

Phosphatriafulvene – Phosphaalkene mit inverser Elektronendichte²⁾Eberhard Fuchs^a, Bernhard Breit^a, Heinrich Heydt^a, Wolfgang Schoeller^b, Thilo Busch^b, Carl Krüger^c, Peter Betz^c und Manfred Regitz^{*a}Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern^a,
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 KaiserslauternFakultät für Chemie der Universität Bielefeld^b,
Universitätsstraße, W-4800 BielefeldMax-Planck-Institut für Kohlenforschung^c,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 15. Juni 1991

Key Words: Phosphatriafulvenes / Peterson olefination / Electron densities, inverse / 1,3-Diphosphacyclobutanes / Calculations, ab initio SCF**Organophosphorus Compounds, 51¹⁾. – Phosphatriafulvenes – Phosphaalkenes with Inverse Electron Density²⁾**

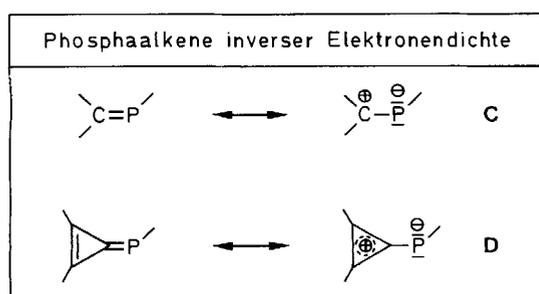
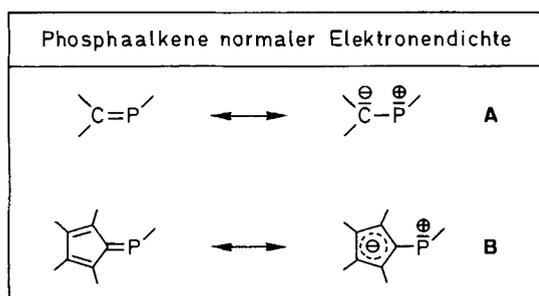
Peterson olefination of the sterically hindered cyclopropenones **1** with the lithium phosphides **2** yields the so far unknown phosphatriafulvenes **3** and **4**, which possess inverse electron densities. They are characterized by transition metal complex

formation (\rightarrow **7**, **8**). Acylation of **3a** with the carboxylic acid chlorides **11** leads to a great variety of *P*-acylphosphatriafulvenes **13a–s**. They partly dimerize under formation of the 1,3-diphosphacyclobutanes **13** \rightleftharpoons **14**.

Bei der Entwicklung der Chemie des niederkoordinierten Phosphors³⁾ haben Phosphaalkene eine wesentliche Rolle gespielt. In ihnen besitzt gemäß **A** der Kohlenstoff eine negative und das Phosphoratom eine positive Partialladung, was auch den Paulingschen Elektronegativitäten (2.5 bzw. 2.1) entspricht. Die 1,2-Addition protischer Nucleophile HX (X = NR₂, OR, Hal) bringt dies auch klar zum Ausdruck⁴⁾. Eine zusätzliche Stabilisierung erfährt das negative La-

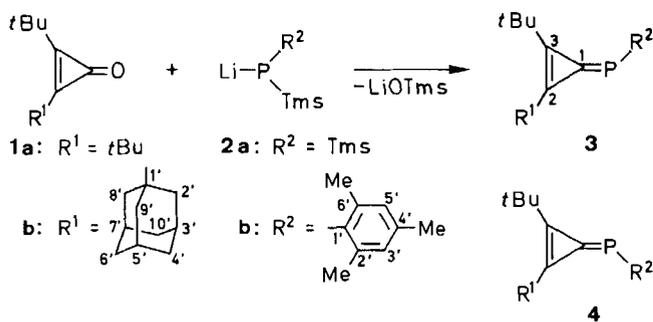
dungszentrum noch durch den Einbau in das Cyclopentadienylanion, wie in **B** dargelegt ist. Verbindungen des Phosphapentafulventyps sind bekannt⁵⁾.

Ziel dieser Arbeit war es nun, Phosphaalkene mit inverser Elektronendichte gemäß **C** herzustellen, um so das Synthesepotential dieser Stoffklasse auszuweiten. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Phosphapentafulvenen **B** sollte hier das positive Ladungszentrum durch Einbau in das Hückel-aromatische Cyclopropenyliumkation gemäß **D** stabilisiert werden⁶⁾.

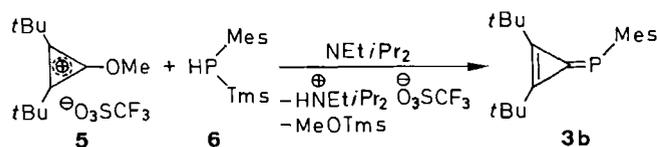
**Synthese der Phosphatriafulvene 3a, b (≡ 4a, b), 3c/4c und 3d/4d**

Zum Aufbau der Zielmoleküle schien uns die Peterson-Olefinierung, die bereits für Phosphaalkene erfolgreich eingesetzt wurde⁷⁾, die Methode der Wahl zu sein. So entstanden bei der Umsetzung von Di-*tert*-butylcyclopropenon⁸⁾ (**1a**) mit den Lithiumphosphiden **2a**⁹⁾ und **b**¹⁰⁾ die Phosphatriafulvene **3a** und **b** (≡ **4a, b**) (70 bzw. 90%). Während **3a** nicht von geringen Beimengungen an **1a** und Tris(trimethylsilyl)phosphan befreit werden konnte (sie stören nicht bei den weiterführenden Reaktionen), ließ sich **3b** problemlos durch Kugelrohrdestillation reinigen. In beiden Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das bei der Kondensation entstandene Lithium-trimethylsilanolat mit Chlortrimethylsilan zu verethern und dann erst aufzuarbeiten.

Auf gleiche Art und Weise konnte 2-(1-Adamantyl)-3-*tert*-butylcyclopropenon¹¹⁾ (**1b**) mit den Phosphiden **2a** und **b** einer Peterson-Olefinierung unterworfen werden. Sie lieferte jeweils 1:1-*E/Z*-Isomerengemische der Phosphatriafulvene



3, 4	a	b	c	d
R ¹	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	1-Ad	1-Ad
R ²	Tms	Mes	Tms	Mes



1-Ad = 1-Adamantyl
Tms = Me₃Si
Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂

3c/4c bzw. 3d/4d (NMR-spektroskopisch), die nicht aufgetrennt werden konnten.

Schließlich kann auch β -Eliminierung zum Aufbau der P/C-Doppelbindung von Phosphatriafulvenen herangezogen werden. Hierzu setzt man z. B. das Cyclopropenyltriflat **5**¹²⁾ mit dem Phosphan **6** in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin („Hünig-Base“) um. Der Einführung des Phosphanrestes folgt dann bereits bei 0–25 °C die Eliminierung von Methyl(trimethylsilyl)ether unter Bildung von **3b**. Weder auf diesem Weg noch durch die zuvor besprochene Peterson-Olefinierung gelang uns die Herstellung eines phenylsubstituierten Phosphatriafulvens (**3a**, **b** mit Ph statt *t*Bu).

Die P-Silylverbindungen **3a** sowie **3c/4c** zeigen ³¹P-Resonanzsignale bei $\delta = -74.1$ bzw. $-73.9/-74.7$, die P-Mesitylverbindungen **3b** und **3d/4d** absorbieren bei tieferem Feld ($\delta = -23.1$). Andere Phosphaalkene, die am Phosphor silicium- oder kohlenstoff- und am olefinischen C-Atom nur kohlenstoffsubstituiert sind, treten dagegen bei $\delta = 200-300$ in Resonanz¹³⁾. Dies demonstriert eindrucksvoll die veränderten elektronischen Verhältnisse in **3/4**. Lediglich am C-Atom donorsubstituierte Phosphaalkene, die Enaminen vergleichbar sind, weisen ähnliche Hochfeldabsorptionen auf^{13,14)}. Die Phosphatriafulvene **3** und **4** sind demnach die ersten Phosphaalkene mit inverser Elektronendichte, die am Methylidenkohlenstoff nur C-Substituenten tragen.

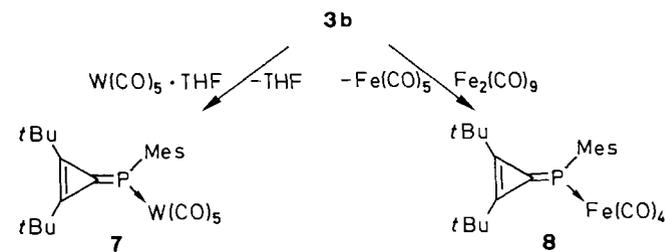
Die ¹³C-Absorptionen der Dreiringkohlenstoffe von **3a**, **b**, **3c/4c** sowie **3d/4d** belegen deren weitgehenden Cyclopropenylkationcharakter. Das Signal des Kohlenstoffatoms C-1 erscheint bei $\delta = 162.9-174.6$ ($^1J_{\text{P,C}} = 86.4-103.7$ Hz); C-2 und C-3 treten im Bereich von $\delta = 152.3-165.1$ in

Resonanz, d. h. die Signale weisen ausgesprochene Tieffeldlagen auf. Der Vergleichswert für das Cyclopropenylkation ist $\delta = 176.8$, für das tri-*tert*-butylsubstituierte Derivat beträgt er $\delta = 181.6$; Verbindungen mit fixierter Cyclopropenstruktur wie z. B. 1,3,3-Trimethylcyclopropen haben olefinische Kohlenstoffresonanzen bei wesentlich höherem Feld ($\delta = 113.0$ bzw. 131.2)¹⁵⁾. Auf eine Besonderheit im P/C-Kopplungsverhalten sei noch aufmerksam gemacht: Man weiß, daß ²J_{P,C}-Kopplungen in Phosphaalkenen 23–56 Hz betragen, wenn nicht bindendes Elektronenpaar am Phosphor und C-Substituent am sp²-Kohlenstoff *cis*-ständig sind. *trans*-Anordnung hat dagegen Werte von 12–17 Hz zur Folge¹⁶⁾. Hieraus lassen sich nun die Resonanzen von C-2 ($^2J_{\text{P,C}} = 25.4-33.4$ Hz) und C-3 ($^2J_{\text{P,C}} = 11.4-11.9$ Hz) eindeutig zuordnen.

Auf die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **3a** und **b** wird später im Zusammenhang mit Koaleszenzphänomenen eingegangen.

Metallkomplexe **7** und **8**; Kristallstrukturanalyse von **7**

Setzt man das Phosphatriafulven **3b** mit Wolframpentacarbonyl · THF-Komplex¹⁷⁾ in Tetrahydrofuran oder mit Dieisenonacarbonyl in Pentan um, so entstehen die Metallkomplexe **7** (gelb, 50%) bzw. **8** (rotbraun, 50%). Für Phosphaalkene normaler Elektronendichte sind entsprechende Wolfram-¹⁸⁾ und Eisenkomplexe¹⁹⁾ bekannt.



Relativ zum unkomplexierten **3b** ($\delta = -23.2$) erfahren die ³¹P-Resonanzen von **7** und **8** eine spürbare aber keineswegs dramatische Hochfeldverschiebung ($\delta = -75.2$ bzw. -42.8), was bei „end-on“-Koordination am Phosphor üblich ist^{18,19)}; bei **7** findet man die erwartete große ¹J_{P,W}-Kopplung von 232 Hz²⁰⁾. Nimmt man hierzu die Tatsache, daß sich der ¹³C-Wert von C-1 mit $\delta = 161.6$ bzw. 162.6 kaum von dem von **3b** ($\delta = 163.7$) unterscheidet, so schließt dies schon weitgehend eine denkbare „side-on“-Koordination aus. Der Ringkohlenstoff C-3 bleibt durch die Metallkoordination unbeeinflusst, während C-2 eine paramagnetische Verschiebung in der Größenordnung von 10 ppm erfährt; die J_{P,C}-Kopplungen werden kleiner und im Fall von C-3 gar 0.

Die Triäfulvenstruktur des Reaktionsproduktes von **1a** mit **2b** und von **5** mit **6** sowie dessen η^1 -Komplexierung mit dem W(CO)₅-Fragment geht eindeutig aus der ORTEP-Zeichnung von **7** hervor (Abb. 1). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1 aufgelistet, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel befinden sich in Tab. 2.

Der Phosphor in **7** besetzt einen Platz des Koordinationsoktaeders um das Wolfram-Zentralatom; er ist nicht planar

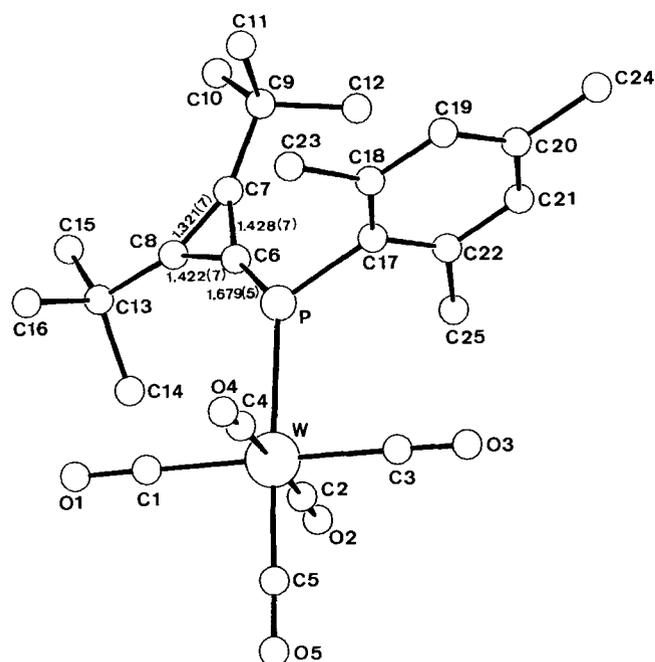


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von 7

Tab. 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter [\AA^2] von 7^{a)}

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	0.0648(1)	0.2196(1)	0.3318(1)	0.055(1)
P	-0.1114(1)	0.3361(1)	0.2294(1)	0.061(1)
O(1)	0.1035(4)	0.4897(4)	0.3674(3)	0.108(4)
O(2)	-0.1921(5)	0.2370(5)	0.5326(3)	0.127(5)
O(3)	0.0357(5)	-0.0531(4)	0.2924(3)	0.114(5)
O(4)	0.3359(4)	0.2003(5)	0.1395(3)	0.115(5)
O(5)	0.2776(5)	0.0661(4)	0.4593(3)	0.110(4)
C(1)	0.0891(5)	0.3911(5)	0.3539(4)	0.070(5)
C(2)	-0.1009(6)	0.2309(6)	0.4599(4)	0.077(5)
C(3)	0.0454(6)	0.0459(6)	0.3068(4)	0.075(5)
C(4)	0.2356(6)	0.2079(6)	0.2081(4)	0.074(5)
C(5)	0.1991(6)	0.1216(5)	0.4124(4)	0.078(5)
C(6)	-0.2499(5)	0.4706(4)	0.2553(3)	0.051(4)
C(7)	-0.3785(5)	0.5588(5)	0.2378(3)	0.057(4)
C(8)	-0.3214(5)	0.5925(4)	0.2983(3)	0.053(4)
C(9)	-0.4874(5)	0.5858(5)	0.1813(4)	0.066(5)
C(10)	-0.6043(8)	0.7051(8)	0.2116(6)	0.17(1)
C(11)	-0.4139(7)	0.6020(8)	0.0729(4)	0.140(8)
C(12)	-0.5513(7)	0.4719(7)	0.2006(5)	0.131(8)
C(13)	-0.3184(6)	0.6859(5)	0.3654(4)	0.063(5)
C(14)	-0.3064(6)	0.6070(6)	0.4653(4)	0.098(6)
C(15)	-0.4510(6)	0.8000(6)	0.3804(4)	0.092(6)
C(16)	-0.1861(6)	0.7383(5)	0.3140(4)	0.091(6)
C(17)	-0.1666(5)	0.2407(4)	0.1593(3)	0.052(4)
C(18)	-0.1043(5)	0.2386(5)	0.0551(4)	0.059(4)
C(19)	-0.1420(6)	0.1615(5)	0.0026(3)	0.071(5)
C(20)	-0.2404(6)	0.0905(5)	0.0504(4)	0.073(5)
C(21)	-0.3017(6)	0.0934(5)	0.1537(4)	0.070(5)
C(22)	-0.2664(5)	0.1680(5)	0.2095(3)	0.059(4)
C(23)	-0.0005(6)	0.3185(6)	-0.0039(4)	0.095(6)
C(24)	-0.2835(7)	0.0094(6)	-0.0076(5)	0.114(7)
C(25)	-0.3368(5)	0.1637(5)	0.3214(4)	0.083(5)

$$^a) U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$$

(Winkelsumme 352.9°). Erwähnenswert ist auch der *trans*-Effekt am Wolfram, der zu einer Verkürzung der W–C-5-Bindung [1.987(6) Å] (Tab. 2) führt. Die P=C-Bindung in

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [°] von 7

W – P	2.549(1)	W – C(1)	2.009(6)
W – C(2)	2.030(6)	W – C(3)	2.025(6)
W – C(4)	2.020(6)	W – C(5)	1.987(6)
P – C(6)	1.679(5)	P – C(17)	1.840(5)
C(6) – C(7)	1.428(7)	C(6) – C(8)	1.422(7)
C(7) – C(8)	1.321(7)	C(7) – C(9)	1.493(7)
C(8) – C(13)	1.506(7)		
C(5) – W – C(4)	88.6(2)	C(5) – W – C(3)	89.6(2)
C(5) – W – C(2)	89.2(2)	C(5) – W – C(1)	90.1(2)
C(5) – W – P	177.4(2)	C(4) – W – C(3)	89.4(2)
C(4) – W – C(2)	177.5(2)	C(4) – W – C(1)	89.1(2)
C(4) – W – P	92.2(2)	C(3) – W – C(2)	91.7(2)
C(3) – W – C(1)	178.5(2)	C(3) – W – P	88.0(2)
C(2) – W – C(1)	89.7(2)	C(2) – W – P	90.1(2)
C(1) – W – P	92.3(2)	C(17) – P – C(6)	104.7(2)
C(17) – P – W	120.3(2)	C(6) – P – W	127.9(2)
C(8) – C(6) – C(7)	55.2(3)	C(8) – C(6) – P	153.2(4)
C(7) – C(6) – P	150.9(4)	C(9) – C(7) – C(8)	152.1(5)
C(9) – C(7) – C(6)	145.6(4)	C(8) – C(7) – C(6)	62.2(3)
C(13) – C(8) – C(7)	152.1(5)	C(13) – C(8) – C(6)	145.2(4)
C(7) – C(8) – C(6)	62.6(3)		

7 ist mit 1.679(5) Å ebenso groß wie die des Chrompenta-carbonylkomplexes von (Diphenylmethyl)mesitylphosphan²⁰. Erfahrungsgemäß treten kaum Abweichungen von unkomplexierten Phosphaalkenen (Durchschnittswert: 1.67 Å) auf²¹. Im Dreiring sind die Bindungen C-6–C-7 [1.428(7) Å] und C-6–C-8 [1.422(7) Å] markant länger als C-7–C-8 [1.321(7) Å]. Sie sind recht gut mit denen des Diphenylcyclopropenons vergleichbar [1.417 (Mittelwert) und 1.349 Å]²². Da bei diesem die Cyclopropenylidoxid-Grenzstruktur wesentlich zur Beschreibung des Grundzustandes beiträgt, muß Grenzformel **D** einen vergleichbaren Beitrag für 7 (bzw. 3/4) leisten. Allerdings scheint diese Tendenz im (Dicyanmethyl)dimethylcyclopropen noch stärker ausgeprägt zu sein, als die noch weitergehende Annäherung der Bindungslängen im Dreiring [1.393 (Mittelwert) und 1.327 Å] zeigt²².

Ab-initio-SCF-Rechnungen

Ab-initio-SCF-Rechnungen für Cyclopropyliden- und Methylphosphan auf der Grundlage einer double-zeta-Basis unter Berücksichtigung der d-Funktionen von Phosphor und Kohlenstoff²³ liefern Strukturparameter, die bezüglich des unsubstituierten Phosphatriäfulvens in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten von Komplex 7 sind. So weicht die berechnete P=C-Bindungslänge im Cyclopropylidenphosphan (1.697 Å, Abb. 2a) nur wenig von der der Wolframverbindung 7 ab (1.679 Å, Tab. 2). Der Vergleich mit Methylphosphan (berechnet 1.654 Å, Abb. 2a) läßt im gekreuzt konjugierten System eine Bindungsaufweitung erkennen, die auf eine partielle Ladungstrennung gemäß **D** zwischen Dreiring und Phosphor zurückzuführen ist. Zieht man Methylphosphoran ($\text{H}_2\text{C}=\text{PH}_3 \leftrightarrow |\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{H}_3$) zum Vergleich heran, so ist der nach der gleichen Methode ermittelte Wert für die PC-Bindung kleiner (1.670 Å) als im Cyclopropylidenphosphan (Abb. 2a). Dies beruht darauf, daß die P–C-Einfachbindung durch einen starken 1,2-dipolaren Anteil überlagert ist, der sich verkürzend auswirkt. Im Cyclopropylidenphosphan

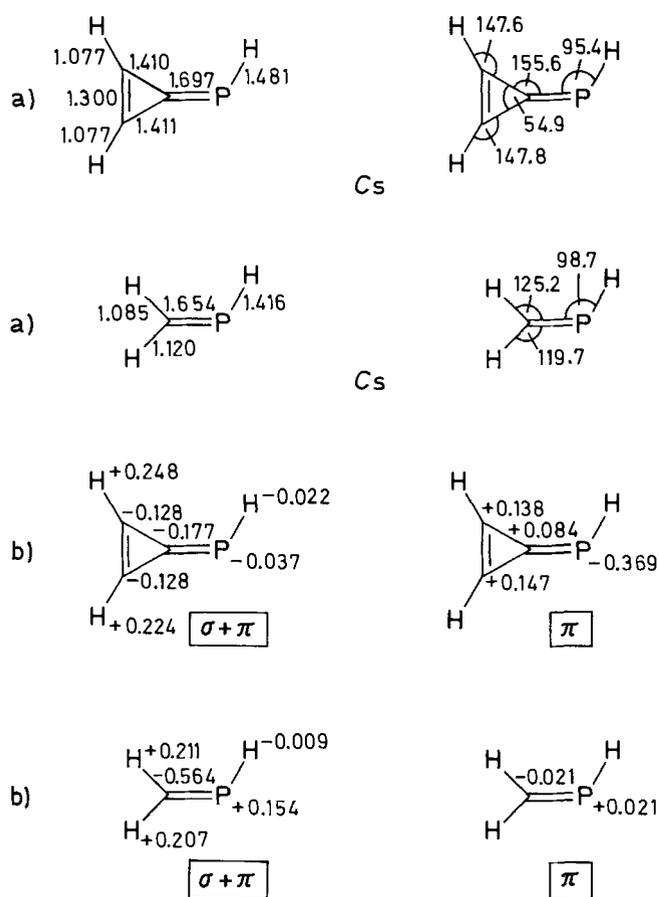


Abb. 2. Geometrieparameter und Ladungsverteilung von Cyclopropyleniden- und Methylphosphan; a) Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°], b) Ladungsverteilung

ist dieser Effekt kleiner, da die positive Ladung über den Dreiring delokalisiert ist.

Die Ladungsverteilungen im Cyclopropyleniden- und Methylphosphansystem ($\sigma + \pi$ sowie π) wurden durch eine Mulliken-Populationsanalyse ermittelt. Die inverse Elektronenverteilung im Phosphatriafulven gemäß **D** wird belegt (Abb. 2b); sie beruht überwiegend auf dessen gekreuzt konjugiertem π -Bindungssystem. Der erneute Vergleich mit dem Methylphosphan legt offen, daß dessen P=C-Bindung – wie erwartet – eine umgekehrte, wenn auch viel weniger ausgeprägte Polarisierung besitzt.

Von Interesse ist schließlich ein Vergleich von Cyclopropylenidenphosphan mit dem bislang noch unbekanntem, isomeren 2-Methylen-2H-phosphiren, dessen niederkoordinierter Phosphor sich im Ring befindet (Abb. 3). Aufgrund der a priori längeren P=C-Bindung im Vergleich zur C=C-Bindung zeigt es eine stark verzerrte Struktur. Die endocyclische P=C-Bindung ist mit 1.648 Å nahezu ebenso lang wie die des Methylphosphans (1.654 Å, vgl. Abb. 3a und 2a). Bemerkenswert ist der kleine Valenzwinkel am Phosphoratom (48.2°) bei gleichzeitiger Aufweitung der Valenzwinkel am Methylen-Ringkohlenstoff (Abb. 3a).

Die π -Ladungsdichten nach Mulliken weisen auf eine weitgehend unpolare P=C-Bindung hin, womit sich 2-Me-

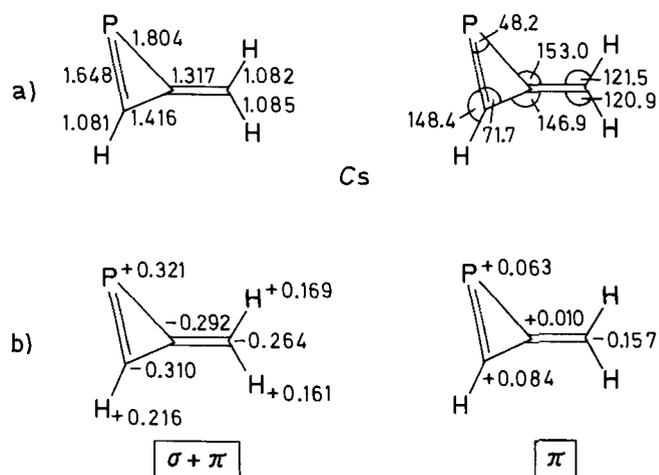


Abb. 3. Geometrieparameter und Ladungsverteilung von 2-Methylen-2H-phosphiren; a) Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°], b) Ladungsverteilung

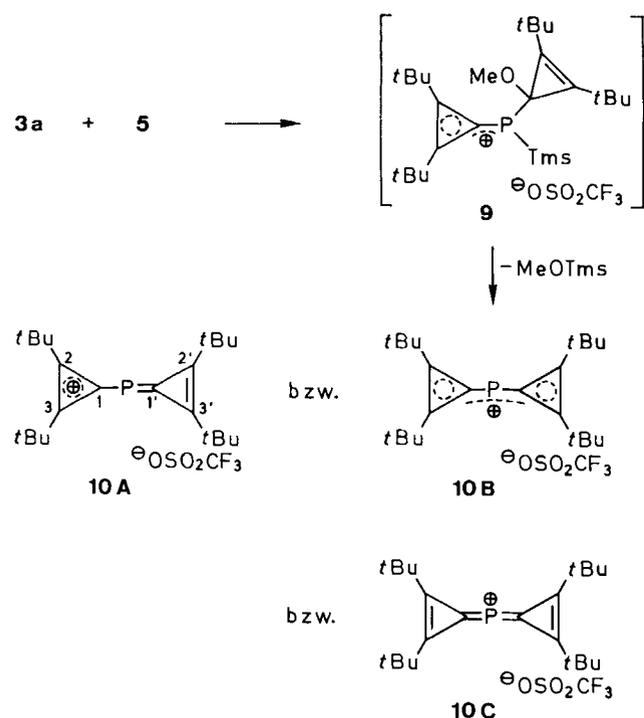
thylen-2H-phosphiren (Abb. 3b) vom Cyclopropylenylphosphan (Abb. 2 b) abhebt. Im Gegensatz dazu zeigt die Populationsanalyse der Ladungsdichten der σ -Bindungen einen deutlichen Abzug von Elektronendichte vom Phosphor zu den benachbarten Kohlenstoffatomen.

Ein energetischer Vergleich der Ergebnisse der ab-initio-Berechnungen weist darauf hin, daß sich ein Phosphoratom in der endocyclischen Position günstiger plaziert als an der exocyclischen Doppelbindung. So ist 2-Methylen-2H-phosphiren gegenüber Cyclopropylenidenphosphan um 16.2 kcal mol⁻¹ stabiler auf SCF/CEPA-1-Niveau²⁴. In beiden Strukturen ist außerdem der niedrigst liegende Triplettzustand deutlich höher in der Energie²⁵.

Alkylierung von **3a** mit dem Cyclopropylenylsalz **5**

Silylierte Phosphane sind vielfältig verwertbare Synthesebausteine in der Organophosphorchemie, so etwa beim Aufbau von P/C-Doppel- und Dreifachbindungen²⁶, da sich Silylgruppen mit Elektrophilen leicht austauschen lassen. Führt man den Substitutionsprozeß mit dem Silylphosphatriafulven **3a** und dem Cyclopropylenylsalz **5** in Ether aus, so isoliert man das kationisch substituierte Triafulven **10** unter Abspaltung von Methyl(trimethylsilyl)ether. Direkte spektroskopische Hinweise auf das intermediäre Auftreten von **9** gibt es nicht.

Daß die positive Ladung des Salzes nicht lokalisiert (**10A**) sondern gemäß **10B** völlig delokalisiert ist, ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. So treten alle *tert*-Butylgruppen im Protonenresonanzspektrum bei $\delta = 1.50$ in Resonanz; entsprechendes gilt für das ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta = 27.9$ bzw. 34.8). In letzterem sind auch die Signale der Kohlenstoffatome C-2/C-3 ($\delta = 173.3$, ²J_{P,C} = 5.6 Hz) sowie C-1 ($\delta = 179.1$, ¹J_{P,C} = 124.0 Hz) beider Ringeinheiten identisch. Grundsätzlich würde auch eine Elektronenverteilung gemäß **10C** die NMR-Befunde erklären, doch wäre damit die relative Hochfeldabsorption des Phosphors ($\delta = -46.8$) nicht in Einklang zu bringen.



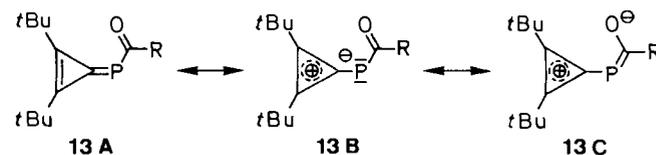
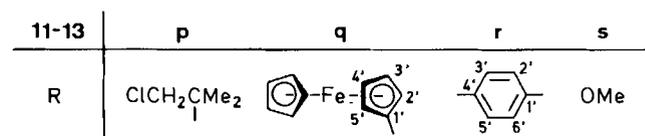
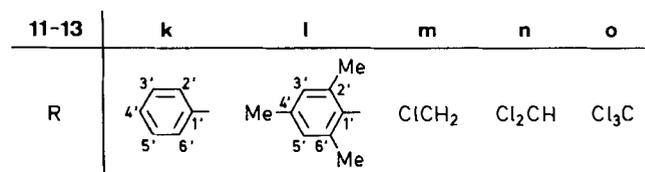
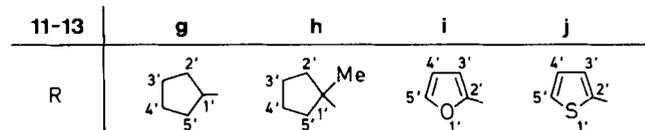
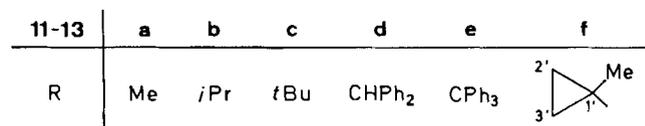
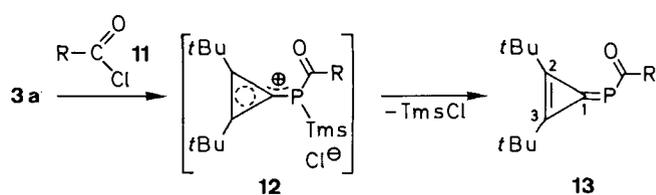
Acylierung von 3a mit Carbonsäurechloriden 11

Die Umsetzung des Silylphosphatriafulvens **3a** mit den Carbonsäurechloriden **11a–s** in Ether liefert unter Chlortrimethylsilanabspaltung die Acylphosphatriafulvene **13a–s**, wobei **13a** in Form seines farblosen Dimers **14a** anfällt. Erhitzt man aber letzteres kurz in Hexadeuteriobenzol, so stellt sich ein Gleichgewicht mit einem 11%-Anteil an Monomer **13a** (^{31}P -NMR-spektroskopisch) ein. Nach einiger Zeit ist **13a** wieder vollständig zu **14a** dimerisiert. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt deren fast quantitativen Ablauf an, doch ist die Kristallisation der Produkte aus Pentan meistens sehr verlustreich (Reinausbeuten 40–87%). Solche Acylierungen sind auch an *P*-silylierten Phosphaalkenen normaler Elektronendichte durchgeführt worden²⁷⁾. *P*-Acylierte Cyclopropenylumchloride **12** als Zwischenstufen der Kondensationsreaktion anzusehen, liegt nahe.

Die Verbindungen **13c–f**, **h** und **l–r** fallen dimerenfrei an und liefern auch in Lösung beim Messen der ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren keine Hinweise auf die Etablierung von Gleichgewichten des Typ $13 \rightleftharpoons 14$. Im Falle von **13b**, **g** und **s** enthalten die Acylphosphatriafulvene möglicherweise schon geringe Dimerenanteile. Jedenfalls lassen sich temperatur- und zeitabhängige Monomeren/Dimerengleichgewichte NMR-spektroskopisch quantitativ bestimmen (s. unten). Im Falle von **13i–k** gibt es zumindest in den ^{31}P -NMR-Spektren Hinweise auf geringe Anteile von **14i–k** (s. Experimenteller Teil).

Die acylierten Phosphatriafulvene **13** fallen mit Ausnahme von **13m**, das als Öl erhalten wird, kristallin an. Die Verbindungen **13b–p** sind blaßgelb, **13q** ist rot, **13r** gelb-orange und **13s** schließlich ist farblos.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Acylphosphatriafulvene **13a–s** findet man Resonanzsignale zwischen $\delta = +30.6$



bis -20.2 ; die Tieffeldverschiebung relativ zu **3a** wird durch den Akzeptorcharakter der Acylgruppen gemäß $13A \leftrightarrow 13B \leftrightarrow 13C$ bestimmt.

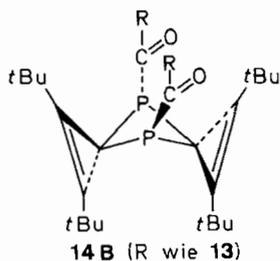
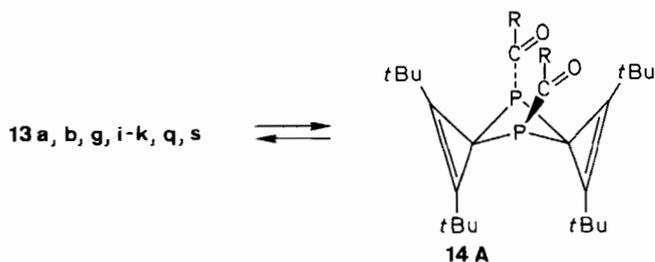
Im Einklang hiermit wird die CO-Frequenz der Acylphosphatriafulvene **13** im Vergleich zu monoacylierten Phosphanen²⁸⁾ deutlich zu kleineren Wellenzahlen ($1590 - 1640 \text{ cm}^{-1}$) verschoben, was für eine C/O-Bindungsaufweitung gemäß **13C** spricht.

Die Acylierung am Phosphor gibt sich in den ^{13}C -NMR-Spektren zu erkennen: Die Signale der Carbonylkohlenstoffatome von **13a–s** ($\delta = 203.5 - 230.6$) sind durch $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen von 62.8–100.4 Hz zu Dubletts aufgespalten. Im literaturbekannten [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propan-1-yliden]pivaloylphosphan²⁷⁾ weist der bei $\delta = 227.5$ absorbierende Kohlenstoff eine Phosphorkopplung von 73.0 Hz auf. Der Phosphaalken-Kohlenstoff C-1 tritt bei $\delta = 173.2 - 178.5$ mit $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplungen von 83.6–98.9 Hz in Resonanz; die Abweichungen von entsprechenden Werten von **3a** und **b** (s. dort) sind nur gradueller Natur. Die Ringkohlenstoffatome C-2 und C-3 sowie die C-Atome

der beiden *t*Bu-Gruppen treten in den ^{13}C -NMR-Spektren substituentenabhängig in Form zweier getrennter, scharfer oder auch verbreiteter Signale bzw. nur als eine Resonanz auf, was auf ein Koaleszenzphänomen der acylierten Phosphatrialfulvene **13** hindeutet (s. unten).

Monomer-/Dimergleichgewicht **13** \rightleftharpoons **14**

Wie bereits zuvor dargelegt, fällt nur das Acetylierungsprodukt von **3a**, also **13a** als reines Dimer **14a** an. Darüber hinaus kann lediglich in einem weiteren Fall ein acyliertes Phosphatrialfulven-Monomer in das entsprechende Dimer umgewandelt werden: Beläßt man die Lösung von **13q** in Pentan einige Tage bei Raumtemperatur, so dimerisiert es quantitativ zu **14q**. Vermutlich ist die nur geringe Löslichkeit des Dimers im angegebenen Solvens hierfür verantwortlich zu machen. Im Fall der Acylierung von **3a** mit **11b**, **g**, **s** lassen sich Monomer-/Dimergleichgewichte gemäß **13b**, **g**, **s** \rightleftharpoons **14b**, **g**, **s** in Hexadeuteriobenzol quantitativ mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmen (s. Experimenteller Teil). Beläßt man die Monomer-Lösungen bei Raumtemperatur, so findet man schon nach 5 Minuten bis zu 30% Dimerenanteil, der sich mit der Zeit noch weiter erhöht. Erhitzt man dagegen im gleichen Solvens, so wirkt sich dies grundsätzlich zugunsten der Monomeren aus.



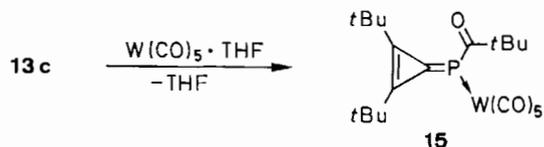
Beispielhaft für die spirocyclischen Dimeren **14** werden einige spektroskopische Daten von **14a** sowie dessen Stereochemie diskutiert. Während die Phosphorresonanzen von Monomer **13a** ($\delta = 16.4$) und Dimer **14a** ($\delta = 15.8$) noch zum Verwechseln nahe zusammenliegen, treten in den Kohlenstoffresonanzen und deren Multiplizitäten teils drastische Unterschiede auf, die nur mit Dimerenstrukturen zu vereinbaren sind. Im Doppelbindungsbereich tritt nur das Signal von einem sp^2 -Kohlenstoffatom ($\delta = 221.8$) mit $^1J_{\text{P,C}}$ -Kopplung (48.7 Hz) auf, das der CO-Gruppe zuzuordnen ist. Der Übergang des ursprünglichen Phosphaalkenkohlenstoffs von **13a** in die sp^3 -hybridisierten Vierringkohlenstoffatome C-3/C-5 wird durch die Hochfeldverschiebung zu $\delta = 38.7$ ($^1J_{\text{P,C}} = 3.5$ Hz) angezeigt. Auch die olefinischen

Dreiringkohlenstoffatome weisen erstaunliche diamagnetische Verschiebungen ($\delta = 146.8$ bzw. 127.8 gegenüber $\delta = 160.7$ bzw. 165.7 in **13a**) auf. Das erste Signal hat doppelten Dublettcharakter ($^2J_{\text{P,C}} = 14.2$ bzw. 6.1 Hz), das zweite ist nur zum Dublett ($^2J_{\text{P,C}} = 24.2$ Hz) aufgespalten.

Auf den ersten Blick würde man für **14A** zwei Spiegelebenen erwarten. In einer liegen beide Phosphoratome mit den Acylgruppen, in der anderen die beiden Dreiringe. Setzt man die Annahme als richtig voraus, so sollten C-1/C-7 bzw. C-2/C-6 jeweils als Triplets in den NMR-Spektren erscheinen, was, wie oben dargelegt, aber nicht zutrifft. Da sich nun die beiden *t*Bu-Gruppen an C-1 und C-7 räumlich sehr nahe kommen, weichen sie diesem Zwang durch Herausdrehen aus der gemeinsamen Ebene aus (**14B**). Die beiden Phosphoratome bleiben dabei magnetisch äquivalent, sie koppeln aber mit C-1/C-7 und C-3/C-6 verschieden (wobei eine $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplung 0 sein muß), was das zuvor erwähnte Aufspaltungsmuster erklärt. Es gibt keine Hinweise auf einen nicht spezifischen Ablauf der Dimerisierungsreaktion. Kopf/Schwanz-Dimerisierungen z. B. an C-amino-^{7a,29)} bzw. P-ethinylsubstituierten³⁰⁾ Phosphaalkenen mit nicht ausreichendem sterischen Substituentenaufwand sind bekannt.

Wolframkomplex **15**

Wie das nicht acylierte Phosphatrialfulven **3b** bildet auch **13c** mit Wolframpentacarbonyl \cdot THF-Komplex¹⁷⁾ eine Metallverbindung mit „end-on“-Koordination des Phosphaalkens (**15**).



Seine ^{31}P -Resonanz liegt bei $\delta = -50.8$ und hat gegenüber dem unkomplexierten **13c** eine Hochfeldverschiebung von 60.5 erfahren. Die $^1J_{\text{P,W}}$ -Kopplung fällt mit 109.2 Hz außergewöhnlich klein aus; auch die CO-Liganden des Wolframfragmentes zeigen im Vergleich zu **7** keine oder nur eine deutlich kleinere Kopplung. Normal sind Werte um 250 Hz (**7**: 232.0 Hz)³¹⁾. Es ist bekannt³²⁾, daß die Größe solcher Kopplungen stark vom Akzeptorcharakter der P-Substituenten abhängt. In unserem Fall müßte **15** eine große Ladungstrennung – wie in **13B** formuliert – aufweisen; ferner dürfte die Pivaloylgruppe nicht mehr als Akzeptor in Erscheinung treten. Letzteres ist nur einsichtig, wenn die Pivaloylgruppe des Komplexes durch sterische Wechselwirkung aus der Phosphatrialfulvenenebene herausgedreht ist. Konsequenterweise müßten die Signale der Dreiringkohlenstoffatome von **15** relativ zu denen von **13c** (oder auch **7**) eine Tieffeldverschiebung erfahren, was auch zutrifft (s. Experimenteller Teil).

E/Z-Isomerisierung der Phosphatrialfulvene **3a**, **3c/4c**, **13c**, **i**, **j**, **l**, **n**, **o**

Phosphaalkene normaler Elektronendichte (**A**) sind konfigurationsstabil, was im Fall von (Phenylmethyl)en(2,4,6-

tri-*tert*-butylphenyl)phosphan zur Isolierung und Konfigurationsbestimmung von *E/Z*-Isomeren geführt hat³³. Freie Aktivierungsenthalpien für diesen Vorgang wurden unseres Wissens bisher nicht bestimmt. Für den Grundkörper dieser Stoffklasse, Methylenphosphan, wurde sie mit ab-initio-Methoden zu 180 kJ mol^{-1} ermittelt³⁴. Uns bot sich die Chance zumindest für Phosphaalkene inverser Elektronendichte (**D**) durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie³⁵ diese Barriere zu bestimmen. Hinweise auf die Gangbarkeit des Vorhabens ergaben sich z. B. aus den Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektren der Acylphosphatriafulvene **13**, in denen die Signale der magnetisch nicht äquivalenten *t*Bu-Gruppen des Dreirings teils getrennt, teils verbreitert oder aber nur in Form eines Signals auftreten.

Für das Phosphatriafulven **3a**, das schon bei 315 K Koaleszenz für beide *t*Bu-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]$ Toluol) aufweist, wurde ein ΔG^\ddagger -Wert von 75.5 kJ mol^{-1} bestimmt (Tab. 3). Für das an den olefinischen Dreiringkohlenstoffen ungleich substituierte **3c/4c** wurde durch temperaturabhängige ³¹P-NMR-Spektroskopie ($[\text{D}_8]$ Toluol) eine Energiebarriere von 73.6 kJ mol^{-1} für die *E/Z*-Isomerisierung ermittelt.

Tab. 3. Freie Aktivierungsenthalpien der *E/Z*-Isomerisierung von Phosphatriafulvenen und ihre Lösungsmittelabhängigkeit (ermittelt aus temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren)

	Lösungsmittel	$E_T^{\text{N a)}$	δ_T [Hz]	T_c [K]	ΔG^\ddagger [kJMol]
R = SiMe ₃ (3a)	$[\text{D}_8]$ Toluol	0.099	3.1	315	75.5
	CO- <i>t</i> Bu (13c)	$[\text{D}_8]$ Toluol	0.099	73.3	355
	CDCl ₃	0.259	32.2	322	70.6
	$[\text{D}_5]$ Pyridin	0.302	56.7	370	79.8
	CD ₃ CN	0.460	31.6	325	71.4
	CD ₃ OD	0.762	30.5	270	59.0
CO-(2-Furyl) (13i)	$[\text{D}_8]$ Toluol	0.099	81.4	343	72.7
	CDCl ₃	0.259	35.9	303	66.0
CO-(2-Thienyl)(13j)	$[\text{D}_8]$ Toluol	0.099	82.5	360	76.4
	CDCl ₃	0.259	35.0	312	68.1
	$[\text{D}_5]$ Pyridin	0.302	61.6	365	78.4
	CD ₂ Cl ₂	0.309	33.9	291	63.5
	CD ₃ CN	0.460	33.5	306	66.9
	CD ₃ OD	0.762	34.0	303	66.2
CO-Mes (13l)	$[\text{D}_{16}]$ Heptan	0.012	49.3	312	67.2
	$[\text{D}_8]$ Toluol	0.099	97.5	317	66.5
	CDCl ₃	0.259	40.0	249	53.6
	CD ₂ Cl ₂	0.309	51.5	233	49.5
CO-CHCl ₂ (13n)	$[\text{D}_8]$ Toluol	0.099	85.8	290	60.9
	CDCl ₃	0.259	31.5	223	48.3
CO-CCl ₃ (13o)	$[\text{D}_8]$ Toluol	0.099	65.0	285	60.5
	CDCl ₃	0.259	30.0	255	55.6

^{a)} S. Lit.³⁷⁾

In der gleichen Größenordnung liegen die ΔG^\ddagger -Werte ($[\text{D}_8]$ Toluol) von **13c, i, j, l, n, o** (Tab. 3), wobei die chlorsubstituierten Acetylreste als besonders starke Akzeptoren die Isomerisierungsbarriere bis auf 60.9 (**13n**) bzw. 60.5 kJ mol^{-1} (**13o**) im erwähnten Solvens herabsetzen.

Vergleicht man mit 3-(Diacetylmethylen)-2-methyl-1-phenylcyclopropen, einem akzeptorsubstituierten Triafulven, so liegt dessen Rotationsbarriere mit 91.3 kJ mol^{-1} [Lit.³⁶⁾] (Chlorbenzol, $E_T^{\text{N}} = 0.118$)³⁷⁾ über denen der Phosphoranaloga. Relativ zum eingangs erwähnten Methylenphosphan zeigen die hier ermittelten ΔG^\ddagger -Werte für **3/4** und **13** an, daß die Bindungsordnung im C=P-Inkrement kleiner als zwei sein muß, was gut mit unseren Vorstellungen über den dipolaren Charakter der Phosphatriafulvene harmonisiert. Ob die *E/Z*-Isomerisierung an **3/4** bzw. **13** als Rotation um die C/P-Doppelbindung oder als Inversion am Phosphor zu interpretieren ist, kann aufgrund des derzeitigen Erkenntnisstandes nicht definitiv entschieden werden.

Wie man Tab. 3 entnehmen kann, sind Koaleszenztemperaturen und Freie Aktivierungsenthalpien der acylierten Phosphatriafulvene stark solvensabhängig. Sie nehmen verständlicherweise in der Lösungsmittel-Reihenfolge $[\text{D}_{16}]$ -Heptan, $[\text{D}_8]$ Toluol, Deuteriochloroform und Dichlordindeuteriomethan, also mit steigender Lösungsmittelpolarität³⁷⁾ ab. In diese Reihe passen, wie an **13c** und **j** gefunden wurde, die perdeuterierten Solventien Pyridin, Aceton und mit Einschränkung Methanol nicht hinein. Daß sie zu höheren ΔG^\ddagger -Werten Anlaß geben als man aus ihren E_T^{N} -Parametern³⁷⁾ erwartet, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß sie mit den Phosphatriafulvenen Assoziate bilden, in denen die Rotation sterisch erschwert wird.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate $2^\circ\text{C}/\text{min}$). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyser 240. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 397. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 200, Bruker AM 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WP 200, Bruker AM 400 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). — Massenspektren: Varian MAT 311. — Alle Umsetzungen wurden unter Argon (Schlenkrohrtechnik) ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

Synthese der Phosphatriafulvene **3a, b** (\equiv **4a, b**), **3c/4c** und **3d/4d**

(2,3-Di-*tert*-butylcyclopropen-1-yliden) (trimethylsilyl)phosphan (**3a**): Bei -78°C tropft man unter Rühren eine Lösung von 9.3 g (56 mmol) Cyclopropenon **1a**⁸⁾ in 50 ml Ether zu einer Lösung von 19.4 g (60 mmol) Lithiumphosphid **2a** ($\cdot 2 \text{ THF}$)⁹⁾ in 100 ml Ether. Man läßt auftauen, rührt die tiefgelbe Lösung 4 h bei Raumtemp., kühlt erneut auf -78°C ab und tropft eine Lösung von 8.6 ml (67 mmol) Chlortrimethylsilan³⁸⁾ in 30 ml Ether zu. Nach dem Auftauen wird noch 12 h gerührt, wobei Lithiumchlorid ausfällt. Der Ether wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Das Salz wird abzentrifugiert und die klare Lösung i. Vak. eingengt. Bei -30°C kristallisiert das Triafulven **3a**, mit wenig Cyclopropenon **1a** und Tris(trimethylsilyl)phosphan verunreinigt, als farblose Kristalle aus; Ausb. 10.0 g (70%)³⁹⁾. — ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.60$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 3.7 \text{ Hz}$, 9H, Tms), 1.25 (s, 18H, *t*Bu). — ¹³C-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.6$ [d, $^2J_{\text{P,C}} = 10.0 \text{ Hz}$, Si(CH₃)₃], 27.4, 28.3 [jeweils s, C(CH₃)₃], 33.2, 33.5 [jeweils s, C(CH₃)₃], 158.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 33.4 \text{ Hz}$, C-2), 165.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 11.5 \text{ Hz}$, C-3), 174.6 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 102.5 \text{ Hz}$, C-1). — ³¹P-NMR (C_6D_6): $\delta = -74.1$.

(2,3-Di-*tert*-butylcyclopropen-1-yliden)mesitylphosphan (**3b**). — a) *Durch Kondensation*: Zu einer Lösung von 11.9 g (53 mmol) Phosphan **6**¹⁰ in 50 ml Ether tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 34.4 ml 1.6 molare etherische Methylithium-Lösung (55 mmol). Nach 30 min kühlt man auf 0°C und fügt tropfenweise 8.8 g (53 mmol) Cyclopropenon **1a**⁸) in 50 ml Ether zu. Nach weiteren 5 h gibt man 7.0 ml (55 mmol) Chlortrimethylsilan in 30 ml Ether zum Reaktionsgemisch und zentrifugiert nach 12 h ausgefallenes Lithiumchlorid ab. Eindampfen und Kugelrohrdestillation des Rückstandes liefert 14.0 g (90%) gelbes, öliges **3b** vom Sdp. 110–120°C (Ofentemp.)/5 · 10⁻⁵ mbar. Im Kühlschrank tritt Kristallisation ein, Schmp. ≈ 20°C. — IR (Film): 2950, 2850, 1795, 1590, 1470, 1450, 1360, 1300, 1285, 1225, 1200, 1100, 840, 640 cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.83, 1.10 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.18 (s, 3H, *p*-Me), 2.66 (s, 6H, *o,o'*-Me), 6.90 (d, ⁴J_{P,H} = 0.68 Hz, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 21.0 (s, *p*-CH₃), 23.9 (d, ⁴J_{P,C} = 9.7 Hz, *o*-CH₃), 27.5, 27.9 [jeweils s, C(CH₃)₃], 32.2, 32.6 [jeweils s, C(CH₃)₃], 128.2 (s, C-3'), 136.0 (s, C-4'), 140.2 (d, ¹J_{P,C} = 46.2 Hz, C-1'), 142.4 (d, ²J_{P,C} = 7.1 Hz, C-2'), 153.4 (d, ²J_{P,C} = 11.9 Hz, C-3), 156.9 (d, ²J_{P,C} = 26.6 Hz, C-2), 163.7 (d, ¹J_{P,C} = 85.6 Hz, C-1). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -23.2.

C₂₀H₂₉P (300.4) Ber. C 79.96 H 9.73 Gef. C 79.3 H 9.61

b) *Durch Eliminierung*: Zu einer Suspension aus 1.6 g (4.8 mmol) Cyclopropenyliumsals **5**¹²) und 0.85 ml (4.8 mmol) Ethyldiisopropylamin in 30 ml Ether tropft man unter Rühren bei 0°C die Lösung von 1.1 g (4.8 mmol) Phosphan **6**¹⁰) in 10 ml Ether und beläßt noch 16 h bei Raumtemp. Das ausgefallene Salz wird abzentrifugiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand wie voranstehend beschrieben destilliert; Ausb. 0.9 g (63%) gelbes, öliges **3b**; IR-Vergleich mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

(*E/Z*)-[2-(1-Adamantyl)-3-*tert*-butylcyclopropen-1-yliden](trimethylsilyl)phosphan (**3c/4c**): Eine Lösung von 0.68 g (3.0 mmol) Cyclopropenon **1b**¹¹) in 15 ml Ether wird unter Rühren bei -78°C zu einer Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) Lithiumphosphid **2a** (· 2 THF)⁹) in 10 ml Ether getropft. Die braune Lösung wird nach Auftauen und 4stdg. Rühren bei Raumtemp. erneut auf -78°C gekühlt und mit einer Lösung von 0.4 ml (3.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml Ether versetzt. Nach dem Auftauen wird noch 12 h gerührt, wobei Lithiumchlorid ausfällt. Der Ether wird bei 10⁻² mbar/20°C entfernt und der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen. Das abgeschiedene Salz wird abzentrifugiert, die klare Lösung wieder eingengt und auf -30°C gekühlt, wobei man 0.86 g (85%) **3c/4c** als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 91°C erhält. — Spektroskopische Daten des *E/Z*-Isomerengemisches: IR (KBr): 2900, 2870, 2320, 1830, 1260, 1090, 1025, 805, 745, 670, 625 cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.70 (d, breit, ³J_{P,H} = 4.5 Hz, 9H, Tms), 1.37 (s, 9H, *t*Bu), 1.7–2.2 (m, 15H, Adamantyl-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 2.9 [d, ²J_{P,C} = 10.5 Hz, Si(CH₃)₃], 27.7 [s, C(CH₃)₃], 28.0 (s, C-3', C-5', C-7'), 28.5 [s, C(CH₃)₃], 32.9, 33.7 [jeweils s, C(CH₃)₃], 35.4, 36.2 (jeweils s, C-1'), 36.4 (jeweils s, C-4', C-6', C-10'), 39.6, 40.4 (jeweils s, C-2', C-8', C-9'), 158.2, 158.6 (jeweils d, ²J_{P,C} = 32.6 bzw. 32.4 Hz, C-2), 164.2, 165.3 (jeweils d, ²J_{P,C} = 11.5 bzw. 11.7 Hz, C-3), 174.3 (d, ¹J_{P,C} = 103.7 Hz, C-1). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -73.9, -74.7.

C₂₀H₃₃PSi (332.5) Ber. C 72.23 H 10.00 Gef. C 71.9 H 9.90

(*E/Z*)-[2-(1-Adamantyl)-3-*tert*-butylcyclopropen-1-yliden]mesitylphosphan (**3d/4d**): Aus 0.70 g (3.1 mmol) Phosphan **6**¹⁰) in 10 ml Ether, 2 ml 1.6 molare etherischer Methylithium-Lösung (3.2 mmol), 0.76 g (3.1 mmol) Cyclopropenon **1b**¹¹) in 20 ml Ether und 0.4 ml (3.2 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml Ether erhält man analog **3b** (durch Kondensation, s. oben) 1.1 g (89%) gelbes, öliges **3d/4d**. Im Rohprodukt noch vorhandenes **1b** wird im Gegensatz zu

3b nicht destillativ, sondern durch Kristallisation aus wenig Pentan abgetrennt³⁹). — Spektroskopische Daten des *E/Z*-Isomerengemisches: IR (Film): 3010, 2960, 2860, 1835, 1630, 1605, 1455, 1370, 1300, 1285, 1260, 1195, 1175, 1110, 1065, 1035, 855, 820 cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.04, 1.31 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.6–2.0 (m, 30H, Adamantyl-H), 2.40 (s, 6H, *p*-Me), 2.80 (s, 12-H, *o,o'*-Me), 7.33 (s, 4H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 21.07, 21.2 (jeweils s, *p*-CH₃), 24.1, 24.2 (jeweils s, *o*-CH₃), 27.7, 28.1 (jeweils s, C-3', C-5', C-7'), 27.9 [s, C(CH₃)₃], 32.3, 32.5 [jeweils s, C(CH₃)₃], 34.7, 35.0 (jeweils s, C-1'), 36.2, 36.3 (jeweils s, C-4', C-6', C-10'), 39.8, 39.9 (jeweils s, C-2', C-8', C-9'), 127.9, 128.0 (jeweils s, C-3''), 135.9 (s, C-4'), 140.1, 140.6 (jeweils d, ¹J_{P,C} = 46.8 bzw. 46.3 Hz, C-1'), 142.2, 142.4 (jeweils d, ²J_{P,C} = 7.0 bzw. 6.9 Hz, C-2''), 152.3, 153.0 (jeweils d, ²J_{P,C} = 11.7 bzw. 11.3 Hz, C-3), 156.2, 156.4 (jeweils d, ²J_{P,C} = 26.8 Hz, C-2), 162.9, 163.5 (jeweils d, ¹J_{P,C} = 86.4 bzw. 86.3 Hz, C-1). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -23.1.

Komplexierung des Phosphatriäfulvens **3b**

[(2,3-Di-*tert*-butylcyclopropen-1-yliden)mesitylphosphan]pentacarbonylwolfram (**7**): Zu einer durch Bestrahlung von 3.0 g (8.5 mmol) W(CO)₆ in 200 ml Tetrahydrofuran hergestellten Lösung von W(CO)₆ · THF¹⁷) gibt man 2.4 g (8.0 mmol) Phosphatriäfulven **3b** in 20 ml Tetrahydrofuran und rührt noch 2 h. Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene gelbbraune Rückstand wird mehrmals an Kieselgel (Macherey & Nagel, 0.063–0.2 mm, kurze Säule) zuerst mit Pentan, dann mit Pentan/Ether (1:1) chromatographiert und schließlich aus Pentan bei -30°C umkristallisiert. Nur einfaches Eluieren oder Umkristallisieren liefert mit W(CO)₆ verunreinigtes Produkt. Ausb. 2.5 g (50%) gelbes **7** vom Schmp. 105°C. — IR (THF-Lösung): 2065, 1930 cm⁻¹. — ¹H NMR (C₆D₆): δ = 0.8, 1.3 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.2 (s, 3H, *p*-Me), 2.7 (s, 6H, *o,o'*-Me), 6.9 (d, ⁴J_{P,H} = 3.0 Hz, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.3 (s, *p*-CH₃), 23.3 (jeweils s, *o*-CH₃), 28.0, 28.4 [jeweils s, C(CH₃)₃], 33.0, 33.1 [jeweils s, C(CH₃)₃], 128.9 (s, C-3'), 135.6 (d, ¹J_{P,C} = 25.6 Hz, C-1'), 139.5 (s, C-4'), 142.2 (d, ²J_{P,C} = 7.9 Hz, C-2'), 153.2 (s, C-3), 161.6 (d, ¹J_{P,C} = 20.0 Hz, C-1), 166.6 (d, ²J_{P,C} = 11.0 Hz, C-2), 197.5 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, ¹J_{W,C} = 125.7 Hz, *cis*-CO), 201.5 (d, ²J_{P,C} = 27.3 Hz, *trans*-CO). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -75.2 (¹J_{P,W} = 232.0 Hz).

C₂₅H₂₉O₅PW (624.3) Ber. C 48.09 H 4.68 Gef. C 48.0 H 4.72

[(2,3-Di-*tert*-butylcyclopropen-1-yliden)mesitylphosphan]tetracarbonylisen (**8**): Zu einer Suspension von 1.0 g (2.8 mmol) Dieisennonacarbonyl in 20 ml Pentan tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 0.83 g (2.8 mmol) Phosphatriäfulven **3b** in 10 ml Ether und rührt 15 h. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem und Einengen bleibt ein rostbrauner Feststoff zurück, der zweimal aus wenig Pentan bei -78°C umkristallisiert wird (Ausb. 0.40 g). Aufarbeitung der Mutterlauge durch Chromatographie an Kieselgel (Macherey & Nagel, 0.063–0.2 mm) mit Ether liefert weitere 0.30 g Produkt; Gesamtausbe. 0.70 g (50%) **8** als rostbrauner fester Stoff vom Schmp. 115°C. — IR (KBr): 2970, 2920, 2870, 2040, 1920, 1895, 1600, 1470, 1455, 1280, 1225, 1200, 1130, 855, 750, 720, 650, 620 cm⁻¹. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.85, 1.30 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.15 (s, 3H, *p*-Me), 2.70 (s, 6H, *o,o'*-Me), 6.85 (d, ⁴J_{P,C} = 3.0 Hz, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.9 (s, *p*-CH₃), 23.2 (d, ³J_{P,C} = 10.0 Hz, *o*-CH₃), 27.3, 28.2 [jeweils s, C(CH₃)₃], 32.8, 33.2 [jeweils s, C(CH₃)₃], 128.7 (s, C-3'), 134.7 (d, ¹J_{P,C} = 20.3 Hz, C-1'), 140.0 (s, C-4'), 142.6 (d, ²J_{P,C} = 8.9 Hz, C-2'), 155.7 (s, C-3), 162.6 (d, ¹J_{P,C} = 19.5 Hz, C-1), 169.7 (d, ²J_{P,C} = 7.4 Hz, C-2), 215.8 (d, ²J_{P,C} = 22.4 Hz, CO). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -42.8. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 468.3 (2) [M⁺], 440.3 (2) [M⁺ - CO], 412.2 (6) [M⁺ - 2 CO], 384.2 (12) [M⁺ - 3 CO], 356.3 (29) [M⁺ -

4 CO], 354.3 (3) [$M^+ - 2 C_4H_8$], 300.4 (22) [$M^+ - Fe(CO)_4$], 243.4 (16) [$M^+ - Fe(CO)_4 - C_4H_8$], 186.3 (14) [$M^+ - Fe(CO)_4 - 2 C_4H_8$], 162.3 (17) [$C = PC_6H_2(CH_3)_3$], 138.4 (7) [$C_4H_9CCC_4H_9$], 119.4 (12) [$C_6H_2(CH_3)_3$], 81.4 (7) [C_4H_9CC], 69.4 (15) [C_4H_9C], 57.4 (100) [Fe/C_4H_8], 28 (73) [CO].

$C_{24}H_{29}FeP$ (468.9) Ber. C 61.55 H 6.24 Gef. C 60.5 H 5.93

Reaktionen von **3a** mit Elektrophilen

*2,3-Di-tert-butyl-1-(2',3'-di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)phosphanyl*cyclopropenylum-trifluormethansulfonat (**10**): Zu einer Suspension von 3.3 g (10.0 mmol) Cyclopropenylum-triflat **5**¹² in 30 ml Ether tropft man unter Rühren bei $-78^\circ C$ eine Lösung von 2.5 g (10.0 mmol) Phosphatriäfulven **3a** in 10 ml Ether. Nach 12 h läßt man absetzen, pipettiert das überstehende Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand i. Vak.; Ausb. 3.4 g (71%) farbloses **10** vom Schmp. $122^\circ C$. — IR (KBr): 2960, 2865, 1475, 1455, 1395, 1365, 1260, 1220, 1140, 1030, 940, 840, 750, 720, 700, 640 cm^{-1} . — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.50$ (s, 36H, *t*Bu). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 27.9$ [s, $C(CH_3)_3$], 34.8 [s, $C(CH_3)_3$], 121.0 (q, $^1J_{CF} = 321.3$ Hz, CF_3), 173.3 (d, $^2J_{PC} = 5.6$ Hz, C-2/C-3/C-2'/C-3'), 179.1 (d, $^1J_{PC} = 124.0$ Hz, C-1/C-1'). — ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = -46.8$.

$C_{23}H_{36}F_3O_3PS$ (480.5) Ber. C 57.49 H 7.55
Gef. C 56.4 H 7.34

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung des Phosphatriäfulvens 3a mit Carbonsäurechloriden 11a–s: Zu einer Lösung des Phosphatriäfulvens **3a** in 25 ml Ether tropft man unter Rühren bei $-78^\circ C$ das in 20 ml Ether gelöste Carbonsäurechlorid **11** und läßt auftauen. Nach weiteren 5 h bei Raumtemp. wird das Solvens i. Vak. entfernt und der ölige (oder teilweise kristalline) Rückstand mit wenig Pentan zur Kristallisation gebracht. Umkristallisieren aus Pentan (Ausnahme **13a/14a**, s. dort) bei $-30^\circ C$ liefert die analysenreinen Verbindungen **13** bzw. **14**.

Acetyl(2,3-di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)phosphan (13a)/4,8-Diacetyl-1,2,6,7-tetra-tert-butyl-4,8-diphosphadispiro[2.1.2.1]octa-1,6-dien (14a): Ansatz 2.0 g (7.9 mmol) **3a**, 0.62 g (7.9 mmol) **11a**; Ausb. 0.9 g (50%) **14a** als farblose Kristalle vom Schmp. $109^\circ C$ ³⁹. — IR (KBr): 2940, 2880, 2850, 1780, 1660, 1450, 1380, 1350, 1120, 870, 780, 680 cm^{-1} . — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.23, 1.34$ (jeweils s, jeweils 18H, *t*Bu), 2.26 (d, $^3J_{PH} = 7.1$ Hz, 6H, Me). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 30.7$ [s, $C(CH_3)_3$], 31.2 [d, $^3J_{PC} = 7.7$ Hz, $C(CH_3)_3$], 33.3 (d, $^2J_{PC} = 47.0$ Hz, CH_3), 38.3 [s, $C(CH_3)_3$], 38.5 [d, $^3J_{PC} = 3.1$ Hz, $C(CH_3)_3$], 38.7 (d, $^1J_{PC} = 3.3$ Hz, C-3/C-5), 109.8 (d, $^2J_{PC} = 26.6$ Hz, C-1/C-7), 146.8 (dd, $^2J_{PC} = 14.7$ Hz, $^2J_{PC} = 6.7$ Hz, C-2/C-6), 220.8 (d, $^1J_{PC} = 48.7$ Hz, CO). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +15.8$.

Erhitzt man eine Probe **14a** in Hexadeuteriobenzol 5 min auf $80^\circ C$, so stellt sich ein Gleichgewicht **14a**:**13a** = 89:11 (^{31}P -NMR-spektroskopisch) ein. Mit dieser Lösung wurden auch die NMR-Daten des Monomers **13a** bestimmt. — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.99, 1.42$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 2.39 (d, $^3J_{PH} = 8.8$ Hz, 3H, Me). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.2, 28.3$ [jeweils breites s, $C(CH_3)_3$], 32.8, 34.1 [jeweils breites s, $C(CH_3)_3$], 34.5 (d, $^2J_{PC} = 63.1$ Hz, CH_3), 160.7 (breites s, C-3), 165.7 (breites s, C-2), 174.9 (d, $^1J_{PC} = 92.9$ Hz, C-1), 221.4 (d, $^1J_{PC} = 76.9$ Hz, CO). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +16.4$.

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)isobutyrylphosphan (13b)/1,2,6,7-Tetra-tert-butyl-4,8-diisobutyryl-4,8-diphosphadispiro[2.1.2.1]octa-1,6-dien (14b): Ansatz: 2.0 g (7.9 mmol) **3a**, 0.85 g (7.9 mmol) **11b**; Ausb. 1.0 g (50%) **13b** als blaßgelbe, leicht zerfließende Kristalle (möglicherweise mit geringem **14b**-Anteil). In Hexadeuteriobenzol liegt nach 5 min bei $25^\circ C$ ein Gleichgewicht **13b**:**14b** =

76:24 vor, nach 3 d beträgt das Verhältnis 36:64; nach 30 min. Erhitzen auf $80^\circ C$ verschiebt es sich auf 97:3 (^{31}P -NMR-spektroskopisch). Die NMR-Daten sind Spektren des Gemisches entnommen.

13b: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.10, 1.50$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.38 [d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 6H, $CH(CH_3)_2$], 3.10 [m, 1H, $CH(CH_3)_2$]. — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.5$ [d, $^3J_{PC} = 5.0$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 27.4, 28.5 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 32.9 [d, $^3J_{PC} = 3.2$ Hz, $C(CH_3)_3$], 34.3 [s, $C(CH_3)_3$], 45.3 [d, $^2J_{PC} = 54.3$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 161.0 (d, $^2J_{PC} = 10.2$ Hz, C-3), 165.5 (d, $^2J_{PC} = 25.5$ Hz, C-2), 175.0 (d, $^1J_{PC} = 91.6$ Hz, C-1), 228.7 (d, $^1J_{PC} = 81.5$ Hz, CO). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +10.9$.

$C_{15}H_{25}OP$ (251.4) Ber. C 71.66 H 9.95 Gef. C 71.6 H 9.74

14b: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.21, 1.25$ [jeweils d, $^3J_{HH} = 6.7$ bzw. 7.0 Hz, jeweils 6H, $CH(CH_3)_2$], 1.37, 1.39 (jeweils s, jeweils 18H, *t*Bu), 3.25 (m, 2H, $CH(CH_3)_2$). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 17.9$ [d, $^3J_{PC} = 5.0$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 19.8 [d, $^3J_{PC} = 7.3$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 30.6 [s, $C(CH_3)_3$], 31.2 [d, $^4J_{PC} = 8.0$ Hz, $C(CH_3)_3$], 33.0 (s, C-3/C-5), 37.9 [dd, $^3J_{PC} = 24.3$ Hz, $^3J_{PC} = 4.1$ Hz, $C(CH_3)_3$], 38.3 [dd, $^3J_{PC} = 39.6$ Hz, $^3J_{PC} = 3.5$ Hz, $C(CH_3)_3$], 43.2 [d, $^2J_{PC} = 37.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$], 110.1 (d, $^2J_{PC} = 25.4$ Hz, C-1/C-7), 146.4 (dd, $^2J_{PC} = 13.4$ Hz, $^2J_{PC} = 6.8$ Hz, C-2/C-6), 227.9 (d, $^1J_{PC} = 53.7$ Hz, CO). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +7.3$.

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)pivaloylphosphan (13c): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.7 g (5.8 mmol) **11c**; Ausb. 1.0 g (65%) **13c** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $69^\circ C$. — IR (KBr): 2960, 2875, 2110, 1810, 1625, 1460, 1360, 1275, 1230, 1205, 1030, 920, 850, 800 cm^{-1} . — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.05$ (s, 9H, CO-*t*Bu), 1.45 (s, 18H, *t*Bu). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.3$ [s, $C(CH_3)_3$], 27.5 [d, $^3J_{PC} = 7.4$ Hz, CO-C- $(CH_3)_3$], 28.4 [s, $C(CH_3)_3$], 32.8, 34.1 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 47.7 [d, $^2J_{PC} = 35.8$ Hz, CO-C- $(CH_3)_3$], 161.4 (d, $^2J_{PC} = 11.3$ Hz, C-3), 164.4 (d, $^2J_{PC} = 24.6$ Hz, C-2), 174.7 (d, $^1J_{PC} = 89.2$ Hz, C-1), 230.6 (d, $^1J_{PC} = 88.5$ Hz, CO). — ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +9.7$.

$C_{16}H_{27}OP$ (266.4) Ber. C 72.15 H 10.22 Gef. C 71.6 H 9.95

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)(diphenylacetyl)phosphan (13d): Ansatz: 2.5 g (10.0 mmol) **3a**, 2.1 g (9.0 mmol) **11d**; Ausb. 2.0 g (60%) **13d** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $119^\circ C$. — IR (KBr): 3050, 2960, 2920, 2860, 1800, 1630, 1590, 1490, 1470, 1450, 1390, 1360, 1280, 1230, 1200, 1150, 1070, 1030, 1000, 960, 920, 840, 800, 740, 700, 620, 615 cm^{-1} . — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.9, 1.3$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 5.75 (d, $^3J_{PH} = 4.8$ Hz, 1H, $CHPh_2$), 7.15 (m, 6H, Aromaten-H), 7.60 (m, 4H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 27.8, 28.7$ [jeweils breites s, $C(CH_3)_3$], 33.3, 34.4 (jeweils breites s, $C(CH_3)_3$), 67.5 (d, $^2J_{PC} = 59.0$ Hz, $CHPh_2$), 126.7 (s, C-4'), 128.5, 129.4 (jeweils s, C-2'/C-3'), 140.0 (d, $^3J_{PC} = 2.8$ Hz, C-1'), 162.9 (breites d, $^2J_{PC} = 10.0$ Hz, C-3), 166.7 (breites d, $^2J_{PC} = 25.3$ Hz, C-2), 175.7 (d, $^1J_{PC} = 93.8$ Hz, C-1), 223.5 (d, $^1J_{PC} = 83.2$ Hz, CO). — ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = +14.5$.

$C_{25}H_{29}OP$ (376.5) Ber. C 79.75 H 7.75 Gef. C 79.7 H 7.79

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)(triphenylacetyl)phosphan (13e): Ansatz: 1.55 g (6.1 mmol) **3a**, 1.7 g (5.5 mmol) **11e**; Ausb. 1.8 g (70%) **13e** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $112^\circ C$. — IR (KBr): 3100, 3060, 3040, 2980, 2940, 2880, 1960, 1810, 1700, 1640, 1605, 1495, 1480, 1400, 1370, 1290, 1275, 1240, 1210, 1155, 1095, 1055, 1005, 990, 810, 760, 740, 710, 675, 655, 635, 625 cm^{-1} . — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.9, 1.4$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 7.6 (m, 15H, Aromaten-H). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.3, 28.6$ [jeweils breites s, $C(CH_3)_3$], 32.6, 34.0 [jeweils breites s, $C(CH_3)_3$], 74.9 (d, $^2J_{PC} = 32.1$ Hz, C-Ph₃), 127–145 (Aromaten-C), 162/163 (breit, C-

2/C-3), 173.2 (d, $^1J_{P,C} = 94.5$ Hz, C-1), 226.9 (d, $^1J_{P,C} = 93.1$ Hz, CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +30.6$.

$C_{31}H_{33}OP$ (452.6) Ber. C 82.27 H 7.35 Gef. C 82.5 H 7.23

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden) (1-methyl-1-cyclopropyl-carbonyl)phosphan (**13f**): Ansatz: 2.2 g (8.7 mmol) **3a**, 1.0 g (8.7 mmol) **3a**, 1.0 g (8.7 mmol) **11f**; Ausb. 1.2 g (52%) **13f** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 82 °C. – IR (KBr): 3980, 2955, 2910, 2860, 1850, 1790, 1600, 1575, 1475, 1450, 1390, 1380, 1360, 1290, 1265, 1230, 1200, 1030, 930, 845, 780, 720, 660 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.7$ (m, 2H, Cyclopropan-H), 1.1, 1.5 (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.7 (d, $^4J_{P,H} = 1.8$ Hz, Me), 1.8 (m, 2H, Cyclopropan-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 17.6$ (d, $^3J_{P,C} = 6.5$ Hz, C-2'/C-3'), 20.3 (d, $^3J_{P,C} = 12.5$ Hz, CH_3), 27.3, 28.4 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 31.1 (d, $^2J_{P,C} = 46.4$ Hz, C-1'), 32.8, 34.1 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 161.1 (d, $^2J_{P,C} = 11.6$ Hz, C-3), 164.5 (d, $^2J_{P,C} = 25.2$ Hz, C-2), 174.3 (d, $^1J_{P,C} = 88.1$ Hz, C-1), 224.9 (d, $^1J_{P,C} = 79.9$ Hz, CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +11.2$.

$C_{16}H_{25}OP$ (264.4) Ber. C 72.68 H 9.53 Gef. C 72.7 H 9.40

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden) (cyclopentylcarbonyl)-phosphan (**13g**)/1,2,6,7-Tetra-tert-butyl-4,8-bis(cyclopentylcarbonyl)-4,8-diphosphadispiro[2.1.2.1]octa-1,6-dien (**14g**): Ansatz: 2.0 g (7.9 mmol) **3a**, 0.9 g (7.3 mmol) **11g**; Ausb. 1.3 g (50%) **13g** als blaßgelbe, leicht zerfließende Kristalle (möglicherweise mit geringem **14g**-Anteil)³⁹. In Hexadeuteriobenzol liegt nach 5 min bei 25 °C ein Gleichgewicht **13g**:**14g** = 70:30 vor, nach 14 d beträgt das Verhältnis 22:78, nach 30 min. Erhitzen auf 80 °C verschiebt es sich auf 55:45 (^{31}P -NMR-spektroskopisch). Die NMR-Daten sind Spektren des Gemisches entnommen.

13g: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.1, 1.5$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.1–2.4 (m, 8H, Cyclopentan- CH_2), 3.2–3.6 (m, 1H, Cyclopentan-CH). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 26.3$ (s, C-3'/C-4'), 27.3, 28.3 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 29.9 (d, $^2J_{P,C} = 4.1$ Hz, C-2'/C-5'), 32.8, 34.1 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 56.0 (d, $^2J_{P,C} = 52.5$ Hz, C-1'), 160.7 (d, $^2J_{P,C} = 9.4$ Hz, C-3), 165.3 (d, $^2J_{P,C} = 25.5$ Hz, C-2), 174.7 (d, $^1J_{P,C} = 91.1$ Hz, C-1), 227.3 ($^1J_{P,C} = 77.6$ Hz, CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +9.1$.

14g: 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.35, 1.45$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.1–2.4 (m, 8H, Cyclopentan- CH_2), 3.4–3.8 (m, 1H, Cyclopentan-CH). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 53.3$ (d, $^2J_{P,C} = 36.9$ Hz, C-1'), 110.1 (d, $^2J_{P,C} = 27.0$ Hz, C-1/C-7), 146.5 (dd, $^2J_{P,C} = 24.7$ Hz, $^2J_{P,C} = 6.8$ Hz, C-2/C-6), 226.1 (d, $^1J_{P,C} = 50.7$ Hz, CO); die weiteren Cyclopentan-Kohlenstoffatome können nicht zugeordnet werden. – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +12.6$.

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden) (1-methyl-1-cyclopentyl-carbonyl)phosphan (**13h**): Ansatz: 2.0 g (7.9 mmol) **3a**, 1.1 g (7.5 mmol) **11h**; Ausb. 1.0 g (45%) **13h** als blaßgelbe, leicht zerfließende Kristalle. – IR (Film): 2950, 2860, 1800, 1625, 1470, 1450, 1390, 1360, 1290, 1270, 1230, 1200, 1140, 1030, 940, 900, 840, 790 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.05, 1.45$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 1.55 (s, 3H, Me), 1.4–1.9 (m, 6H, Cyclopentan- CH_2), 2.8 (m, 2H, Cyclopentan- CH_2). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 25.4$ (s, C-3'/C-4'), 25.8 (d, $^3J_{P,C} = 8.7$ Hz, CH_3), 27.3, 28.4 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 32.7, 34.1 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 7.4 (d, $^3J_{P,C} = 6.8$ Hz, C-2'/C-5'), 59.3 (d, $^2J_{P,C} = 35.0$ Hz, C-1'), 161.1 (d, $^2J_{P,C} = 10.9$ Hz, C-3), 162.6 (d, $^2J_{P,C} = 25.8$ Hz, C-2), 174.4 (d, $^1J_{P,C} = 89.3$ Hz, C-1), 230.1 (d, $^1J_{P,C} = 86.2$ Hz, CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +10.0$. – MS (70 eV): m/z (%) = 292.5 (11) [M^+], 209.4 (44) [$M^+ - C_6H_{11}$], 181.4 (51) [$M^+ - COC_6H_{11}$], 139.4 (39) [$C_4H_9CCHC_4H_9$], 122.4 (20) [$M^+ - COC_6H_{11} - C_4H_{11}$], 111.0 (12) [COC_6H_{11}], 93.4 (13) [$M^+ - PCOC_6H_{11} - C_4H_9$], 83.4 (54) [C_6H_{11}], 57.4 (9) [C_4H_9], 41.4 (100) [C_3H_5].

$C_{18}H_{29}OP$ (292.4) Ber. C 73.94 H 10.0 Gef. C 72.5 H 9.82

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden) (2-furoyl)phosphan (**13i**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.8 g (6.0 mmol) **11i**; Ausb. 1.4 g (85%) **13i** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 107 °C. – IR (KBr): 3120, 2960, 2880, 1790, 1590, 1555, 1460, 1395, 1380, 1365, 1290, 1230, 1205, 1160, 1080, 1030, 940, 890, 850, 765, 755, 730, 660 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.4, 1.6$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 6.5, 7.2, 7.5 (jeweils m, jeweils 1H, Furan-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 27.8$ [s, $C(CH_3)_3$], 33.7 [d, $^2J_{P,C} = 17.0$ Hz, $C(CH_3)_3$], 111.7 (s, C-4'), 114.3 (d, $^3J_{P,C} = 8.9$ Hz, C-3'), 145.0 (s, C-5'), 156.9 (d, $^2J_{P,C} = 59.1$ Hz, C-2'), 164.7 (breites s, C-2/C-3), 175.2 (d, $^1J_{P,C} = 87.4$ Hz, C-1), 203.5 (d, $^1J_{P,C} = 74.0$ Hz, CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +14.3$. Ein weiteres Signal geringer Intensität bei $\delta = +8.1$ deutet auf einen 4%-Anteil des Dimers **14i** hin. – MS (70 eV): m/z (%) = 276.3 (50) [M^+], 219.3 (4) [$M^+ - C_4H_9$], 181.3 (7) [COC_4H_3O], 139.3 (11) [$C_4H_9C_2C_4H_9$], 110.3 (8) [$PCOC_4H_3O$], 95.3 (100) [COC_4H_3O], 57.4 (45) [C_4H_9], 41.4 (45) [C_3H_5].

$C_{16}H_{21}O_2P$ (276.3) Ber. C 69.55 H 7.66 Gef. C 68.4 H 7.60

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden) (2-thenoyl)phosphan (**13j**): Ansatz: 2.0 g (7.9 mmol) **3a**, 1.1 g (7.5 mmol) **11j**; Ausb. 1.9 g (87%) **13j** als gelbe Kristalle vom Schmp. 85 °C³⁹. – IR (KBr): 3065, 2960, 2860, 1800, 1590, 1570, 1475, 1455, 1405, 1360, 1345, 1285, 1270, 1230, 1220, 1175, 1150, 1045, 1025, 880, 870, 840, 790, 740, 685, 650, 615 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.25, 1.55$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 6.8, 7.2, 8.3 (jeweils m, jeweils 1H, Thio-phen-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.2, 28.3$ [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 32.8, 34.1 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 127.9 (s, C-5'), 130.2 (d, $^3J_{P,C} = 15.7$ Hz, C-3'), 131.3 (d, $^4J_{P,C} = 2.3$ Hz, C-4'), 151.4 (d, $^2J_{P,C} = 54.9$ Hz, C-2'), 162.1 (d, $^2J_{P,C} = 12.3$ Hz, C-3), 165.5 (d, $^2J_{P,C} = 26.5$ Hz, C-2), 175.0 (d, $^1J_{P,C} = 88.6$ Hz, C-1), 206.5 (d, $^1J_{P,C} = 75.7$ Hz, CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +12.8$. Ein weiteres Signal geringer Intensität bei $\delta = +3.3$ deutet auf einen 5%-Anteil des Dimers **14j** hin. – MS (70 eV): m/z (%) = 292.5 (11) [M^+], 111.3 (100) [$M^+ - COC_4H_3S$], 83.4 (6) [C_4H_3S], 57.4 (22) [C_4H_9], 41.4 (26) [C_3H_5].

Benzoyl-(2,3-di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)phosphan (**13k**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.8 g (5.8 mmol) **11k**; Ausb. 1.0 g (60%) **13k** als gelbe Kristalle vom Schmp. 66 °C. – IR (KBr): 3060, 2950, 2860, 1630, 1600, 1565, 1475, 1455, 1440, 1390, 1360, 1285, 1230, 1185, 1165, 1000, 895, 770, 695, 685, 630 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.05, 1.4$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 7.2 (m, 3H, Aromaten-H), 8.4 (m, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 27.2, 28.4$ [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 32.8, 34.2 [jeweils s, $C(CH_3)_3$], 126–129 (C-2'/C-3'/C-4'/C-5'/C-6'), 143.3 (d, $^2J_{P,C} = 44.5$ Hz, C-1'), 162.7 (d, $^2J_{P,C} = 11.2$ Hz, C-3), 165.4 (d, $^2J_{P,C} = 25.1$ Hz, C-2), 175.4 (d, $^1J_{P,C} = 89.0$ Hz, C-1), 215.2 (d, $^1J_{P,C} = 78.2$ Hz, CO). – ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +13.2$. Ein weiteres Signal geringer Intensität bei $\delta = +4.8$ deutet auf einen 10%-Anteil des Dimers **14k** hin. – MS (70 eV): m/z (%) = 286.4 (16) [M^+], 229.4 (2) [$M^+ - C_4H_9$], 181.4 (2) [$M^+ - COC_6H_5$], 148.1 (1) [$M^+ - C_4H_9C_2C_4H_9$, $CPCOC_6H_5$], 138.5 (1) [$M^+ - CPCOC_6H_5$, $C_4H_9C_2C_4H_9$], 105.4 (100) [COC_6H_5], 93.4 (2) [$M^+ - C_4H_9 - PCOC_6H_5$], 81.4 (8) [$C_4H_9C_2$], 77.4 (27) [C_6H_5], 57.4 (14) [C_4H_9], 41.4 (22) [C_3H_5].

$C_{18}H_{23}OP$ (286.4) Ber. C 75.49 H 8.10 Gef. C 74.4 H 8.08

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden) (2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphan (**13l**): Ansatz: 2.5 g (10.0 mmol) **3a**, 1.9 g (10.5 mmol) **11l**; Ausb. 1.8 g (55%) **13l** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 55 °C. – IR (KBr): 2960, 2860, 1590, 1465, 1370, 1290, 1270, 1240, 1200, 1150, 1040, 960, 880, 850, 750, 620 cm^{-1} . – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (breites s, 18H, *t*Bu), 2.2 (s, 3H, *p*-Me), 2.6 (s, 6H, *o,o'*-Me), 6.9 (s, 2H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 19.4$ (s, *o*- CH_3), 20.8 (s, *p*- CH_3), 27.3, 28.0 [jeweils breites s, $C(CH_3)_3$], 32.8, 34.0 [jeweils breites s, $C(CH_3)_3$], 128.7 (s, C-3'/C-5'), 132.9 (s, C-2'/C-6'), 137.1

(s, C-4'), 144.7 (d, $^2J_{P,C} = 42.3$ Hz, C-1'), 161.8 (breites s, C-3), 166.4 (breites s, C-2), 175.0 (d, $^1J_{P,C} = 98.9$ Hz, C-1), 225.9 (d, $^1J_{P,C} = 78.8$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +22.3$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{OP}$ (328.4) Ber. C 76.81 H 8.90 Gef. C 75.8 H 8.45

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)(chloracetyl)phosphan (**13m**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.7 g (6.0 mmol) **11m**; Ausb. 0.9 g (60%) **13m** als gelbes Öl³⁹. — IR (KBr): 2960, 2860, 1840, 1810, 1615, 1470, 1450, 1390, 1360, 1285, 1265, 1225, 1200, 1150, 1045, 960, 840, 770, 720, 705 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.2$ (breites s, 18H, *t*Bu), 4.1 (d, $^3J_{P,H} = 3.4$ Hz, 2H, CH_2Cl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27-33$ [breit, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.7 (d, $^2J_{P,C} = 70.2$ Hz, CH_2Cl), 162.9 (breites s, C-3), 166.7 (breites s, C-2), 176.4 (d, $^1J_{P,C} = 95.1$ Hz, C-1), 216.8 (d, $^1J_{P,C} = 83.0$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): +9.8. — MS (70 eV): m/z (%) = 258.2 (18) [M^+], 209.3 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$], 181.3 (30) [$\text{M}^+ - \text{COCH}_2\text{Cl}$], 151.3 (8) [$\text{M}^+ - \text{PCOCH}_2\text{Cl}$], 138.3 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{CCC}_4\text{H}_9$], 77.2 (19) [COCH_2Cl], 57.4 (100) [C_4H_9], 41.3 (74) [C_3H_5].

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)(dichloracetyl)phosphan (**13n**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.9 g (6.0 mmol) **11n**; Ausb. 0.7 g (40%) **13n** als gelbe, leicht zerfließende Kristalle. — IR (Film): 2950, 2850, 1810, 1780, 1620, 1450, 1390, 1360, 1260, 1225, 1190, 1150, 1030, 840, 780, 745, 720, 645, 605 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.1$ (breites s, 18H, *t*Bu), 6.0 (d, $^3J_{P,H} = 2.8$ Hz, 1H, CHCl_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.1$ [breites s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.9 [breites s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 72.9 (d, $^2J_{P,C} = 68.7$ Hz, CHCl_2), 167.2 (breites s, C-2/C-3), 178.2 (d, $^1J_{P,C} = 95.3$ Hz, C-1), 213.5 (d, $^1J_{P,C} = 89.6$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = +2.1$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{OP}$ (293.3) Ber. C 53.24 H 6.53
Gef. C 52.7 H 6.47

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)(trichloracetyl)phosphan (**13o**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 1.1 g (6.0 mmol) **11o**; Ausb. 0.8 g (40%) **13o** als gelbe Kristalle vom Schmp. 84°C. — IR (KBr): 2960, 2840, 1730, 1625, 1450, 1385, 1355, 1260, 1220, 1190, 1150, 970, 830, 770, 715, 705 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.2$ (breites s, 18H, *t*Bu). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.8$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.2 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 101.1 (d, $^2J_{P,C} = 52.6$ Hz, CCl_3), 167.5 (s, C-2/C-3), 178.5 (d, $^1J_{P,C} = 96.1$ Hz, C-1), 208.9 (d, $^1J_{P,C} = 100.4$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.0$ — MS (70 eV): m/z (%) = 328.1 (8) [M^+ , ^{37}Cl], 326.1 (9) [M^+ , ^{35}Cl], 209.3 (22) [$\text{M}^+ - \text{CCl}_3$], 181.3 (34) [$\text{M}^+ - \text{COCCL}_3$], 139.3 (31) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{CCC}_4\text{H}_9$], 119.4 (14) [CCl_3], 57.4 (100) [C_4H_9], 41.4 (71) [C_3H_5].

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{OP}$ (327.6) Ber. C 47.66 H 5.54 Gef. 47.6 H 5.57

(2-Chlor-1,1-dimethylpropionyl)(2,3-di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)phosphan (**13p**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.9 g (6.0 mmol) **11p**; Ausb. 0.9 g (50%) **13p** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 57°C³⁹. — IR (KBr): 2970, 2940, 2905, 1640, 1480, 1460, 1395, 1370, 1280, 1230, 1200, 1160, 975, 840, 780, 715 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.3$ (breites s, 18H, *t*Bu), 1.55 (s, 6H, Me), 3.9 (s, 2H, CH_2Cl). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 23.3$ (d, $^3J_{P,C} = 9.4$ Hz, CH_3), 27.9 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.6 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 51.8 [d, $^2J_{P,C} = 34.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$], 52.8 [d, $^3J_{P,C} = 6.5$ Hz, CH_2Cl], 164.4 (breites s, C-2/C-3), 175.6 (d, $^1J_{P,C} = 90.9$ Hz, C-1), 229.6 (d, $^1J_{P,C} = 83.7$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +11.8$. — MS (70 eV): m/z (%) = 300.3 (19) [M^+], 209.3 (45) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$], 181.3 (71) [$\text{M}^+ - \text{COC}_4\text{H}_8\text{Cl}$], 139.5 (51) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{CCC}_4\text{H}_9$], 119.3 (15) [$\text{COC}_4\text{H}_8\text{Cl}$], 91.3 (39) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}$], 57.4 (100) [C_4H_9], 41.4 (78) [C_3H_5].

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)(ferrocenylcarbonyl)phosphan (**13q**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 1.3 g (5.2 mmol) **11q**. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird die Umsetzung in Pentan ausgeführt und das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Macherey & Nagel 0.063–0.2 mm) mit

Pentan/Ether (10:1 bis 2:1) gereinigt. Aus der letzten Fraktion erhält man nach Kristallisation bei -30°C 1.3 g (63%) **13q** als dunkelrote Kristalle vom Schmp. 114°C. — IR (KBr): 3100, 2960, 2910, 2860, 1780, 1620, 1590, 1460, 1440, 1390, 1365, 1360, 1340, 1250, 1200, 1110, 1050, 1040, 1005, 950, 870, 850, 825, 790, 720 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.1, 1.5$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 4.2 (s, 5H, Cyclopentadienyl-H), 4.2, 5.3 (jeweils m, jeweils 2H, Cyclopentadienyl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.3, 28.3$ [jeweils s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.6 [d, $^3J_{P,C} = 3.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.0 [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 69.1 (d, $^3J_{P,C} = 10.5$ Hz, C-2'/C-5'), 70.2 [s, Cyclopentadien-C (unsubst.)], 71.3 (s, C-3'/C-4'), 86.7 (d, $^2J_{P,C} = 51.7$ Hz, C-1'), 160.2 (d, $^2J_{P,C} = 11.2$ Hz, C-3), 164.5 (d, $^2J_{P,C} = 25.3$ Hz, C-2), 173.4 (d, $^1J_{P,C} = 86.0$ Hz, C-1), 215.8 (d, $^1J_{P,C} = 73.0$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +14.3$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{OFeP}$ (394.3) Ber. C 67.02 H 6.90 Gef. C 65.8 H 6.70

1,2,6,7-Tetra-tert-butyl-4,8-bis(ferrocenylcarbonyl)-4,8-diphosphadispiro[2.1.2.1]octa-1,6-dien (**14q**): Das Dimer fällt aus einer Pentanlösung des Monomer **13q** nach einigen Tagen quantitativ aus; hellrotes Pulver vom Schmp. 142°C. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.4, 1.5$ (jeweils s, jeweils 18H, *t*Bu), 4.1 (s, 10H, Cyclopentadienyl-H), 5.0, 5.2 (jeweils m, jeweils 4H, Cyclopentadienyl-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 30.6$ [s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.2 [d, $^4J_{P,C} = 8.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.1 (s, C-3/C-5), 38.1, 38.5 [jeweils s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 70.4 (s, C-3'/C-4'), 70.6 [Cyclopentadien-C (unsubst.)], 72.5 (d, $^3J_{P,C} = 15.1$ Hz, C-2'/C-5'), 83.1 (d, $^2J_{P,C} = 43.3$ Hz, C-1'), 110.4 (d, $^2J_{P,C} = 30.4$ Hz, C-1/C-7), 145.5 (m, C-2/C-6), 216.6 (d, $^1J_{P,C} = 43.3$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.0$. — In Deuteriochloroform bei 35°C geht das schwerlösliche Dimer **14q** [$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.5$] innerhalb 24 h wieder vollständig in das lösliche Monomer **13q** über.

$\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (788.6) Ber. C 67.01 H 6.90
Gef. C 66.9 H 6.85

P,P'-Terephthaloylbis[(2,3-di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)phosphan] (**13r**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.6 g (3.0 mmol) **11r**. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird das Carbonsäurechlorid in Toluol gelöst und zu der Etherlösung von **3a** getropft; Ausb. 1.1 g (74%) **13r** als gelborange Kristalle vom Zers.-P. 150°C. — IR (KBr): 2960, 2880, 1810, 1590, 1480, 1460, 1395, 1380, 1330, 1290, 1270, 1230, 1180, 1110, 880, 850, 730, 650 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.0, 1.4$ (jeweils breites s, jeweils 9H, *t*Bu), 8.5 (s, 4H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 28.2$ [breites s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.2 [breites s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 127.1 (d, $^3J_{P,C} = 14.0$ Hz, C-2'/C-3'/C-5'/C-6'), 145.3 (d, $^2J_{P,C} = 44.3$ Hz, C-1'/C-4'), 165.4 (breites s, C-2/C-3), 176.4 (d, $^1J_{P,C} = 90.3$ Hz, C-1), 216.1 (d, $^1J_{P,C} = 78.3$ Hz, CO). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +15.0$. — MS (70 eV): m/z (%) = 494 (56) [M^+], 362.3 (13) [$\text{M}^+ - \text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}$], 313.2 (100) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{P}$], 285.2 (93) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{PCO}$], 257.3 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{P}$], 57.3 (11) [C_4H_9].

$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2$ (494.6) Ber. C 72.85 H 8.15 Gef. C 71.2 H 7.91

(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)(methoxycarbonyl)phosphan (**13s**)/1,2,6,7-Tetra-tert-butyl-4,8-bis(methoxycarbonyl)-4,8-diphosphadispiro[2.1.2.1]octa-1,6-dien (**14s**): Ansatz: 1.5 g (6.0 mmol) **3a**, 0.6 g (6.0 mmol) **11s**; Ausb. 0.6 g (42%) **13s** als farblose, leicht zerfließende Kristalle [möglicherweise mit geringem **14s**-Anteil]. In Hexadeuteriobenzol liegt nach 5 min bei 25°C ein Gleichgewicht **13s**: **14s** = 70:30 vor, nach 4 h beträgt das Verhältnis 50:50, nach 1 Woche 14:86; nach 30 min. Erhitzen auf 80°C verschiebt es sich auf 40:60 ($^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch). Die NMR-Daten sind den Spektren des Gemisches entnommen.

13s: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.1, 1.4$ (jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu), 3.5 (s, 3H, OMe). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 27.1, 27.8$ [jeweils s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ kann nicht zugeordnet werden, 49.9 (d, $^3J_{P,C} =$

4.7 Hz, OCH₃), 159.6 (d, ²J_{P,C} = 12.8 Hz, C-3), 162.3 (d, ²J_{P,C} = 25.8 Hz, C-2), 174.5 (d, ¹J_{P,C} = 83.6 Hz, C-1), 183.5 (d, ¹J_{P,C} = 62.8 Hz, CO). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -20.2.

C₁₃H₂₁O₂P (240.3) Ber. C 64.98 H 8.80 Gef. C 63.7 H 8.52

14s: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.15, 1.30 (jeweils s, jeweils 9H, tBu), 3.55 (s, 3H, OMc). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 30.1 [s, C(CH₃)₃], 30.7 [d, ⁴J_{P,C} = 7.6 Hz, C(CH₃)₃], 32.9 (s, C-3/C-5), 38.2 [d, ³J_{P,C} = 40.8 Hz, C(CH₃)₃], 39.0 [d, ³J_{P,C} = 22.4 Hz, C(CH₃)₃], 110.1 (d, ²J_{P,C} = 26.6 Hz, C-1/C-7), 127.9 (dd, ²J_{P,C} = 13.6 Hz, ²J_{P,C} = 6.1 Hz, C-2/C-6), 180.9 (d, ¹J_{P,C} = 23.3 Hz, CO). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -6.1.

[(2,3-Di-tert-butylcyclopropen-1-yliden)pivaloylphosphan]penta-carbonylwolfram (**15**): Aus 3.0 g (8.53 mmol) W(CO)₆ in 200 ml Tetrahydrofuran und 2.4 g (8.0 mmol) Phosphatriäfulven **13c** in 200 ml Tetrahydrofuran erhält man analog **7** 0.4 g (12%) **15** als gelbe Kristalle vom Zers.-P. >100 °C (aus Dichlormethan-Pentan). — IR (KBr): 2980, 2880, 2085, 1925, 1650, 1465, 1395, 1370, 1290, 1230, 1205, 1170, 1040, 930, 850, 810, 690, 680, 650 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s, 9H, CO-tBu), 1.50 (s, 18H, tBu). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.2 [d, ³J_{P,C} = 5.5 Hz, CO-C(CH₃)₃], 28.2 [s, C(CH₃)₃], 34.7 [s, C(CH₃)₃], 48.3 [d, ²J_{P,C} = 37.6 Hz, CO-C(CH₃)₃], 173.7 (breit, C-2/C-3), 188.4 (d, ¹J_{P,C} = 78.6 Hz, C-1), 199.1 (s, ¹J_{W,C} = 126.1 Hz, cis-CO), 201.8 (d, ¹J_{P,C} = 15.6 Hz, trans-CO), 230.6 (d, ¹J_{P,C} = 65.3 Hz, CO-Pivaloyl). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -50.8 (¹J_{P,W} = 109.2 Hz).

C₂₁H₂₇PO₆W (590.3) Ber. C 42.73 H 4.61 Gef. C 42.0 H 4.50

Kristallstrukturanalyse von **7**: Formel C₂₅H₂₉O₃PW, Molmasse: 624.3, Kristallgröße: 0.08 × 0.35 × 0.36 mm, *a* = 10.168(2), *b* = 10.672(3), *c* = 14.072(4) Å, α = 79.62(2), β = 71.39(2), γ = 72.47(2)°, *V* = 1373.9 Å³, *d*_{ber.} = 1.51 g cm⁻³, μ = 43.78 cm⁻¹, *Z* = 2, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, λ = 0.71069 Å, Meßmethode ω-2θ, 8291 gemessene Reflexe (±*h*, ±*k*, ±*l*), [(sin θ)/λ]_{max} 0.70 Å⁻¹, analytische Absorptionskorrektur (min: 0.781, max: 0.999), 4860 beobachtete Reflexe [*I* > 2 σ(*I*)], 289 verfeinerte Parameter, *R* = 0.044, *R*_w = 0.023, max. Restelektronendichte 1.57 eÅ⁻³ (um W); Schweratom-Methode, H-Atompositionen berechnet und nicht verfeinert⁴⁰.

CAS-Registry-Nummern

1a: 19985-79-6 / **1b**: 42050-82-8 / **2a**: 59624-91-8 / **3a**: 126688-81-1 / **3b**: 126688-82-2 / **3c**: 136546-18-4 / **3d**: 136546-21-9 / **4c**: 136546-17-3 / **4d**: 136575-83-2 / **5**: 93039-28-2 / **6**: 68358-01-0 / **7**: 126625-97-6 / **8**: 136546-41-3 / **10**: 136546-40-2 / **11a**: 75-36-5 / **11b**: 79-30-1 / **11c**: 3282-30-2 / **11d**: 1871-76-7 / **11e**: 6068-70-8 / **11f**: 16480-05-0 / **11g**: 4524-93-0 / **11h**: 20023-50-1 / **11i**: 527-69-5 / **11j**: 5271-67-0 / **11k**: 98-88-4 / **11l**: 938-18-1 / **11m**: 79-04-9 / **11n**: 79-36-7 / **11o**: 76-02-8 / **11p**: 4300-97-4 / **11q**: 1293-79-4 / **11r**: 100-20-9 / **11s**: 79-22-1 / **13a**: 136546-19-5 / **13b**: 136546-22-0 / **13c**: 126688-84-4 / **13d**: 136546-24-2 / **13e**: 136546-25-3 / **13f**: 136546-26-4 / **13g**: 136546-27-5 / **13h**: 136546-29-7 / **13i**: 136546-30-0 / **13j**: 136546-31-1 / **13k**: 136546-32-2 / **13l**: 126726-61-2 / **13m**: 136546-33-3 / **13n**: 136546-34-4 / **13o**: 126688-86-6 / **13p**: 136546-35-5 / **13q**: 136546-43-5 / **13r**: 136546-36-6 / **13s**: 136546-37-7 / **14a**: 136546-20-8 / **14b**: 136546-23-1 / **14g**: 136546-28-6 / **14q**: 136546-44-6 / **14s**: 136546-38-8 / **15**: 136546-42-4

¹⁾ 50. Mitteilung: B. Burkhardt, S. Krill, Y. Okano, W. Ando, M. Regitz, *Synlett* **1991**, 356.

²⁾ Herrn Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet.

³⁾ M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart 1990.

⁴⁾ Vgl. R. Appel in Lit.³⁾, S. 161.

⁵⁾ T. van der Knaap, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 915; G. Märkl, K. M. Raab, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 1077.

⁶⁾ Kurzmitteilung: E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 5111.

⁷⁾ S. z. B.: ^{7a)} G. Becker, W. Uhl, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479** (1981) 41. — ^{7b)} M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1727.

⁸⁾ J. Ciabattini, *Org. Synth.* **54** (1974) 97.

⁹⁾ G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **422** (1976) 104.

¹⁰⁾ G. Becker, O. Mundt, M. Rössler, E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 42.

¹¹⁾ Die Synthese erfolgt völlig analog der von **1a**⁸⁾; anstelle von Pivalinsäurechlorid wird (1-Adamantyl)essigsäurechlorid eingesetzt.

¹²⁾ P. J. Stang, G. Mass, D. L. Smith, J. A. McClosley, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 4837; H. Schubert, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 5087.

¹³⁾ Zusammenfassungen: ^{13a)} J. G. Verkade, L. D. Quin in A. P. Marchand: *Methods in Stereochemical Analysis*, **8**, S. 14ff., VCH Publishers, Deerfield Beach/Florida 1987. — ^{13b)} S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, *Phosphorus Sulfur* **29** (1986) 73. — ^{13c)} K. Karaghiosoff in Lit.³⁾, S. 463ff.

¹⁴⁾ L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. V. Pidvarko, *Zh. Obsch. Khim.* **52** (1982) 1925; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **52** (1982) 1707; L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. V. Sarina-Pidvarko, M. I. Povolotskii, *Zh. Obsch. Khim.* **55** (1985) 221; *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **55** (1985) 194.

¹⁵⁾ H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 122ff., Thieme, Stuttgart 1984.

¹⁶⁾ S. K. Karaghiosoff in Lit.³⁾, S. 468; dort weitere Lit.

¹⁷⁾ W. Strohmeyer, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **102** (1969) 3608.

¹⁸⁾ ^{18a)} H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Taylor, A. A. Frew, K. W. Muir, *Polyhedron* **1** (1982) 89. — ^{18b)} H. Eshtiag-Hosseini, H. W. Kroto, J. F. Nixon, M. J. Moah, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 199.

¹⁹⁾ ^{19a)} R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* **96** (1984) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 895. — ^{19b)} R. Appel, C. Casser, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4109.

²⁰⁾ T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, C. H. Stam, A. J. van Herk, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 211.

²¹⁾ Vgl. R. Appel in Lit.³⁾, S. 191ff.

²²⁾ Übersicht: T. Eicher, J. L. Weber, *Top. Curr. Chem.* **57** (1975) 1.

²³⁾ Die Rechnungen erfolgen unter Verwendung der Huzinaga-Basisätze P(11,7,1), C(9,5,1), H(4) in den Kontraktionen: [5.6*1/4.3*1] + 1d (ζ = 0.5), [5.4*1/3.2*1] + 1d (ζ = 0.8), [3.1]: S. Huzinaga, *Approximate Atomic Functions II, Technical Report*, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada 1971. Geometrieoptimierungen wurden mit der Karlsruher Version des Columbus Programmpaketes berechnet: R. Ahlrichs, H. J. Böhm, C. Ehrhardt, P. Scharf, H. Schiffer, H. Lischka, M. Schindler, *J. Comput. Chem.* **6** (1985) 200.

²⁴⁾ W. Meyer, *J. Chem. Phys.* **58** (1973) 1017. Die Korrelationsrechnungen wurden mit dem Programmsystem MOLPRO durchgeführt: H. J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5053.

²⁵⁾ Der vertikale Triplettzustand liegt um 76.8 kcal mol⁻¹ höher als der Singulettgrundzustand für Cyclopropylydenphosphan, der entsprechende Wert für 2-Methylen-2H-phosphiren ist 88.6 kcal mol⁻¹; sie wurden nach der ACPF-Näherung [R. J. Gdanitz, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **143** (1988) 413] mit einer 2 × 2-MCSCF-Referenzfunktion für den Singulettzustand bzw. der Triplett-Referenzfunktion berechnet.

²⁶⁾ Vgl. R. Appel in Lit.³⁾, S. 157ff. sowie M. Regitz in Lit.³⁾, S. 58ff.

²⁷⁾ G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 66.

²⁸⁾ Z. B. H₂P-CO-Me (1698 cm⁻¹): G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **480** (1981) 38; H₂P-CO-tBu (1682 cm⁻¹): G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 7; (Me₂SiO)tBuC=P-CO-tBu (1664 cm⁻¹)²⁷⁾.

²⁹⁾ G. Becker, O. Mundt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **462** (1980) 130; J. Navech, J. P. Majoral, A. Meriem, R. Kraemer, *Phosphorus Sulfur* **18** (1983) 27.

³⁰⁾ R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2693.

³¹⁾ S. Lit.^{18b, 19b)} sowie R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **293** (1985) 213; M. Yoshifuji, K. Shibayama, T. Hashida, K. Toyota, T. Niitsu, I. Matsuda, T. Sato, N. Inamoto, *J. Organomet. Chem.* **311** (1986) C 63.

³²⁾ H. Schumann, H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 768.

³³⁾ R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, P. Volz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534** (1986) 100; M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1983**, 1153; M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1727. S. auch R. Appel in Lit.³⁾, S. 160.

- ³⁴⁾ M. W. Schmidt, P. N. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5217.
- ³⁵⁾ H. Kessler, *Angew. Chem.* **82** (1970) 237; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 219; H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 222ff., Thieme, Stuttgart 1983; H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, S. 241ff., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- ³⁶⁾ T. Eicher, N. Pelz, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2647.
- ³⁷⁾ C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., S. 364ff., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988.
- ³⁸⁾ Käufliches Produkt der Fa. Janssen, D-4054 Nettetal 2.
- ³⁹⁾ Trotz passender spektroskopischer Daten konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.
- ⁴⁰⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55324, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[243/91]