

Während das Diastereomerenpaar (**4d/5d**) im ^1H -NMR-Spektrum noch deutlich zu unterscheiden war (siehe Tabelle 1), war im Fall (**8d/9d**) eine kernresonanzspektroskopische Zuordnung nicht mehr möglich. Die erzielte Selektivität betrug weniger als 1.5% *ee*, wie der Vergleich der Drehwerte des freigesetzten Alkohols (**10d/11d**) und der aus angereichertem 2-Phenylpropandiol **12** (*S*:*R* = 3.3:1 \cong 54% *ee*) hergestellten Referenzverbindung (**10d/11d**)^[12] ergab. Auch das durch 250MHz- ^1H -NMR^[13] ermittelte Verhältnis von (**8c/9c**) lag mit $\leq 1.1:1$ (\cong 5.0% *de*) deutlich niedriger als das der entsprechenden Oxymethylen-Diastereomere (**4c/5c**)^[14].

Mit den vorliegenden Experimenten konnte gezeigt werden, daß über eine Oxymethylenstruktur eine asymmetrische Induktion mit vorhersagbarer Richtung (wenn auch mit schwach abnehmender Selektivität bei Kettenverlängerung) möglich ist. Betrachtet man die Reaktion unter dem formalen Aspekt einer 1,n-asymmetrischen Induktion, so ergibt sich für (**4d/5d**) mit dem Verhältnis 2:1 (\cong 33% *de*) der bisher höchste uns bekannte Wert für eine 1,10-asymmetrische Induktion. Unter dem Blickpunkt eines natürlichen Verwandtschaftssystems chiraler Verbindungen^[3], basierend auf stereoelektronischen Effekten, entspricht die Richtung der durch eine Linksschraube bewirkten Reaktion grundsätzlich jener, welche durch eine Acetalgruppe der B-Familie (Konfiguration wie α -L-Glucose oder β -D-Glucose) induziert wird. Konsequenterweise ergibt sich somit eine Korrelierbarkeit von α -D-Glucose (acetalisches Zentrum vom A-Typ) mit einer rechtsgängigen Oxymethylen-schraube.

Das tatsächliche Auftreten von Oxymethylenstrukturen in Gegenwart von Silicaten unter potentiell präbiotischen Bedingungen, gemeinsam mit der vorhersagbaren Spezifität der enantiomerenreinen Schraube, lassen es als möglich erscheinen, daß optisch aktiver Paraformaldehyd eine Rolle bei der Amplifikation der Chiralität im Laufe der chemischen Evolution gespielt hat.

Arbeitsvorschriften

Die Verbindungen **2** bis **5**, jeweils **b**, **c**, **d**, wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert. Daten hierzu sowie in diesem Beitrag nicht erwähnte experimentelle Details siehe: P. Ettmayer, *Diplomarbeit*, Technische Universität Wien 1987. Die Verbindungen **6** bis **11**, jeweils **c** und **d**, wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid: 5.4 mL (3.82 mmol) einer 0.705 M MeMgI-Lösung wurden mit 5 mL Ether verdünnt, gekühlt und mit 0.636 mmol Keton **3** in 10 mL wasserfreiem Ether versetzt. Nach 20 min wurde mit 10 mL Petroether verdünnt und mit 20 mL 10% NH_4Cl -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde einmal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft.

Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid und Zinkchlorid: 0.636 mmol Keton **3** wurden in 10 mL wasserfreiem Ether gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 150 mg (1.1 mmol) ZnCl_2 in 10 mL wasserfreiem Ether versetzt. Nach 15 min wurde die trübe Lösung auf einmal zu einer auf -40°C gekühlten Lösung von 5.4 mL (3.82 mmol) einer 0.705 M MeMgI-Lösung und 5 mL wasserfreiem Ether gegeben. Nach 20 min wurde die heterogene Reaktionslösung mit 30 mL Petroether verdünnt und mit 20 mL 10% NH_4Cl -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde einmal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft.

Umsetzung mit Methylolithium: Es wurde in Ether analog zur Reaktion mit Methylmagnesiumiodid gearbeitet.

Eingegangen am 9. Mai,
veränderte Fassung am 18. Juli 1988 [Z 2751]

[1] W. F. Huebner, *Science (Washington, D.C.)* 237 (1987) 626, 628.

[2] A. Novak, E. Whalley, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 1484; R. M. Minyaev, Yu. A. Zhdanov, I. I. Zakharov, V. I. Minkin, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* 16 (1974) 190.

[3] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Göstl, B. Oberhauser, H. Völlenkle, *Angew. Chem.* 99 (1987) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 442; E. Wagner, *Dissertation*, Technische Universität Wien 1987.

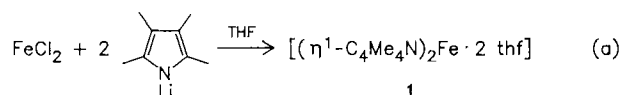
- [4] a) A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects on Oxygen*, Springer, Berlin 1983; b) P. Deslongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry (Org. Chem. Ser. Vol. 1)*, Pergamon, Oxford 1983, zit. Lit.
- [5] Es wurden 35.8% **2a**, 19.0% **2b**, 6.9% **2c**, 4.3% **2d** und 11.5% **1a** erhalten. Weitere experimentelle Daten sowie ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren von **2a** siehe [3].
- [6] **3a** konnte mit 70%, **3b** mit 72%, **3c** mit 66% und **3d** mit 66% Ausbeute erhalten werden. Sämtliche Produkte sind bei Raumtemperatur laut 90MHz- ^1H -NMR- und 22.5MHz- ^{13}C -NMR-Spektren einheitliche Verbindungen.
- [7] a) Die absolute Konfiguration von (**4a/5a**) konnte über den Drehwert des literaturbekannten Alkohols [7b] bestimmt werden, der aus (**4a/5a**) durch Methanolyse (Abspaltung der Schutzgruppe **1** unter saurer Katalyse in Methanol) gewonnen wurde; b) siehe E. L. Eliel, J. P. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 23.
- [8] Wir nehmen an, daß eines der freien Elektronenpaare am Acetalsauerstoff mit dem σ^* -Orbital der C-O-Bindung im Ring *exo*-anomer stabilisiert und das Arylketon so angeordnet ist, daß eine weitere anomere Stabilisierung durch n- σ^* -Wechselwirkung des zweiten Elektronenpaares am Acetalsauerstoff mit dem σ^* -Orbital der C-CO-Aryl-Bindung möglich ist. Einen Hinweis auf diese Konformation erhielten wir durch Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **2a**.
- [9] [2R-[2a(R*),3a α ,4a,7a,7a α]]-2-[(Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzo-furan-2-yl)oxy]-1-phenylbutan-1-on.
- [10] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 556.
- [11] Die Verbindungen **6c** und **6d** wurden analog Literaturvorschriften synthetisiert: D. J. Pasto, K. Garves, M. P. Serve, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 774.
- [12] $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -18.5$ ($c = 3.5$, Ether), bezogen auf 100% *ee*.
- [13] Ausgewählte ^1H -NMR-Daten zur Unterscheidung des Diastereomerenpaares **8c/9c**: **8c**, $\delta = 3.979$ (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, 7aH), **9c**, $\delta = 3.968$ (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, 7aH) (NMR-Spektren: Bruker Spectrospin, 250 MHz, CDCl_3 , 20°C , bezogen auf TMS).
- [14] Der Drehwert war mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1.4$ ($c = 2.6$, Ether), bezogen auf 100% *ee*, zu niedrig für einen aussagekräftigen Vergleich.

Gibt es ein 1,1'-Diazaferrocen?*

Von Norbert Kuhn*, Eva-Maria Horn, Roland Boese und Norbert Augart

Während der formale Austausch von CH-Gruppen gegen Phosphoratome in Ferrocen^[1] kürzlich mit der Synthese von „ FeP_{10} “^[1e] einen Höhepunkt erreichte, gelten Diazaferrocene und ihre stickstoffreicheren Analoga seit 20 Jahren als instabil^[2]. Die kürzlich demonstrierte Stabilisierung stickstoffhaltiger Metallocene durch Permethylierung des heterocyclischen Rings^[3] veranlaßte uns, die Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{N})_2\text{Fe}]$ zu versuchen.

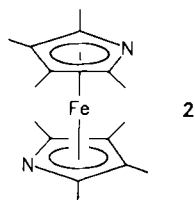
In dem durch Umsetzung von FeCl_2 mit $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NLi}$ in Tetrahydrofuran zugänglichen Komplex **1** [Gl. (a)] liegen in Lösung, wie aus den δ -Werten der Ring-C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 119.81, 113.05$) ersichtlich ist, N-koordinierte Pyrrolylliganden vor. **1** ist in festem Zustand unter Argon sowie bei -40°C in THF und Toluol stabil.



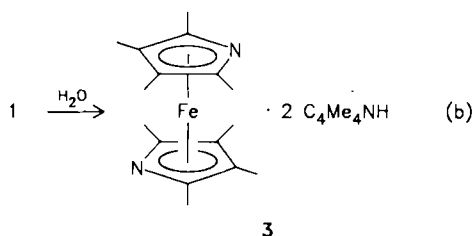
[*] Prof. Dr. N. Kuhn, Dipl.-Chem. E.-M. Horn
Fachbereich 6 der Universität-Gesamthochschule
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1
Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. N. Augart
Institut für Anorganische Chemie der
Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Heterocyclen als Liganden, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für Unterstützung. – 2. Mitteilung: [9].

Bei Raumtemperatur zersetzt es sich jedoch in Lösung in einigen Stunden unter Freisetzung von THF; das gesuchte 1,1'-Diazaferrocen **2** läßt sich hierbei *nicht* nachweisen.



Die Zersetzung von **1** wird durch geringe Mengen an Wasser wesentlich beschleunigt [Gl. (b)]. Als Reaktionsprodukt läßt sich in brauchbaren Ausbeuten das stabile Addukt **3** isolieren^[4].



Im Kristall liegt **3** als zentrosymmetrisches Molekül vor (Abb. 1)^[5]. Die coplanaren η^5 -Pyrrolliganden sind gestaffelt angeordnet, und die Stickstoffatome befinden sich in *anti*-Position. Darüber hinaus sind sie über Wasserstoffbrücken mit jeweils einem weiteren Tetramethylpyrrolmolekül, dessen Ebene nahezu senkrecht (81.2°) zu der des η^5 -Liganden ist, verbunden. Sämtliche C_4N -Ringe sind im Rahmen der Meßgenauigkeit planar. Die Verbindungslinie zwischen den geometrischen Mitten der η^5 -Liganden bildet mit dem Lot vom Koordinationszentrum Fe auf die mittlere Ebene der Liganden einen Winkel von 1.6° , wobei die Projektion des Koordinationszentrums geringfügig in Richtung auf das Stickstoffatom verschoben ist. Der Abstand zwischen der Ringmitte und dem Eisenatom liegt mit 1.651 \AA im Erwartungsbereich.

In den an Eisen η^5 -koordinierten Pyrrollringen sind die CN- sowie die benachbarten CC-Bindungen ca. 0.03 bzw. 0.06 \AA länger als in den nicht direkt an das Koordinationszentrum gebundenen Ringen, während die dem Stickstoffatom gegenüber liegende CC-Bindung geringfügig kürzer ist. Ebenfalls deutlich sichtbar ist die Reduzierung der Winkel an den Stickstoffatomen der η^5 -Liganden ($106.2(2)$ gegenüber $109.8(2)^\circ$) verbunden mit einer Aufweitung der Winkel an den den Stickstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatomen um ca. 3° .

Das Wasserstoffatom der unsymmetrischen Wasserstoffbrücke ist primär dem stärker basischen Stickstoffatom N2 zugeordnet ($H2-N2 \text{ } 0.806, H2-N1 \text{ } 2.224 \text{ \AA}$); der NHN-Winkel (163.1°) ist für Bindungen dieser Art üblich^[6].

In Lösung belegen die ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Ring-C-Atome ($\delta = 120.56, 113.76, 99.29$ und 84.36) für **3** das Vorliegen η^5 - und η^1 -koordinierter Pyrrole. Die Wasserstoffbrücken sind so stabil, daß die η^1 -Pyrrolliganden bei Raumtemperatur durch Zugabe von Tetramethylpyrrol im Überschuß nicht ausgetauscht werden.

Die *anti*-Position der Ringheteroatome in **3** steht im Gegensatz zu den Strukturen bekannter 1,1'-Diphospha- und 1,1'-Diarsaferrocene^[1b,7]. Offenbar leistet die mit der Bildung der Wasserstoffbrücke verbundene Reduzierung der Ladungsdichte an den Stickstoffatomen einen wesentli-

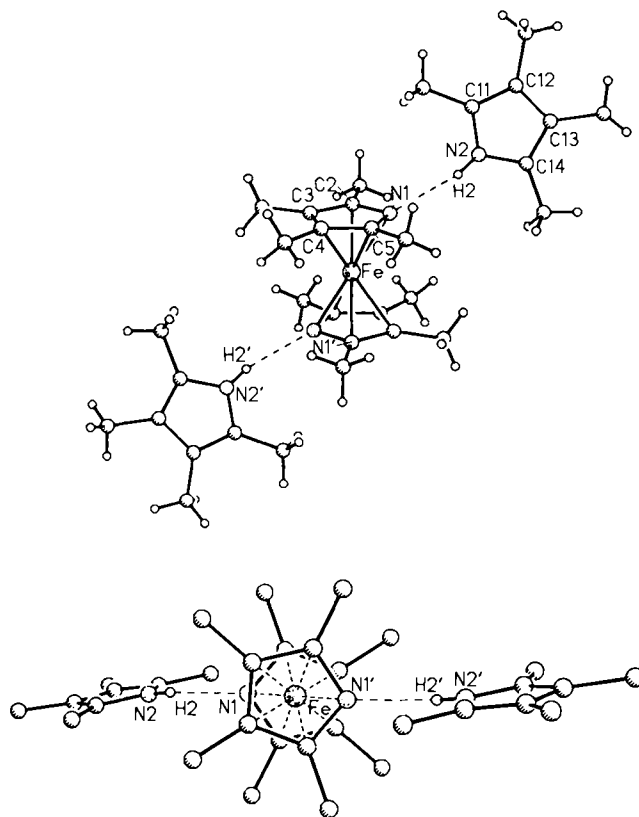


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe-N1 $2.015(2)$, Fe-C2 $2.023(3)$, Fe-C3 $2.064(3)$, Fe-C4 $2.066(3)$, Fe-C5 $2.019(3)$, N1-C2 $1.395(3)$, C2-C3 $1.414(4)$, C3-C4 $1.413(4)$, C4-C5 $1.407(4)$, N1-C5 $1.390(3)$, N2-C11 $1.371(3)$, C11-C12 $1.355(3)$, C12-C13 $1.425(3)$, C13-C14 $1.352(4)$, N2-C14 $1.365(3)$, H2-N2 0.806 , H2-N1 2.224 , Fe-C_N(Zentrum) 1.651 ; N1-C2-C3 $109.8(2)$, C2-C3-C4 $107.0(2)$, C3-C4-C5 $106.6(2)$, C4-C5-N1 $110.5(2)$, C2-N1-C5 $106.2(2)$, N2-C11-C12 $107.4(2)$, C11-C12-C13 $107.5(2)$, C12-C13-C14 $107.5(2)$, C13-C14-N2 $107.7(2)$, C11-N2-C14 $109.8(2)$, N1-H2-N2 163.1 , C_N(Zentrum)-N1-H2 152.7 , Interplanarwinkel [C(2-5)N1]·[C(11-14)N2] 81.2 .

chen Beitrag zur Stabilität des 1,1'-Diazaferrocensystems in **3**^[8] und weist einen Weg zur Stabilisierung stickstoffreicher Metallocene.

Experimentelles

1: 1.57 g (12.4 mmol) wasserfreies FeCl_2 werden mit 2.58 g (20 mmol) $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NLi}$ (aus $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NH}$ und $n\text{BuLi}$) in 30 mL THF 10 min gerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird bei -40°C mit 20 mL Toluol extrahiert. Nach Zugabe von 20 mL n -Pentan kristallisiert **1** bei -78°C als ockerfarbener Feststoff. Ausbeute: 2.13 g (48%). - $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -40°C , TMS int.): $\delta = 3.50$ (m, 8 H ; OCH_2), 1.97 (s, 12 H ; C(2,5)- CH_3), 1.93 (s, 12 H ; C(3,4)- CH_3), 1.43 (m, 8 H ; CCH_2). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -40°C , TMS int.): $\delta = 119.81$ (C2,5), 113.05 (C3,4), 68.42 (OCH_2), 26.26 (CCH_2), 11.33 (C2,5- CH_3), 9.73 (C3,4- CH_3). - MS (70 eV): m/z 300 ($[\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]$, 100%).

3: 2.50 g (5.60 mmol) **1** werden in 30 mL Dichlormethan gelöst und mit 0.2 mL Wasser versetzt. Der aus dem Filtrat nach 10 min erhaltliche Komplex **3** kristallisiert aus Dichlormethan bei -78°C als orangegelber, stabiler Feststoff. Ausbeute: 909 mg (59.4% bezogen auf $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NH}$). - $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS int.): $\delta = 2.05$ (s, 12 H ; C2,5- CH_3), 1.95 (br. s, 24 H ; C11,12,13,14- CH_3), 1.57 (s, 12 H ; C3,4- CH_3), NH nicht beobachtet. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS int.): $\delta = 120.56$ (C11,14), 113.76 (C12,13), 99.29 (C2,5), 84.36 (C3,4), 12.62 (C11,14- CH_3), 10.98 (C2,5- CH_3), 9.21 (C3,4- CH_3), 8.77 (C12,13- CH_3). - MS (70 eV): m/z 300 ($[\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{Me}_4\text{NH}]$, Fragment höchster Masse).

Eingegangen am 24. Mai,
veränderte Fassung am 29. Juni 1988 [Z 2775]

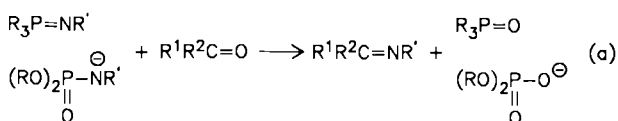
- [1] a) F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3537; b) G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *ibid.* **102** (1980) 994; c) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146; d) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **99**

- (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59; e) M. Baudler, S. Akpapgolou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *ibid.* 100 (1988) 288 bzw. 27 (1988) 280.
- [2] F. Seel, V. Sperber, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 405.
- [3] N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, D. Bläser, R. Boese, *Angew. Chem.* 100 (1988) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 579.
- [4] Der Ablauf dieser Reaktion ist noch unklar; gegen das Auftreten von 2 als Zwischenstufe spricht, daß sich 3 nach Zugabe von Tetramethylpyrrol zu Lösungen von 1 nicht nachweisen läßt. 3 ist auch durch Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ mit $\text{C}_4\text{Me}_4\text{NLi}$ nicht zugänglich.
- [5] 3: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 8.1538(17)$, $b = 8.9063(19)$, $c = 21.817(5)$ Å, $\beta = 93.350(19)^\circ$, $V = 1581.7(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.49$ g cm⁻³, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Scanbereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 2780 unabhängige Reflexe, 2309 beobachtet ($F_0 \geq 4\sigma(F_0)$), $R = 0.039$, $R_w = 0.049$, $w^{-1} = (\sigma^2(F_0) + 0.00391 \times F_0^2)$. Anzahl der verfeinerten Parameter 205, maximale Restelektronendichte 0.23 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 183, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Vgl. hierzu I. Olovsson, P.-G. Jönsson: *The Hydrogen Bond*, Schuster-Zundel-Sandorfy, Amsterdam 1976.
- [7] P. L. Chiche, J. Galy, G. Thiollot, F. Mathey, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 1344.
- [8] Dies entspricht der Argumentation in [2]. Zusätzlich stabilisierend wirkt hier wohl die Blockierung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom; erwähnenswert ist jedoch, daß in der Reihe der Azaferrocene bei $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{C}_4\text{Me}_4\text{N})]$ trotz dort höchster Stickstoff-Basizität ein Stabilitätsmaximum erreicht wird: N. Kuhn, E. Zauder, unveröffentlicht.
- [9] N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, *Inorg. Chim. Acta* 149 (1988) 163.

Ein neuer Zugang zur PC-Doppelbindung: Die „Phospha-Wittig“-Reaktion

Von Angela Marinetti und François Mathey*

Zur klassischen Wittig- und Wittig-Horner-Olefinierung von Carbonylverbindungen gibt es einige weniger bekannte Entsprechungen in der Stickstoffchemie^[1] [Gl. (a)]. Wir fragten uns daher, ob es möglich sein würde, den Reaktionstyp (a) auf Phosphor zu übertragen. In der Praxis bedeutete dies zunächst, daß ein allgemeiner und schneller Zugang zu Phosphorverbindungen vom Typ 1 oder 2 zu finden war.

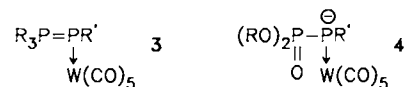


Zwar sind einige Phosphoranylidendiphosphane 1 bekannt^[2], doch scheinen diese nur dank spezieller Substituenten stabil zu sein. Ein Anion vom Typ 2 ist, soweit wir wissen, bisher nicht beschrieben worden^[3]. Eine zusätzliche Stabilisierung des zweifach koordinierten Phosphoratoms schien daher unabdingbar für eine einfachere Synthese von Verbindungen des Typs 1 und 2.

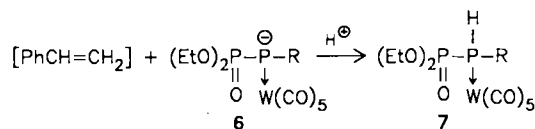
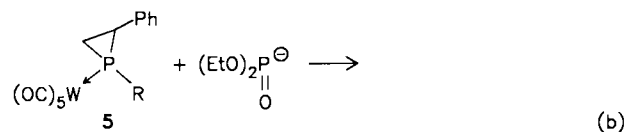


Folglich konzentrierten wir uns auf die Synthese der komplexierten Spezies 3 und 4, vor allem, da bekannt ist, daß eine PC-Doppelbindung, die ja letztlich das Ziel dieser Arbeiten war, durch eine P–W(CO)₅-Bindung stark stabilisiert wird^[4].

[*] Prof. Dr. F. Mathey, Dr. A. Marinetti
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition
DCPH, Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (France)

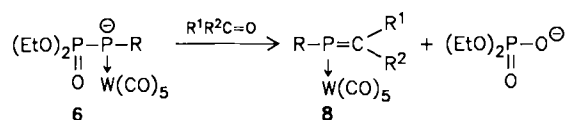
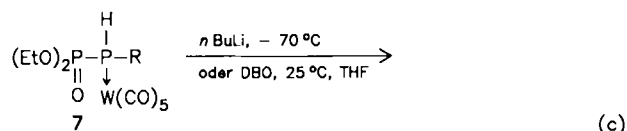


Nach einigen ergebnislosen Versuchen gelang es, eine geeignete Synthese für sekundäre Phosphorylphosphankomplexe wie 7 aus den entsprechenden Phosphirankomplexen 5 zu finden^[5] [Gl. (b)].



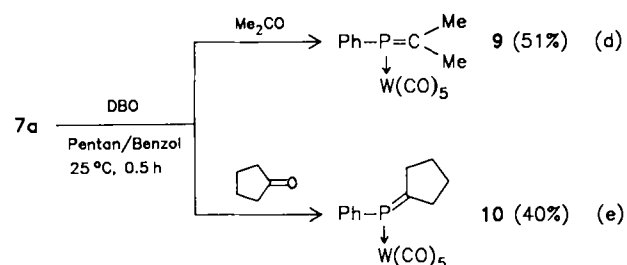
a, R = Ph; b, R = Me

Die stabilen Phosphorylphosphankomplexe 7 liefern mit *n*BuLi oder basischen tertiären Aminen (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DBO)) in THF wieder die korrespondierenden Anionen 6. Diese reagieren leicht mit Aldehyden und Ketonen zu den erwarteten Phosphaalkenkomplexen 8 [Gl. (c)], die entweder isoliert oder mit einer Reihe von Reagentien abgefangen werden können.



Einige Beispiele sollen nun die Möglichkeiten, die diese Reaktionsfolge bietet, veranschaulichen (wichtige spektroskopische Daten der Produkte enthält Tabelle 1).

Die Reaktion von 7a mit DBO und Aceton oder Cyclopentanone liefert die stabilen Phosphaalkenkomplexe 9 bzw. 10 [Gl. (d) und (e)]. Diese Komplexe wurden chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan als Eluens).



Die mit Aldehyden entstehenden Phosphaalkenkomplexe sind weniger stabil; daher ließen wir sie in situ mit Methanol oder konjugierten Dienen weiterreagieren [Gl. (f)–(h)]. Der Phosphaalkenkomplex 11 wurde in situ ³¹P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Wird der Phenylsubstituent (7a) durch einen Methylsubstituenten (7b) er-