

## Dialkyl- und Diarylphosphinocyclooctatetraene: Eine neue Klasse von konformationsanalytisch und koordinationschemisch interessanten Verbindungen

Andreas W. Spiegl und R. Dieter Fischer\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg und  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg\*,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 10. März 1978

Monosubstituierte Cyclooctatetraene des Typs  $C_8H_7PR_2$  mit  $R = C_2H_5$ ,  $t-C_4H_9$  und  $C_6H_5$  wurden erstmals dargestellt und chemisch sowie spektroskopisch charakterisiert. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren der thermisch genügend stabilen *tert*-Butylverbindungen  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$  und  $[C_8H_7P(t-C_4H_9)_2CH_3]I$  liefern Einblicke in die Dynamik der Doppelbindungsverschiebung, der Ringinversion und der Rotation um die (Ring)-C–P-Bindung.

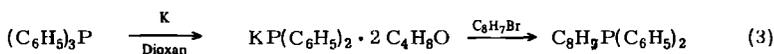
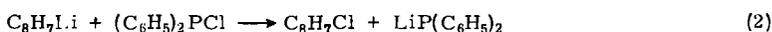
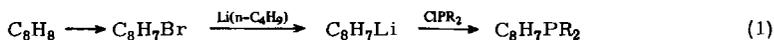
### Dialkyl- and Diarylphosphinocyclooctatetraenes: A New Class of Compounds of Relevance for Conformational Analysis and Coordination Chemistry

Monosubstituted cyclooctatetraenes of the type  $C_8H_7PR_2$  (with  $R = C_2H_5$ ,  $t-C_4H_9$ , and  $C_6H_5$ ) have been prepared for the first time and characterized both by their chemical properties and spectra. The temperature dependence of the NMR spectra of the *tert*-butyl compounds  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$  and  $[C_8H_7P(t-C_4H_9)_2CH_3]I$ , which exhibit satisfactory thermal stabilities, leads to detailed insights into the dynamics of the migration of the double bonds, of the ring inversion, and of the rotation around the (ring)-C–P bond.

Besonderes Interesse an verschiedenartigen Derivaten des Cyclooctatetraens ist in letzter Zeit nicht nur aus rein organisch-chemischen, sondern auch aus typisch metallorganischen Fragestellungen erwachsen. So haben z. B. Stone et al.<sup>1)</sup> erstmals verschiedene einfach silyl- und stannyl-substituierte Verbindungen  $C_8H_7R$  dargestellt und auf ihre Befähigung zur Koordination an Eisen(0) hin untersucht. Mit besonderer Intensität haben sich seit 1972 auch andere Arbeitsgruppen mit der Synthese substituierter Cyclooctatetraene befaßt, um z. B. über die entsprechenden Salze  $M_2[C_8H_7R]$  zu den 1,1'-disubstituierten Uranocenen ( $\eta^8-C_8H_7R)_2U^{IV}$  zu gelangen<sup>2-5)</sup>. Die insgesamt bis heute bekanntgewordenen Uranocen-Derivate dieses Typs umfassen jedoch mit zwei Ausnahmen ( $R = OCH_3$  bzw.  $N(CH_3)_2$ <sup>2)</sup> noch keine Verbindung, in der ein Heteroatom unmittelbar an ein Ring-C-Atom gebunden ist. Zur Erweiterung unserer Kenntnis über derart „heterosubstituierte Uranocene“ haben wir kürzlich die Verbindungen ( $\eta^8-C_8H_7R)_2U$  mit  $R = Si(CH_3)_3$  und  $Sn(CH_3)_3$  synthetisiert und näher untersucht<sup>6)</sup>. Da besondere Eigenschaften jedoch nicht zuletzt von Systemen mit Heteroatomen aus der fünften (bzw. auch der dritten) Gruppe des Periodensystems zu erwarten sind, berichten wir im folgenden über die Darstellung und Eigenschaften der ersten phosphorhaltigen Heteroderivate  $C_8H_7PR_2$  mit  $R = C_2H_5$ ,  $t-C_4H_9$  und  $C_6H_5$ .

## 1. Darstellung und chemische Eigenschaften

Die Darstellung der Dialkylcyclooctatetraenylphosphine  $C_8H_7PR_2$  mit  $R = C_2H_5$  bzw.  $t-C_4H_9$  gelingt in Anlehnung an die von *Huisgen et al.*<sup>7)</sup> bzw. *Stone et al.*<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren gemäß (1). Die Umsetzung von  $C_8H_7Li$  mit  $(C_2H_5)_2PCl$  erfolgt bereits bei  $-80^\circ C$  unter sofortiger Bildung eines weißen Niederschlages und Dunkel-färbung der Lösung, während mit  $(t-C_4H_9)_2PCl$  erst oberhalb  $-40^\circ C$  allmählich  $LiCl$  ausfällt und eine Verfärbung der Lösung nach dunkelbraun eintritt. Mit  $(C_6H_5)_2PCl$  ist selbst bei Raumtemperatur noch keine nennenswerte  $LiCl$ -Bildung zu beobachten. Aus der hier entstehenden, tiefroten Lösung ließ sich kein  $(C_6H_5)_2PC_8H_7$  isolieren, so daß in diesem Fall der Gedanke an eine bevorzugte Ummetallierung gemäß (2) naheliegt.

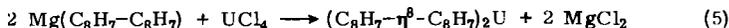
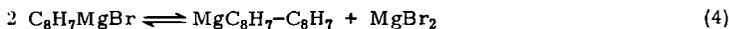


Demgegenüber gelingt die Darstellung des gewünschten  $C_8H_7P(C_6H_5)_2$  gemäß (3) durch langsames Zutropfen einer gekühlten Lösung von  $C_8H_7Br$  zu einer Lösung des Dioxan-Addukts von  $KP(C_6H_5)_2$ .

Die erhaltenen dunkelbraunen bis schwarzen Rohprodukte wurden stets säulenchromatographisch vorgereinigt. Aus den Eluaten sind hellgelbe bis hellorange Öle isolierbar, die noch nicht ganz sauber sind.  $(t-C_4H_9)_2PC_8H_7$  läßt sich durch wiederholte Säulenchromatographie analysenrein erhalten, während auch bei vorsichtiger Hochvakuumdestillation unter Verharzung des Großteils der eingesetzten Menge nur wenige Tropfen (bei ca.  $94^\circ C$ ) unzersetzt übergehen.

Die Homologen mit  $R = C_6H_5$  bzw.  $C_2H_5$  sind thermisch bereits so labil, daß selbst im Hochvakuum stets vollständige Zersetzung erfolgt. Die im ersten Reinigungsschritt erhaltenen hellgelben Öle verfärbten sich auch unter Inertgasatmosphäre nach kurzer Zeit nach braun. Auch eine befriedigende chromatographische Reinigung gelang hier trotz vielfältiger Variation der Lösungs- und Elutionsmittel bislang noch nicht.

Versuche zur Verwendung der noch nicht näher beschriebenen Grignard-Verbindung  $C_8H_7MgBr$  anstelle von  $C_8H_7Li$  erwiesen sich als nicht gangbar, da diese Verbindung erst bei höheren Temperaturen weiterreagiert. In Konkurrenz zur hier erhofften Reaktion mit  $PR_2Cl$  dürfte daher wohl auch die Schlenksche Gleichgewichtsreaktion (4) eine Rolle spielen, deren Produkt  $Mg(C_8H_7-C_8H_7)$  wohl als ein Derivat des schon bekannten „Salzes“  $MgC_8H_8$ <sup>8)</sup> aufzufassen ist. Die ungeladene Verbindung  $C_8H_7-C_8H_7$  ist bereits von *Cope et al.*<sup>9)</sup> aus  $C_8H_7Li$  und  $C_8H_7Br$  in Gegenwart von  $CoCl_2$  erhalten worden.



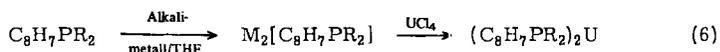
Ein Beleg für die Annahme des Gleichgewichts (4) ist die leichte Überführbarkeit von „ $C_8H_7MgBr$ “ in 1,1'-Bicyclooctatetraen-uranocen gemäß (5).

Das äußerst labile und an der Luft pyrophore, grüne Uranorganyl ( $C_8H_7-C_8H_7$ )<sub>2</sub>U ist zugleich das erste mit einem paramagnetischen Rest einfach substituierte Cyclooctatetraen und besonders NMR-spektroskopisch interessant (vgl. Abschn. 5).

Bei der Umsetzung der Verbindungen  $C_8H_7PR_2$  mit Methylidiod in Benzol fällt im Fall  $R = t-C_4H_9$  sofort das relativ luftbeständige Salz  $[C_8H_7P(t-C_4H_9)_2CH_3]I$  feinkristallin aus, während mit  $R = C_2H_5$  bzw.  $C_6H_5$  lediglich schleimige Niederschläge entstehen, die sich allmählich braun färben und nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Alle bisherigen Versuche, durch Umsetzung mit  $Fe(CO)_5$  zu definierten Eisen(0)-Komplexen der  $PR_2$ -substituierten Cyclooctatetraene zu gelangen, scheiterten stets an der großen Polymerisationstendenz der organischen Komponente.

Zur weiteren Charakterisierung und Identifizierung der neuen Cyclooctatetraenylphosphine ist ihre Überführbarkeit in die entsprechenden Cyclooctatetraenid-Dianionen ( $C_8H_7PR_2$ )<sup>2-</sup> sowie weiter in die Uranocenderivate ( $\eta^8-C_8H_7PR_2$ )<sub>2</sub>U<sup>IV</sup> von Interesse<sup>6)</sup> (Gl. (6)).



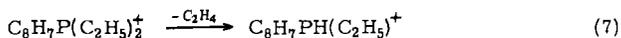
Bemerkenswerterweise wird beim Zusammenbringen von  $C_8H_7PR_2$  mit Kalium in THF bei  $-80^\circ C$  das Kalium zwar verbraucht; das bei der anschließenden Umsetzung mit  $UCl_4$  entstehende dunkelbraune Rohprodukt enthält indessen kein Uranocenderivat. Erst der Ersatz des Kaliums durch Natrium führt hier zum gewünschten Uran-Komplex<sup>6)</sup>. Bei der Reaktion äquimolarer Mengen von  $C_8H_7P(C_6H_5)_2$  und Na unter Kühlung in THF färbt sich die Lösung überraschenderweise zunächst grün und erst anschließend langsam rotbraun. Entsprechend werden mit  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$  nacheinander die Farben grün und violett durchlaufen. Die rotbraunen bzw. violetten Lösungen nahmen nach Zugabe einer gekühlten  $UCl_4/THF$ -Lösung unmittelbar die grüne Farbe des Sandwich-Komplexes an.

Angesichts dieser Beobachtungen liegt die Annahme nahe, daß hier mit der Bildung des jeweiligen – offenbar relativ labilen – Cyclooctatetraen-Dianions eine weitere Reaktion erfolgreich konkurriert. Denkbar ist etwa die Spaltung der (Ring-)C–P-Bindung durch das Alkali-metall.

Vor allem im Fall  $R = C_2H_5$  erhält man letztlich ein Gemisch aus den Komplexen  $[C_8H_7PR_2]_2U$ ,  $[C_8H_7PR_2](C_8H_8)U$  und  $(C_8H_8)_2U$ <sup>6)</sup>. Da der gesamte Anteil an unsubstituiertem  $C_8H_8$  in den Komplexen höher ist als im eingesetzten freien Liganden, dürfte sich das  $C_8H_8/C_8H_7PR_2$ -Verhältnis wohl erst im Zuge der Darstellung der Dianionen merklich vergrößert haben.

## 2. Massenspektren

Die Massenspektren aller drei Verbindungen  $C_8H_7PR_2$  zeigen – jeweils 16 Masseneinheiten unterhalb des Signals des entsprechenden Phosphinoxids  $C_8H_7R_2P^+O$  – das intensive Signal des jeweiligen Molekül-Ions  $C_8H_7PR_2^+$ . Während die Verbindungen mit  $R = C_6H_5$  und  $t-C_4H_9$  keine metastabilen Peaks erkennen lassen, findet man im Fall  $R = C_2H_5$  zwei metastabile Übergänge bei  $m/e = 140$  und  $112$ . Beide weisen übereinstimmend auf eine hier offensichtlich begünstigte Ethen-Eliminierung gemäß (7), (8) hin.



Da im Spektrum von  $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$  die Fragmente mit  $m/e = 192$  und  $136$  (entsprechend den Ionen  $\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}(\text{t-C}_4\text{H}_9)^+$  und  $\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}_2^+$ ) mit ähnlich hoher Intensität auftreten wie die Produkte der Ethen-Eliminierung im  $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Spektrum, liegt hier der Gedanke an die analoge Eliminierung von 1,1-Dimethylethen im Sinne des in Abb.1 angedeuteten „Ringmechanismus“ nahe.

Tab. 1. Massenspektroskopische Daten der Verbindungen  $\text{C}_8\text{H}_7\text{PR}_2$ a)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 

vermutl. Ion	$m/e$	$I_{\text{rel}}$	vermutl. Ion	$m/e$	$I_{\text{rel}}$
$\text{C}_8\text{H}_6\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	220	8	$\text{C}_8\text{H}_6\text{CH}_3^+$	117	63
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}^+$	206	18	$\text{C}_2\text{HP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	114	75
$\text{C}_{16}\text{H}_{13}^+$	205	36	$\text{C}_8\text{H}_8^+$	104	$\geq 100$
$\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$	192	$\equiv 100$	$\text{C}_8\text{H}_7^+$	103	100
$[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2^+$	178	60	$\text{C}_8\text{H}_6^+$	102	41
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$	164	21	$\text{C}_7\text{H}_7^+$	91	51
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PC}_2\text{H}_5^+$	163	98	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	77	80
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}^+$	135	88	$\text{PH}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$	61	49
$\text{C}_8\text{H}_6\text{P}^+$	133	89	$\text{PC}_2\text{H}_4^+$	59	35

b)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 

vermutl. Ion	$m/e$	$I_{\text{rel}}$	vermutl. Ion	$m/e$	$I_{\text{rel}}$
$\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	288	62	$\text{PC}_6\text{H}_5^+$	108	44
$\text{C}_8\text{H}_6\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$	210	49	$\text{PC}_6\text{H}_4^+$	107	48
$\text{C}_2\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$			$\text{C}_8\text{H}_7^+$	103	100
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_2^+$			$\text{C}_8\text{H}_6^+$	102	60
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$	178	83	$\text{C}_7\text{H}_7^+$	91	46
$\text{C}_{12}\text{H}_8^+$	152	49	$\text{PC}_4\text{H}_5^+$	84	82
$\text{C}_8\text{H}_6\text{P}^+$	133	64	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	77	71

c)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$ 

vermutl. Ion	$m/e$	$I_{\text{rel}}$	vermutl. Ion	$m/e$	$I_{\text{rel}}$
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PO}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	264	6	$\text{C}_5\text{H}_6\text{P}^+$	108	100
$\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	248	100	$\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^+$	107	85
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}(\text{C}_4\text{H}_9)^+$	192	57	$\text{C}_8\text{H}_9^+$	105	70
$\text{C}_2\text{HP}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	170	40	$\text{C}_8\text{H}_8^+$	104	$> 100$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}(\text{C}_3\text{H}_7)^+$	152	47	$\text{C}_8\text{H}_7^+$	103	$\geq 100$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)^+$	151	51	$\text{C}_8\text{H}_6^+$	102	75
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PCH}_3^+$	149	30	$\text{C}_7\text{H}_8^+$	92	96
$\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	145	36	$\text{C}_7\text{H}_7^+$	91	$> 100$
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}_3^+$	137	43	$\text{PH}(\text{C}_4\text{H}_9)^+$	89	54
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}_2^+$	136	$> 100$	$\text{C}_6\text{H}_6^+$	78	95
$\text{C}_8\text{H}_7\text{PH}^+$	135	$> 100$	$\text{C}_6\text{H}_5^+$	77	$> 100$
$\text{C}_8\text{H}_6\text{P}^+$	133	$> 100$	$\text{C}_5\text{H}_5^+$	65	85
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$	114	100	$\text{C}_4\text{H}_{10}^+$	58	96
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}^+$	109	40	$\text{C}_4\text{H}_9^+$	57	$\geq 100$

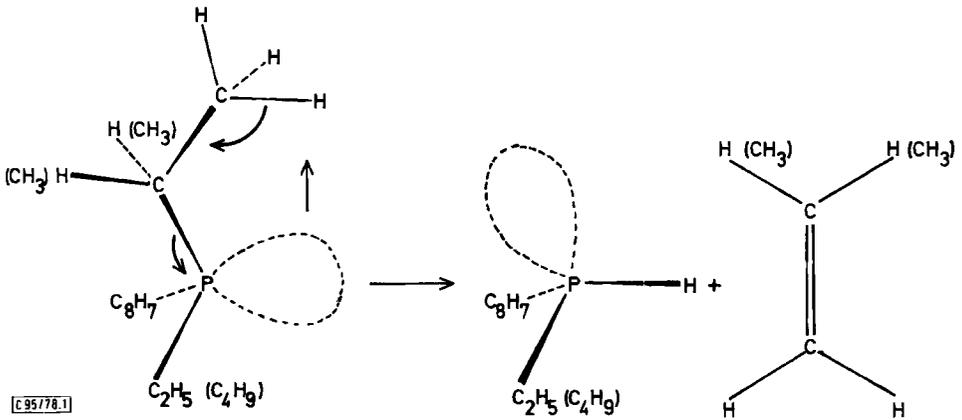


Abb. 1. Veranschaulichung der Olefin-Eliminierung aus Molekül-Kationen des Typs  $C_8H_7PR_2^+$  ( $R = C_2H_5$  bzw.  $t-C_4H_9$ )

Weitere Gemeinsamkeiten in den Spektren aller drei Verbindungen sind einmal das Auftreten der Fragmente bei  $m/e = 133, 103, 102, 91$  und  $77$  (entsprechend  $C_3H_6P^+$ ,  $C_8H_7^+$ ,  $C_8H_6^+$ ,  $C_7H_7^+$  und  $C_6H_5^+$ ) sowie auch die für Cyclooctatetraen charakteristische Eliminierung eines Acetylen- bzw. Benzolmoleküls aus dem Achtring<sup>10)</sup> (dokumentiert durch das Auftreten insbesondere der Fragmente  $C_6H_5P^+$ ,  $C_6H_5PH^+$ ,  $C_2HPR_2^+$  und  $C_2HPR^+$ , vgl. Tab. 1).

### 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei Raumtemperatur

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der neuen Verbindungen  $C_8H_7PR_2$  ( $R = C_2H_5, t-C_4H_9, C_6H_5$ ) zeigen bei Raumtemperatur im Bereich der Ringprotonensignale große Ähnlichkeit mit den Spektren anderer monosubstituierter Cyclooctatetraene  $C_8H_7X$  (z. B.  $X = CH_3, OCH_3, Si(CH_3)_3, Sn(CH_3)_3$ ). So treten zwischen  $\tau = 5.12$  und  $3.54$  stets ein besonders intensives und breites Signal sowie in wechselnder Zahl mehrere schwächere Linien auf (Tab. 2). Hierbei fällt auf, daß die Phosphinverbindung mit  $R = t-C_4H_9$  im Bereich der zum P-Atom  $\alpha$ -ständigen Ringprotonen eine bereits recht weitgehende Auffächerung zeigt. Diese Besonderheit setzt sich insbesondere auch dahingehend fort, daß aus der Temperaturabhängigkeit des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$  detaillierte Aussagen über die Moleküldynamik dieses monosubstituierten Cyclooctatetraens möglich werden. Die bislang ausgeprägteste Signalauffächerung liegt im Fall

Tab. 2. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte) der Protonen in verschiedenen  $C_8H_7R$ -Systemen (Raumtemperatur,  $CDCl_3$ , TMS als int. Standard)

R	$C_8H_7$ -Protonen				$\beta$ - $\delta$ -H	Protonen von R
	$\alpha$ -H					
$P(t-C_4H_9)_2$	3.54	3.69	3.82	3.89	4.24–4.39	8.85 (d)
$P(C_2H_5)_2$	3.55		3.89		4.18–4.25	8.5–9.2 (m)
$P(C_6H_5)_2$	3.87		4.04		4.25	2.7–2.9 (m)
$Si(CH_3)_3$ <sup>6)</sup>		4.00			4.27 4.50	9.90 (s)
$Sn(CH_3)_3$ <sup>6)</sup>		4.10			4.28 4.50	9.85 (s)
$OCH_3$ <sup>6)</sup>		–			4.20 5.12	6.44 (s)
$CH_3$ <sup>6)</sup>		–			4.27	8.25 (s)

des — nur innerhalb eines relativ engen Temperaturbereiches untersuchbaren — Phosphonium-Salzes  $[C_8H_7P(t-C_4H_9)_2CH_3]^+$  vor. Hier deutet sich erstmals auch eine Strukturierung im Bereich der  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Protonen an.

Cyclooctatetraen und seine Derivate sind bekanntlich konformativ mobil sowohl im Hinblick auf die simultane Verschiebung aller vier Doppelbindungen als auch bezüglich der Inversion des nichtplanaren, wannenförmigen Achtringes<sup>11)</sup>. Im vorliegenden  $PRR'_2$ -System bilden darüber hinaus noch die Inversion des Phosphins und die Rotation um die (Ring-)C—P-Bindung grundsätzlich zwei weitere konformative Freiheitsgrade.

#### 4. $^1H$ -NMR-Studien bei variabler Temperatur: Dynamische Effekte

Untersuchungen zur Doppelbindungsverschiebung bzw. zur Ringinversion sind bereits an verschiedenen monosubstituierten Cyclooctatetraenen durchgeführt worden<sup>11-14)</sup>; jedoch nur im Fall von  $C_8D_6HC(CH_3)_2OH$  ist bislang die Beobachtung beider dynamischer Phänomene gelungen<sup>14)</sup> (vgl. Tab. 3). Während *Anet*<sup>11)</sup> ursprünglich angenommen hatte, daß bei der Doppelbindungs-Verschiebung und der Ringinversion zwei — nicht identische — planare Übergangszustände durchlaufen werden, diskutiert man heute auf Grund theoretischer<sup>15)</sup> wie auch neuerer experimenteller<sup>16)</sup> Befunde auch verschiedene nicht-planare Möglichkeiten für den jeweiligen Übergangszustand. Die entsprechenden freien Aktivierungsenthalpien unterscheiden sich dahingehend, daß die Doppelbindungs-Verschiebung bereits oberhalb, die Ringinversion jedoch erst unterhalb von Raumtemperatur zu einem auf der NMR-Zeitskala „schnellen Prozeß“ wird<sup>14)</sup>. Die Aktivierungsbarriere der Inversion tertiärer Phosphine liegt demgegenüber so hoch<sup>17)</sup>, daß zu deren NMR-Studium Temperaturen weit oberhalb 100°C erforderlich wären.

Tab. 3. Übersicht über  $C_8H_7R$ -Systeme, an denen bislang die Dynamik der Ringinversion (RI) und/oder der Doppelbindungs-Verschiebung (DV) untersucht worden ist ( $T_k$  = Koaleszenztemperatur)

	R	H	F	OCH <sub>3</sub>	O(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	P(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
$\Delta G^\ddagger$ (kJ)	{RI DV	57.4 94.2	50.2			61.5 71.6	63.6 ± 2.3 74.6 ± 1.1
$T_k$ (°C)	{RI DV	-10 +55	-33			-2 +41	+15 ± 10 +70 ± 5
Ref.		13)	14)	18)	18)	18)	diese Arb.
Methode		<sup>13</sup> C-Seiten- bandauf- spaltung	<sup>19</sup> F-NMR	<sup>1</sup> H-NMR im $\alpha$ -Pro- tonenbereich		<sup>1</sup> H-NMR (C <sub>8</sub> D <sub>6</sub> HR)	<sup>1</sup> H-NMR

Gemäß Abb. 2 sind im Spektrum der Ringprotonensignale von  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$  oberhalb 70°C nur zwei relativ breite Signale zu erkennen, die angesichts des Intensitätsverhältnisses 2 : 5 den zwei hier virtuell äquivalenten  $\alpha$ -Protonen bzw. den fünf übrigen Ringprotonen zusammen zuzuordnen sind. Bei diesen hohen Temperaturen sind weder  $^{31}P$ - $^1H$ -, noch  $^1H$ - $^1H$ -Kopplungseffekte erkennbar.

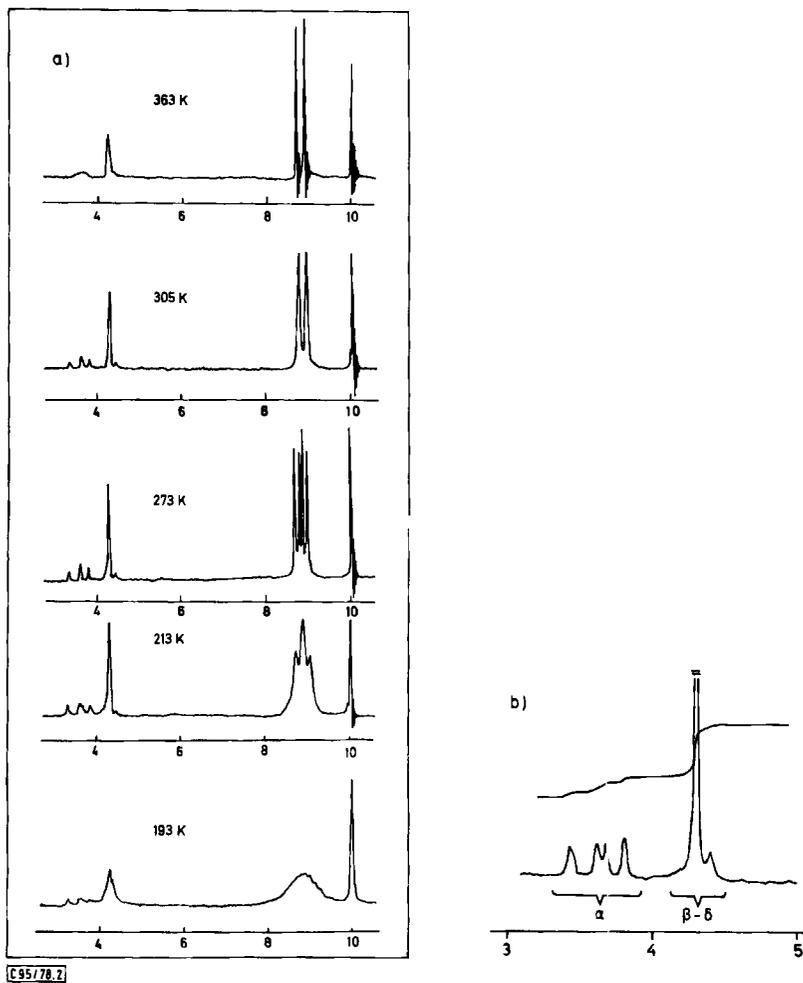
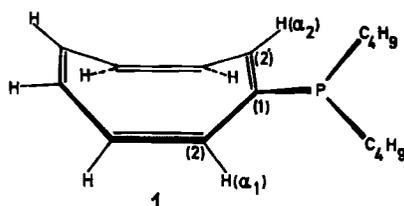


Abb. 2. a) Variation des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von  $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}(\text{t-C}_4\text{H}_9)_2$  zwischen 190 und 365 K (60 MHz, Lösungsmittel  $[\text{D}_8]$ Toluol, Standard TMS)  
 b) Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum ( $\text{C}_8\text{H}_7$ -Ringprotonenbereich) bei 90 MHz (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ )

Kühlt man die Probe schrittweise ab, so beobachtet man ab ca.  $50^\circ\text{C}$  schließlich zwei Spin-Dubletts ( $28^\circ\text{C}$ :  $\tau_1 = 3.70$ ,  $J_{\text{PH}} = 12$  Hz;  $\tau_2 = 3.47$ ,  $J_{\text{PH}} = 16$  Hz), deren  $J$ - und  $\tau$ -Werte mit weiter sinkender Temperatur keine bzw. nur unwesentliche Veränderungen zeigen. Das Intensitätsverhältnis beträgt nunmehr 1:1:5 ( $I_{\text{rel}} = 5$  bezieht sich wieder auf alle restlichen Ringprotonen). In  $[\text{D}_8]$ Toluol als Solvens und bei 60 MHz ergeben sich zufälligerweise nur drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:2:1; durch Variation der Arbeitsfrequenz des NMR-Gerätes sowie auch durch den Übergang von  $[\text{D}_8]$ Toluol nach  $\text{CDCl}_3$  konnte indessen das Auftreten zweier verschiedener Spin-Dubletts eindeutig abgesichert werden.

Überraschend stark ist hier – gemäß  $J_{PH(\alpha_1)} = 12$  Hz – die Kopplung zwischen  $H(\alpha_1)$  und P (I), obwohl die  $C_1$ –P-Bindung mit der  $C_2H(\alpha_1)$ -Bindung einen Diederwinkel von etwa  $90^\circ$  einschließen sollte. Praktisch „ideales“ Verhalten zeigt demgegenüber das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum der Verbindung  $C_8H_7F$ , wo nach dem „Einfrieren“ der Ringinversion die Kopplung zwischen  $H(\alpha_1)$  und F nahezu unterdrückt ist ( $J_{HF(\alpha_1)} \approx 2$ ;  $J_{HF(\alpha_2)} \approx 20$  Hz<sup>14)</sup>).



Tab. 4. Gegenüberstellung von  $^1H$ -NMR-Daten der Verbindungen  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$  (I) und  $[C_8H_7P(t-C_4H_9)_2CH_3]I$  (II) (jeweils Raumtemp.)

		$\alpha$ -Ring	$(\alpha)\beta \dots \delta$ -Ring	$t-C_4H_9$	$CH_3$	
$\tau$	I	3.70 d	3.47 d	4.24 ... 4.39	8.85 d	–
	II	3.65 s	2.95 d	3.96 m	8.48 d	7.81 d
$I_{rel}$	I	2	2	10	36	–
	II	1	2	11	36	6
$J_{PH}$ (Hz)	I	12	16	–	11	–
	II	–	18	–	15	11

Obwohl die hier erkennbaren Kopplungsverhältnisse nicht ganz der Erwartung entsprechen, dürfte wohl kaum Zweifel daran bestehen, daß die unterhalb  $70^\circ C$  auftretenden Veränderungen im Ringprotonen-Spektrum auf das erwartete „Einfrieren“ der Doppelbindungsverschiebung zurückzuführen sind. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß im Fall des sehr voluminösen Ringsubstituenten  $P(t-C_4H_9)_2$  nicht mehr exakt die gleichen Strukturverhältnisse für die Wannenkongformation des  $C_8H_7R$ -Systems vorliegen wie etwa im Fall  $R = H$  oder  $F$ . Die drastische Abnahme der Aktivierungsenergie für die Doppelbindungsverschiebung beim Übergang von  $R = OCH_3$  nach  $R = O(t-C_4H_9)$  könnte diese Annahme stützen (vgl. Tab. 3).

Wäre die – grundsätzlich erwartete – Proton-Proton-Kopplung (zwischen den Protonen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position) ebenfalls deutlich erkennbar, so sollten beide  $\alpha$ -Protonen oberhalb der Koaleszenztemperatur der Doppelbindungsverschiebung denselben mittleren  $J_{HH}$ -Wert aufweisen, während nach dem „Einfrieren“ der Ringinversion  $J_{HH(\alpha_1)}$  nahezu auf Null zurückgehen,  $J_{HH(\alpha_2)}$  indessen entsprechend anwachsen sollte. Ein solches Verhalten der  $^1H$ -NMR-Spektren ist im Fall der  $C_8H_7R$ -Systeme mit  $R = OCH_3$  und  $O(t-C_4H_9)$ <sup>18)</sup> auch beobachtet worden, während es im vorliegenden Fall ausbleibt.

Details zur Dynamik der  $C_8H_7X$ -Ringinversion läßt das  $^1H$ -NMR-Spektrum im Bereich der aliphatischen  $t-C_4H_9$ -Protonen erkennen: Oberhalb ca.  $15^\circ C$  erscheint lediglich ein Spin-Dublett ( $+70^\circ C$ :  $\tau = 8.79$ ;  $J_{PH} = 11$  Hz mit  $I_{rel} = 9$ , bezogen auf  $I_{rel} = 1$  für die Summe aller  $\alpha$ -Ringprotonensignale).

Unterhalb 0°C bilden sich hingegen zwei intensitätsgleiche Dubletts aus (−40°C:  $\tau_1 = 8.78$ ,  $J_{PH} = 11$  Hz;  $\tau_2 = 8.91$ ,  $J_{PH} = 11$  Hz;  $I_{rel} =$  jeweils 4.5). Eine derartige Veränderung ist nur für den Fall zu erwarten, daß – auch bei freier Rotation um die (Ring-)C–P-Bindung – die Ringinversionsbewegung „eingefroren“ ist. Ebenso wie die zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen der Verbindung C<sub>8</sub>D<sub>6</sub>HC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH<sup>12)</sup> sind auch die zwei t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppen im wannenförmigen C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> diastereotop<sup>19)</sup>. Die Koaleszenztemperatur für die Ringinversion von C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> ist mit ca. 15°C gegenüber anderen C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>R-Systemen überraschend hoch (Tab. 3). Entsprechende Variationen zeigen die von uns näherungsweise bestimmten<sup>20)</sup>  $\Delta G^\ddagger$ -Werte.

Lägen mehrere nicht-äquivalente und auf der NMR-Zeitskala ausreichend langlebige Rotamere bezüglich der (Ring-)C–P-Bindung nebeneinander vor, so sollten sich im Spektrum grundsätzlich ebensoviele „Doppel-Dubletts“ wie Rotamere ausbilden, deren integrale relative Intensität wieder gleich 9 sein müßte (bezogen auf  $I_{rel}$  aller  $\alpha$ -Protonensignale). Die weitere Abkühlung der C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>-Lösung führt zu einer allmählichen Verbreiterung aller vier Methylprotonensignale, aus der bei ca. −80°C schließlich nur ein einziges breites Signal resultiert. Da die Ringprotonen-Signale keine vergleichbare Verbreiterung erfahren, liegt die Vermutung nahe, daß erst in diesem Temperaturbereich letztlich auch die Rotation um die (Ring-)C–P-Bindung „einzufrieren“ beginnt (Abb. 2).

Koaleszenzen und nachfolgende Signalaufspaltungen auf Grund einer entsprechend behinderten Rotation um die P–C(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)-Bindungen sind indessen erst unterhalb von −100°C zu erwarten<sup>21)</sup>.

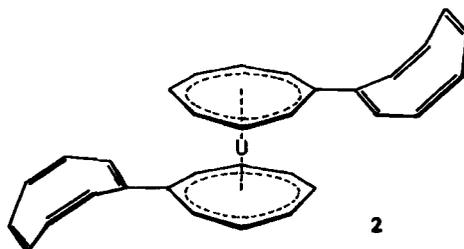
Die Betrachtung geeigneter Molekülmodelle der Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> läßt darauf schließen, daß die rein sterisch bedingte Behinderung der Rotation um die (Ring-)C–P-Bindung beim Übergang vom „wannenförmigen“ in das planare C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> merklich zunehmen sollte. Hieraus läßt sich die Erwartung ableiten, daß in bezug auf die C–P-Rotation relevante NMR-spektroskopische Effekte an Verbindungen des planaren [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>P(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dianions bereits innerhalb bequemer untersuchbarer Temperaturbereiche auftreten sollten<sup>22)</sup>.

In keiner der von uns ebenfalls untersuchten Verbindungen C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>X mit X = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bewirkt der Substituent X einen vergleichbar großen Unterschied in der chemischen Verschiebung (bzw. auch der Kopplungskonstanten) der zwei Ringprotonen in  $\alpha_1$ - und  $\alpha_2$ -Position zu X, als daß hier ebenfalls die Möglichkeit der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Dynamik der Doppelbindungsverschiebung bestünde. Die thermische Labilität der Verbindungen mit X = P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> sowie auch die erheblich komplizierteren Tieftemperaturspektren im Bereich der Ethyl- bzw. Phenylprotonensignale stehen der detaillierten Auswertung der Spektren dieser Verbindungen zusätzlich im Wege.

## 5. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des paramagnetischen „(η<sup>8</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>U“

Weiterführende experimentelle Informationen über das dynamische Verhalten monosubstituierter Cyclooctatetraene sollten insbesondere auch aus der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Derivaten mit einem paramagnetischen Substituenten X gewinnbar sein. Entsprechende Untersuchungen sind bereits im Hinblick auf die Dynamik des monosubstituierten Cyclohexans<sup>23)</sup> – sowie auch des Cholesterols<sup>24)</sup> – durchgeführt worden. Obgleich gezielte Versuche zur Darstellung optimal geeigneter,

paramagnetischer Cyclooctatetraen-Derivate  $C_8H_7R$  noch ausstehen, sind einige Beobachtungen an der zufällig von uns aufgefundenen Verbindung  $[C_8H_7-C_8H_7]_2U$  erwähnenswert (2).



Oberhalb ca.  $60^\circ C$  beobachtet man im  $^1H$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung außer den vier hier erwarteten<sup>6)</sup>, besonders stark „paramagnetisch verschobenen“ Signalen von Protonen der zwei wohl planaren,  $\eta^8$ -koordinierten Achtringe mehrere schwächer verschobene Signale, die den zwei nicht unmittelbar an das Metall koordinierten  $C_8H_7$ -Ringen zuzuschreiben sind (vgl. Tab. 5). Während die letzteren Signale bei ca.  $80^\circ C$  noch so stark verbreitert sind, daß ihre genaue Lage schwer angebbar ist, tritt ab ca.  $60^\circ C$  eine allmähliche Signalverschärfung ein, wobei einzelne neue Linien deutlich aus dem Untergrund herauswachsen. Dieser Vorgang dürfte vorzugsweise wieder durch das „Einfrieren“ der Doppelbindungsverschiebung bedingt sein. Ab ca.  $25^\circ C$  beginnt eine neuerliche Signalverbreiterung, bis sich bei  $12^\circ C$  nur noch wenige Signale vom Untergrund abheben. Ab  $-2^\circ C$  werden – vermutlich auf Grund des „Einfrierens“ der Ringinversion – die Signale wieder schärfer.

Tab. 5. Isotrope Protonenverschiebungen  $\Delta v^{iso}(^1H)^{2,5)}$  des paramagnetischen Systems  $(C_8H_7-C_8H_7)_2U^{IV}$  bei verschiedenen Temperaturen

Temp. ( $^\circ C$ )	Protonen des $\eta^8$ -koord. planaren $C_8H_7$ -Ringes				Protonen des metallfreien nichtplanaren $C_8H_7$ -Ringes				
82	34.7	35.3	36.5	38.0	–	–	–	–	–
62	36.5	37.2	38.6	40.0	–	–	7.5	17.0	23.0
44	38.0	–	40.5	41.8	–	–	8.0	18.0	24.0
28	40.0	–	42.2	43.5	–	–	8.2	16.6	25.3
12	41	– 42	45.0	46.5	–	–	9.0	20.5	27.0
–2	43	– 46	48.0	50.0	–	7.1	9.6	22.0	29.5
–20	46.0	48.5	50.5	52.5	–	7.5	10.5	24.0	31.0
–34	49.5	52.5	54.5	56.5	–	8.2	11.3	26.8	33.5
		51.0							34.5
–50	53.5	55.5	59.2	61.2	7.5	9.0	12.5	30.5	37.5
		55.0							
–69	–	–	–	66.7	8.8	10.3	13.9	35.6	42.5
							15.0	38.0	44.0

Das Auftreten von mehr als vier Protonensignalen für die direkt koordinierten Achtringe unterhalb von  $-30^\circ C$  läßt darauf schließen, daß nunmehr mindestens eine ausreichend langlebige Vorzugskonformation vorliegt, die keine Spiegelebene senkrecht

zur  $\eta^8$ - $C_8H_7$ -R-Ebene als Symmetrieelement enthält. Für eine nähere Analyse der hier vorliegenden Konformationsverhältnisse reicht die Qualität der einzelnen NMR-Spektren jedoch nicht aus.

Wir danken Herrn Dr. P. Merbach für die Aufnahme der Massenspektren sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter strikter  $N_2$ -Atmosphäre mit jeweils sorgfältig absolutierten und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete  $Al_2O_3$  (Woelm) wurde bei  $350^\circ C$  im Hochvak. entgast und unter  $N_2$  aufbewahrt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen  $KP(C_6H_5)_2$  und  $C_8H_7Br$  geschah nach bekannten Methoden. Die Verbindungen  $(C_2H_5)_2PCl$  und  $(t-C_4H_9)_2PCl$  wurden von der Firma ROC/RIC (Sun Valley, Calif., USA) bezogen. Zur spektroskopischen Identifizierung und Charakterisierung der Verbindungen wurden folgende Geräte herangezogen:  $^1H$ -NMR: JNM-C-60 HL von Jeol bzw. WH-90 von Bruker; Massenspektren: Varian CH-5 (Direkteinlaß,  $70 eV$ ).

(1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1-yl)diphenylphosphin,  $C_8H_7P(C_6H_5)_2$ : Zu 60 ml einer 0,35 M Lösung von  $C_8H_7Br$  in THF läßt man unter Rühren und Kühlung auf  $-80^\circ C$  innerhalb von 4 h 60 ml einer äquimolaren Lösung von  $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$  Dioxan in THF tropfen. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch über dunkelgrün nach schwarzbraun. Die Lösung wird über Nacht weitergerührt, wobei sie sich auf  $-10^\circ C$  erwärmt. Das ausgeschiedene KCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das schwarzbraune ölige Rohprodukt wird über eine Säule mit  $Al_2O_3(I)$  und Diethylether vorgereinigt. Das aus dem Eluat isolierte gelbe Öl wird anschließend nochmals säulenchromatographisch ( $Al_2O_3(IV)$ /Toluol) nachgereinigt (Tab. 6).

Tab. 6. Übersicht über analytische Daten, Ausbeuten und thermisches Verhalten der Verbindungen  $C_8H_7PR_2$

Verbindung	Mol- masse	Ber. C	Ber. H	Gef. C	Gef. H	Ausb. (%)	Sdp. bzw. Schmp.
$C_8H_7P(C_6H_5)_2$	288.3	83.3	5.90	79.0	5.3	60	Verharzung
$C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$	248.4	77.4	10.08	76.9	9.9	65	$94^\circ C$ /Hoch- vak. (Zers.)
$C_8H_7P(C_2H_5)_2$	192.2	75.0	8.85	60.9	7.7	35	Verharzung
$[C_8H_7PCH_3(t-C_4H_9)_2]I$	390.3	52.3	7.20	52.7	7.4	95	Schmp. $251^\circ C$ (Zers.)

Di-tert-butyl(1,3,5,7-cyclooctatetraen-1-yl)phosphin,  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$ : Zu 10 ml einer 2 M Lösung von  $C_8H_7Br$  in Diethylether läßt man unter Rühren bei  $-80^\circ C$  10 ml einer 2 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan tropfen. Nach 1stündigem Rühren wird mit 20 ml einer 1 M Lösung von  $(t-C_4H_9)_2PCl$  in Diethylether versetzt. Beim Erwärmen auf  $-50^\circ C$  beobachtet man die allmähliche Ausscheidung von LiCl, wobei sich die Lösung langsam dunkler färbt. Es wird über Nacht unter Kühlung weitergerührt. Nach Abfiltrieren des LiCl wird das Lösungsmittel abgezogen und das dunkelbraune ölige Rohprodukt wie vorstehend gereinigt. Aus dem Eluat wird schließlich ein gelbes, öliges Produkt isoliert.

Die Darstellung und versuchsweise Reinigung von (1,3,5,7-Cyclooctatetraen-1-yl)diethylphosphin,  $C_8H_7P(C_2H_5)_2$ , erfolgte völlig analog zu obiger Vorschrift.

Die dargestellten Verbindungen  $C_8H_7PR_2$  ( $R = C_2H_5, C_6H_5, t-C_4H_9$ ) sind durchweg luft- und temperaturempfindlich. Bei Raumtemperatur erfolgt allmähliche Verharzung, wobei die Verbindungen mit  $R = C_2H_5$  und  $C_6H_5$  noch weitaus instabiler sind als  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$ .

*Di-tert-butyl(1,3,5,7-cyclooctatetraen-1-yl)methylphosphonium-iodid*,  $[C_8H_7P(t-C_4H_9)_2CH_3]I$ : Zu 10 ml einer 0.12 M Lösung von  $C_8H_7P(t-C_4H_9)_2$  in Benzol werden 160 mg (1.1 mmol)  $CH_3I$  getropft. Es bildet sich sofort ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag. Nach 3 stündigem Rühren wird abfiltriert und der Rückstand im Hochvak. getrocknet. Das feinkristalline Produkt wird aus Aceton umkristallisiert, wobei sich nadelförmige Kristalle bilden, die in unpolaren Lösungsmitteln nicht, in  $CHCl_3$ , Acetonitril und Aceton mäßig und in Wasser gut löslich sind.

Beim Versuch, die Verbindungen mit  $R = C_2H_5$  und  $C_6H_5$  ebenfalls mit  $CH_3I$  umzusetzen, konnten nur schleimige Niederschläge isoliert werden, die sich allmählich braun färbten.

*Bis(1,3,5,7-cyclooctatetraen-1-yl- $\eta^8$ -cyclooctatetraenyl)uran(IV)*,  $(C_8H_7\eta^8-C_8H_7)_2U^{IV}$  (2): Zu einem Gemisch aus je 3 ml THF und Diethylether werden 194.4 mg (8 mmol) Mg-Späne (angeätzt mit etwas  $I_2$ ) und 3 ml einer 1 M  $C_8H_7Br$ -Lösung in THF gegeben. Es wird leicht erwärmt, bis eine erkennbare Reaktion eintritt. Unter langsamem Rühren werden noch weitere 5 ml der  $C_8H_7Br$ -Lösung zugetropft, wobei sich die Lösung allmählich braun färbt. Nach beendeter Reaktion wird noch 30 min weitergerührt. Anschließend wird auf  $-60^\circ C$  abgekühlt und eine Lösung von 760 mg (2 mmol)  $UCl_4$  in 20 ml THF langsam unter Rühren zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei allmählich dunkelgrün. Nach mehrstündigem Rühren wird das Lösungsmittel bei Raumtemp. abgezogen und der Rückstand mit 50 ml n-Pentan extrahiert. Nach dem Abziehen eines Großteils des n-Pentans fällt ein hellgrünes, pyrophores Pulver aus, das aus n-Pentan umkristallisiert werden kann. Ausb. 7%, bezogen auf  $UCl_4$ .

$C_{32}H_{28}U$  (650.6) Ber. C 59.0 H 4.3 Gef. C 56.8 H 3.9

## Literatur

- 1) M. Cooke, C. R. Russ und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 257.
- 2) C. A. Harmon und A. Streitwieser jr., J. Am. Chem. Soc. **94**, 8926 (1972).
- 3) A. Streitwieser jr. und C. A. Harmon, Inorg. Chem. **12**, 1102 (1973).
- 4) D. G. Karraker, Inorg. Chem. **12**, 1105 (1973).
- 5) C. A. Harmon, D. P. Bauer, S. R. Berryhill, K. Hagiwara und A. Streitwieser jr., Inorg. Chem. **16**, 2143 (1977).
- 6) A. W. Spiegl, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- 7) J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. **104**, 2412 (1971).
- 8) H. Lehmkuhl, S. Kintopf und K. Mahler, J. Organomet. Chem. **46**, C1 (1972).
- 9) A. C. Cope und D. J. Marshall, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3208 (1953).
- 10) An dieser Stelle sei bereits bemerkt, daß sich die Fragmentierungsmuster der Sandwichkomplexe  $(\eta^8-C_8H_7PR_2)_2U$  in jeder Hinsicht grundlegend von den Spektren der jeweils freien Liganden  $C_8H_7PR_2$  unterscheiden<sup>6)</sup>.
- 11) F. A. Anet, J. Am. Chem. Soc. **84**, 671 (1962).
- 12) D. E. Gwynn, G. M. Whitesides und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2862 (1965).
- 13) N. L. Allinger, J. T. Sprague und C. J. FINDER, Tetrahedron **29**, 2519 (1973).
- 14) F. A. L. Anet, A. J. R. Boum und Y. S. Lin, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3576 (1964).
- 15) M. J. S. Dewar, A. Harget und E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7521 (1969).
- 16) L. A. Paquette, J. M. Gardlik und J. M. Photis, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7096 (1976).
- 17) J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorous, S. 41, Harper and Row, London, New York 1976.
- 18) J. F. M. Oth, R. Merényi, T. Martini und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1966**, 3087.
- 19) W. Bähr und H. Theobald, Organische Stereochemie, S. 27; Springer, Berlin 1973; M. van Gorkem und G. E. Hall, Q. Rev., Chem. Soc. **22**, 14 (1968).
- 20) J. Sandström und J. Seita, Acta Chem. Scand., Ser. B **31**, 86 (1977).
- 21) C. H. Bushweller und J. A. Brunelle, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5949 (1973).
- 22) Diese Vermutung konnte inzwischen durch das sehr spezifische  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Verhalten des Uranocen-Derivats  $[\eta^8-C_8H_7P(t-C_4H_9)_2]_2U$  bestätigt werden<sup>6)</sup>.
- 23) R. v. Ammon, R. D. Fischer und B. Kanellakopulos, Chem. Ber. **104**, 1072 (1971).
- 24) R. v. Ammon, R. D. Fischer und B. Kanellakopulos, Chem. Ber. **105**, 45 (1972).
- 25) Definiert als:  $\Delta\nu^{iso} = \delta(\text{para}) - \delta(\text{dia})$ , positiv definiert für  $\delta(\text{para})$  bei höherem Feld als  $\delta(\text{dia})$ ; vgl. R. D. Fischer in NMR of Paramagnetic Molecules, Herausg. G. N. LaMar, W. DeW. Horrocks und R. H. Holm, S. 526, Academic Press, New York und London 1973.