

Reindarstellung, NMR-Spektren und Kristallstruktur von Triphenylphosphonium-cyclobutylid, $(C_6H_5)_3P = C[CH_2]_3$

Hubert Schmidbaur*, Annette Schier und Dietmar Neugebauer

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

Eingegangen am 29. Oktober 1982

Die Umsetzung von (4-Brombutyl)triphenylphosphonium-bromid (**1**) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak liefert die Titelverbindung **2** in kristalliner Form. Die NMR-Parameter der salzfreien Verbindung zeigen eine deutliche Abweichung von der für spannungsfreie Phosphor-Ylide typischen trigonal-planaren Carbanionengeometrie an. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt dies für den kristallinen Zustand. Das annähernd tetraedrisch konfigurierte Oniumzentrum ragt mit einem Anstellwinkel von 19.3° aus der Ebene des anliegenden Teils des gefalteten Cyclobutanrings (16.7°) heraus. Die ylidische P–C-Bindung besitzt mit 166.8(3) pm noch erheblichen Mehrfachbindungscharakter.

Synthesis, NMR Spectra, and Crystal Structure of Triphenylphosphonium Cyclobutylide, $(C_6H_5)_3P = C[CH_2]_3$

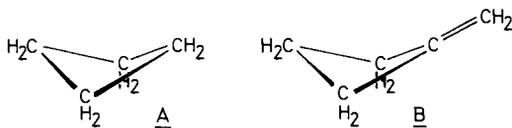
Crystalline samples of the title compound **2** were obtained from the reaction of (4-bromobutyl)triphenylphosphonium bromide (**1**) with sodium amide in liquid ammonia. The NMR data of this salt-free compound indicate significant deviation from a planar carbanion geometry usually typical of unstrained phosphonium ylides. An X-ray diffraction analysis confirms this for the crystalline state. The bond to the approximately tetrahedral onium centre is inclined to the neighbouring plane of the puckered cyclobutane ring (16.7°) by 19.3° . Yet, the ylidic P–C bond of 166.8(3) pm shows significant multiple bond character.

Ylidische Carbanionen besitzen in spannungsfreien Systemen ausnahmslos eine trigonal-planare Geometrie. Der Extremfall einer ausgeprägt pyramidalen Anordnung am Ylid-Kohlenstoffatom wurde bislang nur für Cyclopropylide¹⁾ realisiert, in denen das Carbanion Bestandteil des extrem gespannten dreigliedrigen Carbocyclus ist. Die verglichen mit spannungsfreien Systemen unverhältnismäßig hohen Inversionsbarrieren von Cyclopropyl-Carbanionen²⁾ und Aziridinen³⁾ machten die pyramidale Anordnung für diese Spezies von vornherein wahrscheinlich. Der Anstellwinkel der Ylidbindung zur Cyclopropan-Dreiringebene beträgt hier fast 60° .

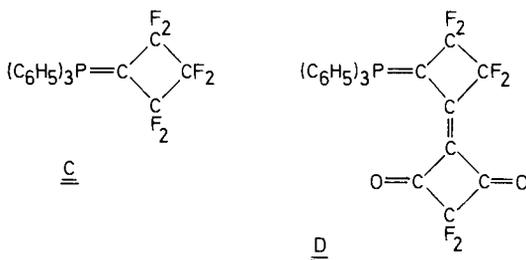
Die Konfigurationsstabilität von Cyclobutyl-Carbanionen wie auch die Inversionsbarrieren von isoelektronischen Azetidinen⁴⁾ sind gegenüber denen der entsprechenden Dreiringverbindungen stark herabgesetzt.

Der Cyclobutanring selbst ist im reinen Kohlenwasserstoff und in den einfachen Derivaten leicht gefaltet. Elektronenbeugungsanalysen⁵⁾ und Infrarotmessungen⁶⁾ am unsubstituierten Cyclobutan (**A**) sowie Röntgenstrukturuntersuchungen an substituierten Cyclobutylverbindungen⁷⁾, in denen der Vierring weder Bestandteil eines konden-

sierten polycyclischen Systems ist noch endo- oder exocyclische Doppelbindungen aufweist, zeigen ausnahmslos ein nicht ebenes C_4 -Gerüst auf. In Cyclobutylmonohalogeniden⁸⁾ wird die Bevorzugung der äquatorialen Konformeren festgestellt. Nach einer länger zurückliegenden Elektronenbeugungsanalyse soll Methylencyclobutan (**B**) dagegen ein vollkommen planares Kohlenstoff-Gerüst besitzen⁹⁾. Für die gleiche Verbindung wurde aber später über Mikrowellenspektren¹⁰⁾ und Infrarotmessungen¹¹⁾ doch eine Faltung des Vierrings mit einer relativ hohen Inversionsbarriere festgestellt.



Aus der Reihe der Onium-cyclobutylide wurden bisher die Strukturen von zwei weitgehend untypischen Vertretern ermittelt. In beiden Fällen handelt es sich um hochfluorierte Verbindungen: Triphenylphosphonium-2,2,3,3,4,4-hexafluorcyclobutylid (**C**)¹²⁾ und 1-[2-(Triphenylphosphonio)-3,3,4,4-tetrafluorcyclobutenyl][3,3-difluorcyclobuten-2,4-dionat] (**D**)¹³⁾.

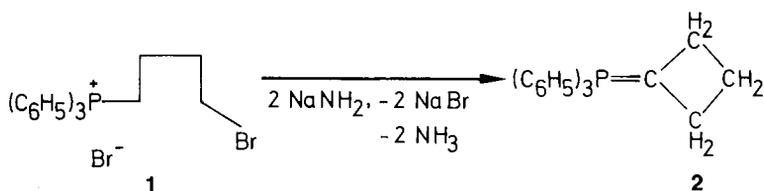


Interessanterweise besitzen beide Moleküle vollkommen planare Cyclobutan-Gerüste, und die Konfiguration am Ylid-Kohlenstoffatom ist jeweils trigonal eben.

Um möglichst unverfälschte Information über die Grundzustands-Geometrie unsubstituierter Phosphonium-cyclobutylide zu erhalten, sollte deshalb Triphenylphosphonium-cyclobutylid (Cyclobutylidetriphenylphosphoran) (**2**) röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Auf diese Weise würden dann auch Vergleiche mit dem analogen Methylid¹⁴⁾ und Cyclopropylid¹⁾ möglich werden. Die NMR-Spektren dieser drei Verbindungen waren bereits Gegenstand einer ersten Diskussion^{1,15)}. **2** ist bislang das einzige bekannte unsubstituierte Cyclobutylid¹⁶⁾. Es wurde zwar nie isoliert, doch war sein Auftreten als Zwischenstufe bei Wittig-Reaktionen durch Identifizierung der gebildeten Methylencyclobutane sichergestellt^{16,17)}.

Darstellung und Eigenschaften von Triphenylphosphonium-cyclobutylid (**2**)

Ausgehend von der Salzvorstufe (4-Brombutyl)triphenylphosphonium-bromid (**1**) gelingt die Synthese von **2** über den in der Literatur beschriebenen Weg der cyclisierenden Dehydrohalogenierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak bei -50°C .



Die Reaktion verläuft bei den tiefen Temperaturen sehr langsam und kann über die allmähliche Verfärbung der Reaktionslösung von hellgelb bis hin zu dunkelrot verfolgt werden. Die tiefroten Kristalle von **2** sind extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich. Beim Zutritt feuchter Luft gehen sie augenblicklich unter Rauchen und Entfärbung in Cyclobutyldiphenylphosphanoxid über. Sie sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die Salzvorstufe **1** liefert ein nur wenig charakteristisches ¹H-NMR-Spektrum, doch die ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren sind gut interpretierbar (vgl. Experimentalteil).

Unter den NMR-Spektren des Cyclobutylids **2** (s. Exp. Teil) fällt im ¹³C-NMR-Spektrum die Größe der ¹J(P=C)-Kopplungskonstante auf. Sie liegt mit 83 Hz an der unteren Grenze der für Phosphor-Ylide typischen Werte 90 Hz ≤ ¹J(P=C) ≤ 145 Hz, ist aber deutlich größer als die für die Cyclopropylide R₃P=C[CH₂]₂ mit pyramidalem Carbanion gemessenen Werte von ¹J(P=C) = 3.9 (R = C₆H₅) bzw. 18.3 Hz (R = *c*-C₃H₅)¹⁾. Alle übrigen ¹³C-NMR-Parameter wie auch die ³¹P-Resonanz liegen in dem für Phosphor-Ylide erwarteten Bereich¹⁸⁾.

Die Größe der Kopplungskonstanten läßt in diesem Fall keine eindeutige Aussage über Bindungsverhältnisse und Geometrie am Carbanion-Zentrum zu. Sie deutet aber immerhin eine signifikante Abweichung von der planaren Konfiguration am Ylid-C-Atom an. Da auch dem sehr komplexen Protonenspektrum diesbezüglich keine weiteren Informationen entnommen werden können, bleibt die endgültige Antwort der Röntgenbeugungsanalyse vorbehalten.

Röntgenbeugungsanalyse des Cyclobutylids 2

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Abb. 1 und 2 und den Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Die gewählten Projektionen zeigen sofort, daß bei **2** im Kristall in der Tat die erwartete nicht-planare Ylid-Carbanionengeometrie vorliegt. Die Auslenkung der P=C-Bindung aus der Ebene der anliegenden Dreiecksfläche C1C2C4 des gefalteten Cyclobutanrings beträgt 19.3°. Sie ist damit erwartungsgemäß deutlich geringer als im analogen Cyclopropylid, aber sicher größer als Substituentenauslenkungen, wie sie gemeinhin aus rein konformativen Spannungen auftreten. Der P-C1-Ylidbindungsabstand beträgt 166.8(3) pm, zeigt also erheblichen Doppelbindungscharakter. Dies wird nicht zuletzt beim Vergleich mit den drei übrigen P-C-Bindungsängen im Molekül deutlich: P-C11 = 181.2(3), P-C21 = 181.1(3) und P-C31 = 184.6(3) pm. Das Phos-

phoniumzentrum ist erwartungsgemäß annähernd ideal tetraedrisch konfiguriert. Nur der Winkel C1PC31 weicht unter dem Einfluß des Cyclobutylid-Rests mit 123.5(5)° deutlich vom Tetraederwinkel ab.

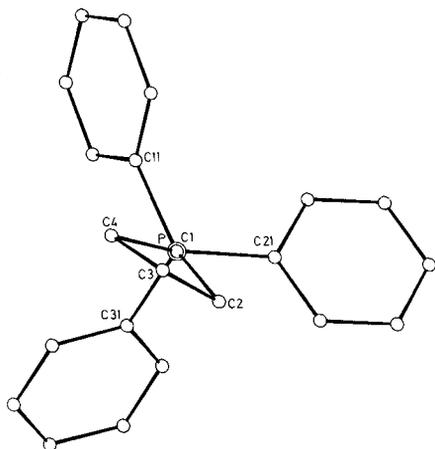


Abb. 1. Projektion der Molekülstruktur von 2 entlang PC1

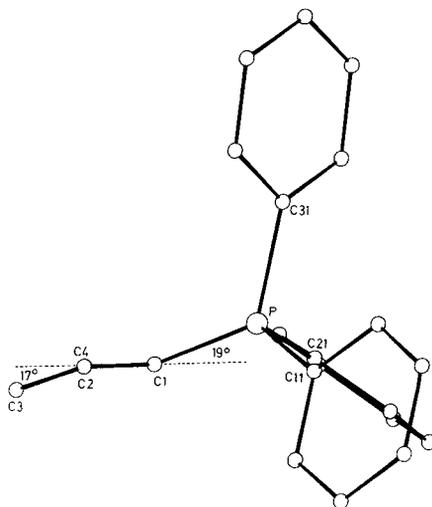


Abb. 2. Projektion der Molekülstruktur von 2 entlang C2C4

Tab. 1. Auswahl wichtiger Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in 2

P - C1	166.8(3)	C1 - C2	153.2(5)
P - C11	181.2(3)	C1 - C4	152.4(5)
P - C21	181.1(3)	C2 - C3	153.6(5)
P - C31	184.6(3)	C3 - C4	154.2(6)
C1 - P - C11	108.7(2)	C11 - P - C21	108.7(2)
C1 - P - C21	108.6(2)	C11 - P - C31	103.3(2)
C1 - P - C31	123.5(5)	C21 - P - C31	103.5(2)
P - C1 - C2	132.5(3)	C1 - C2 - C3	87.8(3)
P - C1 - C4	130.0(3)	C2 - C3 - C4	90.6(3)
C2 - C1 - C4	91.4(3)	C3 - C4 - C1	87.8(3)

Winkel M - C1 - P 160.7° (M = Mitte der Faltungskante C2 - C4)
Dieder-Winkel C1 - C2 - C4/C2 - C4 - C3 16.7°

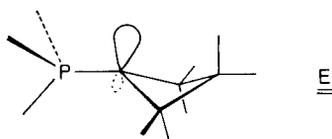
Der Cyclobutanring selbst ist an der Diagonalen C2C4 gefaltet mit einem Diederwinkel von 16.7°. Das Phosphoniumzentrum liegt im Kristall äquatorial gebunden vor.

Die C - C-Bindungslängen im Cyclobutanring betragen C1C2 = 153.2(5), C1C4 = 152.4(5), C2C3 = 153.6(5) und C3C4 = 154.2(6) pm. Sie sind damit länger als C - C-Einfachbindungsabstände in nicht ringgespannten Kohlenwasserstoffen, weichen aber nicht signifikant von den für Cyclobutylverbindungen typischen Dimensionen ab.

Die Ergebnisse zeigen, daß bei den beiden hochfluorierten Cyclobutyliden **C** und **D** sowohl die gefundene planare Carbaniongeometrie als auch die Planarität der Cyclobutanringe durch den elektronischen und/oder sterischen Effekt der Fluoratome und

(bei **D**) durch die mesomeriefähigen Substituenten induziert wird. Unsubstituierte Cyclobutylide besitzen offenbar leicht pyramidal konfigurierte Ylid-C-Atome und die sonst gängige Faltung des viergliedrigen Rings. Grund für die Auslenkung des Oniumzentrums aus der Ebene C1C2C4 ist zweifellos die bei sp^2 -Konfiguration an C1 weiter erhöhte Ringspannung, der durch Rehybridisierung in Richtung auf sp^3 ausgewichen wird. Dazu kommen vermutlich noch konformative Vorteile, da den H-Atomen an C2 und C4 ausgewichen werden kann. Die Effekte erreichen naturgemäß nicht das Ausmaß wie beim Cyclopropylid, die Gleichsinnigkeit des bei **2** schwächer ausgeprägten Phänomens ist aber unverkennbar.

Dies geht insbesondere auch aus der erstaunlich starken Verzerrung der Pyramide PC11C21C31 hervor. Sie läßt sich aus der gestaffelten Einstellung der Arylreste am Phosphoratom relativ zur Anordnung der Substituenten C2 und C4 und eines freien Elektronenpaares am pseudotetraedrischen C1-Atom verstehen (Formel **E**).



Hier kann wieder an das analoge Cyclopropylid erinnert werden, dessen C1 eine voll ausgebildete pyramidale Geometrie hat. Ab-initio-Berechnungen an der Modellverbindung $H_3P=C[CH_2]_2$ haben entsprechend gezeigt¹⁹⁾, daß eines der drei *P*-ständigen H-Atome unter dem Einfluß des Carbanions einen völlig anderen Bindungszustand aufweist als die übrigen beiden.

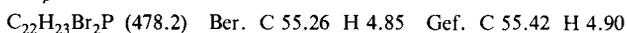
Erstaunlicherweise wird demgegenüber die Natur der Ylid-Bindung $P=C$ weder bei **2** noch beim analogen Cyclopropylid drastisch verändert. Zumindest geben die gefundenen Abstände hierfür kaum Hinweise, und auch das chemische Verhalten ist weniger stark abgestuft als erwartet²⁰⁾.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn *J. Riede* danken wir für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte: Die Arbeiten wurden unter getrocknetem Reinstickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet. – NMR: Jeol FX 60, Bruker XL 90, ext. Standard TMS bzw. H_3PO_4 , Raumtemperatur. – Röntgenbeugung: Syntex P21.

(4-Brombutyl)triphenylphosphoniumbromid (**1**): Zu einer Lösung von 15 g Triphenylphosphan (57.2 mmol) in 50 ml Toluol werden bei Raumtemp. 21 g 1,4-Dibrombutan (97.2 mmol) gegeben. Es wird 18 h bei 80°C gerührt, der gebildete farblose Niederschlag von **1** abgefrittet, mehrfach mit Pentan gewaschen und bei 80°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 27 g (98%), Schmp. 213°C. – NMR in Trifluoressigsäure/ D_2O : 1H -NMR: $C_\alpha H_2$ und $C_\beta H_2$ δ = 1.4–2.1, m, 4H; $C_\gamma H_2$ und $C_\delta H_2$ 2.7–3.3, m, 4H; $C_6 H_5$ 7.0–8.0, m, 15H. – ^{31}P -NMR: δ = 21.43, s. – ^{13}C -NMR: C_α δ = 26.12, d, $^1J(PC)$ = 52.7 Hz; C_β 25.21, d, $^2J(PC)$ = 3.9; C_γ 36.9, d, 1 Signal verdeckt; C_δ 36.42, d, $^4J(PC)$ = 2.9; C-1 122.21, d, $^1J(PC)$ = 85.9; C_o 137.75, d, $^2J(PC)$ = 9.8; C_m 134.85, d, $^3J(PC)$ = 12.7; C_p 139.63, s.



Cyclobutylidentriphenylphosphoran (Triphenylphosphonium-cyclobutylid) (2): Zu einer Suspension von 20 g **1** (41.8 mmol) in ca. 100 ml flüssigem NH₃ werden bei -50 °C unter magnetischem Rühren 4.9 g NaNH₂ (125.5 mmol) gegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Solvens bei Raumtemp. abgezogen, der Rückstand in THF aufgenommen und abfiltriert. Das tiefrote Filtrat wird mit Pentan überschichtet und auf -25 °C gekühlt. Das Produkt kristallisiert in Form dunkelroter Quader. Ausb. 4.0 g (30%), Schmp. 93 °C. - ¹H-NMR (C₆D₆): CH₂ δ = 1.8–3.0, m, 6H; C₆H₅ 6.3–7.5, m, 15H. - ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 16.5 s¹⁵. - ¹³C-NMR (C₆D₆): P=C δ = 14.72, d, ¹J(PC) = 83.0 Hz; C_α 27.16, s; C_β 21.58, d, ³J(PC) = 25.4; C-1 verdeckt; C_o 131.02, d, ²J(PC) = 8.8; C_m 126.83, d, ³J(PC) = 11.6; C_p 128.75, d, ⁴J(PC) = 2.9.

Röntgenstrukturanalyse von 2

Kristalldaten

(C₆H₅)₃PC₄H₆, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$,

$a = 880.7(3)$, $b = 996.0(3)$, $c = 1036.3(2)$ pm; $\alpha = 102.17(2)$, $\beta = 87.17(2)$, $\gamma = 99.03(3)^\circ$;
 $V = 877.5 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{rönt}} = 1.2$ g/cm³, $\mu = 1.6$ cm⁻¹.

Tab. 2. Atomparameter von **2** mit Temperaturfaktoren. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $T = \exp.[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
P	0.39101(10)	0.19430(9)	0.27907(9)	P	1.60(4)	2.01(4)	2.08(4)	0.29(3)	0.11(3)	0.42(3)
C1	0.3056 (4)	0.2848 (3)	0.4087 (3)	C1	2.2 (2)	2.3 (2)	2.2 (2)	0.6 (1)	0.3 (1)	0.6 (1)
C2	0.2805 (4)	0.4370 (4)	0.4457 (3)	C2	3.3 (2)	2.4 (2)	2.8 (2)	0.5 (1)	0.6 (1)	0.5 (1)
C3	0.2403 (5)	0.4148 (4)	0.5863 (4)	C3	4.7 (2)	2.8 (2)	3.1 (2)	0.4 (2)	0.2 (2)	0.0 (1)
C4	0.3004 (4)	0.2739 (4)	0.5534 (3)	C4	3.4 (2)	3.7 (2)	2.7 (2)	1.1 (2)	0.9 (1)	1.0 (1)
C11	0.3320 (4)	0.0107 (3)	0.2747 (3)	C11	2.4 (2)	2.0 (2)	2.0 (2)	0.5 (1)	-0.3 (1)	0.6 (1)
C12	0.4276 (4)	0.0883 (4)	0.2295 (3)	C12	2.7 (2)	2.4 (2)	2.6 (2)	0.4 (1)	0.2 (1)	0.5 (1)
C13	0.3735 (5)	0.2278 (4)	0.2222 (4)	C13	4.1 (2)	2.5 (2)	3.4 (2)	0.9 (2)	-0.6 (2)	0.4 (1)
C14	0.2241 (5)	0.2697 (4)	0.2593 (4)	C14	4.6 (2)	2.0 (2)	3.8 (2)	0.2 (2)	-1.1 (2)	1.0 (1)
C15	0.1281 (4)	0.1719 (4)	0.3050 (4)	C15	2.7 (2)	2.9 (2)	4.2 (2)	-0.5 (2)	-0.5 (2)	1.3 (2)
C16	0.1814 (4)	0.0320 (4)	0.3134 (3)	C16	2.2 (2)	2.8 (2)	3.2 (2)	0.5 (1)	0.1 (1)	0.9 (1)
C21	0.3271 (4)	0.2347 (3)	0.1301 (3)	C21	1.4 (2)	2.5 (2)	2.0 (2)	0.6 (1)	0.4 (1)	0.4 (1)
C22	0.2484 (4)	0.1334 (4)	0.0328 (3)	C22	2.5 (2)	2.4 (2)	2.5 (2)	0.2 (1)	-0.0 (1)	0.4 (1)
C23	0.1919 (4)	0.1688 (4)	0.0760 (3)	C23	3.1 (2)	3.9 (2)	2.3 (2)	0.6 (2)	-0.5 (1)	0.0 (1)
C24	0.2147 (5)	0.3054 (4)	0.0894 (4)	C24	3.9 (2)	4.4 (2)	2.5 (2)	1.0 (2)	-0.4 (2)	1.2 (2)
C25	0.2942 (4)	0.4075 (4)	0.0059 (4)	C25	3.8 (2)	3.2 (2)	3.1 (2)	0.6 (2)	-0.2 (2)	1.4 (2)
C26	0.3504 (4)	0.3725 (4)	0.1151 (4)	C26	2.9 (2)	2.5 (2)	2.8 (2)	0.3 (1)	-0.2 (1)	0.5 (1)
C31	0.6016 (4)	0.2092 (3)	0.2555 (3)	C31	1.7 (2)	2.2 (2)	2.5 (2)	0.4 (1)	0.2 (1)	0.1 (1)
C32	0.6761 (4)	0.2313 (4)	0.1393 (3)	C32	2.1 (2)	3.0 (2)	2.8 (2)	0.4 (1)	0.0 (1)	0.2 (1)
C33	0.8360 (4)	0.2532 (4)	0.1319 (4)	C33	2.0 (2)	4.1 (2)	4.1 (2)	0.4 (2)	0.9 (2)	0.5 (2)
C34	0.9207 (4)	0.2519 (4)	0.2390 (5)	C34	1.5 (2)	4.2 (2)	5.0 (2)	0.5 (2)	0.3 (2)	-0.2 (2)
C35	0.8485 (5)	0.2286 (4)	0.3550 (4)	C35	2.6 (2)	4.9 (2)	3.9 (2)	1.3 (2)	-0.9 (2)	-0.0 (2)
C36	0.6896 (4)	0.2086 (4)	0.3639 (4)	C36	2.3 (2)	3.9 (2)	2.9 (2)	0.8 (2)	0.2 (2)	0.5 (1)

Nach der Bestimmung der Zellkonstanten und der Raumgruppe auf einer Präzessions-Kamera wurden auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer von einem Kristall der ungefähren Größe 0.2 × 0.3 × 0.35 mm bei -40 °C insgesamt 2742 unabhängige Reflexintensitäten gesammelt (Graphitmonochromator, 2° ≤ 2θ ≤ 48°). Davon hatten 2062 Intensitäten größer als 2σ(I). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur (eine Absorptionskorrektur wurde nicht angewandt) der Daten konnte die Struktur mit der direkten Methode (SHELX 76) gelöst werden. Dabei zeigten die ersten 23 Maxima der Fourier-Synthese das komplette Molekül. Die anschließende Verfeinerung erfolgte mit dem System Syntex-XTL und führte zu einem abschließenden Übereinstimmungswert von $R = 0.050$ bzw. $R_w = 0.048$ (2062 Strukturfaktoren mit $F_o \geq 3.92 \sigma(F_o)$, $1/w = \sigma^2 + F_o^2$). Dabei wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome des Cyclobutanringes konnten Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden, alle anderen Wasserstoffatome wurden idealisiert berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1

und 2 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 300, der Autoren und des Zitats angefordert werden.

- 1) ^{1a)} *H. Schmidbauer* und *A. Schier*, Chem. Ber. **114**, 3385 (1981). – ^{1b)} *H. Schmidbauer*, *A. Schier*, *B. Milewski-Mahrle* und *U. Schubert*, Chem. Ber. **115**, 1379 (1982).
- 2) *J. M. Motes* und *H. M. Walborsky*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3677 (1970).
- 3) *J. M. Lehn*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 311 (1970).
- 4) *J. M. Lehn* und *J. Wagner*, Chem. Commun. **1968**, 148.
- 5) *J. D. Dunitz* und *V. Schomaker*, J. Chem. Phys. **20**, 1703 (1952); *A. Almenningen*, *O. Bastiansen* und *P. N. Sknacke*, Acta Chem. Scand. **15**, 711 (1961).
- 6) *T. Ueda* und *T. Shimanouchi*, J. Chem. Phys. **49**, 470 (1968).
- 7) *T. N. Margulis*, Acta Crystallogr. **19**, 857 (1965), und hier zitierte Literatur.
- 8) *W. G. Rothschild* und *B. P. Dailey*, J. Chem. Phys. **36**, 2931 (1962); *W. G. Rothschild*, ebenda **44**, 2213 (1966).
- 9) *S. H. Bauer* und *J. Y. Beach*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1142 (1942).
- 10) *L. H. Sharper* und *V. W. Laurie*, J. Chem. Phys. **49**, 3041 (1968).
- 11) *T. B. Malloy*, *F. Fisher* und *M. Hedges*, J. Chem. Phys. **52**, 5325 (1969).
- 12) *M. A. Howells*, *R. D. Howells*, *N. C. Baenzinger* und *D. A. Burton*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5366 (1972).
- 13) *F. W. Einstein* und *T. Jones*, Can. J. Chem. **60**, 2066 (1982).
- 14) *J. C. J. Bart*, J. Chem. Soc. B **1969**, 350; Angew. Chem. **80**, 697 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 730 (1968).
- 15) *T. A. Albright*, *M. D. Gordon*, *W. J. Freeman* und *E. E. Schweizer*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6249 (1976).
- 16) *H. J. Bestmann* und *E. Kranz*, Chem. Ber. **102**, 1802 (1969).
- 17) *K. V. Scherer* und *R. S. Lunt*, J. Org. Chem. **30**, 3215 (1965).
- 18) Bei Triphenylphosphonium-cyclopentylid (C₆H₅)₃P=C[CH₂]₄ beträgt die Kopplungskonstante ¹J(PC1) 124 Hz und liegt damit in dem für spannungsfreie Ylide typischen Bereich (unveröffentlichte Ergebnisse, 1982).
- 19) *M. A. Vincent*, *H. F. Schäfer III*, *A. Schier* und *H. Schmidbauer*, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- 20) *A. Schier* und *H. Schmidbauer*, Z. Naturforsch. Teil B, **37**, 1518 (1982).

[324/82]