

Synthese und Struktur kristallisierter natriumorganischer Verbindungen aus Phosphor-Yliden

Hubert Schmidbauer*, Ulrich Deschler, Beate Zimmer-Gasser,
Dietmar Neugebauer und Ulrich Schubert

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. Mai 1979

Aus $(C_6H_5)_2P-CH_2-P(C_6H_5)_2$ (**1**) werden über die zugehörigen Benzylphosphoniumsalze **2** und **3** die beiden Ylide $(C_6H_5)_2P-CH=P(C_6H_5)_2-CH_2C_6H_5$ (**4**) und $C_6H_5CH_2(C_6H_5)_2P=CH-P(C_6H_5)_2=CHC_6H_5$ (**5**) synthetisiert. Letzteres existiert im Gegensatz zu anderen R_3PCPR_3 -Molekülen ausschließlich als konjugiertes Doppel-Ylid und zeigt raschen Protonenaustausch zwischen Benzyl- und Benzylidengruppe. **4** und **5** reagieren mit $NaNH_2$ zu tief farbigem Natriumkomplexen, in denen das Metall über die Benzylidfunktionen gebunden ist. NMR-Spektren zeigen eine symmetrische Bindung des Metalls an den Benzylidenring an. Die Koordinationssphäre des Na^+ wird durch Ether- und/oder Tetrahydrofuranmoleküle ergänzt. Eine Röntgenstrukturanalyse von **6**, das aus Ether mit je 1 Molekül Ether und Tetrahydrofuran kristallisiert, klärte Details der Bindungsverhältnisse in diesen neuen natriumorganischen Verbindungen. Das ^{23}Na -NMR-Spektrum bestätigt die außerordentlich unsymmetrische Umgebung des Metalls. Im Massenspektrum wird das natriumhaltige Molekül-Ion beobachtet.

Synthesis and Structure of Crystalline Sodiumorganic Compounds from Phosphorus Ylides

The two ylides $(C_6H_5)_2P-CH=P(C_6H_5)_2-CH_2C_6H_5$ (**4**) and $C_6H_5CH_2(C_6H_5)_2P=CH-P(C_6H_5)_2=CHC_6H_5$ (**5**) are synthesized from $(C_6H_5)_2P-CH_2-P(C_6H_5)_2$ (**1**) via their corresponding benzylphosphonium salts **2** and **3**. The double ylide **5** exists solely in the above conjugated form, in contrast to most other R_3PCPR_3 molecules, where the cumulated isomer is preferred. There is rapid proton scrambling between benzyl and benzylidene hydrogens as detected by NMR spectroscopy. **4** and **5** react with $NaNH_2$ to form coloured sodium complexes, in which the metal is bonded via the benzylidene functions. NMR spectra indicate a symmetrical coordination site for Na^+ above the benzylidene ring. The coordination sphere is completed by ether and/or tetrahydrofurane molecules. In an X-ray structure analysis of **6**, which crystallizes with one $(C_2H_5)_2O$ and one C_4H_8O molecule, the details of the structure were elucidated. A ^{23}Na NMR spectrum confirms the extremely asymmetrical array of ligands at the metal center. In the e.i. mass spectrum the sodium-containing molecular ion is observed.

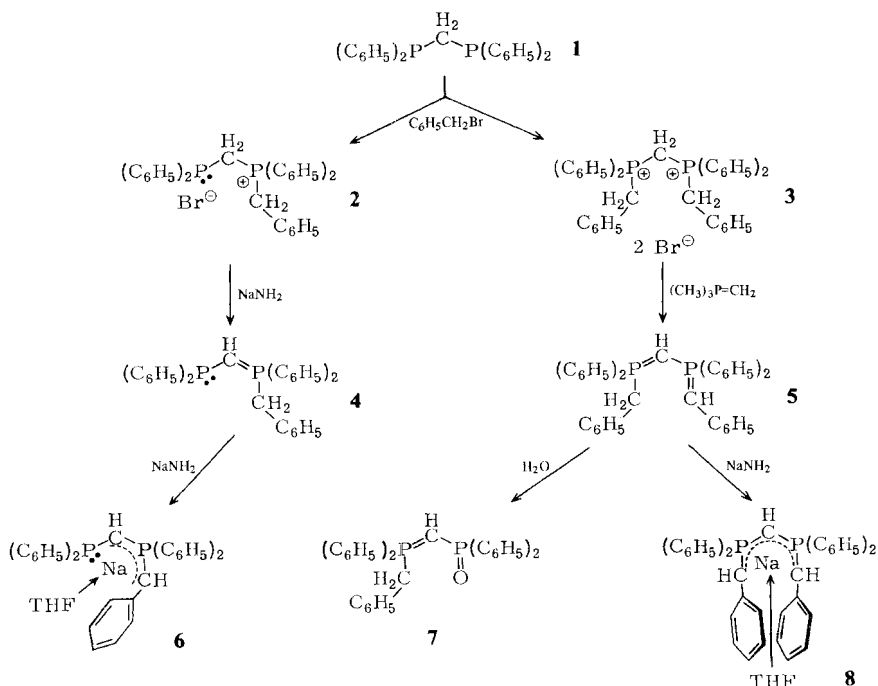
Mit Phosphor-Yliden können von nahezu allen Metallen eine Vielzahl metallorganischer Verbindungen aufgebaut werden, die sich häufig durch ungewöhnliche Molekülstrukturen und besondere Beständigkeit auszeichnen¹⁾. Unter den Alkalimetallen ist vor allem das Lithium ein bevorzugter Acceptorpartner für die carbanionischen Donorzentren der Ylide, und entsprechende Koordinationsphänomene spielen bei zahlreichen Umsetzungen mit lithiumsalzhaltigen Reagentien eine große Rolle. Über die Natur dieser Komplexe liegen zwar analytische und spektroskopische Befunde vor, doch konnte

noch keine verbindliche Strukturaussage getroffen werden¹⁻³). Über Ylidaddukte mit den schweren Alkalien, die ein stark verringertes Komplexbildungsvermögen zeigen, gibt es dagegen kaum Informationen¹). Einfache metallorganische Verbindungen dieser Elemente sind ohnehin weit weniger gängig⁴) und auch kaum strukturell charakterisiert⁵).

Bei Arbeiten über die Struktur- und Bindungsverhältnisse von Doppel-Yliden vom Typ der Carbodiphosphorane haben wir nun zwei kristalline Natriumkomplexe isoliert, über deren Eigenschaften, Spektren und Struktur hier berichtet wird⁶).

I. Darstellung und Eigenschaften der benzyl-substituierten Ylide 4 und 5

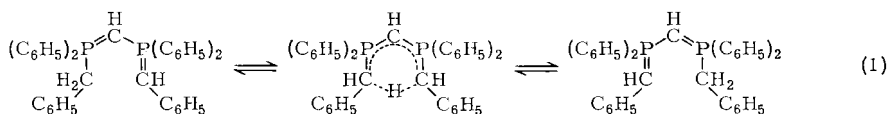
Carbodiphosphorane $R_3P=C=PR_3$ mit Benzylsubstituenten ($R = CH_2C_6H_5$) sind bisher nicht beschrieben worden⁷). Sie sind u. a. aber deshalb von Interesse, weil für den Hexabenzylvertreter auf der Basis theoretischer Berechnungen Strukturvorausagen gemacht wurden⁸). Dabei wurde jedoch nicht beachtet, daß der Einfluß der Phenylgruppen auf die Acidität der CH_2 -Wasserstoffatome auch eine Isomerisierung $A \rightarrow B$ zur Folge haben kann, wobei die Carbodiphosphoranstruktur⁹) zugunsten einer Benzylidenform aufgegeben wird.



Wir haben daher ausgehend von Bis(diphenylphosphino)methan (**1**) durch Quartärisierung mit Benzylbromid die Phosphoniumsalze **2**¹⁰ und **3**¹¹) synthetisiert, um von hier aus einen Zugang zu den Yliden **4**¹²) und **5** zu erhalten. Diese Reaktionen gelingen nach Standardverfahren und in guten Ausbeuten vor allem dann, wenn für den Dehydrohalogenierungsschritt die Base $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ als schonendes Umylidierungsreagens¹³) Verwendung findet.

Die Phosphoniumsalze **2** und **3** wurden u. a. durch ihre ^1H -, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren identifiziert, die Ylide **4** und **5** zusätzlich durch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. Diese Experimente bewiesen für das Doppel-Ylid **5** zweifelsfrei die konjugierte Struktur **B** und schließen das kumulierte Isomere **A** aus.

Ein Studium der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren zeigte zudem, daß die Benzyl- und Benzylidenprotonen in **5** bei Raumtemperatur einem — auf der NMR-Zeitskala raschen — Platzwechsel¹³) unterliegen, der zum Zusammenfallen der CH_2 - und $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Signale führt. Dieser Austausch ist beim Mono-Ylid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ unter vergleichbaren Bedingungen dagegen sehr langsam⁶) und verläuft bei **5** vermutlich wenigstens teilweise über eine cyclische intramolekulare Verschiebung gemäß (1).



Der Protonenplatzwechsel führt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum bei Raumtemperatur erwartungsgemäß zum Zusammenfallen der beiden getrennten P-Resonanzen, die bei -40°C noch ein AB-Spektrum ergeben.

Die Infrarotspektren der Ylide sind durch $\nu(\text{P}=\text{C})$ -Absorptionen bei 965 (**4**) und 945 sowie 965 cm^{-1} (**5**) gekennzeichnet. Auffallend ist darüber hinaus die ungewöhnlich hohe Intensität der sonst recht schwachen $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorptionen der Aromaten von **5** bei 1580, 1480 und 1430 cm^{-1} . Dieser Effekt geht vermutlich auf die Delokalisierung der ylidischen Carbanionladung über den Benzylring zurück, die vor allem in den *ortho*- und *para*-Positionen zu erhöhter Elektronendichte führt. Er ist bei den Natriumkomplexen **6** und **8** (s. u.) sogar noch verstärkt zu beobachten.

Das Doppel-Ylid **5** wird durch Feuchtigkeit zum Phosphinyl-Ylid **7** gespalten. Das Produkt ist im Gegensatz zur orangefarbenen Ausgangsverbindung farblos. Seine Charakterisierung gelingt über Infrarot- sowie ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren, die wertvolle Vergleichsdaten liefern. Ein Methyl- und ein Phenylhomologes sind bekannt^{14,15}). Sie entstehen jeweils durch Hydrolyse der Carbodiphosphorane $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{R}$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

II. Natrium-[diphenylphosphonium(benzylid)(diphenylphosphino-methylid)] (**6**)

1. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung

Das Mono-Ylid **4** reagiert in Tetrahydrofuran mit einem Äquivalent NaNH_2 unter NH_3 -Entwicklung zu einem tiefgelben Produkt; NMR-spektroskopische Untersuchungen der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanz zeigten, daß das Material zu-

nächst noch wechselnde Mengen Lösungsmittel enthält, doch verbleibt bei Raumtemperatur im Vakuum nur exakt ein Äquivalent Tetrahydrofuran. Aus Gemischen von Ether und Tetrahydrofuran kristallisieren Produkte, die beide Lösungsmittel gleichzeitig enthalten (s. u.). Die Zusammensetzung ist aus den Flächenintegralen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren leicht zu entnehmen.

Die sich für das vakuumbehandelte Material ergebende analytische Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_5^- \text{Na}^+ \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ wird durch das *Elektronenstoß-Massenspektrum* bestätigt. Als Ion größter Masse tritt bei $m/e = 496$ das Teilchen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_5\text{Na}^+$ in Erscheinung (2%); gleichzeitig wird das Ion des Tetrahydrofuranmoleküls bei $m/e = 72$ beobachtet (55%). Das natriumfreie Ion $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_5^+$ ist zu 40% vertreten. Daraus wird deutlich, daß das Natrium-Ion durch den Ylidliganden überraschend fest gebunden wird, so daß der Frage nach der Struktur des Komplexes großes Interesse zukommt.

Die Präsenz des Natriums konnte weiter durch ein *Hochauflösungs- $^{23}\text{Na-NMR}$ -Spektrum* sichergestellt werden. Die außerordentlich breite Linie ($\Delta\delta = 2200$ Hz) bei 2.6 ppm gegenüber einer wäßrigen 0.1 M NaCl-Lösung ist nur aus einer sehr unsymmetrischen Koordinationssphäre zu erklären. Der Einfluß intermolekularer Austauschprozesse ist schwer abzuschätzen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten zwischen den THF-Signalen ein Dublett und ein Doppeldublett der beiden CH-Gruppen auf, die leicht der PCHP-Brücke bzw. dem Benzylidenproton zuzuordnen sind. Absolut ungewöhnlich ist jedoch ein Triplettssignal, das ganz offensichtlich aus dem Aromatenbereich nach höherem Feld verschoben ist. Es deutet an, daß eines oder mehrere der aromatischen C-Atome erhöhte Elektronendichte besitzen, die vermutlich die Koordination des Na^+ zum Aromaten begünstigt. In Übereinstimmung damit finden sich auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ein Singulett und ein Dublett, die wieder deutlich zu höherem Feld aus dem Aromatenbereich herausgeschoben sind. Die PCHP- und PCH(C_6H_5)-Signale entsprechen den Erwartungen. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt das AB-Muster zweier nichtäquivalenter Phosphoratome, deren chemische Verschiebung und Kopplungskonstante jedoch klar von denen des Ausgangsmaterials **4** verschieden sind.

Zusammenfassend ergaben die analytischen und spektroskopischen Daten folgendes Bild: Bei der Reaktion von **2** mit 2 Äquivalenten NaNH_2 entsteht eine natriumorganische Verbindung, in der das Kation durch den polyfunktionellen Liganden schon so weit eingehüllt ist, daß nur noch eines oder höchstens zwei Solvatmoleküle zur vollständigen Absättigung benötigt werden. Der Ligand selbst ist (in Lösung) so an das Metall gebunden, daß der Benzylidengruppe eine besondere Rolle zukommt, denn einige ihrer C-Atome tragen eine ungewöhnlich hohe negative Ladungsdichte. Dabei scheint die zweizählige Achse des Phenylrings gewahrt zu bleiben, da eine paarweise Äquivalenz der Ring-C-Atome erkennbar ist. Das Metall besäße damit eine symmetrische Position über der $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ -Gruppe. Die Kristallstrukturanalyse bestätigt diese Vorstellung auch für den festen Zustand.

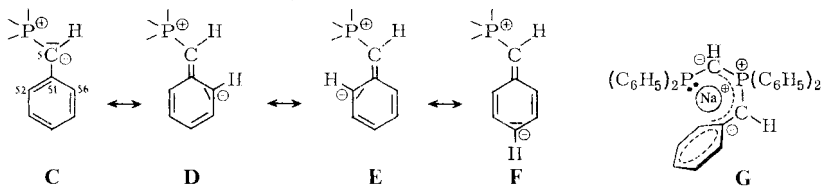
2. Kristall- und Molekülstruktur

Das in THF dargestellte **6** kristallisiert aus einer gesättigten etherischen Lösung beim Kühlen auf 0°C in durchsichtigen tiefgelben Würfeln oder Quadern. Ein ausgewählter

Einkristall war monoklin ($a = 1465$ (3), $b = 1450$ (6), $c = 1863$ (5) pm, $\beta = 113.2$ (2)°, $V = 3648$ (21) · 10⁶pm³, $Z = 4$) mit der Raumgruppe $P2_1/c$.

Der Ligand ist über das dreiwertige Phosphoratom P2 im Abstand von 250 pm an das Metall koordiniert, während das zentrale Ylid-C-Atom C1 und das fünfwertige Phosphoratom P1 keine unmittelbaren Bindungsbeziehungen zum Metall unterhalten (Abstände > 350 pm). Erst die Benzylidengruppe nähert sich wieder stark dem Metall, und die Atome C5 und C51 werden bis auf 265 bzw. 282 pm herangeführt. Diese Abstände stimmen vorzüglich überein mit den kürzlich an Triphenylmethyl-natrium gemessenen Werten, die zum zentralen C-Atom 264 und zu C-1 des nächsten Phenylrings 289 pm betragen⁵⁾. Die Abstände Na-C52 und Na-C56 sind verschieden und zeigen, daß im festen Zustand das Metall nicht symmetrisch über dem Phenylring liegt. Auch dieses Ergebnis hat seine Parallele bei (C₆H₅)₃C⁺Na⁻. Es ist anzunehmen, daß hier der sterische Einfluß des Ethermoleküls eine verzerrende Wirkung hat, während bei Tritylnatrium die Propellerstellung der drei Phenylgruppen die Verdrillung bedingt⁵⁾. Im Benzyllithium-Komplex mit Tetramethylethylendiamin dagegen ist die Position des viel kleineren Metallatoms völlig asymmetrisch, und es wird speziell eines der beiden *ortho*-C-Atome zur Bindung direkt beansprucht¹⁶⁾.

Es scheint plausibel, für die gefundene Struktur Bindungsbeschreibungen heranzuziehen, die von den klassischen mesomeren Grenzformen des Benzyl-Anions ausgehen (C–F).



Aus elektrostatischen Gründen wird das Na⁺-Ion eine Position über dem Ring einnehmen, die zwischen C5, C52 und C56 liegt, wegen des besonders erhöhten Beitrags der stabilsten Grenzform **C** aber nicht direkt über C51, sondern etwas in Richtung auf C5 verschoben. Im Sinne der Formeln **D** und **E** ist der Abstand C5–C51 deutlich verkürzt (144 pm)¹⁷⁾ und der Valenzwinkel P1–C5–C51 entspricht mit 128° den Erwartungen.

Die Abstände der beiden Ylidfunktionen P1–C1 und P1–C5 sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang (169 pm) und der Valenzwinkel P1–C1–P2 beträgt 125°. Damit kann für den Liganden insgesamt die folgende Kurzbeschreibungsweise **G** gezeichnet werden, die die so entstehende Tasche für das Kation gut erkennen läßt.

Die Restplätze werden von den beiden Solvatmolekülen eingenommen, deren Na–O-Abstände mit 236 und 232 pm fast gleich sind.

Eine weitergehende Diskussion der Struktur der Etherliganden ist wegen der hohen Standardabweichungen im peripheren Bereich nicht sinnvoll.

III. Natrium-[methanidobis(diphenylphosphoniumbenzylid)] (**8**)

Ebenso wie **4** reagiert auch das Doppelylid **5** mit NaNH₂ zu einem tieforangefarbenen Komplex **8**, der in Tetrahydrofuran gut löslich ist, sich bei Raumtemperatur lang-

sam, bei erhöhten Temperaturen aber rasch zersetzt. Als Hauptprodukte dieser Zersetzung konnten mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie **1** und **5** identifiziert werden. Die Ausbeuten an **8** sind bei vorsichtiger Arbeitsweise fast quantitativ. Die analytischen und spektroskopischen Daten ergeben die Zusammensetzung $\text{Na}[\text{CH}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_5)_2] \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$. Die NMR-Spektren (vgl. Experimententeil) sind in Einklang mit der formulierten symmetrischen Struktur, die im wesentlichen der von **6** entsprechen sollte.

Der Ersatz der Phosphinfunktion durch eine zweite Benzylidgruppe überläßt das Metall ausschließlich ylidischen Donorzentren, die sich aber durch Mesomerie auf zahlreiche Positionen verteilen können, so daß eine Einhüllung des Alkali-Ions möglich wird.

Unsere Arbeiten wurden unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*. Herrn Doz. Dr. F.H. Köhler verdanken wir das ^{23}Na -NMR-Spektrum.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: IR-Spektren: Perkin-Elmer 577 (in Nujol). – NMR-Spektren: Varian EM 360, Jeol C 60 HL und FX 60, Bruker XL 90 und CXP 200. – Massenspektren: Varian MAT 311 A mit EI-, FI- und FD-Quelle. – Differentialkalorimetrie: Perkin-Elmer DSC 2.

Benzyl[(diphenylphosphino)methyl]diphenylphosphoniumbromid (2): Die Lösung von 5.0 g **1** (13 mmol) und 2.22 g (1.54 mol) Benzylbromid (13 mmol) in 50 ml Toluol wird 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Der dabei ausgefallene farblose Niederschlag wird abgefiltriert und mehrmals mit Toluol und schließlich Pentan gewaschen. Nach mehrtägigem Trocknen bei 10^{-1} Torr/100°C erhält man 5.8 g eines farblosen Feststoffes (80% Ausb.). Die Ausb. kann auf über 90% gesteigert werden, wenn man das Reaktionsgemisch nach der zweitägigen Reaktion bei Raumtemp. noch 5h auf 80°C erhitzt.

^1H -NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS int., 30°C): CH_2Ph $\delta = 4.98$ (d, $^2J(\text{PH}) = 14$ Hz, 2H); PCH_2P 5.25 (t, $^2J(\text{PH}) = 15$ Hz, 2H); C_6H_5 7.0–8.4 (m, 25H). — $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ -NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS int., 30°C): $\delta = 4.95$ s; 5.25 s. — $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$ -NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$, H_3PO_4 -Kap., 30°C): P_a $\delta = 23.46$ (d); P_b $\delta = -31.75$ (d, $^2J(\text{P}_a\text{P}_b) = 67.1$ Hz).

Benzyl[(diphenylphosphino)methylen]diphenylphosphoran (4): Die Lösung von 2.15 g **2** (3.85 mmol) und 0.15 g NaNH_2 (3.85 mmol) in 25 ml THF wird $3\frac{1}{2}$ h bei Raumtemp. gerührt. Von der hellgelben Reaktionslösung wird das THF abgezogen, der feste Rückstand in 25 ml Benzol aufgenommen und die Lösung über eine Fritte gegeben. Aus dem Benzolextrakt lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels 1.6 g **4** erhalten (87%), Schmp. 113°C (Lit.¹²⁾ 91–95°C), hellgelber Feststoff. IR: 965 $\nu(\text{P}=\text{C})$; 1150 cm^{-1} $\delta(\text{P}=\text{CH})$. — ^1H -NMR (C_6D_6 , TMS int., 30°C): P_aCHP_b $\delta = 1.35$ (dd, $^2J(\text{P}_a\text{H}) = 1.6$, $^2J(\text{P}_b\text{H}) = 12$ Hz, 1H); CH_2Ph 3.68 (d, $^2J(\text{P}_b\text{H}) = 14$ Hz, 2H); C_6H_5 6.9–8.25 (m, 25H). — $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ -NMR (C_6D_6 , TMS int., 30°C): $\delta = 1.35$ (s); 3.68 (s). — $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6 , H_3PO_4 ext., 30°C): P_a $\delta = -20.12$ (d), P_b 22.99 (d, $^2J(\text{P}_a\text{P}_b) = 149.5$ Hz). — $^{13}\text{C}\text{-}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6 , TMS ext., 30°C): P_aCHP_b $\delta = 6.04$ (dd, $^1J(\text{P}_a\text{C}) = 9.8$, $^1J(\text{P}_b\text{C}) = 117.2$ Hz); CH_2Ph 35.98 (dd, $^1J(\text{P}_a\text{C}) = 4.9$, $^3J(\text{P}_b\text{C}) = 56.2$ Hz); C-2 bis C-6 (in C_6H_5) 126.87–133.88; C-1 (in C_6H_5) 147.91 (t, $^1J(\text{PC}-1) = 7.5$ Hz).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{P}_2$ (474.5) Ber. C 81.00 H 5.95 Gef. C 80.50 H 5.96

Natrium-[diphenylphosphonium(benzylid)diphenylphosphinomethylid]-Tetrahydrofuran (6): Die Lösung von 5.5 g **2** (9.9 mmol) und 1.2 g NaNH_2 (30.8 mmol, Überschuß) in 50 ml THF wird bei Raumtemp. 4h gerührt. Von der gelben Reaktionslösung wird das THF abgezogen, der feste Rückstand in 30 ml Benzol aufgenommen und die Lösung über eine Fritte gegeben. Aus dem tiefgelben Benzolextrakt lassen sich nach Abziehen des Lösungsmittels 5.5 g **6** (98%) erhalten,

Schmp. 185°C, tiefgelber Feststoff. IR: 915 ν_1 (P=C); 970 ν_2 (P=C); 1155 δ (P=CH); 1100 cm^{-1} ν (C-O-C) von THF. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext., 30°C): THF δ = 1.23 (m, 4H); P_aCHP_b 1.78 (t, $^2J(\text{PH})$ = 9.5 Hz, 1H); P_bCHPh 2.43 (d, $^2J(\text{PH})$ = 14 Hz, 1H); THF 3.15 (m, 4H); 4-H (in P=CHC₆H₅) 6.45 (t, $^3J_{o,p}$ = 7.5 Hz, 1H); C₆H₅ 6.8–7.65 (m, 16H); 7.8–8.35 (m, 8H). — $^1\text{H}\text{-}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext., 30°C): δ = 1.78 (s); 2.43 (s). — $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , H₃PO₄ ext., 30°C): P_a δ = -16.04, P_b 14.12 ($^2J(\text{P}_a\text{P}_b)$ = 137.3 Hz). — $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , TMS int., 30°C): P_aCHP_b δ = 10.68 (dd, $^1J(\text{P}_a\text{C})$ = 19.5, $^1J(\text{P}_b\text{C})$ = 126.9 Hz); THF 25.24 (s); P_bCHPh 32.47 (d, $^1J(\text{P}_b\text{C})$ = 117.2 Hz); THF 67.97 (s); C-4 (in $\text{P}_b\text{CHC}_6\text{H}_5$) 113.17; C-2,6 (in $\text{P}_b\text{CHC}_6\text{H}_5$) 120.34 (d, $^2J(\text{P}_b\text{C})$ = 12.2 Hz); C₆H₅ (Rest) 126.87–132.59; C-1 (in $\text{P}_b\text{C}_6\text{H}_5$) 142.81 (d, $^1J(\text{P}_b\text{C})$ = 76.5 Hz); C-1 (in $\text{P}_a\text{C}_6\text{H}_5$) 148.66 (d, $^1J(\text{P}_a\text{C})$ = 58.6 Hz). — $^{23}\text{Na-NMR}$ (0.1 M in C_6D_6 ; 0.1 M NaCl-Lösung in Wasser, 40°C): δ = 2.6 ppm, $\Delta\delta$ exp. 2200 Hz.

$\text{C}_{36}\text{H}_{35}\text{NaP}_2\text{O}$ (568.6) Ber. C 76.04 H 6.20 P 10.89 Gef. C 76.08 H 6.28 P 10.61

Methylenbis(benzylidendiphenylphosphonium)dibromid (3): In Abänderung zu der in Lit.¹¹⁾ vorgeschlagenen Methode wird **3** vorteilhaft durch viertägige Reaktion von 3.3 g **1** (8.6 mmol) und 12.5 g (5 ml) Benzylbromid (72.9 mmol, Überschub) bei 110°C in 50 ml Toluol gewonnen. Der farblose Niederschlag wird abgefrittet und mehrmals mit Toluol und Pentan gewaschen. Zur Entfernung evtl. vorhandenen Monosalzes **2** wird mit wenig Methanol versetzt und nochmals gefrittet. Nach mehrtägigem Trocknen bei 10^{-1} Torr/100°C Ausb. 4.4 g (70.5%), farbloser Feststoff. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS int., 30°C): CH_2Ph δ = 4.52 (filled-in-d, $^2J(\text{PH})$ = 12.5 Hz, 4H) (Lit.¹¹⁾ δ = 4.73); PCH_2P 5.43 (t, $^2J(\text{PH})$ = 15 Hz, 2H) (Lit.¹¹⁾ δ = 5.2); C₆H₅ 6.75–8.3 (m, 30H) (Lit.¹¹⁾: δ = 7.0/7.7). — $^1\text{H}\text{-}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, TMS int., 30°C): δ = 4.52 (s); 5.43 (s). — $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{D}_2\text{O}$, H₃PO₄-Kap., 30°C): δ = 21.6.

Benzyl[(benzylidendiphenylphosphoranyl)methylen]diphenylphosphoran (5): a) Die Lösung von 2.05 g **3** (2.8 mmol) und 0.22 g NaNH_2 (5.6 mmol) in 35 ml THF wird bei Raumtemp. 4 h gerührt und weitere 3 h auf 60°C erwärmt. Von der tieforangefarbenen Reaktionslösung wird das THF abgezogen, der feste Rückstand in 25 ml Benzol aufgenommen und die Lösung über eine Fritte gegeben. Aus dem orangefarbenen Benzolextrakt lassen sich durch Einengen 0.70 g **5** isolieren (44%).

b) Zur Suspension von 1.9 g **3** (2.6 mmol) in 20 ml THF wird innerhalb 30 min eine Lösung von 0.47 g (0.63 ml) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (5.2 mmol) in 15 ml THF getropft. Das nach Beendigung des Zutropfens orangefarbene Reaktionsgemisch wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, das THF dann abgezogen und durch 25 ml Benzol ersetzt. Vom unlöslichen $[\text{PMe}_4]^+\text{Br}^-$ wird abgefrittet. Nach Abziehen des Benzols erhält man 1.2 g **5** (81%), Schmp. 165°C, orangefarbener Feststoff. IR: 945 ν_1 (P=C); 965 ν_2 (P=C); 1170 δ (P=CH); 1430/1480/1580 cm^{-1} ν (C=C) von C₆H₅. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol, TMS ext., -40°C): P=CHPh δ = 1.4 (m, 1H); P=CHP 2.45 (d, $^2J(\text{PH})$ = 21 Hz, 1H); P=CH₂Ph 3.93 (d, $^2J(\text{PH})$ = 15 Hz, 2H); C₆H₅ 6.8–8.6 (m, 30H). — $^1\text{H}\text{-}\{^{31}\text{P}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol, TMS ext., -40°C): δ = 1.4 (s); 2.45 (s); 3.93 (s). — $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol, H₃PO₄ ext., -40°C): P_1 δ = 17.7 (d); P_2 3.2 (d, $^2J(\text{P}_1\text{P}_2)$ = 38.4 Hz). — $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ Toluol/Tetrahydrofuran, TMS int., -40°C): PCHP δ = 4.87 (dd, $^1J(\text{PC})$ = 123 und 106 Hz); CH(C₆H₅) von THF verdeckt; CH₂ 34.8 (d, $^1J(\text{PC})$ = 54.7 Hz); Aromatenbereich durch Toluolsignale teilweise verdeckt. Bei 30°C (in C_6D_6) wird PCHP durch Protonenaustausch zum Triplett ($^1J(\text{PC})$ = 117.2 Hz); CHC_6H_5 und $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ werden ebenfalls äquilibriert (4XX').

$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{P}_2$ (564.6) Ber. C 82.96 H 6.07 P 10.97 Gef. C 81.75 H 6.04 P 10.75

Benzyl[(diphenylphosphoryl)methylen]diphenylphosphoran (7): Zur orangefarbenen Lösung von **5** in wenig absol. Ether wird solange feuchter Ether getropft, bis die Lösung farblos geworden ist. Durch Zugabe von n-Pentan werden farblose Kristalle ausgefällt, Schmp. 115°C. IR: 1155/1190 ν (P=O); 970 ν (P=C); 1175 cm^{-1} δ (P=CH). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , TMS ext., 30°C): $\text{P}_a\text{CH}=\text{P}_b$ δ = 1.35 (dd, $^2J(\text{P}_a\text{H})$ = 1.5, $^2J(\text{P}_b\text{H})$ = 3 Hz, 1H); $\text{P}_b\text{CH}_2\text{Ph}$ 4.3 (d, $^2J(\text{P}_b\text{H})$ =

Tab. 1. Strukturparameter der Atome des Komplexes 6 (Numerierung in Abb. 1a)

| Atom | X | Y | Z | B | Atom | X | Y | Z | B |
|------|-----------|-----------|-----------|--------|------|-----------|-----------|-----------|--------|
| P1 | 0.776(3) | 0.136(2) | 0.076(2) | - | C51 | 0.719(9) | -0.005(8) | 0.154(6) | 3.7(3) |
| C1 | 0.693(9) | 0.222(8) | 0.064(6) | - | C52 | 0.616(9) | 0.006(8) | 0.114(6) | 3.6(3) |
| P2 | 0.661(3) | 0.267(2) | 0.137(2) | - | C53 | 0.550(10) | -0.097(9) | 0.126(7) | 5.1(3) |
| NA | 0.769(3) | 0.138(4) | 0.265(2) | - | C54 | 0.581(10) | -0.130(9) | 0.170(7) | 4.9(3) |
| C21 | 0.523(8) | 0.272(7) | 0.097(6) | 3.2(3) | C55 | 0.682(10) | -0.145(9) | 0.211(7) | 5.6(3) |
| C22 | 0.469(9) | 0.229(8) | 0.026(6) | 3.6(3) | C56 | 0.752(8) | -0.083(8) | 0.205(6) | 3.8(3) |
| C23 | 0.366(9) | 0.230(8) | -0.003(6) | 4.2(3) | C61 | 0.903(9) | 0.173(8) | 0.094(6) | 3.6(3) |
| C24 | 0.318(9) | 0.273(9) | 0.038(7) | 5.1(3) | C62 | 0.924(10) | 0.264(10) | 0.108(7) | 5.5(3) |
| C25 | 0.372(9) | 0.316(8) | 0.109(7) | 4.4(3) | C63 | 1.023(13) | 0.297(10) | 0.122(9) | 7.5(4) |
| C26 | 0.475(9) | 0.313(8) | 0.138(7) | 4.0(3) | C64 | 1.088(11) | 0.238(12) | 0.123(8) | 7.1(4) |
| C31 | 0.688(9) | 0.393(8) | 0.142(7) | 4.1(3) | C65 | 1.073(13) | 0.149(12) | 0.109(9) | 8.5(5) |
| C32 | 0.783(10) | 0.422(9) | 0.191(7) | 4.9(3) | C66 | 0.972(11) | 0.109(10) | 0.092(8) | 6.5(4) |
| C33 | 0.808(10) | 0.515(10) | 0.196(8) | 5.8(3) | O1 | 0.714(10) | 0.091(9) | 0.363(8) | - |
| C34 | 0.743(11) | 0.575(10) | 0.153(8) | 6.5(4) | C71 | 0.552(15) | 0.126(19) | 0.291(16) | - |
| C35 | 0.651(11) | 0.553(10) | 0.102(8) | 6.8(4) | C72 | 0.621(25) | 0.092(19) | 0.351(15) | - |
| C36 | 0.622(10) | 0.459(10) | 0.096(8) | 5.7(3) | C73 | 0.774(25) | 0.053(17) | 0.440(12) | - |
| C41 | 0.739(8) | 0.085(8) | -0.022(6) | 3.4(3) | C74 | 0.855(19) | 0.011(21) | 0.445(18) | - |
| C42 | 0.725(8) | 0.143(8) | -0.085(6) | 3.6(3) | O2 | 0.920(8) | 0.204(8) | 0.342(6) | - |
| C43 | 0.696(8) | 0.107(8) | -0.160(6) | 3.9(3) | C81 | 0.952(18) | 0.267(23) | 0.401(19) | - |
| C44 | 0.682(9) | 0.014(9) | -0.170(7) | 4.8(3) | C82 | 1.027(26) | 0.322(16) | 0.398(17) | - |
| C45 | 0.694(8) | -0.044(8) | -0.108(7) | 4.3(3) | C83 | 1.053(20) | 0.273(38) | 0.342(15) | - |
| C46 | 0.725(9) | -0.008(8) | -0.032(6) | 3.7(3) | C84 | 0.995(21) | 0.189(19) | 0.324(15) | - |

| Atom | X | Y | Z | B | Atom | X | Y | Z | B |
|------|--------|---------|---------|------|------|--------|--------|--------|------|
| H22 | 0.5061 | 0.1983 | -0.0082 | 5.00 | H63 | 1.0423 | 0.3679 | 0.1341 | 5.00 |
| H23 | 0.3231 | 0.1933 | -0.0563 | 5.00 | H64 | 0.1659 | 0.2627 | 0.1311 | 5.00 |
| H24 | 0.2362 | 0.2786 | 0.0116 | 5.00 | H65 | 1.1317 | 0.1005 | 0.1134 | 5.00 |
| H25 | 0.3346 | 0.3467 | 0.1439 | 5.00 | H66 | 0.9599 | 0.0353 | 0.0780 | 5.00 |
| H26 | 0.5181 | 0.3460 | 0.1941 | 5.00 | H5 | 0.8597 | 0.0532 | 0.1869 | 5.00 |
| H32 | 0.8354 | 0.3671 | 0.2285 | 5.00 | H811 | 0.9795 | 0.2390 | 0.4535 | 8.00 |
| H33 | 0.8881 | 0.5356 | 0.2312 | 5.00 | H812 | 0.8963 | 0.3045 | 0.4016 | 8.00 |
| H34 | 0.7665 | 0.6458 | 0.1598 | 5.00 | H821 | 1.0821 | 0.3404 | 0.4431 | 8.00 |
| H35 | 0.6019 | 0.6099 | 0.0663 | 5.00 | H822 | 1.0000 | 0.3883 | 0.3732 | 8.00 |
| H36 | 0.5449 | 0.4407 | 0.0564 | 5.00 | H831 | 1.1269 | 0.2688 | 0.3634 | 8.00 |
| H42 | 0.7353 | 0.2189 | -0.0757 | 5.00 | H832 | 1.0394 | 0.3106 | 0.2935 | 8.00 |
| H43 | 0.6871 | 0.3495 | 0.2907 | 5.00 | H841 | 0.9866 | 0.1654 | 0.2699 | 8.00 |
| H44 | 0.6546 | -0.0153 | -0.2284 | 5.00 | H842 | 1.0472 | 0.1351 | 0.3552 | 8.00 |
| H45 | 0.6773 | -0.1189 | -0.1173 | 5.00 | H721 | 0.5990 | 0.1295 | 0.3913 | 8.00 |
| H46 | 0.7430 | -0.0533 | 0.0166 | 5.00 | H722 | 0.5808 | 0.0335 | 0.3519 | 8.00 |
| H52 | 0.5875 | 0.0687 | 0.0779 | 5.00 | H731 | 0.7205 | 0.0143 | 0.4554 | 8.00 |
| H53 | 0.4732 | -0.0468 | 0.0909 | 5.00 | H732 | 0.7770 | 0.1069 | 0.4776 | 8.00 |
| H54 | 0.5271 | -0.1795 | 0.1787 | 5.00 | H712 | 0.4903 | 0.1559 | 0.2879 | 8.00 |
| H55 | 0.7095 | -0.2039 | 0.2506 | 5.00 | H713 | 0.5839 | 0.1805 | 0.2727 | 8.00 |
| H56 | 0.8315 | -0.0974 | 0.2336 | 5.00 | H711 | 0.5306 | 0.0867 | 0.2435 | 8.00 |
| H62 | 0.8627 | 0.3130 | 0.1073 | 5.00 | H1 | 0.6601 | 0.2483 | 0.0104 | 5.00 |

| Atom | B11 | B22 | B33 | B12 | B13 | B23 |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| P1 | 3.7(2) | 3.8(2) | 2.3(1) | -0.1(2) | 0.9(1) | 0.1(1) |
| O1 | 4.9(8) | 3.9(7) | 2.8(5) | 0.9(6) | 1.2(5) | 0.5(5) |
| F2 | 4.9(2) | 1.5(2) | 2.5(1) | -0.0(2) | 1.1(1) | -0.1(1) |
| Na | 5.7(3) | 6.5(3) | 3.4(2) | 0.5(3) | 1.3(2) | 0.1(2) |
| O1 | 6.5(8) | 10.2(8) | 7.9(8) | -0.2(7) | 2.8(7) | -1.2(6) |
| C71 | 5.3(14) | 16.4(20) | 17.0(22) | -1.3(14) | 2.3(13) | 3.7(17) |
| C72 | 12.7(25) | 13.5(20) | 12.5(20) | -3.7(21) | 1.9(19) | 0.3(15) |
| C73 | 23.2(30) | 11.9(18) | 6.1(12) | -1.3(18) | 5.6(16) | 2.9(12) |
| C74 | 10.4(20) | 10.0(24) | 20.7(27) | 7.3(17) | 1.6(17) | -0.5(18) |
| O2 | 4.8(8) | 11.3(8) | 6.1(6) | -1.4(6) | 1.8(5) | -3.5(6) |
| C81 | 9.5(16) | 19.9(25) | 9.4(14) | -2.9(15) | 4.2(12) | -8.4(16) |
| C82 | 14.2(25) | 9.5(16) | 11.8(19) | -0.5(15) | -0.3(19) | -0.7(14) |
| C83 | 8.2(17) | 40.9(51) | 7.4(14) | -5.4(24) | 4.2(13) | -0.1(22) |
| C84 | 5.6(17) | 19.6(24) | 15.6(19) | -2.1(15) | 2.5(14) | -10.7(17) |

15 Hz, 2H); C_6H_5 7.0–8.5 (m, 30H). — $^1H\text{-}\{^{31}P\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS ext., 30°C): δ = 1.35 (s); 4.3 (s). — $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , H_3PO_4 ext., 30°C): P_b δ = 21.07 (d); P_a 28.78 (d, $^2J(P_aP_b)$ = 21.4 Hz). — $^{13}C\text{-}\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , CH_2Cl_2 int., 30°C): $P_aCH = P_b$ δ = 6.03 (t, $^1J(P_{a,b}C)$ = 114.8 Hz); P_bCH_2Ph 35.38 (d, $^1J(P_bC)$ = 53.7 Hz); C-2 bis C-6 (in C_6H_5) 126.65–131.5; C-1 (in C_6H_5) 132.47 (d, $^1J(PC)$ = 9.8 Hz).

$C_{32}H_{28}OP_2$ (490.5) Ber. C 78.36 H 5.75 P 12.63 Gef. C 78.01 H 5.74 P 12.50

Natrium-[methanidobis(diphenylphosphoniumbenzylid)]-Tetrahydrofuran (8): Die Lösung von 2.0 g **3** (2.8 mmol) und 0.35 g $NaNH_2$ (9 mmol, Überschub) in 20 ml THF wird bei Raumtemp. 6h gerührt. Die Lösung ist bereits nach 3h tieferorange gefärbt (**5**), erfährt dann aber eine leichte Aufhellung. Das THF wird abgezogen, der feste Reaktionsrückstand mit 15 ml Benzol versetzt und die Lösung über eine Fritte gegeben. Aus dem gelborangefarbenen Benzolextrakt lassen sich durch Abziehen des Lösungsmittels 1.7 g **8** isolieren (94%). Orangefarbener Feststoff, der sich bei Raumtemp. langsam, bei erhöhter Temp. sehr schnell zersetzt. Hauptprodukt dieser Zersetzung sind **5** und **1**. IR: 930 $\nu_1(P=C)$; 975 $\nu_2(P=C)$; 1170 $\delta(P=CH)$; 1090 $\nu(C-O-C)$ von THF; 1430/1480/1580 cm^{-1} $\nu(C=C)$ von C_6H_5 . — 1H -NMR (C_6D_6 , TMS ext., 30°C): THF δ = 1.2 (m, 4H); PCHP 1.25 (m, 1H); PCHPh 2.88 (d, $^2J(PH)$ = 12 Hz, 2H); THF 3.1 (m, 4H); 4-H (in $PCHC_6H_5$) 6.58 (m, 2H); C_6H_5 6.85–7.4 (m, 20H); 8.0–8.5 (m, 8H). — $^1H\text{-}\{^{31}P\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS ext., 30°C): δ = 1.25 (s); 2.88 (s). — $^{31}P\text{-}\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , H_3PO_4 ext., 30°C): δ = 6.62. — $^{13}C\text{-}\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6 , TMS int., 30°C): PCHP δ = 6.04 (t, $^1J(PC)$ = 125 Hz); PCHPh 31.36 (d, $^1J(PC)$ = 114.8 Hz; THF 25.46; THF 67.86; C-4 (in $PCHC_6H_5$) 113.93; C-2,-6 (in $PCHC_6H_5$) 120.67 (d, $^2J(PC)$ = 12.2 Hz); C_6H_5 (Rest) 126.87–133.67; C-1 (in PPh) 140.03 (d, $^1J(P)$ = 87.9 Hz).

$C_{43}H_{41}NaOP_2$ (658.7) Ber. C 78.40 H 6.27 Gef. C 77.37 H 6.30

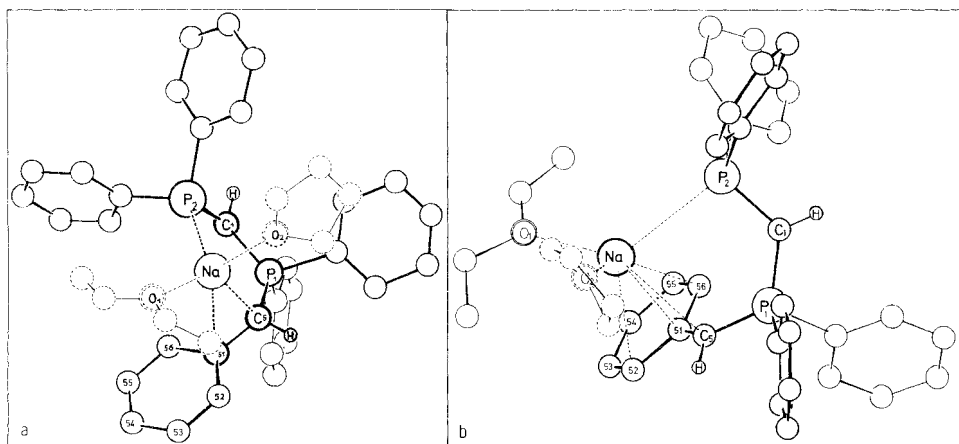
Röntgenstrukturanalyse: Der Einkristall (0.4 × 0.4 × 0.3 mm) wurde auf einem Syntex P2₁-Diffraktometer (Mo- K_α , Graphit-Monochromator, λ = 71.068 pm) vermessen. 4196 unabhängige Reflexdaten wurden gesammelt und nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in Struktur Faktoren umgerechnet. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der direkten Methode mit dem Programmsystem Syntex XTL. Die drei Schweratome Phosphor und Natrium wurden in der besten MULTAN-Lösung gefunden. Alle Leichtatome außer Wasserstoff konnten den darauffolgenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden. Die Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet. Die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte zu einem endgültigen Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = R_2 = 0.0105$. Dabei wurden 2138 Struktur Faktoren mit $F_o \geq 3.9 \sigma(F_o)$ verwendet. (Die Genauigkeit der Verfeinerung wurde

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände und Bindungswinkel im Komplex **6** (Numerierung in Abb. 1a). Der mittlere C–C–Abstand in den Phenylringen beträgt 138 (2) pm, der mittlere C–H–Abstand der idealisiert berechneten H-Atome der Phenylreste 100 (2) pm

| Abstände (in pm) | | | | Winkel (in °) | | | |
|------------------|----------|-----------|--------|----------------|---------|-----------------|---------|
| P1 – C1 | 169(1) | Na – O1 | 346(1) | P2 – O1 – P1 | 125(7) | O1 – O2 – O4 | 115(24) |
| P1 – O5 | 169(1) | Na – O52 | 347(1) | O1 – P1 – O63 | 125(6) | O2 – O8* – O82 | 113(25) |
| P1 – O41 | 163(1) | Na – O56 | 336(1) | O1 – P1 – O5 | 119(5) | O81 – O82 – O83 | 100(28) |
| P1 – O61 | 164(1) | Na – O81 | 343(1) | O1 – P1 – O43 | 104(6) | O82 – O83 – O84 | 108(30) |
| P2 – O1 | 174(1) | Na – O84 | 334(1) | O5 – P1 – O61 | 103(6) | O83 – O84 – O2 | 105(25) |
| P2 – O21 | 164(1) | O1 – O72 | 130(4) | O41 – P1 – O61 | 100(6) | O1 – Na – O2 | 100(5) |
| P2 – O31 | 167(1) | O72 – O71 | 128(4) | O5 – P1 – O43 | 113(6) | O1 – Na – P2 | 125(4) |
| O5 – O51 | 144(2) | O1 – O73 | 142(3) | O1 – P2 – O21 | 106(6) | O1 – Na – O5 | 135(5) |
| Na – O1 | 236(2) | O73 – O74 | 131(5) | O1 – P2 – O31 | 107(6) | O1 – Na – O51 | 106(5) |
| Na – O5 | 137(1) | O7 – O8* | 175(3) | O21 – P2 – O31 | 99(5) | O2 – Na – P2 | 109(4) |
| Na – P2 | 294.8(6) | O81 – O82 | 138(5) | O51 – O5 – P1 | 126(5) | O2 – Na – O5 | 107(4) |
| Na – O5 | 266(1) | O82 – O83 | 148(5) | O72 – O1 – O73 | 111(20) | O2 – Na – O5* | 131(5) |
| Na – O51 | 262(1) | O83 – O84 | 145(6) | O84 – O2 – O81 | 106(20) | P2 – Na – O5 | 79(3) |
| Na – P1 | 352(1) | O84 – O2 | 130(4) | O1 – O72 – O71 | 114(20) | P2 – Na – O51 | 88(3) |
| | | | | | | O5 – Na – O51 | 30(4) |

vor allem durch die ungewöhnlich großen Temperaturfaktoren der nur locker gebundenen Ether- und Tetrahydrofuran-Moleküle beeinträchtigt.)

Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1 zusammengestellt, ausgewählte Atomabstände und Winkel gibt Tab. 2. Die Abbildungen 1a und 1b geben zwei verschiedene perspektivische Darstellungen des komplizierten Moleküls wieder und zeigen die Atomnumerierung.



CB 186/79 1

Abb. 1. Zwei verschiedene Ansichten des Natrium-Komplexes 6. In Abb. 1a ist die Faltung der Doppel-Ylid-Kette P2 – C1 – P1 – C5 zu erkennen, in Abb. 1b die Anordnung des Metalls über dem Benzylidenring (C-5 und C-51 – C56). Die Ether-/Tetrahydrofuran-Moleküle sind zum Zwecke der Übersichtlichkeit teilweise punktiert gezeichnet

Literatur

- ¹⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975); Adv. Organomet. Chem. **14**, 205 (1976); Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978).
- ²⁾ G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 177 (1949); G. Wittig und R. Polster, ebenda **599**, 1 (1956).
- ³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3556 (1968); M. Schlosser und K. F. Christmann, Liebigs Ann. Chem. **708**, 4 (1967); A. Piskala, M. Zimmermann, G. Fouquet und M. Schlosser, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 1482 (1971); K. A. Ostojca-Starzewski und M. Feigel, J. Organomet. Chem. **93**, C 20 (1975).
- ⁴⁾ Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, Metallorganische Verbindungen, Thieme Verlag, Stuttgart 1970.
- ⁵⁾ H. Köster und E. Weiß, J. Organomet. Chem. **168**, 273 (1979); E. Müller, J. Krause und K. Schmiedeknecht, ebenda **44**, 127 (1972).
- ⁶⁾ Diplomarbeit U. Deschler, Techn. Univ. München 1979.
- ⁷⁾ H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Tech. Labor. **27**, 620 (1979).
- ⁸⁾ C. Glidewell, J. Organomet. Chem. **159**, 23 (1978).
- ⁹⁾ H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein und A. Frank, Angew. Chem. **91**, 437 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 408 (1979).
- ¹⁰⁾ V. Kostun, V. A. Gilyarov, B. A. Korolev, E. I. Matrosov und M. I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. **41**, 772 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 76946 g (1971)].
- ¹¹⁾ A. M. Aguiar, H. J. Aguiar und T. G. Archibald, Tetrahedron Lett. **1966**, 3187.
- ¹²⁾ K. Issleib und H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. **312**, 456 (1970).
- ¹³⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 und 604 (1968).
- ¹⁴⁾ M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 721 (1968).
- ¹⁵⁾ F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961).
- ¹⁶⁾ S. P. Patterman, I. L. Karle und G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1150 (1970).
- ¹⁷⁾ Bindungsordnung C5 – C51 ungefähr 1.25. Die Ebene des Phenylrings (C51 bis C56) ist gegen die Ebene C51 – C5 – P1 nur um 19° geneigt, so daß eine π -Wechselwirkung möglich ist.