

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^[14], 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^[2c]. 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^[2a, b, 15]. Im Gegensatz dazu vermuten Brown et al.^[2c], daß eine wesentliche homokonjugative Delokalisierung für die Ladungsübertragung in 1 maßgeblich ist. Das folgt aus der Orbitalanalyse in der

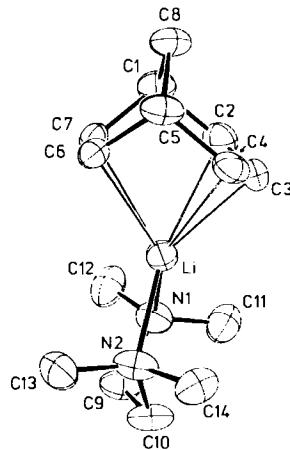


Abb. 1. Struktur von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienyllithium · TMEDA **1c** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å]: C1-C2 1.520(4), C4-C5 1.517(5), C2-C3 1.394(5), C3-C4 1.384(4), C5-C6 1.508(5), C1-C7 1.512(4), C6-C7 1.354(4), C1-C8 1.542(4), C5-C8 1.538(4), 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^[2b]. 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^[16]. Viele Röntgen-Strukturanalysen^[8] 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]

- 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^[14], 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^[2c]. 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^[2a, b, 15]. Im Gegensatz dazu vermuten Brown et al.^[2c], daß eine wesentliche homokonjugative Delokalisierung für die Ladungsübertragung in **1** maßgeblich ist. Das folgt aus der Orbitalanalyse in der

[Chemical structure diagram of compound 1. It shows a central lithium atom (Li) bonded to two nitrogen atoms (N1, N2). N1 is bonded to a pyridine ring (C11, C12, N1) and a phenyl group (C3, C4, C5, C6, C7, C8). N2 is bonded to a phenyl group (C9, C10, C11, C12, N2). The phenyl groups are shown with partial charges and electron density contours.]

[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, $\beta = 104.08(2)$ °, $V = 1445.1$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.049$ g/cm³ für $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.6$ cm⁻¹, 2264 unabhängige Reflexe, 1858 „beobachtet“ mit $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max.}} = 0.572$, $+h, \pm k, \pm l$, MoK_α, Graphit-Monochromator, $T = -40^\circ\text{C}$, Syntex P2₁). 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). $\Delta\rho_{\text{lin.}}(\text{max./min.}) = 0.28 - 0.22$ e/Å³. Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51180, 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.

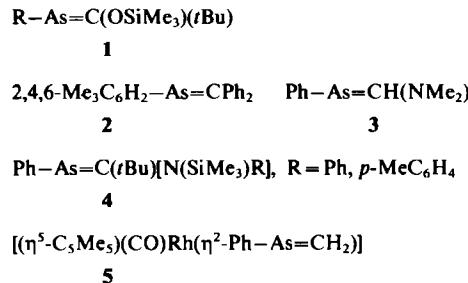
[15] Der C-C-Abstand wird in [2a] nicht explizit gegeben; er sollte ähnlich dem in [2b] sein.

[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^[1]. Solche Verbindungen sind nicht nur aus bindungstheoretischer und präparativer Sicht interessant, sondern zeigen darüber hinaus eine vielseitige Koordinationschemie^[2]. Demgegenüber sind bisher nur wenige Arsaalkene bekannt. Verbindungen des Typs 1 wurden von Becker et al. aus Disilylarsanen und Pivaloylchlorid hergestellt^[3]. Weiter wurden Synthese und spektroskopische Eigenschaften der substituierten α -Arsa-styrole 2^[4], 3^[5] und 4^[6] mitgeteilt, jedoch keine Röntgen-Strukturdaten. Koordinationsverbindungen von Arsaalkenen sind mit Ausnahme des Rhodiumkomplexes 5 bisher unbekannt^[7].

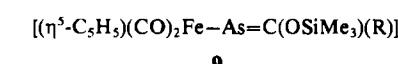
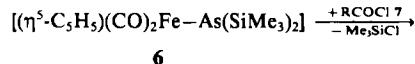


Wir berichten nun über die ersten Arsaalkenylkomplexe 9, die auch als Übergangsmetall-substituierte Arsaalkene

[*] 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 Phosphaalkenylkomplexen bewährt^[8,9]. 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 ¹H-NMR-spektroskopisch beobachten.



a, R = *t*Bu; **b**, R = 2,4,6-Me₃C₆H₂; **c**, R = 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂

Die Fe(CO)₂-Gruppe der Komplexe **9** gibt sich durch jeweils zwei intensive IR-Banden zu erkennen. Eine mittelstarke Bande bei 1180–1194 cm⁻¹ ordnen wir der gekoppelten $\tilde{\nu}(\text{SiOC})$ -Schwingung zu. Die charakteristische Tieffeldverschiebung der ¹³C-Resonanzen der (As=C)-Einheit ($\delta = 216.4$ –232.7) ist mit der monomeren Struktur der Komplexe **9** vereinbar. Wie in den Phosphor-Analoga^[8,9] 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^[10]. Der As=C-Abstand (182.1(2) pm) ist deutlich kürzer als im Arsenabenzol 2,3,6-Ph₃C₅H₂As (185.9, 188.4 pm)^[11] und als die Standardlänge der AsC-Einfachbindung (196 pm)^[12]. Aus dem As=As-Abstand in einem Diarsen (224.6 pm)^[13] und der C=C-Bindungslänge (130 pm) lässt sich die Länge einer As=C-Doppelbindung zu 177 pm abschätzen. Das Ein-

satatom 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(sp²)O-Einfachbindungslänge (141 pm)^[14] signifikant verkürzt. Wir erklären dies durch Delokalisierung eines einsamen Elektronenpaares des Sauerstoffs und der Elektronen der As=C-Doppelbindung.

Arbeitsvorschrift

¹H-NMR: immer 200 MHz, C₆D₆, 22°C; ¹³C-NMR: immer C₆D₆, 22°C; EI-MS: immer 70 eV (Varian-MAT 312)

6: Die Suspension von 5.89 g (20.2 mmol) [Cp(CO)₂Fe]⁰BF₄⁻ (Cp = η⁵-C₅H₅) in 170 mL Ether wird bei –55°C mit 7.96 g (20.2 mmol) festem LiAs(SiMe₃)₂·(THF)_{2,3} [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 ölichen 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. – ¹H-NMR: δ = 0.48 (s, SiMe₃), 4.18 (s, Cp), – ¹³C[¹H]-NMR: δ = 4.7 (s, SiMe₃), 84.8 (s, Cp), 217.2 (s, Fe=C=O), 232.7 (s, As=C). – IR (Cyclopantan): 2009 s, 1956 s cm⁻¹ (ν(CO)). – EI-MS: m/z 399 (M⁺).

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 ölichen 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. – ¹H-NMR: δ = 0.44 (s, SiMe₃), 1.42 (s, *t*Bu), 4.14 (s, Cp), – ¹³C-NMR: δ = 2.7 (s, SiMe₃), 30.1 (s, C(CH₃)₃), 48.3 (s, C(CH₃)₃), 85.0 (s, Cp), 215.9 (s, Fe=C=O), 232.7 (s, As=C). – IR (Cyclopantan): 2012 s, 1957 s cm⁻¹ (ν(CO)). – IR (Nujol): 1194 s cm⁻¹ (ν(SiOC)). – EI-MS: m/z 412 (M⁺ + 2 H).

9b: Analog **9a** hergestellt. Braune Kristalle, Ausbeute 30%, Fp = 76°C. – ¹H-NMR: δ = 0.11 (s, SiMe₃), 2.07 (s, *p*-Me), 2.61 (s, 6 H, *o*-Me), 4.16 (s, Cp), 6.71 (s, 2 H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 0.7 (s, SiMe₃), 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 (Cyclopantan): 2012 s, 1960 s cm⁻¹ (ν(CO)). – IR (Nujol): 1180 m cm⁻¹ (ν(SiOC)). – EI-MS: m/z 474 (M⁺ + 2 H).

9c: Analog **9a** hergestellt. Dunkelbraune Kristalle, Ausbeute 26%, Fp = 160–170°C. – ¹H-NMR: δ = 0.15 (s, SiMe₃), 1.30 (s, *p*-*t*Bu), 1.87 (s, 18 H, *o*-Bu), 4.14 (s, Cp), 7.62 (s, 2 H, Ph). – ¹³C-NMR: δ = 2.0 (s, SiMe₃), 31.5 (s, *p*-C(CH₃)₃), 32.6 (s, *p*-C(CH₃)₃), 35.0 (s, *o*-C(CH₃)₃), 39.0 (s, *o*-C(CH₃)₃), 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 (Cyclopantan): 2012 s, 1959 s cm⁻¹ (ν(CO)). – IR (Nujol): 1181 m cm⁻¹ (ν(SiOC)). – EI-MS: m/z 600 (M⁺ + 2 H).

Eingegangen am 29. Januar 1986 [Z 1646]

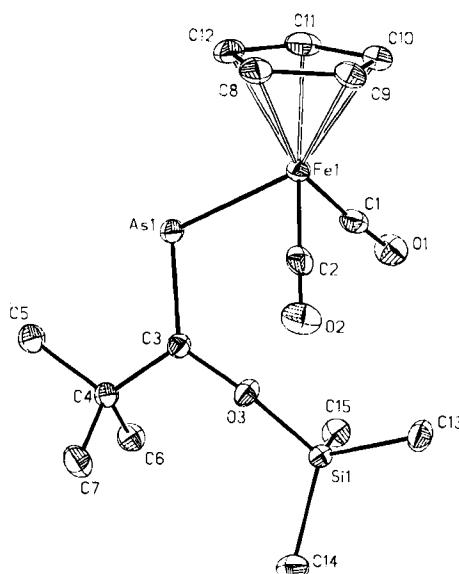


Abb. 1. Struktur von **9a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Fe–As 240.7(1), As–C3 182.1(2), C3–O3 135.6(3), C3–C4 153.3(4), Fe–C1 175.6(3), Fe–C2 176.1(3), C1–O1 114.6(4), C2–O2 114.2(3), Fe–C(Ring) 210.6(2) bis 211.3(2); C1–Fe–As 88.0(1), C2–Fe–C2 96.7, Fe–As–C3 111.4(1), 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. Mundt, *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. Tzsach, *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**, P₂/₁; *a* = 675.4(2), *b* = 3175.7(8), *c* = 842.8(2) pm, $\beta = 97.53(2)^{\circ}$, $V = 1792.1 \cdot 10^6$ pm³; *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-51809, 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.

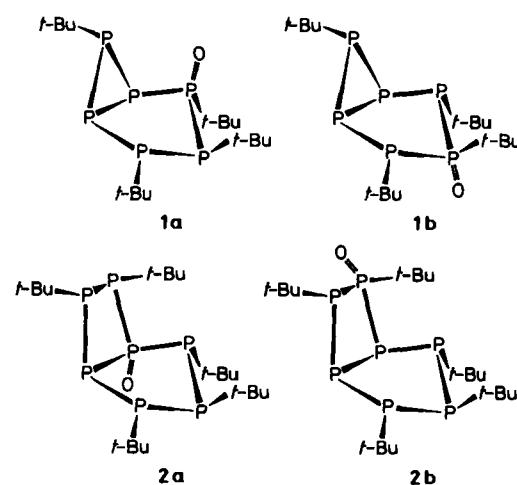
- [13] A. H. Cowley, J. C. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 978; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1493.
[14] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreißl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie,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

P_6tBu_4O und P_7tBu_5O – die ersten Polycyclophosphonoxide**

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

Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Organophosphane P_nR_m ($m < n$)^[1] werden im allgemeinen durch Luftsauerstoff – vor allem in Lösung – oxidativ angegriffen. Über die dabei gebildeten Polycyclophosphonoxide war noch nichts bekannt. Insbesondere stellt sich die Frage, ob Sauerstoff unter Insertion in das P_n -Gerüst wie bei der Bildung von P_4O_6 aus P_4 oder unter exocyclischer Addition an das intakte Polycyclophosphoran reagiert. Wir haben jetzt Tetra-*tert*-butylbicyclohexaphosphoran-monoxid **1** und Penta-*tert*-butylbicycloheptaphosphoran-monoxid **2** rein gewinnen können; nach kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen handelt es sich jeweils um zwei Konstitutionsisomere.



1 und **2** werden durch Reaktion von P_6tBu_4 ^[2] bzw. P_7tBu_5 ^[3] in Lösung mit trockener Luft im Unterschluß erhalten und von nicht umgesetztem Polycyclophosphoran chromatographisch getrennt^[4]. 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**: $F_p = 132^\circ\text{C}$; **1b**: $F_p = 134^\circ\text{C}$; **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 $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingungen auf.

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Parameter [a] von **1a** [b] und **1b** [c], jeweils in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 25°C .



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

[a] J [Hz]; Vorzeichen unter Voraussetzung negativer $^1J(\text{PP})$ -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 ^1H -NMR-Daten^[5] vor allem die vollständige Analyse der $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren (Tabellen 1 und 2). Beim $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum des Gemisches **2a**, **b** war zunächst eine Separierung in die Teilspektren der Isomere durch „Selective-Population-Transfer“-Experimente^[6] 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 ^{31}P -NMR-Parametern, vor allem den Kopplungskonstanten $^1J(\text{PP})$, ergibt sich zweifelsfrei, daß Sauerstoff in den Monoxiden jeweils exocyclisch an das P_n -Gerüst der Stammverbindung gebunden ist. Welches der P-Atome als λ^5 -Phosphor vorliegt, geht aus der drastischen Tieffeldverschiebung des Signals für den betreffenden P-Kern gegenüber der Ausgangsverbindung hervor (**1a**: $\Delta\delta(\text{P}^2) = 46.3$; **1b**: $\Delta\delta(\text{P}^3) = 41.5$; **2a**: $\Delta\delta(\text{P}^1) = 62.2$; **2b**: $\Delta\delta(\text{P}^7)$ ^[8] = 107.6). Außerdem sind die oxidierten P-Atome an der Größe und dem Vorzeichen der Kopplungskonstanten $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{P}^{\text{III}})$ erkennbar^[7]. 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^[8]. Die großen positiven P,P-Fernkopplungen (**1a**: $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$; **1b**: $^2J(\text{P}^2\text{P}^6)$, $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$; **2a**: $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$; **2b**: $^2J(\text{P}^4\text{P}^6)$) zeigen an, daß die freien Elektronenpaare an den betreffenden P-