

Wir bezeichnen die Ebenen C1-C2-C4-C5, C1-C5-C6-C7 und C1-C5-C8 mit A, B bzw. C; für die Interplanarwinkel A/B, A/C und B/C werden 103.2, 119.2 bzw. 137.6° gefunden. Während Winkel von etwa 120° wie für A/C erwartet werden<sup>[14]</sup>, sieht es so aus, als ob sich C6/7 zum Allylsystem bewegt, damit den Winkel B/C vergrößert und den Winkel A/B verkleinert. Dementsprechend sind C2 und C7 bzw. C4 und C6 nur 2.371 bzw. 2.370 Å getrennt. Es ist gefordert worden, daß die Annäherung von Olefin- und Allylteil entscheidend für die Wechselwirkung in **1** ist<sup>[2c]</sup>. Bei Verwendung einer MNDO-optimierten Geometrie mit C2-C7=C4-C6=2.480 Å als Basis für ab-initio-Rechnungen zu **1** konnte keine homoaromatische Stabilisierung gefunden werden<sup>[2a, b, 15]</sup>. Im Gegensatz dazu vermuten Brown et al.<sup>[2c]</sup>, daß eine wesentliche homokonjugative Delokalisierung für die Ladungsübertragung in **1** maßgeblich ist. Das folgt aus der Orbitalanalyse in der

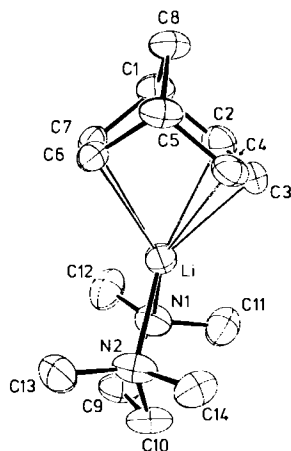


Abb. 1. Struktur von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyllithium · TMEDA **1c** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å]: C1-C2 1.520(4), C4-C5 1.517(5), C2-C3 1.394(5), C3-C4 1.384(4), C5-C6 1.508(5), C1-C7 1.512(4), C6-C7 1.354(4), C1-C8 1.542(4), C5-C8 1.538(4), Li-C2 2.515(6), Li-C4 2.440(6), Li-C3 2.194(6), Li-C6 2.399(5), Li-C7 2.429(6).

Gleichgewichtsgeometrie von **1** mit ebenfalls 2.48 Å für C2-C7 und C4-C6. Wir finden, daß dieser Abstand in **1c** noch 0.11 Å kürzer ist. Solch eine Verkürzung wird in **1** bei cyclischer Konjugation erwartet<sup>[2b]</sup>. Allerdings wird die Verkürzung durch den Interplanarwinkel A/Allyl von 3.9° teilweise kompensiert. Was einen weiteren „Lithium-Effekt“ auf die Geometrie von **1** angeht, so müssen theoretische Arbeiten unter Berücksichtigung des Metalls abgewartet werden<sup>[16]</sup>. Viele Röntgen-Strukturanalysen<sup>[8]</sup> legen nahe, daß sich Lithium eher dem Zwang von Liganden anpaßt (vgl. die langen Abstände Li-C2/4/6/7 in **1c**) als umgekehrt.

Eingegangen am 28. Januar 1986 [Z. 1644]

- [1] a) J. M. Brown, *Chem. Commun.* 1967, 638; b) S. Winstein, M. Ogliaruso, M. Sakai, J. M. Nickolson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3656.  
 [2] a) J. B. Grutzner, W. L. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1372; b) E. Kaufmann, H. Mayr, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *ibid.* 103 (1981) 1375; c) J. M. Brown, R. J. Elliot, W. G. Richards, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 485.  
 [3] W. N. Washburn, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4287.  
 [4] a) M. Christl, H. Leininger, D. Brückner, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4843; b) F. H. Köhler, N. Hertkorn, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3274.  
 [5] a) F. H. Köhler, N. Hertkorn, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 407; b) F. H. Köhler, N. Hertkorn, noch unveröffentlicht.  
 [6] a) D. H. O'Brien, C. R. Russell, A. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 7427; b) U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* 9 (1977) 593; c) J. van der Gies-

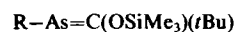
sen, C. Gooijer, C. Maclean, N. H. Velthorst, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 33.

- [7] **1c**:  $P2_1/n$ ,  $a = 8.437(2)$ ,  $b = 10.006(2)$ ,  $c = 17.648(4)$  Å,  $\beta = 104.08(2)^\circ$ ,  $V = 1445.1$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.049$  g/cm<sup>3</sup> für  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.6$  cm<sup>-1</sup>. 2264 unabhängige Reflexe, 1858 „beobachtet“ mit  $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$  ( $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.9^\circ$ ,  $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.572$ ,  $+h, \pm k, \pm l$ , MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $T = -40^\circ\text{C}$ , Syntex P2<sub>1</sub>). Direkte Methoden (SHELX76).  $R = 0.071$ ,  $R_w = 0.068$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  für 174 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, Methyl als starre Gruppen, fehlgeordnete TMEDA-Methylen-C-Atome in zwei Alternativen 75/25, SHELX76).  $\Delta\rho_{\text{min}}$  (max/min) = 0.28/−0.22 e/Å<sup>3</sup>. Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51880, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [8] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.  
 [9] a) M. Schlosser, M. Strähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; b) M. Strähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 277.  
 [10] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104.  
 [11] a) T. Clark, C. Rohde, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 2 (1983) 1344, zit. Lit.; b) G. Decher, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 31.  
 [12] T. N. Margulis, L. Schiff, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3269.  
 [13] a) P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 994; b) M. F. Lappert, A. Singh, L. M. Engelhardt, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) 271; c) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1959.  
 [14] Für den entsprechenden Winkel in Norbornadien wurden ca. 115° gefunden: K. Raghavachari, R. C. Haddon, H. D. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3110, zit. Lit.  
 [15] Der C-C-Abstand wird in [2a] nicht explizit gegeben; er sollte ähnlich dem in [2b] sein.  
 [16] Nach Einreichen dieser Zuschrift informierte uns Prof. Schleyer, daß er MNDO-Rechnungen an **1a** durchgeführt hat.

## Synthese und Struktur der ersten Arsaalkenylkomplexe mit FeAs-Einfachbindung\*\*

Von Lothar Weber\*, Georg Meine und Roland Boese

Die Chemie von Phosphaalkenen wird seit etwa 10 Jahren intensiv bearbeitet<sup>[1]</sup>. Solche Verbindungen sind nicht nur aus bindungstheoretischer und präparativer Sicht interessant, sondern zeigen darüber hinaus eine vielseitige Koordinationschemie<sup>[2]</sup>. Demgegenüber sind bisher nur wenige Arsaalkene bekannt. Verbindungen des Typs **1** wurden von Becker et al. aus Disilylarsanen und Pivaloylchlorid hergestellt<sup>[3]</sup>. Weiter wurden Synthese und spektroskopische Eigenschaften der substituierten  $\alpha$ -Arsa-styrole **2**<sup>[4]</sup>, **3**<sup>[5]</sup> und **4**<sup>[6]</sup> mitgeteilt, jedoch keine Röntgen-Strukturdaten. Koordinationsverbindungen von Arsaalkenen sind mit Ausnahme des Rhodiumkomplexes **5** bisher unbekannt<sup>[7]</sup>.



**1**



**2**

**3**



**4**



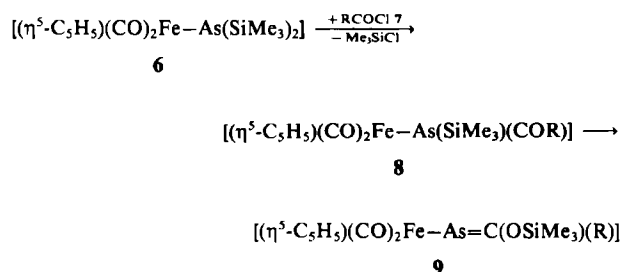
**5**

Wir berichten nun über die ersten Arsaalkenylkomplexe **9**, die auch als Übergangsmetall-substituierte Arsaalkene

[\*] Prof. Dr. L. Weber, G. Meine, Dr. R. Boese  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

betrachtet werden können. **9a** ist darüber hinaus die erste Verbindung, in der eine As=C-Doppelbindung, die keinem konjugierten System angehört, durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist. Die angewendete Strategie hatte sich bei der Synthese von Phosphoralkenylkomplexen bewährt<sup>[8,9]</sup>. Aus dem Disilylarsenidokomplex **6** erhielten wir mit den Carbonsäurechloriden **7a–c** die Titelverbindungen **9a–c**. Postulierte Zwischenstufen wie etwa **8a–c** ließen sich weder IR- noch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch beobachten.



**a**, R = *t*Bu; **b**, R = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; **c**, R = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

Die Fe(CO)<sub>2</sub>-Gruppe der Komplexe **9** gibt sich durch jeweils zwei intensive IR-Banden zu erkennen. Eine mittelstarke Bande bei 1180–1194 cm<sup>−1</sup> ordnen wir der gekoppelten ν(SiOC)-Schwingung zu. Die charakteristische Tieffeldverschiebung der <sup>13</sup>C-Resonanzen der (As=C)-Einheit (δ = 216.4–232.7) ist mit der monomeren Struktur der Komplexe **9** vereinbar. Wie in den Phosphor-Analoga<sup>[8,9]</sup> von **9** wird aus sterischen Gründen die Z-Konfiguration an der Doppelbindung vermutet.

Diese Vorstellungen wurden durch die Röntgen-Strukturanalyse von **9a** bei −150°C (Abb. 1) bestätigt<sup>[10]</sup>. Der As=C-Abstand (182.1(2) pm) ist deutlich kürzer als im Arsabenzol 2,3,6-Ph<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>As (185.9, 188.4 pm)<sup>[11]</sup> und als die Standardlänge der AsC-Einfachbindung (196 pm)<sup>[12]</sup>. Aus dem As=As-Abstand in einem Diarsen (224.6 pm)<sup>[13]</sup> und der C=C-Bindungslänge (130 pm) läßt sich die Länge einer As=C-Doppelbindung zu 177 pm abschätzen. Das Ei-

senatom liegt in einer Ebene mit den Atomen As, C3 und O3 und ist mit dem Arsenatom durch eine Einfachbindung (240.7(1) pm) verknüpft.

Der Abstand C3–O3 (135.6(3) pm) ist gegenüber der berechneten C(sp<sup>2</sup>)O-Einfachbindungslänge (141 pm)<sup>[14]</sup> signifikant verkürzt. Wir erklären dies durch Delokalisierung eines einsamen Elektronenpaars des Sauerstoffs und der Elektronen der As=C-Doppelbindung.

#### Arbeitsvorschrift

<sup>1</sup>H-NMR: immer 200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C; <sup>13</sup>C-NMR: immer C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22°C; EI-MS: immer 70 eV (Varian-MAT 312)

**6**: Die Suspension von 5.89 g (20.2 mmol) [Cp(CO)<sub>2</sub>Fe]BF<sub>4</sub> (Cp = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) in 170 mL Ether wird bei −55°C mit 7.96 g (20.2 mmol) festem LiAs(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(THF)<sub>2,3</sub> [15] versetzt, wobei sich die Lösung spontan rot färbt (THF = Tetrahydrofuran). Nach 15 min Rühren bei −55°C und 30 min Rühren bei 0°C wird die Lösung bei 0°C im Vakuum eingedampft. Den öligen dunkelroten Rückstand nimmt man in 30 mL *n*-Pentan auf, filtriert, engt das Filtrat auf 10 mL ein und läßt es 12 h bei −78°C stehen; Ausbeute 6.34 g (79%) dunkelrotes, kristallines **6**, Fp = 54–56°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.48 (s, SiMe<sub>3</sub>), 4.18 (s, Cp). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 4.7 (s, SiMe<sub>3</sub>), 84.8 (s, Cp), 217.2 (s, Fe–C≡O). – IR (Cyclopentan): 2009 s, 1956 s cm<sup>−1</sup> (ν(CO)). – EI-MS: *m/z* 399 (*M*<sup>+</sup>).

**9a**: Zu 1.10 g (2.76 mmol) **6** in 100 mL THF wird bei 0°C in 1 h eine Lösung von 0.33 g (2.76 mmol) **7a** in 50 mL THF getropft. Die dunkelbraune Lösung wird im Vakuum eingedampft. Man nimmt den öligen braunen Rückstand in 25 mL *n*-Pentan auf, filtriert und engt das Filtrat auf ca. 10 mL ein. Bei −28°C kristallisiert braunes **9a**; Ausbeute 0.31 g (27%), Fp = 61°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.44 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.42 (s, *t*Bu), 4.14 (s, Cp). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 2.7 (s, SiMe<sub>3</sub>), 30.1 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 48.3 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 85.0 (s, Cp), 215.9 (s, Fe–C≡O), 232.7 (s, As=C). – IR (Cyclopentan): 2012 s, 1957 s cm<sup>−1</sup> (ν(CO)); IR (Nujol): 1194 m cm<sup>−1</sup> (ν(SiOC)). – EI-MS: *m/z* 412 (*M*<sup>+</sup> + 2 H).

**9b**: Analog **9a** hergestellt. Braune Kristalle, Ausbeute 30%, Fp = 76°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.11 (s, SiMe<sub>3</sub>), 2.07 (s, *p*-Me), 2.61 (s, 6 H, *o*-Me), 4.16 (s, Cp), 6.71 (s, 2 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 0.7 (s, SiMe<sub>3</sub>), 21.2 (s, *p*-Me), 21.3 (s, *o*-Me), 84.5 (s, Cp), 128.8 (s, *m*-C-Ph), 135.3 (s, *o*-C-Ph), 137.4 (s, *p*-C-Ph), 142.0 (s, *i*-C-Ph), 215.5 (s, Fe–C≡O), 216.4 (s, As=C). – IR (Cyclopentan): 2012 s, 1960 s cm<sup>−1</sup> (ν(CO)); IR (Nujol): 1180 m cm<sup>−1</sup> (ν(SiOC)). – EI-MS: *m/z* 474 (*M*<sup>+</sup> + 2 H).

**9c**: Analog **9a** hergestellt. Dunkelbraune Kristalle, Ausbeute 26%, Fp = 160–170°C. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.15 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.30 (s, *p*-*t*Bu), 1.87 (s, 18 H, *o*-*t*Bu), 4.14 (s, Cp), 7.62 (s, 2 H, Ph). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 2.0 (s, SiMe<sub>3</sub>), 31.5 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.6 (s, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 39.0 (s, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 84.9 (s, Cp), 123.7 (s, *m*-C-Ph), 139.8 (s, *p*-C-Ph), 148.2 (s, *o*-C-Ph), 149.6 (s, *i*-C-Ph), 215.2 (s, Fe–C≡O), 216.4 (s, As=C). – IR (Cyclopentan): 2012 s, 1959 s cm<sup>−1</sup> (ν(CO)); IR (Nujol): 1181 m cm<sup>−1</sup> (ν(SiOC)). – EI-MS: *m/z* 600 (*M*<sup>+</sup> + 2 H).

Eingegangen am 29. Januar 1986 [Z 1646]

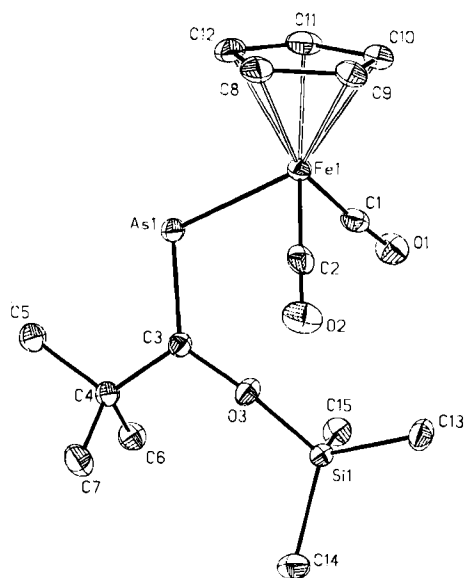


Abb. 1. Struktur von **9a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Fe–As 240.7(1), As–C3 182.1(2), C3–O3 135.6(3), C3–C4 153.3(4), Fe–C1 175.6(3), Fe–C2 176.1(3), C1–O1 114.6(4), C2–O2 114.2(3), Fe–C(Ring) 210.6(2) bis 211.3(2); C1–Fe–As 88.0(1), C2–Fe–As 87.0(1), C1–Fe–C2 96.7, Fe–As–C3 111.4(1), As–C3–O3 124.1(2), As–C3–C4 120.6(2), C4–C3–O3 115.1(2), C3–O3–Si 144.1(2).

- [1] Übersichten: a) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; b) G. Becker, W. Becker, O. Mündt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267.
- [2] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924.
- [3] G. Becker, G. Gutekunst, *Angew. Chem.* 89 (1977) 477; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 463; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470 (1980) 144.
- [4] T. C. Klebach, H. van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 395.
- [5] G. Becker, A. Münch, H.-J. Wessely, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1080.
- [6] J. Heinicke, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* 116 (1979) 175.
- [7] H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* 96 (1984) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 626.
- [8] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, M. Polk, *Angew. Chem.* 97 (1985) 583; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 604.
- [9] L. Weber, K. Reizig, M. Frebel, R. Boese, M. Polk, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [10] **9a**, *P<sub>2</sub>/n*; *a* = 675.4(2), *b* = 3175.7(8), *c* = 842.8(2) pm, β = 97.53(2)°, *V* = 1792.1 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; *Z* = 4, *R* = 0.030. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 809, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] F. Sanz, J. J. Daly, *Angew. Chem.* 84 (1972) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 630.
- [12] Interatomic Distances Supplement Special Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965.

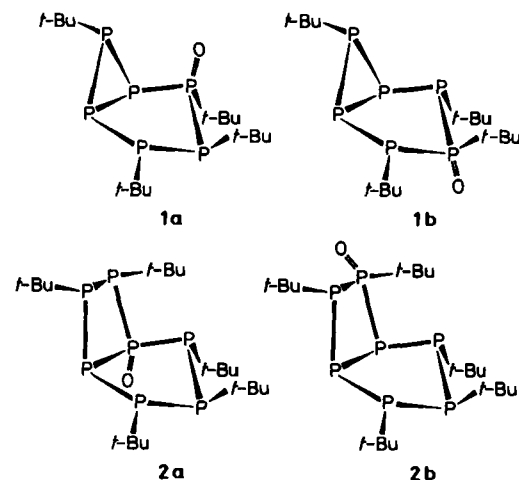
- [13] A. H. Cowley, J. C. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.
- [14] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dözt, F. R. Kreißl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 77.
- [15] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 113.

## **P<sub>6</sub>tBu<sub>4</sub>O und P<sub>7</sub>tBu<sub>5</sub>O – die ersten Polycyclophosphanoxide\*\***

Von Marianne Baudler\*, Michael Michels,  
Manfred Pieroth und Josef Hahn

Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Organophosphane P<sub>n</sub>R<sub>m</sub> (m < n)<sup>[1]</sup> werden im allgemeinen durch Luftsauerstoff – vor allem in Lösung – oxidativ angegriffen. Über die dabei gebildeten Polycyclophosphanoxide war noch nichts bekannt. Insbesondere stellt sich die Frage, ob Sauerstoff unter Insertion in das P<sub>n</sub>-Gerüst wie bei der Bildung von P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> aus P<sub>4</sub> oder unter exocyclischer Addition an das intakte Polycyclophosphan reagiert. Wir haben jetzt Tetra-*tert*-butylbicyclohexaphosphan-monoxid **1** und Penta-*tert*-butylbicycloheptaphosphan-monoxid **2** rein gewinnen können; nach kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen handelt es sich jeweils um zwei Konstitutionsisomere.



**1** und **2** werden durch Reaktion von P<sub>6</sub>tBu<sub>4</sub><sup>[2]</sup> bzw. P<sub>7</sub>tBu<sub>5</sub><sup>[3]</sup> in Lösung mit trockener Luft im Unterschuß erhalten und von nicht umgesetztem Polycyclophosphan chromatographisch getrennt<sup>[4]</sup>. Bei Anwendung stöchiometrischer Mengen Luftsauerstoff entstehen daneben die entsprechenden Dioxide und weitere, noch nicht näher charakterisierte Folgeprodukte, wodurch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erschwert wird. Während **1a** und **1b** (Häufigkeitsverhältnis 4.5:1) getrennt isolierbar sind, konnten **2a** und **2b** (Häufigkeitsverhältnis ca. 1:1) auch durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie nicht voneinander getrennt werden.

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, Dr. M. Michels, Dr. M. Pieroth, Dr. J. Hahn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 165. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 164. Mitteilung: M. Baudler, L. de Riese-Meyer, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

**1a**, **1b** und das Gemisch **2a, b** sind blaßgelbe Feststoffe (**1a**: Fp = 132°C; **1b**: Fp = 134°C; **2a, b**: Erweichungsbereich 122–130°C), die bei Raumtemperatur unter Luft- und Lichtausschluß beständig sind. Sie lösen sich gut in Kohlenwasserstoffen, Tetrahydrofuran (THF) und Methanol; die Lösungen sind oxidationsempfindlicher als die Festsubstanzen. Die Zusammensetzung von **1a**, **1b** und **2a, b** ist durch Elementaranalyse und Molmassebestimmung (MS) gesichert. Im IR-Spektrum tritt jeweils eine intensive Bande im Bereich der P=O-Valenzschwingungen auf.

Tabelle 1. <sup>31</sup>P-NMR-Parameter [a] von **1a** [b] und **1b** [c], jeweils in [D<sub>6</sub>]Benzol bei 25°C.



δ	J(PP)	δ	J(PP)
– 103.7 (P <sup>1</sup> )	– 361.1 (P <sup>1</sup> P <sup>2</sup> )	– 129.1 (P <sup>1</sup> )	– 363.5 (P <sup>1</sup> P <sup>2</sup> )
+ 161.9 (P <sup>2</sup> )	– 370.9 (P <sup>2</sup> P <sup>3</sup> )	+ 27.5 (P <sup>2</sup> )	– 385.0 (P <sup>2</sup> P <sup>3</sup> )
+ 25.1 (P <sup>3</sup> )	– 349.7 (P <sup>3</sup> P <sup>4</sup> )	+ 185.1 (P <sup>3</sup> )	– 385.0 (P <sup>3</sup> P <sup>4</sup> )
+ 68.3 (P <sup>4</sup> )	– 304.5 (P <sup>4</sup> P <sup>5</sup> )	+ 27.5 (P <sup>4</sup> )	– 363.5 (P <sup>4</sup> P <sup>5</sup> )
– 167.7 (P <sup>5</sup> )	– 194.3 (P <sup>5</sup> P <sup>6</sup> )	– 129.1 (P <sup>5</sup> )	– 168.1 (P <sup>5</sup> P <sup>6</sup> )
– 131.5 (P <sup>6</sup> )	– 171.6 (P <sup>1</sup> P <sup>6</sup> )	– 133.8 (P <sup>6</sup> )	– 168.1 (P <sup>1</sup> P <sup>6</sup> )
	– 250.8 (P <sup>1</sup> P <sup>5</sup> )		– 198.5 (P <sup>1</sup> P <sup>5</sup> )
	+ 48.8 (P <sup>1</sup> P <sup>3</sup> )		– 20.9 (P <sup>1</sup> P <sup>3</sup> )
	+ 24.6 (P <sup>1</sup> P <sup>4</sup> )		+ 23.4 (P <sup>1</sup> P <sup>4</sup> )
	+ 34.9 (P <sup>2</sup> P <sup>4</sup> )		– 57.5 (P <sup>2</sup> P <sup>4</sup> )
	+ 4.9 (P <sup>2</sup> P <sup>5</sup> )		+ 23.4 (P <sup>2</sup> P <sup>5</sup> )
	+ 39.3 (P <sup>2</sup> P <sup>6</sup> )		+ 123.7 (P <sup>2</sup> P <sup>6</sup> )
	+ 2.4 (P <sup>3</sup> P <sup>5</sup> )		– 20.9 (P <sup>3</sup> P <sup>5</sup> )
	+ 116.7 (P <sup>4</sup> P <sup>6</sup> )		+ 123.7 (P <sup>4</sup> P <sup>6</sup> )
	– 0.1 (P <sup>3</sup> P <sup>6</sup> )		– 2.5 (P <sup>3</sup> P <sup>6</sup> )

[a] J [Hz]; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer <sup>1</sup>J(PP)-Kopplungen. [b] RMS-Wert der Spektrenberechnung: 1.0; sämtliche Übergänge zugeordnet. [c] RMS-Wert: 0.4; 165 von 184 Übergängen zugeordnet.

Konstitutionsbeweisend für **1a**, **1b**, **2a** und **2b** ist neben den <sup>1</sup>H-NMR-Daten<sup>[5]</sup> vor allem die vollständige Analyse der <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (Tabellen 1 und 2). Beim <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum des Gemisches **2a, b** war zunächst eine Separierung in die Teilspektren der Isomere durch „Selective-Population-Transfer“-Experimente<sup>[6]</sup> erforderlich, die auch die Vorzeichenkombination der Kopplungskonstanten ergaben. Die Superposition der berechneten Einzelspektren gibt das experimentelle Spektrum von **2a, b** sehr befriedigend wieder (Abb. 1).

Aus den <sup>31</sup>P-NMR-Parametern, vor allem den Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(PP), ergibt sich zweifelsfrei, daß Sauerstoff in den Monoxiden jeweils exocyclisch an das P<sub>n</sub>-Gerüst der Stammverbindung gebunden ist. Welches der P-Atome als λ<sup>5</sup>-Phosphor vorliegt, geht aus der drastischen Tieffeldverschiebung des Signals für den betreffenden P-Kern gegenüber der Ausgangsverbindung hervor (**1a**: Δδ(P<sup>2</sup>) = 46.3; **1b**: Δδ(P<sup>3</sup>) = 41.5; **2a**: Δδ(P<sup>1</sup>) = 62.2; **2b**: Δδ(P<sup>7</sup>) = 107.6). Außerdem sind die oxidierten P-Atome an der Größe und dem Vorzeichen der Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(P<sup>v</sup>P<sup>iii</sup>) erkennbar<sup>[7]</sup>. Demnach sind **1a** und **1b** 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butyl-2-oxo- bzw. -3-oxobicyclo[3.1.0]hexaphosphane, **2a** und **2b** 2,3,4,6,7-Penta-*tert*-butyl-1-oxo- bzw. -6-oxobicyclo[3.2.0]heptaphosphane<sup>[8]</sup>. Die großen positiven P,P-Fernkopplungen (**1a**: <sup>2</sup>J(P<sup>1</sup>P<sup>6</sup>); **1b**: <sup>2</sup>J(P<sup>2</sup>P<sup>6</sup>), <sup>2</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>6</sup>); **2a**: <sup>2</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>6</sup>); **2b**: <sup>2</sup>J(P<sup>4</sup>P<sup>6</sup>)) zeigen an, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-