

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*):  $R_f$  (Petrolether) = 0.14,  $F_p$  = 107°C; **5b**(*cis/trans*):  $R_f$  (Petrolether) = 0.42,  $F_p$  = 101°C; **5b**(*trans/cis*):  $R_f$  (Petrolether/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).

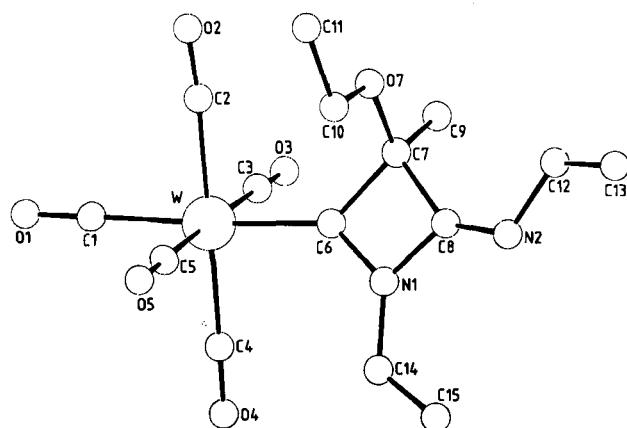
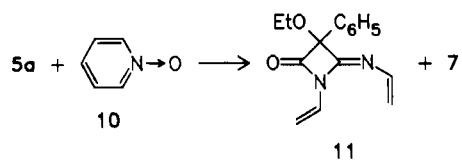


Abb. 1. Struktur von **5c** im Kristall [4]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-W 2.044(6), W-C6 2.137(5), C6-C7 1.558(7), C6-N1 1.360(6), C7-C8 1.546(7), N1-C14 1.408(7), C14-C15 1.295(9), N1-C8 1.430(7), C8-N2 1.260(7), N2-C12 1.408(8), C12-C13 1.299(9); W-C6-C7 133.0(3), W-C6-N1 137.0(4), 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 Iso-cyaniden 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 Mutterlaugen (Kieselgel, Säule 20 × 2 cm, Petrolether/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, Petrolether/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/Petrolether = 1/1), gelbe Kristalle aus Petrolether/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]

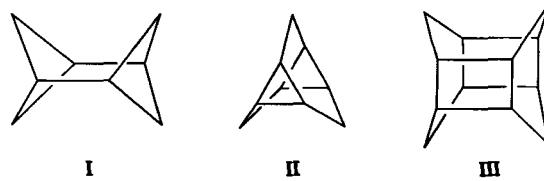
- [1] R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2289.  
 [2] C. F. Candy, R. A. Jones, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1405; R. A. Jones, G. P. Beans, *Org. Chem. (N.Y.)* 34 (1977) 425.  
 [3] T. Saegusa, I. Murase, Y. Ito, *Tetrahedron* 27 (1971) 3795.  
 [4] **5c**: Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a$  = 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;  $\mu_{Ku}$  = 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,  $R_{\text{w}}$  = 0.032 ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ), 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>.



**I**

**II**

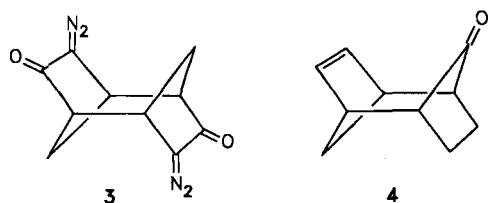
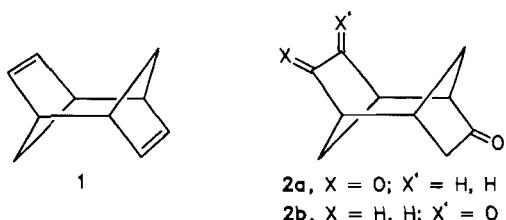
**III**

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>]decen **5** durch doppelte Ringverengung darzustellen.

Zuerst hatten wir versucht, ausgehend vom *anti*-Diolef in **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 Monodiazoketon 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 Bis-diazoketon **3** zu bekommen, scheiterten. Außerdem ist das Diolefín **1** nach *Grimme et al.*<sup>[6]</sup> nicht gerade leicht in g-Mengen zugänglich.

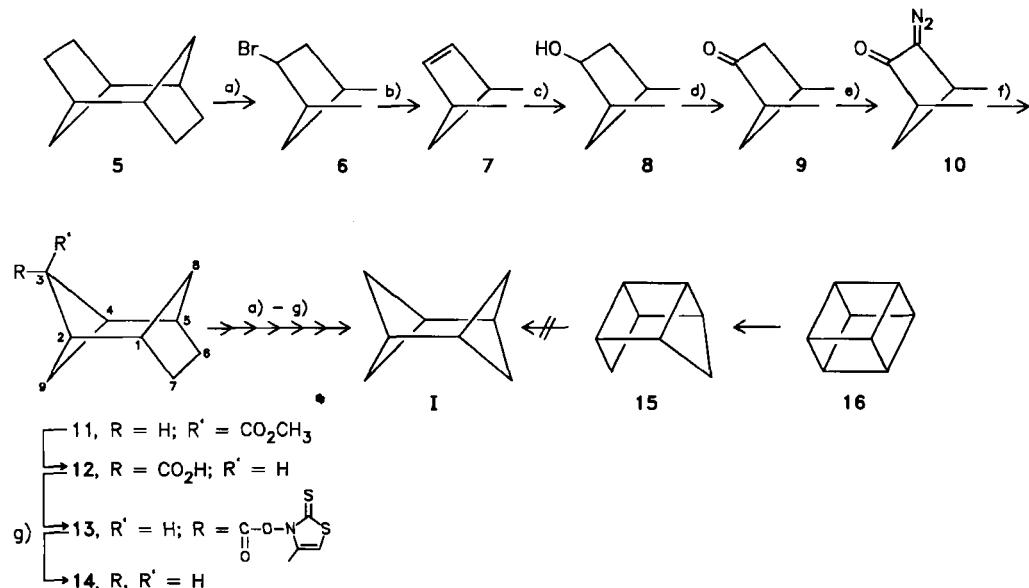
Die doppelte Ringverengung in den beiden Molekülhälften mußte deshalb nacheinander vorgenommen werden (Schema 1). Das tricyclische Monoolefin **7** und der gesättigte Kohlenwasserstoff **5** wurden zuerst von *Paquette et al.*<sup>[7]</sup> und *Ganter et al.*<sup>[8]</sup> beschrieben; wir haben **5** 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  $\text{CCl}_4$  bei  $140^\circ\text{C}$  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  $150^\circ\text{C}$  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  $-150^\circ\text{C}$  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,  $\text{Fp} = 109^\circ\text{C}$ ).

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 wäßrigem Dioxan bei  $0^\circ\text{C}$  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 ( $\text{Fp} = 96-97^\circ\text{C}$ , zugeschmolzenes Röhrchen)<sup>[11]</sup>.

Die eingangs erwähnte repulsive Wechselwirkung der *endo*-1,4-H-Atome wird an deren  $^1\text{H-NMR}$ -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 tiefeldverschoben. Unerwartet ist auch die lange Retentionszeit bei der gaschromatographischen Trennung:  $R_r = 1.065$  relativ zu Cuban **16** ( $R_r = 1.00$ ), dessen Hydrierungsprodukte alle vor Secocuban **15** ( $R_r = 0.763$ ) eine 1G20-Säule von  $40^\circ\text{C}$  verlassen.

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



Schema 1. a)  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$ , in Glasampullen bei  $140^\circ\text{C}$  1 h mit Philips HPK-125W-Hg-Lampe belichtet; nach GC-Trennung und Einsatz des zurückgewonnenen **5** 71%. b) DBU in DMF,  $150^\circ\text{C}$ , 16 h, 87% **7**; physikalische Daten wie beschrieben [7]. c)  $\text{B}_2\text{H}_6$  in Tetrahydrafuran (THF),  $0^\circ\text{C}$  1 h, Raumtemp. 12 h, dann  $\text{NaOH}$  und 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $35-40^\circ\text{C}$  4 h, 88% **8**,  $\text{Fp} = 108^\circ\text{C}$ . d) Zu Oxalylchlorid in DMSO wird **8** bei  $-50^\circ\text{C}$  zugegeben, dann Triethylamin und auf Raumtemp. erwärmt. 97% **9**,  $\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$ . e)  $\text{NaBH}_4$  in THF, dann Ameisensäureethylester, 14 h Raumtemp., Formylketon in THF mit Tosylazid und Triethylamin, 24 h Raumtemp., 60% **10** nach Chromatographie, gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 58^\circ\text{C}$  (Zers.). f) **10**  $\rightarrow$  **12**: In Methanol,  $-50^\circ\text{C}$ , mit 125 W-Lampe 5 h bestrahlt, 51% *endo*-Ester **11**; in Ethanol,  $\text{KOH}$ , 12 h,  $80^\circ\text{C}$ , 90% *exo*-Säure **12**,  $\text{Fp} = 131^\circ\text{C}$ ; belichten in Dioxan/Wasser (4:1) bei  $5^\circ\text{C}$  ergab 44% *endo*-Säure **11** ( $\text{R}' = \text{CO}_2\text{H}$ ),  $\text{Fp} = 164^\circ\text{C}$ . g) **12**  $\rightarrow$  **14**: 3-Hydroxy-4-methylthiazol-2(3H)-thion, Dicyclohexylcarbodiimide in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , quant. *exo*-Ester **13**,  $\text{Fp} = 109-110^\circ\text{C}$ ; *endo*-Ester **13** ( $\text{R}, \text{R}'$  vertauschen)  $\text{Fp} = 101^\circ\text{C}$ . Mit *t*BuSH in siedendem Benzol gaben beide Ester nach 7 h und Flash-Chromatographie sowie GC 82% **14**,  $\text{Fp} = 109^\circ\text{C}$ .

- [1] a) V. Biethan, U. von Gyzicki, 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. Grimmel, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3197; W. Grimmel, L. Schumachers, R. Gleiter, K. Guberman, *Angew. Chem.* 93 (1981) 98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 113.

[7] C. W. Doeck, 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:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 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).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 27.44 (t), 31.43 (t), 33.54 (t), 35.66 (d), 36.98 (t), 38.85 (d, -1);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta$  = 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).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 35.81 (d, Brückenkopfe), 37.35 (dd,  $\text{CH}_2$ ). MS:  $m/z$  108 (0.5%,  $M^+$ ), 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.

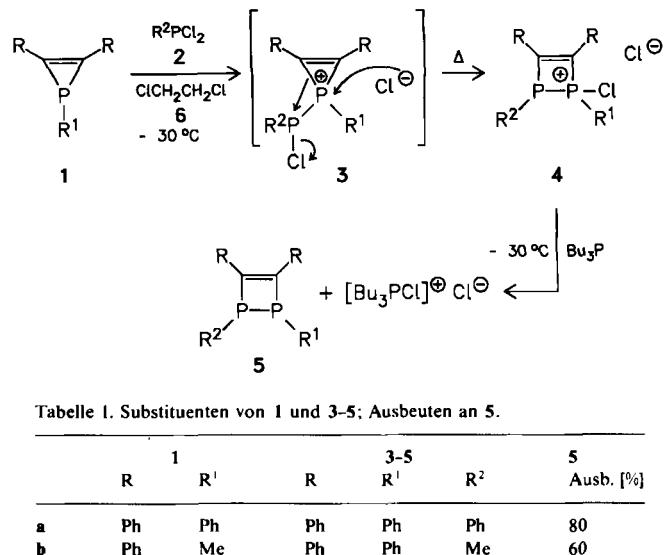


Tabelle 1. Substituenten von 1 und 3-5; Ausbeuten an 5.

	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	tBu	Ph	Ph	tBu	[a]
c'			Ph	tBu	Ph	20
d	Et	Ph	Ph	Me	Me	15
e	Et	Me	Et	Ph	Ph	70
f	Et	tBu	Et	Ph	Me	50
f'			Et	Me	Ph	15
g			Et	Ph	tBu	[a]
g'			Et	tBu	Ph	[a]
h			Et	tBu	Me	30

### [a] Unbefriedigende Ausbeute.

## 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-diphosphete **5** besondere Aufmerksamkeit. In einigen Fällen kann ihre Reaktivität durch das potentiell aromatische  $\pi$ -Elektronensextett 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 Dihydridiphosphete **5** noch wenig untersucht, sicherlich vor allem weil bisher eine einfache und allgemein anwendbare Synthese dieses Vierring-Systems unbekannt war. Das Hochtemperaturverfahren  $[(RP)_n + R'Ce\equiv CR']^{[2,3,5,6]}$  führt zu Produktgemischen und kann nur für die Synthese thermisch stabiler Verbindungen **5** genutzt werden. Das zweite Verfahren  $[RP(SiMe_3)_2 + ClCO-COCl]^{[4]}$  ist nicht sehr allgemein anwendbar, da es notwendigerweise zu  $Me_3SiO$ -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 Phenyl derivat **3a** konnte in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden: AB-System mit  $\delta(^3\text{P}) = -102.9$  (P<sup>0</sup>) und 67.6 (PCl) sowie  $^1\text{J}(\text{PP}) = 503$  Hz. Ohne  $\text{AlCl}_3$  lagert sich **3** sofort in das Dihydrodiphosphetiumsalz **4** um, das in situ mit  $\text{Bu}_3\text{P}$  zu **5** reduziert wird (Ausbeuten siehe Tabelle 1).

**4** entsteht vermutlich durch nucleophilen Angriff von  $\text{Cl}^-$  auf  $\text{P}^{\oplus}$  und die dadurch ausgelöste Ringöffnung. Das dabei gebildete carbanionische Zentrum reagiert mit der  $\text{P}-\text{Cl}$ -Bindung der ursprünglich exocyclischen Phosphinogruppe. Alle so erhaltenen 1,2-Dihydro-1,2-diphosphhete **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  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  verwendet werden (**5c**, **g**, **g'**).

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

1e [b]:  $^{31}\text{P}$ -NMR(6):  $\delta = -192$

1f [b]:  $^{31}\text{P}$ -NMR(6):  $\delta = -146.1$

**5b:**  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -47.97$  und  $-40.94$  ( $^1\text{J}(\text{PP}) = 78.6$  Hz).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.36$  (dd,  $J(\text{HP}) = 4.2$ , 12.7 Hz; Me—P).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 10.22$  (dd,  $J(\text{CP}) = 4.0$ , 34.7 Hz; Me—P).  $\text{MS: } m/z$  332 ( $M^+$ , 100%), 209 ( $\text{Ph}_2\text{C}_2\text{P}^{\oplus}$ , 25), 178 ( $\text{PhC}_2\text{P}^{\oplus}$ , 9).

**Se:**  $^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta = -62.06$  und  $+6.20$  ( $^1\text{J}(\text{PP})=92.8$  Hz).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.04$  (dd,  $J(\text{HP})=11.7$ , 1.0 Hz;  $\text{BuP}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 28.77$  (dd,  $J(\text{CP})=12.2$ , 7.3 Hz;  $\text{Me}$ ), 32.80 (d,  $J(\text{CP})=30.5$  Hz;  $\text{CMe}_3$ ).  $^{\text{MS}}$ :  $m/z$  374 ( $\text{M}^+$  100%), 318 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6$ , 64), 209 ( $\text{Ph}-\text{C}_2\text{H}_5$ , 11), 178 ( $\text{Ph}-\text{C}_2\text{O}_4^-$ , 3)

**5d:**  $^{1}\text{H-NMR}$ :  $\delta = -53.64$ . -  $^{1}\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.30$  (pseudo t; Me). -  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 9.81$  (pseudo t; Me). - MS:  $m/z$  318 ( $M^{+} + 3$  O, 15%), 302 ( $M^{+} + 2$  O, 100), 286 ( $M^{+} + O$ , 54), 271 ( $M^{+} + H$ , 26) (**5d** ist ebenso wie **5f** und **5h** sehr sauerstoffempfindlich).

**5f:**  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -39.75$  und  $-34.44$  ( $^1\text{J}(\text{PP}) = 62$  Hz). -  $\text{MS: } m/z$  284 ( $M^+ + 3 \text{ O}$ , 14%), 268 ( $M^+ + 2 \text{ O}$ , 40), 253 ( $M^+ + \text{OH}$ , 62), 237 ( $M^+ + \text{H}$ , 58), 113 (100)

**5b:**  $^3\text{P-NMR}$ :  $\delta = -63.68$  und  $+1.15$  ( $J(\text{PP}) = 74$  Hz);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.22$  (dd,  $J(\text{PH}) = 11.5, 0.8$  Hz;  $r\text{BuP}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 10.78$  (dd,  $J(\text{CP}) = 30.5, 6.1$  Hz;  $\text{MeP}$ );  $-\text{MS}$  (70 eV):  $m/z$  247 ( $M^{+} + 2$  OH, 28%), 216 ( $M^{+}$ , 4), 177 (100)

[a] Wenn nichts anderes angegeben: NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ ; 20eV-EI-Massenspektren. [b] Synthese gemäß [7]; *in situ*, ohne weitere Reinigung verwendet.

## *Arbeitsvorschriften*

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

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