

günstigt, da hierbei eine besonders stabile Aminocarbenstruktur entsteht.

Die Komplexe **5** lassen sich nach dem Abtrennen der 4/4'-Kristalle durch Chromatographie der Mutterlaugen leicht isolieren. Sie sind kristallin an Luft beständig. **5b** wurde aus einem ca. 10 : 1-Gemisch von *cis*- und *trans*-**2b**<sup>[3]</sup> synthetisiert. Man erhält dabei ein 15 : 1 : 1-Gemisch dreier Stereoisomere, die sich durch die relativen Konfigurationen der C=C-Bindungen unterscheiden. Ihre Strukturen wurden spektroskopisch bestimmt. Das Isomer **5b**, das an beiden C=C-Bindungen *cis*-konfiguriert ist, entsteht erwartungsgemäß als Hauptprodukt [**5b** (*cis/cis*):  $R_f$  (Petroleumäther)=0.14,  $F_p$ =107°C; **5b** (*cis/trans*):  $R_f$  (Petroleumäther)=0.42,  $F_p$ =101°C; **5b** (*trans/cis*):  $R_f$  (Petroleumäther/Ether=50/1)=0.7,  $F_p$ =80°C]. Die Struktur des zu **5a** analog gebauten 3-Ethoxy-3-methylazetidin-2-yliden-W(CO)<sub>5</sub> **5c** (CH<sub>3</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in **5a**) wurde kristallographisch bestimmt (Abb. 1).

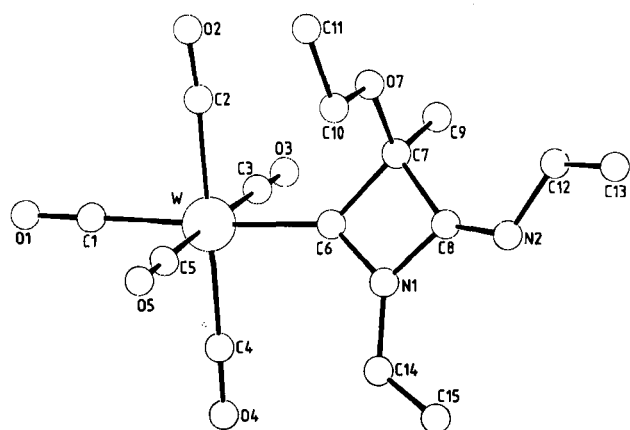
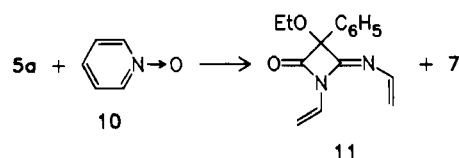


Abb. 1. Struktur von **5c** im Kristall [4]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-W 2.044(6), W-C6 2.137(5), C6-C7 1.558(7), C6-N1 1.360(6), C7-C8 1.546(7), N1-C14 1.408(7), C14-C15 1.295(9), N1-C8 1.430(7), C8-N2 1.260(7), N2-C12 1.408(8), C12-C13 1.299(9); W-C6-C7 133.0(3), W-C6-N1 137.0(4), C7-C6-N1 89.9(4).

Mit Pyridin-*N*-oxid **10** in Toluol erhält man aus **5a** in 88% das  $\beta$ -Lactam **11**.



Im Gegensatz zu **1** bildet [(OC)<sub>4</sub>Fe=C(OEt)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Isocyaniden praktisch quantitativ die **5** entsprechenden (OC)<sub>4</sub>Fe-azetidin-2-yliden-Komplexe, die sich oxidativ glatt in  $\beta$ -Lactame umwandeln lassen<sup>[5]</sup>.

#### Experimentelles:

**4a**, **4'a** und **5a** aus **1** und **2a**: Zu 458 mg (1.00 mmol) **1** in 20 mL Hexan werden bei 0°C (Schutzgas) 106 mg (2.00 mmol) **2a** unter Rühren getropft. Bei -15°C fallen dunkelrote Kristalle von **4a/4'a** (338 mg, 60%, Zers. ab 66°C) aus. Durch Chromatographie der Mutterlauge (Kieselgel, Säule 20 × 2 cm, Petroleumäther/Ether=50/1) erhält man 113 mg (20%) **5a**,  $R_f$ =0.7,  $F_p$ =97°C. **4** und **4'** liegen in Lösung in einem 5 : 1-Gleichgewicht vor und wurden daher gemeinsam vermessen.

**6** durch Hydrolyse von **4b/4'b**: 300 mg (0.51 mmol) **4b/4'b** werden in 3 mL Toluol/Pyridin/Wasser=1/1/1 unter Rühren erwärmt (15 min, 55°C). Die nur noch schwach rote Lösung wird eingedampft. Man nimmt in Dichlormethan auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule 30 × 2 cm, Petroleumäther/Ether=1/1). Nach einem gelben Vorlauf mit 170 mg (83%) **7** erhält man eine schwach gelbe Fraktion mit **6** ( $R_f$ =0.15, 92 mg, 90%,  $F_p$ =135°C).

**9** durch Thermolyse von **4a/4'a**: **4a/4'a** wird in Toluol erwärmt (5 h, 80°C); Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Petroleumäther=1/1), gelbe Kristalle aus Petroleumäther/Ether=4/1,  $F_p$ =150°C (Zers.).

**11** durch oxidative Zersetzung von **5a**: **5a** wird mit einem Äquivalent Pyridin-*N*-oxid in Toluol erwärmt (15 min, 80°C). Aufarbeitung durch Chromatographie liefert neben gelbem **7** farblose Kristalle von **11**,  $F_p$ =37°C.

Eingegangen am 26. Januar, veränderte Fassung am 16. März 1987 [Z 2067]

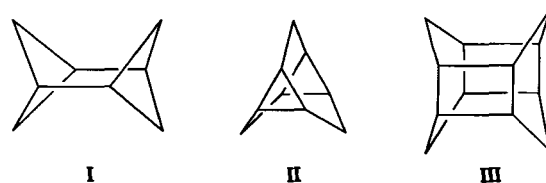
- [1] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2289.
- [2] C. F. Candy, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1405; R. A. Jones, G. P. Beans, *Org. Chem. (N.Y.)* 34 (1977) 425.
- [3] T. Saegusa, I. Murase, Y. Ito, *Tetrahedron* 27 (1971) 3795.
- [4] **5c**: Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a$ =8.375(2),  $b$ =9.167(4),  $c$ =12.921(6) Å,  $\alpha$ =75.41(3),  $\beta$ =80.05(2),  $\gamma$ =71.93(2)°,  $Z$ =2;  $\mu_{K\alpha}$ =65.25 cm<sup>-1</sup> ( $\lambda$ =0.71069 Å), 5254 Reflexe gemessen ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ), davon 3919 beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ), 217 verfeinerte Parameter;  $R$ =0.032,  $R_w$ =0.032 ( $w=1/\sigma^2(F_o)$ ), Restelektronendichte  $\rho$ =1.55 eÅ<sup>-3</sup>, analytische Absorptionskorrektur (min 1.180, max 1.717). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52378, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.

### Diasteran (Tricyclo[3.1.1.1<sup>2,4</sup>]octan)\*\*

Von Andreas Otterbach und Hans Musso\*

Professor Gerhard Quinkert zum 60. Geburtstag gewidmet

Diasteran I, das Anfangsglied der Reihe der Asterane I, II<sup>[1a]</sup> und III<sup>[1b]</sup> war bisher unbekannt. In den Asteranen kommen sich die axialen Wasserstoffatome an Bug und Heck der Boot-Cyclohexaneinheiten („*endo*-1,4-H-Atome“) sehr nahe. Nach Kraftfeldrechnungen (MM 1) hat Diasteran I eine Spannungsenergie von 94 kcal/mol<sup>[2]</sup>.

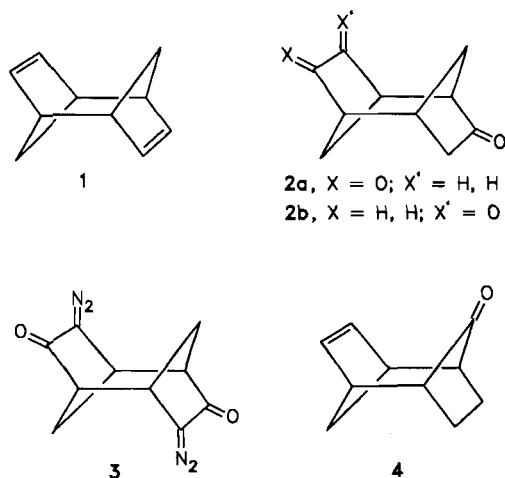


Die Abstoßung der aufeinandergedrückten *endo*-1,4-H-Atome (Abstand 1.98 Å) dürfte mit ca. 5 kcal/mol nicht ausreichen, um einen Twist aus der  $D_{2h}$ -Symmetrie heraus zu bewirken. Die Synthese von I ist schon auf verschiedenen Wegen versucht worden<sup>[3,4]</sup>, unter anderem auch, um zu beweisen, daß es bei der Hydrierung von Cuban **16**<sup>[5]</sup> nicht gebildet wird. Uns gelang jetzt, Diasteran I aus Tricyclo[4.2.1.1<sup>2,5</sup>]decan **5** durch doppelte Ringverengung darzustellen.

Zuerst hatten wir versucht, ausgehend vom *anti*-Diolefin **1**<sup>[6]</sup> die Ringverengung in beiden Molekülhälften gleichzeitig zu erreichen: **1** wurde hydroboriert, und die isomeren *exo*-3,7- und *exo*-3,8-Diole wurden getrennt und mit Chromtrioxid in Pyridin zu den 3,7- bzw. 3,8-Dionen **2** oxidiert. Die entformylierende Diazogruppenübertragung ergab mit **2** nur ein Monodiazodiketon in geringer Aus-

[\*] Prof. Dr. H. Musso, Dr. A. Otterbach  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

[\*\*] Asterane, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert; wir danken den Damen A. Kuiper, P. Lang, I. Maier, I. Roßnagel, I. Süß und Herrn U. Tanger für zahlreiche Spektren, Gaschromatogramme und Elementaranalysen sowie Herrn U. Kasten für experimentelle Mitarbeit. – 17. Mitteilung: G. Kaiser, H. Musso, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2266.



beute, und viele Versuche, das benötigte Bisdiazoketon **3** zu bekommen, scheiterten. Außerdem ist das Diolefin **1** nach *Grimme et al.*<sup>[6]</sup> nicht gerade leicht in g-Mengen zugänglich.

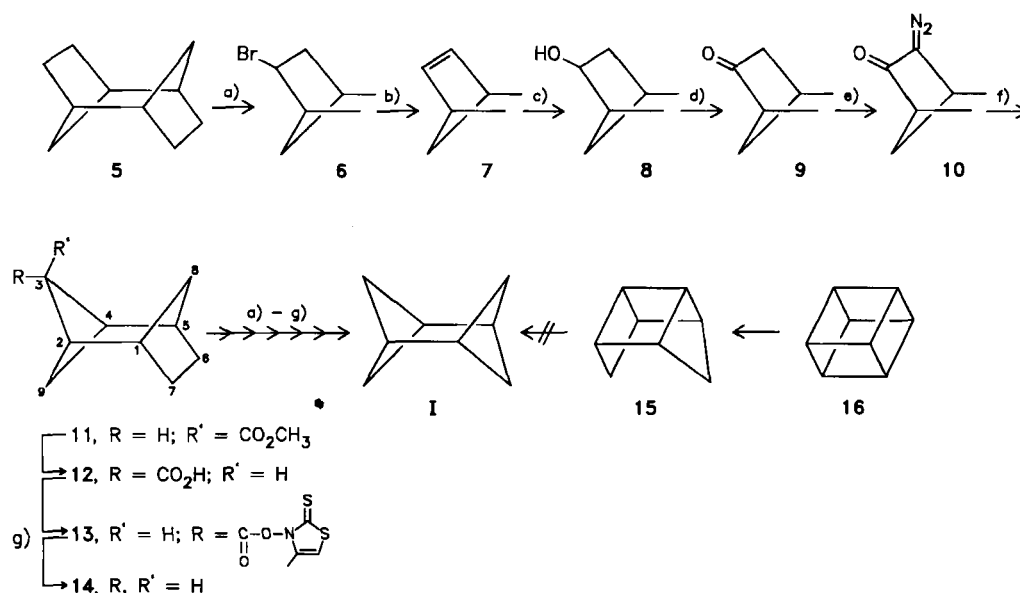
Die doppelte Ringverengung in den beiden Molekülhälften mußte deshalb nacheinander vorgenommen werden (Schema 1). Das tricyclische Monoolefin **7** und der gesättigte Kohlenwasserstoff **5** wurden zuerst von *Paquette et al.*<sup>[7]</sup> und *Ganter et al.*<sup>[8]</sup> beschrieben; wir haben **5** aber durch Hydrierung und Wolff-Kishner-Reduktion des ungesättigten Ketons **4** hergestellt, das nach *Zimmerman und Linder*<sup>[9]</sup> neuerdings leicht zugänglich ist. Die selbst unter forcierten Bedingungen unbefriedigend verlaufende Bromierung<sup>[7]</sup> an solchen Tricyclen ergab schließlich beim Belichten von **5** mit Brom in CCl<sub>4</sub> bei 140°C das *exo*-Bromid **6** in 71% Ausbeute. Die direkte Kornblum-Oxidation von **6** lieferte höchstens 33% des Ketons **9**, Hauptprodukt war das Olefin **7**, das jedoch noch besser durch HBr-Eliminierung aus **6** mit 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) in

Dimethylformamid (DMF) bei 150°C hergestellt wurde. Hydroborierung von **7** zum *exo*-Alkohol **8** und dessen Oxidation mit Dimethylsulfoxid (DMSO)/Oxalylchlorid ergaben das Keton **9** in besserer Ausbeute. Die Überführung von **9** in die  $\alpha$ -Formylverbindung und deren Umsetzung mit Tosylazid zum Diazoketon **10** gelang mit einer Ausbeute von 60%. Photolyse und Wolff-Umlagerung bei -150°C in Methanol ergaben den *endo*-Methylester des Tricyclo[3.2.1.1<sup>2,4</sup>]nonans **11** mit 51%; er ließ sich alkalisch zur *exo*-Carbonsäure **12** (90%) verseifen. Die Decarboxylierung zu Tricyclo[3.2.1.1<sup>2,4</sup>]nonan **14**<sup>[11]</sup> gelang nach *Barton et al.*<sup>[10]</sup> über die radikalische Zersetzung des Esters **13** in Gegenwart von *t*BuSH als Wasserstoffquelle (Ausbeute 82%, farblose Kristalle, Fp = 109°C).

Die gleiche Reaktionsfolge wurde nun mit **14** wiederholt: Bromid (78%), Olefin (77%), Alkohol (84%), Keton (84%), Diazoketon (ca. 14%); das Diazoketon wurde als Rohprodukt in wäbrigem Dioxan bei 0°C bestrahlt, und die mit 45% Ausbeute erhaltene *endo*-Säure wurde wie **12** über den entsprechenden Thiohydroxamsäureester abgebaut. Das Diasteran **I** wurde gaschromatographisch isoliert: 23% farblose, leicht sublimierende Kristalle (Fp = 96–97°C, zugeschnittenen Röhren)<sup>[11]</sup>.

Die eingangs erwähnte repulsive Wechselwirkung der *endo*-1,4-H-Atome wird an deren <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei  $\delta$  = 2.55 sichtbar, das über das Signal der Brückenkopfprotonen ( $\delta$  = 2.45) hinaus nach tiefem Feld verschoben ist. Die entsprechenden Signale der Kohlenwasserstoffe **5** ( $\delta$  = 1.80) und **14** ( $\delta$  = 2.27) sind deutlich weniger stark tiefelfeldverschoben. Unerwartet ist auch die lange Retentionszeit bei der gaschromatographischen Trennung:  $R_f$  = 1.065 relativ zu Cuban **16** ( $R_f$  = 1.00), dessen Hydrierungsprodukte alle vor Secocuban **15** ( $R_f$  = 0.763) eine 1G20-Säule von 40°C verlassen.

Eingegangen am 26. Januar,  
ergänzte Fassung am 6. März 1987 [Z 2069]



Schema 1. a) Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>, in Glasampullen bei 140°C 1 h mit Philips HPK-125W-Hg-Lampe belichtet; nach GC-Trennung und Einsatz des zurückgewonnenen **5** 71% **6**. b) DBU in DMF, 150°C, 16 h, 87% **7**; physikalische Daten wie beschrieben [7]. c) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in Tetrahydrofuran (THF), 0°C 1 h, Raumtemp. 12 h, dann NaOH und 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35–40°C 4 h, 88% **8**, Fp = 108°C. d) Zu Oxalylchlorid in DMSO wird **8** bei -50°C zugegeben, dann Triethylamin und auf Raumtemp. erwärmt. 97% **9**, Fp = 158°C. e) Natriumhydrid in THF, dann Ameisensäureethylester, 14 h Raumtemp., Formylketon in THF mit Tosylazid und Triethylamin, 24 h Raumtemp., 60% **10** nach Chromatographie, gelbe Kristalle, Fp = 58°C (Zers.). f) **10** → **12**: In Methanol, -50°C, mit 125 W-Lampe 5 h bestrahlt, 51% *endo*-Ester **11**; in Ethanol, KOH, 12 h, 80°C, 90% *exo*-Säure **12**, Fp = 131°C; belichten in Dioxan/Wasser (4:1) bei 5°C ergab 44% *endo*-Säure **11** (R' = CO<sub>2</sub>H), Fp = 164°C. g) **12** → **14**: 3-Hydroxy-4-methylthiazol-2(3H)-thion, 4-Dimethylaminopyridin und Dicyclohexylcarbodiimid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, quant. *exo*-Ester **13**, Fp = 109–110°C; *endo*-Ester **13** (R, R' vertauschen) Fp = 101°C. Mit *t*BuSH in siedendem Benzol gaben beide Ester nach 7 h und Flash-Chromatographie sowie GC 82% **14**, Fp = 109°C.

- [1] a) V. Biethan, U. von Gyzycki, H. Musso, *Tetrahedron Lett.* 1965, 1477;  
b) H. M. Hutmacher, H.-G. Fritz, H. Musso, *Angew. Chem.* 87 (1975) 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 180.  
[2] E. Osawa, H. Musso, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1.  
[3] W. Trautmann, H. Musso, *Chem. Ber.* 114 (1981) 982.  
[4] H. Rupp, W. Schwarz, H. Musso, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2554.  
[5] R. Stober, H. Musso, E. Osawa, *Tetrahedron* 42 (1986) 1757.  
[6] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3197; W. Grimme, L. Schumachers, R. Gleiter, K. Gubernator, *Angew. Chem.* 93 (1981) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 113.  
[7] C. W. Doeke, G. Klein, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1596; 101 (1979) 7599.  
[8] B. Ernst, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1107.  
[9] H. E. Zimmerman, L. W. Linder, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1637.  
[10] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* 41 (1985) 3901.  
[11] 14: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 0.79 (m, 1 H, *exo*-8-H, *J* = 11.0 Hz), 1.32 (m, 1 H, *exo*-9-H, *J* = 8.2 und 3.8 Hz), 1.47–1.58 (m, 1 H, *exo*-3-H, *J* = 8.5 Hz), 1.66 (pseudo s, 4 H, 6,7-H), 1.67–1.86 (m, 2 H, *endo*-3,9-H), 2.22–2.35 (m, 3 H, 2,4-H und *endo*-8-H), 2.39 (br. s, 2 H, 1,5-H). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 27.44 (t), 31.43 (t), 33.54 (t), 35.66 (d), 36.98 (t), 38.85 (d). – 1: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz): δ = 1.66 (br. pseudo s, 4 H, *exo*-H), 2.42–2.48 (m, 4 H am Brückenkopf), 2.49–2.62 (m, 4 H, *endo*-H). <sup>13</sup>C-NMR: δ = 35.81 (d, Brückenköpfe), 37.35 (dd, CH<sub>2</sub>). MS: *m/z* 108 (0.5%, *M*<sup>+</sup>), 107 (2), 105 (1), 93 (18), 79 (56), 67 (68), 66 (50), 54 (100). Die übrigen spektroskopischen und analytischen Daten passen zu den Konstitutionsformeln; siehe A. Otterbach, *Dissertation*, Universität Karlsruhe 1986.

## Synthese von 1,2-Dihydro-1,2-diphospheten bei niedrigen Temperaturen

Von Louis Ricard, Nicole Maigrot, Claude Charrier und François Mathey\*

Unter den Kohlenstoff-Phosphor-Heterocyclen verdienen die 1,2-Dihydro-1,2-diphosphate 5 besondere Aufmerksamkeit. In einigen Fällen kann ihre Reaktivität durch das potentiell aromatische π-Elektronensystem gesteuert werden<sup>[1,2]</sup>. Da die Ringspannung stark vom Substitutionsmuster abhängt<sup>[2,3]</sup>, treten aber auch deutliche Unterschiede im chemischen Verhalten auf. Schließlich können Verbindungen 5 unter Umständen auch als maskierte 1,4-Diphosphabutadiene reagieren<sup>[4]</sup>. Trotz dieser interessanten Aspekte ist die Chemie der Dihydrodiphosphate 5 noch wenig untersucht, sicherlich vor allem weil bisher eine einfache und allgemein anwendbare Synthese dieses Vierring-Systems unbekannt war. Das Hochtemperaturverfahren [(RP)<sub>n</sub> + R'C≡CR']<sup>[2,3,5,6]</sup> führt zu Produktgemischen und kann nur für die Synthese thermisch stabiler Verbindungen 5 genutzt werden. Das zweite Verfahren [RP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + ClCO–COCl]<sup>[4]</sup> ist nicht sehr allgemein anwendbar, da es notwendigerweise zu Me<sub>3</sub>SiO-substituierten Ring-C-Atomen führt.

Aus unserem neuen und einfachen Zugang zu Phosphiren mit vierbindigem Phosphor<sup>[7]</sup> ergab sich nun eine vielseitige Synthesemöglichkeit der Titelverbindungen, die formal auf der Insertion eines Phosphandiyls in eine Phosphiren-C–P-Bindung beruht.

Bei der Reaktion eines Dichlorphosphans 2 mit einem Phosphiren 1 entsteht vermutlich zunächst ein Phosphireniumsalz 3. Das Phenylderivat 3a konnte in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden: AB-System mit δ(<sup>31</sup>P) = –102.9 (P<sup>+</sup>) und 67.6 (PCl) sowie <sup>1</sup>J(PP) = 503 Hz. Ohne AlCl<sub>3</sub> lagert sich 3 sofort in das Dihydrodiphosphetiumsalz 4 um, das in situ mit Bu<sub>3</sub>P zu 5 reduziert wird (Ausbeuten siehe Tabelle 1).

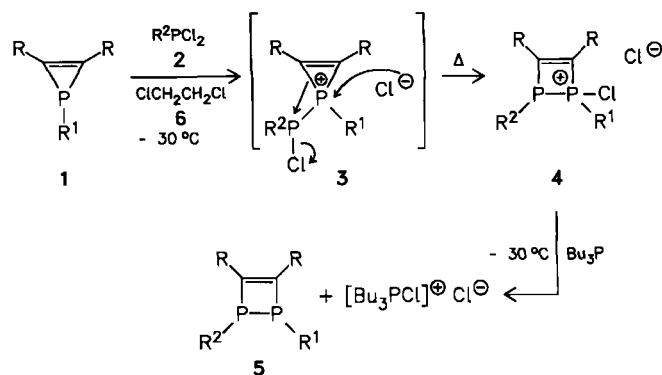


Tabelle 1. Substituenten von 1 und 3–5; Ausbeuten an 5.

	1			3-5		5
	R	R <sup>1</sup>	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%]
a	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	80
b	Ph	Me	Ph	Ph	Me	60
c	Ph	<i>t</i> Bu	Ph	Ph	<i>t</i> Bu	[a]
c'			Ph	<i>t</i> Bu	Ph	20
d	Et	Ph	Ph	Me	Me	15
e	Et	Me	Et	Ph	Ph	70
f	Et	<i>t</i> Bu	Et	Ph	Me	50
f'			Et	Me	Ph	15
g			Et	Ph	<i>t</i> Bu	[a]
g'			Et	<i>t</i> Bu	Ph	[a]
h			Et	<i>t</i> Bu	Me	30

[a] Unbefriedigende Ausbeute.

4 entsteht vermutlich durch nucleophilen Angriff von Cl<sup>–</sup> auf P<sup>+</sup> und die dadurch ausgelöste Ringöffnung. Das dabei gebildete carbanionische Zentrum reagiert mit der P–Cl-Bindung der ursprünglich exocyclischen Phosphinogruppe. Alle so erhaltenen 1,2-Dihydro-1,2-diphosphate 5 mit Ausnahme von 5a und 5e<sup>[3]</sup> sind neu und wurden vollständig charakterisiert (Tabelle 2). Die Ringerweiterung mißlingt manchmal, wenn sperrige Gruppen R' oder R<sup>2</sup> verwendet werden (5c, g, g').

Tabelle 2. Wichtige spektroskopische Daten von 1e, f, 5b–d, f, h [a].

1e [b]: <sup>31</sup> P-NMR(6): δ = –192
1f [b]: <sup>31</sup> P-NMR(6): δ = –146.1
5b: <sup>31</sup> P-NMR: δ = –47.97 und –40.94 ( <sup>1</sup> J(PP) = 78.6 Hz). – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.36 (dd, <i>J</i> (HP) = 4.2, 12.7 Hz; Me–P). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 10.22 (dd, <i>J</i> (CP) = 4.0, 34.7 Hz; Me–P). – MS: <i>m/z</i> 332 ( <i>M</i> <sup>+</sup> , 100%), 209 (Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> P <sup>+</sup> , 25), 178 (Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , 9)
5c: <sup>31</sup> P-NMR: δ = –62.06 und +6.20 ( <sup>1</sup> J(PP) = 92.8 Hz). – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.04 (dd, <i>J</i> (HP) = 11.7, 1.0 Hz; <i>t</i> BuP). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 28.77 (dd, <i>J</i> (CP) = 12.2, 7.3 Hz; Me), 32.80 (d, <sup>1</sup> J(CP) = 30.5 Hz; CMe <sub>3</sub> ). – MS: <i>m/z</i> 374 ( <i>M</i> <sup>+</sup> , 100%), 318 ( <i>M</i> <sup>+</sup> – C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , 64), 209 (Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> P <sup>+</sup> , 11), 178 (Ph <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , 3)
5d: <sup>31</sup> P-NMR: δ = –53.64. – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.30 (pseudo t; Me). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 9.81 (pseudo t; Me). – MS: <i>m/z</i> 318 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + 3 O, 15%), 302 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + 2 O, 100), 286 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + O, 54), 271 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + H, 26) (5d ist ebenso wie 5f und 5h sehr sauerstoffempfindlich)
5f: <sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = –39.75 und –34.44 ( <sup>1</sup> J(PP) = 62 Hz). – MS: <i>m/z</i> 284 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + 3 O, 14%), 268 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + 2 O, 40), 253 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + OH, 62), 237 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + H, 58), 113 (100)
5h: <sup>31</sup> P-NMR: δ = –63.68 und +1.15 ( <sup>1</sup> J(PP) = 74 Hz). – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.22 (dd, <i>J</i> (HP) = 11.5, 0.8 Hz; <i>t</i> BuP). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 10.78 (dd, <i>J</i> (CP) = 30.5, 6.1 Hz; MeP). – MS (70 eV): <i>m/z</i> 247 ( <i>M</i> <sup>+</sup> + 2 OH, 28%), 216 ( <i>M</i> <sup>+</sup> , 4), 177 (100)

[a] Wenn nichts anderes angegeben: NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>; 20 eV-EI-Massenspektren. [b] Synthese gemäß [7]; in situ, ohne weitere Reinigung verwendet.

[\*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. L. Ricard, Dr. N. Maigrot, Dr. C. Charrier  
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition,  
DCPH, Ecole Polytechnique  
F-91 128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

## Arbeitsvorschriften

Zwei typische Synthesen werden beschrieben. Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Synthese der Dihydrodiphosphate 5 beruht auf der