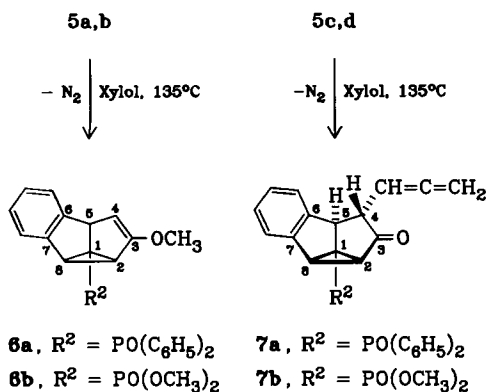


Erhitzt man **5a,b** 10–15 min in siedendem Xylol, so entstehen unter N_2 -Verlust die Benzosemibullvalene **6a,b** (100%). Bei **5c,d** findet zusätzlich Hetero-Cope-Umlagerung im Propargylenolether-Teil statt; dabei bilden sich die 4-Propadienyl-3,4-dihydrobenzosemibullvalen-3-one **7a,b** (60 bzw. 85%).



Die Umlagerung gibt sich schon durch CO- (**7a, b**: 1750 bzw. 1730 cm^{-1}) und Allenbanden (**7a, b**: 1970 bzw. 1945 cm^{-1}) in den IR-Spektren zu erkennen. Die NMR-Daten von **6** und **7** sichern die Struktur der tricyclischen Systeme^[8]. Die *exo*-Anordnung der Propadienylreste in **7a, b** ergibt sich indirekt aus dem Befund, daß 5-H (zwangsläufig *exo*-ständig) nicht mit 4-H koppelt (Diederwinkel $\approx 90^\circ$).

Eingegangen am 14. Januar 1985 [Z 1132]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1a, 96618-03-0; **1b**, 96617-92-4; **2a**, 5353-66-2; **2b**, 27491-70-9; **3a**, 96617-93-5; **3b**, 96617-94-6; **3c**, 96617-95-7; **3d**, 96617-96-8; **4a**, 96618-04-1; **4b**, 96618-05-2; **4c**, 96618-06-3; **4d**, 96618-07-4; **5a**, 96617-97-9; **5b**, 96633-20-4; **5c**, 96617-98-0; **5d**, 96633-21-5; **6a**, 96617-99-1; **6b**, 96618-00-7; **7a**, 96618-01-8; **7b**, 96618-02-9.

- [1] Übersicht: M. Regitz, H. Heydt in A. Padwa: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 393 ff.
- [2] Y. Nishizawa, T. Miyashi, T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1176; A. Padwa, A. Rodriguez, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 187.
- [3] Übersicht: J. Fink, M. Regitz, *Synthesis*, im Druck.
- [4] Analoge Reaktionen von 7-Brom-benzocycloheptenyl-bromid: M. Böhsch, H. Heydt, M. Regitz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3093.
- [5] **3a–d**, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.03\text{--}4.34$ (dd, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 7.5\text{--}8.7$ Hz, $^3J(\text{P}/\text{H}) = 6.0\text{--}6.6$ Hz, 5-H), $4.93\text{--}5.10$ (dd, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 7.5\text{--}8.7$ Hz, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 1.5\text{--}2.1$ Hz, 6-H), $6.57\text{--}6.69$ (AB-System, $J(\text{A}/\text{B}) = 12.0\text{--}12.6$ Hz, 8-H/9-H).
- [6] J. N. Crabb, R. C. Storr in A. Padwa: *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 2, Wiley, New York 1984, S. 545.
- [7] **5d**: Monoklin, $a = 8.131(2)$, $b = 12.852(3)$, $c = 15.857(4)$ Å, $\beta = 94.21(2)$, P_2/n , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.383$ g cm^{-3} . Datensammlung: Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer, 2024 unabhängige Reflexe mit $2.0 \leq \theta \leq 22.0^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Verfeinerung: $R = 0.051$, $R = \Sigma \Delta^2 F / \Sigma F_o^2 = 0.052$ (1685 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$), Einheitsgewichte, Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop verfeinert, Methyl-H-Atome nicht verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51249, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Zum Beispiel **6a**: Farblose Kristalle, $\text{Fp} = 71^\circ\text{C}$ (Essigester/Ether); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.96$ (ddd, 1H, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 7.1$, $^3J(\text{P}/\text{H}) = 11.48$, $^4J(\text{H}/\text{H}) = 0.75$ Hz, 2-H), 3.40 (s, 3H, OMe), 3.45 (dd, 1H, $J(\text{H}/\text{H}) = 7.1$, $J(\text{P}/\text{H}) = 10.7$ Hz, 8-H), 3.91 (dd, 1H, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 2.3$, $^3J(\text{P}/\text{H}) = 10.3$ Hz, 5-H), 4.41 (br. s, 1H, 4-H), $6.90\text{--}7.85$ (m, 14H, Aren-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 39.62$ (dd, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 170.7$, $^2J(\text{P}/\text{C}) = 1.9$ Hz, C-2), 40.72 (d, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 171.0$ Hz, C-8), 51.62 (dd, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 135.0$, $^2J(\text{P}/\text{C}) = 6.7$ Hz, C-5), 52.40 (d, $^1J(\text{P}/\text{C}) = 99.0$ Hz, C-1), 57.27 (q, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 143.7$ Hz, CH_3), 101.30 (dd, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 168.2$, $^2J(\text{P}/\text{C}) = 4.5$ Hz, C-4), $120.69\text{--}132.71$ (Aren-C), 136.04 (s, C-3), 151.47 , 152.70 (jeweils s, C-6/C-7). – **7a**: Farblose Kristalle, $\text{Fp} = 173^\circ\text{C}$ (Zers.) (Essigester/Ether); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.76$ (dd, 1H, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 9.0$, $^3J(\text{P}/\text{H}) = 9.1$ Hz, 2-H), 2.84 (m, 1H, 4-H), 3.14 (dd, 1H, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 9.0$, $^3J(\text{P}/\text{H}) = 9.3$

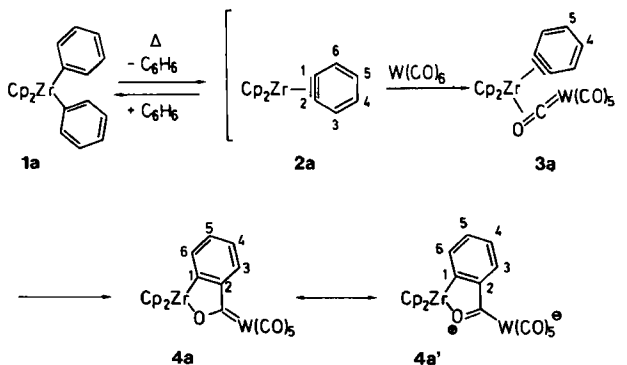
Hz, 8-H), 3.93 (d, 1H, $^3J(\text{P}/\text{H}) = 8.3$ Hz, 5-H), 4.74 (dd, 2H, $^4J(\text{H}/\text{H}) = 6.6$, $^3J(\text{H}/\text{H}) = 2.7$ Hz, Allen- CH_2), 5.14 (pseudo-q, 1H, $^4J(\text{H}/\text{H}) = ^3J(\text{H}/\text{H}) = 6.6$ Hz, Allen-CH), $7.05\text{--}7.85$ (m, 14H, Aren-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42.14$, 42.27 (jeweils d, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 175$ Hz, C-2/C-8), 48.38 (d, $^1J(\text{P}/\text{C}) = 100.0$ Hz, C-1), 51.25 (dd, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 147.0$, $^2J(\text{P}/\text{C}) = 5.2$ Hz, C-5), 65.8 (d, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 141.5$ Hz, C-4), 77.3 (t, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 172$ Hz, Allen- CH_2), 87.21 (d, $^1J(\text{C}/\text{H}) = 172.0$ Hz, Allen-CH), $123.69\text{--}132.57$ (Aren-C), 138.28 (s, C-6), 146.61 (d, $^3J(\text{P}/\text{C}) = 4.2$ Hz, C-7), 207.56 (s, Allen-C), 209.05 (s, C-3).

Umsetzung von thermisch generiertem (η^2 -Arim)zirconocen mit $\text{W}(\text{CO})_6$, eine neue Synthese von Carbenkomplexen**

Von Gerhard Erker*, Ulrich Dorf, Richard Mynott, Yi-Hung Tsay und Carl Krüger

Varianten von Fischers Originalroute zu Heteroatom-substituierten Übergangsmetall-Carbenkomplexen sind auch heute noch der wohl wichtigste Zugang zu dieser bedeutenden Substanzklasse^[1]. In einigen Fällen ist der klassische zweistufige Weg jedoch ungeeignet, da Reaktionsverzweigungen auf der Stufe des Acylmetallatzwischenproduktes die glatte Carbenkomplexsynthese beeinträchtigen oder verhindern können^[2]. Die Bildung des Carbenkomplexes im Zuge einer konzertiert verlaufenden CC-Verknüpfung zum koordinierten CO-Liganden würde eine Lösung dieses prinzipiellen Problems sein. Zur Realisierung einer solchen einstufigen Synthese bietet sich eine Analogreaktion der vermutlich konzertiert verlaufenden Bis(olefin)metallocen \rightarrow Bis(cyclopentadienyl)metallacyclopentan-Ringschlußreaktion an einem oxygenophilen Metall der linken Seite des Periodensystems an^[3]. Wir entschieden uns für das (η^2 -Arim)zirconocen **2a** als eine sehr reaktive (η^2 -Olefin)metallkomplex-Vorstufe dieser möglichen Reaktionssequenz. Das in Substanz nicht faßbare **2a** ist als reaktives Zwischenprodukt durch Benzolabspaltung bei 80°C aus Diphenylzirconocen **1a** bequem zugänglich^[4].

1a reagiert mit Hexacarbonylwolfram bei 80°C glatt zum Zirconiumoxycarbenwolframkomplex **4a**. Die Verknüpfung der *ortho*-Phenyleneinheit mit dem CO-Liganden am gewinkelten Metallocen folgt eindeutig aus den spektroskopischen Daten^[5]. Die Bildung von **4a** über eine Arinzwischenstufe wird durch ein klassisches Experiment belegt^[6]: Die Thermolyse von Di-*para*-tolylzirconocen **1b** liefert den unsymmetrisch substituierten Arinzirconocenkomplex **2b** (Me an C4^[4a]), der mit $\text{W}(\text{CO})_6$ zu zwei Zwi-



[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. U. Dorf, Dr. R. Mynott, Dr. Y.-H. Tsay, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Fritz-Thyssen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

schenstufen 3 (b: Me an C5; c: Me an C4) reagieren sollte. Tatsächlich beobachten wir bei der Reaktion von **1b** mit W(CO)_6 bei 80°C die Bildung eines 60:40-Gemisches der entsprechend substituierten isomeren Zirkoniumoxycarbonylkomplexe **4b** (Me an C5) und **4c** (Me an C4)^[7].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] zeigt, daß **4a** die charakteristischen Eigenschaften eines Carbenkomplexes vom Fischer-Typ^[1] aufweist: Einem großen W–C(Carben)-Abstand steht eine ausgesprochen kurze C(Carben)–O-Bindungslänge gegenüber. Die zugehörige Zr–O-Bindung ist lang. In der Elementarzelle finden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle **4a**, die sich im wesentlichen in der Konformation der gewinkelten Metalloceneinheiten unterscheiden: Im ersten Molekül sind die beiden Cyclopentadienyl-Liganden in erster Näherung gestaffelt, im zweiten ecliptisch angeordnet (Abb. 1).

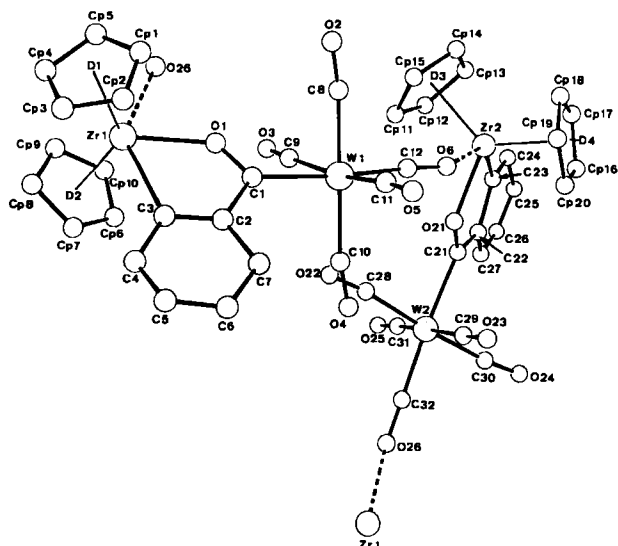


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall: Geometrie der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle: Inter-molekulare Wechselwirkungen zwischen Zr1 und O26 sowie Zr2 und O6 sind angedeutet.

Die bemerkenswerte Eigenschaft der Festkörperstruktur von **4a** ist die intermolekulare Verknüpfung beider kristallographisch unabhängigen Einheiten über den zum Carben-Kohlenstoff *trans*-ständigen CO-Liganden. Die resultierende Zr2–O6-Wechselwirkung (Atomabstand

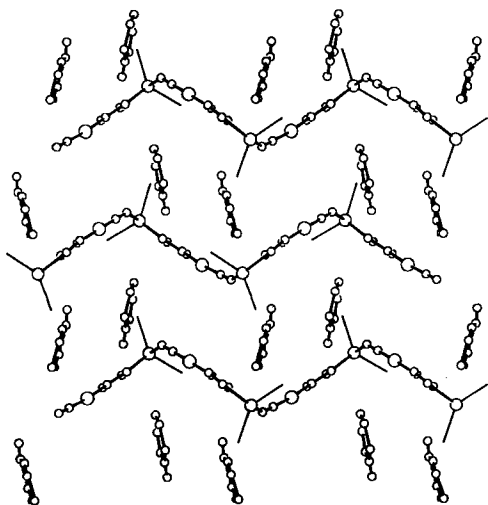


Abb. 2. Struktur von **4a** im Kristall: Anordnung der helicalen Molekülketten. Zur Vereinfachung sind nur die –Zr(C₅O)–W–(CO)–Gerüsteinheiten dargestellt.

2.49(2) Å) ist im Vergleich zu der im metallacyclischen Fünfringgerüst (Zr1–O1 2.16(2) Å) zwar schwach (und in Lösung sicherlich nicht beständig), sie reicht aber aus, um die monomeren Zirkoniumoxycarbonyl-W(CO)₅-Einheiten im Festkörper in spezifischer Weise zu einer polymeren helicalen Molekülkette zu verbinden. Die beiden unabhängigen Einheiten von **4a** bilden zusammen die wiederkehrende Struktureinheit der Helix (siehe Abb. 2). Lösungsmittelmoleküle (hier Toluol) besetzen fehlgeordnet die Zwischenräume zwischen den Ketten. Das eingelagerte Lösungsmittel ist jedoch nicht sehr fest gebunden. Es wird schon beim Überleiten eines Inertgasstromes rasch unter Zerstörung der Kristallstruktur freigesetzt.

Die Bildung der polymeren Helixstruktur von **4a** im Festkörper ist möglicherweise Ausdruck der Bedeutung einer dipolaren Grenzstruktur **4a'** zur Beschreibung der Eigenschaften dieses Zirkoniumoxycarbonylkomplexes^[9]. Das ungewöhnlich elektrophile Zr-Zentrum wird vom negativen Ende des Dipols in der für ein Carbonylmetallat-Ion typischen Weise^[10] über den CO-Sauerstoff angegriffen.

Eingegangen am 13. März,
in veränderter Fassung am 6. Mai 1985 [Z 1222]

- [1] a) E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580; *Chem. Ber.* 100 (1967) 2445; b) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [2] Siehe zum Beispiel: C. M. Jensen, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1984) 5926; W. Wong, K. W. Chiu, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1983, 1557; A. W. Parkins, E. O. Fischer, G. Huttner, D. Regler, *Angew. Chem.* 82 (1970) 635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 633.
- [3] a) A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2952; b) V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 241 (1983) 15; G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913, 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974, 1984.
- [4] a) G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 189; G. Erker, K. Kropp, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3659; K. Kropp, G. Erker, *Organometallics* 1 (1982) 1246; b) J. Dvorak, R. J. O'Brien, W. Santo, *J. Chem. Soc. D* 1970, 411; H. Masai, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 41 (1968) 750; E. G. Berkovich, V. E. Shur, M. E. Vol'pin, B. Lorenz, S. Rummel, M. Wahren, *Chem. Ber.* 113 (1980) 70, zit. Lit.; U. B. Shur, E. G. Berkovich, M. E. Vol'pin, B. Lorenz, M. Wahren, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C36.
- [5] **4a**: Synthese durch Erhitzen einer Suspension von 7.9 g (21 mmol) **1a** und 7.0 g (20 mmol) W(CO)_6 in 1000 mL Heptan auf 90°C, 5 h; Ausbeute (nach Kristallisation aus der heiß filtrierten Heptanlösung) 6.7 g (52%); Fp (Benzol) = 132°C (Zers.); korrekte Elementaranalyse; MS (70 eV): m/z 648 (M^+), 620 ($M^+ - \text{CO}$); IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO}) = 2061$ (s), 1973 (m), 1933 (vs), 1917 cm^{-1} (sh); $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , Numerierung siehe Formel): $\delta = 6.46$ (Cp), 8.31 (H3), 7.12, 7.20 (H4, H5), 7.00 (H6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , $J(\text{CH})$ [Hz] in Klammern): $\delta = 115.7$ (d, 175, Cp), 194.0 (s, C1), 169.8 (s, C2), 140.3 (d, 159, C3), 126.3 (d, 161, C4), 130.4 (d, 159, C5), 138.1 (d, 158, C6), 329.7 ($J(\text{WC}) = 93$, Carben-C), 200.4 ($J(\text{WC}) = 128$, *cis*-CO), 206.7 ($J(\text{WC}) = 125$, *trans*-CO). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale wurden mit Hilfe einer 2D-RELAY-Aufnahme (Reihenfolge C3–C6) sowie selektiver Protonenentkopplungen ($^2J(\text{C}(\text{Carben})\text{H3})$) zugeordnet.
- [6] R. W. Hoffmann: *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York 1967, S. 27, 253.
- [7] **4b** und **4c**: (Gemisch) korrekte Elementaranalyse. **4b**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 6.45$ (Cp), 8.19 (H3), 7.08 (H4), 6.80 (H6), 2.30 (C5–Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 115.5$ (d, 174, Cp), 194.4 (s, C1), 167.7 (s, C2), 140.3 (d, 157, C3), 127.2 (d, 159, C4), 141.1 (s, C5), 138.8 (d, 155, C6), 21.8 (q, 126, Me), 326.8 (Carben-C), 200.5 ($J(\text{WC}) = 128$, *cis*-CO), 206.7 (*trans*-CO). – **4c**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 6.44$ (Cp), 8.13 (H3), 7.06 (H5), 6.88 (H6), 2.41 (C4–Me); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 115.5$ (d, 174, Cp), 189.9 (s, C1), 169.8 (s, C2), 141.0 (d, 155, C3), 135.9 (s, C4), 131.7 (d, 156, C5), 138.1 (d, 157, C6), 21.3 (q, 126, Me), 329.3 (Carben-C), 200.5 ($J(\text{WC}) = 128$, *cis*-CO), 206.7 (*trans*-CO).
- [8] Zelldaten: $a = 14.994(4)$, $b = 11.658(2)$, $c = 15.752(2)$ Å, $\beta = 97.27(1)^\circ$, $V = 2731.25$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.80$ g cm^{-3} , $\mu = 47.12$ cm^{–1}, $Z = 2$, Pa, 10 170 Reflexe, 5923 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; 556 verfeinerte Parameter, $R = 0.036$, $R_w = 0.036$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1–D1 2.211, Zr2–D3 2.226, Zr1–D2 2.246, Zr2–D4 2.209, Zr1–O1 2.16(2), Zr2–O21 2.15(1), Zr1–C3 2.350(9), Zr2–C23 2.28(1), Zr1–O26 2.40(2),

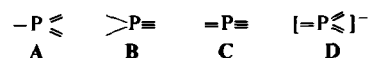
Zr2–O6 2.49(2), W1–C1 2.250(8), W2–C21 2.25(1), W1–C12 1.955(8), W2–C32 1.98(1), O1–C1 1.21(2) (verkürzt, *trans* zur längeren intermolekularen Verknüpfung Zr2–O6), O21–C21 1.36(2), O6–C12 1.17(2), O26–C32 1.21(2); D1–Zr1–D2 133.8, D3–Zr2–D4 128.9, O1–Zr1–C3 69.9(5), O21–Zr2–C23 70.7(5), C1–W1–C12 173.6(3), C21–W2–C32 175.6(4), C12–O6–Zr2 147(1), C32–O26–Zr1 152(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51262, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] Möglicherweise sind die Verknüpfung von Butadien mit CO oder zweier CO-Liganden an der Zirconocen-Einheit weitere Beispiele dieses neuen Reaktionstyps: a) G. Erker, U. Dorf, R. Benn, R.-D. Reinhardt, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7649; b) D. H. Berry, J. E. Bercaw, A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *ibid.* 104 (1982) 4712; C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 3 (1984) 504.
[10] Zusammenfassungen: C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* 81 (1981) 447; C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 219.

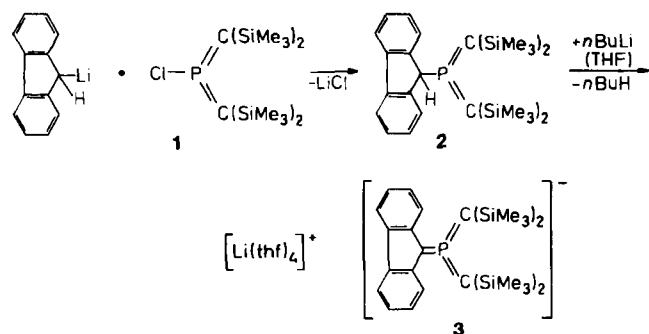
Das erste Tris(methylen)phosphat-Ion $[P(=C\text{---})_3]^{-**}$

Von Rolf Appel*, Elisabeth Gaitzsch und Falk Knoch

Fünfwertiger Phosphor hat überwiegend die Koordinationszahlen 4, 5 und 6. Verbindungen, in denen P^V von nur drei oder zwei Liganden koordiniert ist, sind erst in den letzten Jahren bekannt geworden; nach ihnen wird zur Zeit intensiv gesucht. Jüngste Beispiele für derartige durch Doppel- oder Dreifachbindungen gekennzeichnete Systeme liegen in den Strukturtypen $A^{[1]}$, $B^{[2]}$ und $C^{[3]}$ vor. Wir berichten jetzt erstmals über die Synthese eines Salzes mit dem Anionentyp D.



Als Edukt dient das *P*-Chlorbis(methylen)phosphoran $1^{[4]}$, das zunächst durch Fluorenyllithium zum Bis(methylen)phosphoran $2^{[5]}$ umgesetzt wird. Einwirkung von *n*BuLi oder Lithiumdimethylamid in Tetrahydrofuran (THF) überführt 2 in das korrespondierende Anion 3 , das nach Röntgen-Strukturanalyse und spektroskopischen Daten in fester und gelöster Form^[6] als diskretes Anion mit vierfach von THF koordiniertem Lithium^[7] als Gegenion zu beschreiben ist.



Folgende Strukturparameter – insbesondere im Vergleich zur neutralen Verbindung 2 – rechtfertigen die Charakterisierung von 3 als Tris(methylen)phosphat: Der Fluorenyl-C9-P-Abstand ist in 3 gegenüber 2 auf die Doppel-

[*] Prof. Dr. R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, 5300 Bonn 1

[**] Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 39. Mitteilung. – 38. Mitteilung: R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.

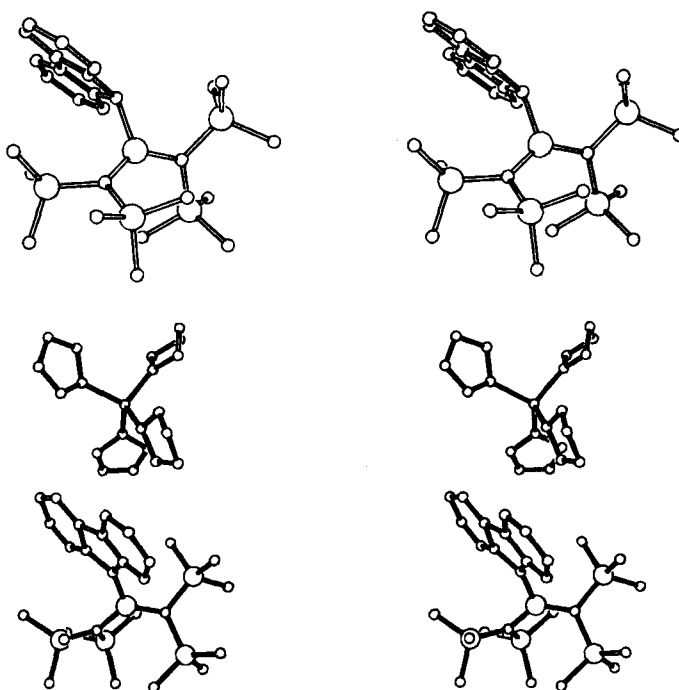


Abb. 1. Stereobilder der Struktur von 2 (oben) und $Li(thf)_4$ 3 (unten).

bindungs-länge von 167 pm verkürzt, wobei die Bindungs-länge $P=C(SiMe_3)_2$ beim Übergang von 2 (durchschnittlich 166 pm) nach 3 (169 pm) weitgehend gleich bleibt und der Winkel $(SiMe_3)_2C=P=C(SiMe_3)_2$ durch Einführung der dritten Doppelbindung um 6° erniedrigt wird. Die zentrale PC_3 -Gruppe ist planar, und die CPC-Winkel sind nahezu gleich. Die C-Atome umgeben mit ihren Resten das Phosphat-Zentrum propellerartig (sp^2 -Hybridisierung). Angaben über den Ylen- oder Ylid-Charakter der drei PC-Doppelbindungen lassen sich aus diesen Befunden nicht ableiten. Phosphor dürfte ähnlich gebunden sein wie Schwefel in Tris(imino)schwefel-Verbindungen^[8].

Eingegangen am 15. März 1985 [Z 1224]

- [1] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 86 (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 134; b) O. J. Scherer, N. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 78 (1974) C 17; c) *Angew. Chem.* 86 (1974) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 811; d) E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 23 (1975) 395; e) E. Niecke, D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* 90 (1978) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 199; f) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 72; g) R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 94 (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 80; h) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *ibid.* 95 (1983) 1008 bzw. 22 (1983) 1004; i) J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5885; j) M. Yoshifuji, K. Shibayama, W. Inamoto, *Chem. Lett.* 1984, 603; k) R. H. Neilson, M. Cairn, W. H. Watson, P. Wisian-Neilson, Ze-Min Xie, *Organometallics* 1983, 1406; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 698.

- [2] G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6008.

- [3] a) $S=P=CH$: H. Borrmann, M. Binnewies, Chemie-Dozententagung Aachen, März 1985, Referat B6; b) möglicherweise Zwischenprodukt der thermischen Me_3SiCl -Abspaltung an 1 : K. H. Dunker, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1982.

- [4] R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.* 24 (1984) 384.

- [5] a) Arbeitsvorschrift: 1.6 g (10 mmol) Fluoren werden in 40 mL THF gelöst. Diese Lösung versetzt man bei Raumtemperatur unter Rühren mit 6.25 mL einer 15proz. Lösung von *n*BuLi in Hexan (10 mmol). Nach einer Reaktionszeit von 30 min gibt man portionsweise eine Lösung von 3.83 g (10 mmol) 1 in 20 mL THF hinzu. Nach weiteren 60 min Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Man filtriert vom ausgefallenen LiCl ab und kristallisiert aus Pentan um. Ausbeute: 4.7 g (92%). $F_p = 175^\circ C$ (elementaranalytisch korrekt). b) Signifikante NMR-Daten: ^{31}P -NMR (C_6D_6 , H_3PO_4