°C (Umwandlung 115°C). — ^{31}P -NMR (CS_2 , C_6D_6): $\delta = 257.8$ (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 15$ Hz, $^3J_{\text{PCCH}} = 25$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.6$ (s, *p*-CCH₃), 33.8 (d, $^4J_{\text{CCCCP}} = 8$, *o*-CCH₃), 35.0 (s, *p*-CCH₃), 38.2 (s, *o*-CCH₃), 57.0 (dd, $^3J_{\text{CCCP}} = 11$, $^2J_{\text{CCP}} = 25$, P=CC), 121.7–153.9 (Ph, Ar), 180.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 38$, C=P). — ^1H -NMR (CCl_4): $\delta = 1.70$ (s, 36H, *o*-*t*Bu), 1.72 (s, 18H, *p*-*t*Bu), 4.73 (m, 2H, P=CCH), 7.57 (s, 10H, Ph), 7.82 (d, $^4J_{\text{HCCCP}} = 1$ Hz, 4H, *m*-ArH), 8.12 (dd, $^3J_{\text{HCCH}} = 8$, $^2J_{\text{HCP}} = 25$, 2H, P=CH). — MS (70 eV, 230°C): $m/z = 758$ (0.1%, M^+), 379 (100, $\text{M}^+ / 2$), 57 (23, *t*Bu $^+$).

Röntgenstrukturanalyse¹¹⁾ von 5-rac: Geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung von 5-rac in Toluol/Acetonitril gewonnen. Es wurde ein $0.7 \times 0.4 \times 0.4$ mm³ großer Kristall vermessen. 5-rac kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 995.2(2)$, $b = 1196.9(2)$, $c = 2336.1(6)$ pm, $\alpha = 86.55(2)$, $\beta = 83.77(2)$, $\gamma = 87.28(2)$. $V = 2759.0(11) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $d = 1.02$ g/cm³. Auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m) wurden im Be-

reich $3^\circ < 2\Theta < 52^\circ$ 13073 Reflexe gemessen (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator). 5678 Reflexe wurden mit $F > 4\sigma(F)$ vermessen. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL) bestimmt und anisotrop verfeinert. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppen verfeinert. Der R -Wert konvergierte bei der Verfeinerung von 651 Parametern gegen 0.076 ($R_w = 0.076$). Ausgewählte Abstände und Winkel: $P=C$ 163.5(4), $P-C(Ar)$ 184.8(4) pm; $C=P-C(Ar)$ 101.1(2) $^\circ$, $P=C-C$ 123.6(3) $^\circ$.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Temperatutfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von 5-rac

atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	8363(1)	4924(1)	2700(1)	62(1)*
C(1)	7863(5)	3872(4)	3137(2)	56(2)*
C(2)	8819(5)	3025(4)	3402(2)	54(2)*
C(3)	8537(5)	1798(4)	3281(2)	58(2)*
C(4)	8729(5)	1636(4)	2643(2)	62(2)*
P(2)	9676(2)	648(1)	2315(1)	78(1)*
C(15)	6157(4)	6419(4)	3028(2)	54(2)*
C(14)	4834(5)	6827(4)	2978(2)	62(2)*
C(13)	4133(5)	6649(4)	2517(2)	61(2)*
C(12)	4822(5)	6088(4)	2073(2)	66(2)*
C(11)	6127(5)	5637(4)	2085(2)	60(2)*
C(10)	6772(4)	5732(4)	2594(2)	52(2)*
C(16)	2661(5)	7132(5)	2484(3)	90(2)*
C(17)	1755(22)	6326(22)	2254(12)	146(11)*
C(18)	2733(16)	8161(15)	2013(7)	114(6)*
C(19)	1994(17)	7617(16)	3016(6)	138(8)*
C(17')	2769(25)	8363(22)	2423(14)	173(13)*
C(18')	1904(18)	6741(30)	3091(11)	185(13)*
C(19')	2028(25)	6490(35)	2030(13)	125(11)*
C(50)	6766(6)	5042(4)	1541(2)	77(2)*
C(51)	6753(8)	3778(5)	1640(3)	126(4)*
C(52)	6013(8)	5368(7)	1015(2)	133(4)*
C(53)	8213(7)	5426(7)	1361(3)	132(4)*
C(55)	6786(5)	6779(4)	3562(2)	67(2)*
C(56)	6319(6)	6914(6)	3453(3)	118(3)*
C(57)	6477(7)	5959(5)	4074(2)	104(3)*
C(58)	6212(7)	7940(5)	3742(3)	100(3)*
C(25)	8216(6)	5114(4)	1346(2)	68(2)*
C(24)	7884(6)	924(5)	806(2)	77(2)*
C(23)	8612(7)	1697(5)	459(2)	80(2)*
C(22)	9768(6)	2050(5)	658(2)	81(2)*
C(21)	10183(5)	1694(4)	1194(2)	79(2)*
C(20)	9352(6)	972(4)	1554(2)	66(2)*
C(26)	8211(8)	2097(6)	-147(3)	114(3)*
C(27)	8730(18)	1211(12)	-548(5)	190(9)*
C(28)	8842(19)	3262(14)	-345(6)	196(9)*
C(29)	6716(12)	2319(13)	-120(5)	177(7)*
C(27')	7874(51)	3212(36)	-177(15)	96(15)*
C(28')	6918(43)	1324(34)	-286(12)	140(16)*
C(29')	9445(52)	1839(55)	-615(18)	164(20)*
C(60)	7347(6)	-420(5)	1665(3)	89(2)*
C(61)	6326(7)	62(7)	2133(3)	121(4)*
C(62)	8203(8)	-1377(5)	1923(3)	130(4)*
C(63)	6529(8)	-976(7)	1243(3)	136(4)*
C(65)	11554(6)	2125(5)	1330(3)	91(3)*
C(66)	12396(8)	2576(9)	791(4)	176(5)*
C(67)	12437(7)	1176(6)	1583(4)	143(4)*
C(68)	11348(7)	3066(6)	1750(4)	127(4)*
C(35)	8668(7)	193(4)	4013(2)	82(2)*
C(34)	9369(9)	-586(5)	4342(3)	106(3)*
C(33)	10748(10)	-601(6)	4288(3)	113(4)*
C(32)	11425(7)	134(5)	3906(3)	106(3)*
C(31)	10735(6)	914(4)	3576(3)	83(2)*
C(30)	9326(6)	948(4)	3630(2)	63(2)*
C(45)	7619(6)	3068(4)	4407(2)	79(2)*
C(44)	7612(8)	3240(5)	4996(3)	103(3)*
C(43)	8781(11)	3525(6)	5208(3)	121(4)*
C(42)	9935(9)	3617(6)	4849(3)	114(4)*
C(41)	9938(6)	3459(4)	4271(3)	83(2)*
C(40)	8787(5)	3188(4)	4044(2)	60(2)*
C(75)	4533(10)	1652(12)	3501(5)	154(6)*
C(74)	4362(12)	2402(15)	3069(7)	192(8)*
C(73)	3914(12)	3523(14)	3190(8)	188(8)*
C(72)	3730(14)	3747(17)	3728(10)	229(11)*
C(71)	3445(14)	3030(20)	4230(7)	224(10)*
C(70)	4305(11)	1976(16)	4038(6)	193(8)*
C(76)	4476(11)	1207(11)	4508(4)	265(8)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

(2,3-Diphenyl-1,4-butadiyliden)bis(2,4,6-tri-tert-butylphosphan) (5-meso): 0.76 g (1.0 mmol) 5-rac werden in 3 ml Tetrahydrofuran gelöst. Man läßt mehrere Tage bei Raumtemp. stehen oder erwärmt 20 min auf 80°C. Es fallen sehr feine farblose schwerlösliche Nadeln von 5-meso aus. Ausb. 0.49 g (65%), Schmp. 222°C. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CS_2 , C_6D_6): $\delta = 254.7$ (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 11$ Hz, $^3J_{\text{PCCCH}} = 25$). — $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 1.50$ (s, 36H, *o*-tBu), 1.70 (s, 18H, *p*-tBu), 4.10 (m, 2H, $\text{P}=\text{CCH}$), 7.52—8.50 (m, 16H, Ph, Ar, $\text{P}=\text{CH}$). — MS (70 eV, 80°C): $m/z = 758$ (3%, M^+), 513 (9, $\text{M}^+ - \text{Ar}$), 379 (100, $\text{M}^+/2$), 57 (45, *t*Bu $^+$).

$\text{C}_{52}\text{H}_{72}\text{P}_2$ (759.1) Ber. C 82.28 H 9.56 P 8.16
Gef. C 81.57 H 9.56 P 8.12

Hexacarbonyl- μ -[(2,3-diphenyl-1,4-butadiyliden)bis(2,4,6-tri-tert-butylphosphan)]-dinickel(0) (6-rac): Aus 0.76 g (1.0 mmol) 5-rac wird eine bei Raumtemp. gesättigte Toluollösung hergestellt. Diese wird bei 35°C mit 3.42 g (20 mmol) Tetracarbonylnickel versetzt und dann auf —5°C gekühlt. Es fallen schwerlösliche farblose Kristalle aus. Das Lösungsmittel wird dekantiert, und die Kristalle werden i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.37 g (35%), Schmp. 86—94°C (Zers.). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 239.2$ (t, $^2J_{\text{PCH}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{PCCCH}} = 22$ Hz). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.88$ (s, 36H, *o*-tBu), 1.40 (s, 18H, *p*-tBu), 5.8—7.5 (Ph, Ar, =CH). — IR (KBr): 1985 cm^{-1} , 2020, 2097 (CO).

Hexacarbonyl- μ -[(2,3-diphenyl-1,4-butadiyliden)bis(2,4,6-tri-tert-butylphosphan)]-dinickel(0) (6-meso): 0.76 g (1.0 mmol) 5-meso werden in 20 ml Toluol suspendiert. Bei Raumtemp. werden 3.42 g (20 mmol) Tetracarbonylnickel zugegeben. Nach Kühlung auf —5°C fallen farblose schwerlösliche Kristalle aus. Diese werden nach Abtrennung des Lösungsmittels i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.75 g (72%), Schmp. 152—154°C (Zers.). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 235.3$ (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 13$ Hz, $^3J_{\text{PCCCH}} = 25$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.85$ (s, 3H, *o*-tBu), 1.73 (s, 18H, *p*-tBu). — IR (KBr): 1980 cm^{-1} , 2020, 2090 (CO).

$\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{Ni}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (1044.6) Ber. C 66.69 H 6.95 Ni 11.24 P 5.93
Gef. C 66.68 H 6.93 Ni 11.00 P 5.94

Röntgenstrukturanalyse von 6-meso: Da wegen der Zersetzung der Kristalle kein vollständiger Datensatz erhalten wurde, konnte lediglich eine isotrope Verfeinerung der Struktur mit einem R -Wert von 18.2% durchgeführt werden (Abfall der Intensität der Reflexzonen auf ca. 33% der Anfangsintensität). Es wurden vorläufig nur folgende Meßwerte ermittelt: Raumgruppe $P2_1/n$ (monoklin), $V = 3530(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $d = 0.82 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$, $a = 1725.7(9)$, $b = 1199.1(5)$, $c = 1736.7(8)$ pm, $\beta = 100.78(4)$. Eindeutig konnte die meso-Konfiguration festgestellt werden. Wie die Röntgenstruktur zeigt, besitzt 6-meso ein Inversionszentrum. Die Messung wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m) durchgeführt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 105787-75-5 / 1b: 105787-76-6 / 2a: 105787-77-7 / 2b: 105787-78-8 / 3: 105787-79-9 / rac-5: 105787-80-2 / meso-5: 105787-81-3 / rac-6: 105817-91-2 / meso-6: 105834-61-5 / $\text{Ni}(\text{CO})_4$: 13463-39-3 / Dichlorstyrylphosphan: 17391-53-6 / *tert*-Butyllithium: 594-19-4 / 2,4,6-Tri-tert-butylphenylbromid: 3975-77-7

¹⁾ 53. Mitteilung: R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.

²⁾ G. Becker, W. Uhl, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **475** (1981) 35.

³⁾ R. Appel, F. Knoch, R. Zimmermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 814.

⁴⁾ R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **116** (1983) 938.

⁵⁾ R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1617.
⁶⁾ R. Appel, V. Barth, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 873.
⁷⁾ R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2497.
⁸⁾ R. Appel, H. Hünerbein, F. Knoch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 61.
⁹⁾ M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1984** 115.
¹⁰⁾ M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Watanabe, *Chem. Lett.* **1983**, 585.
¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51999, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[198/86]