

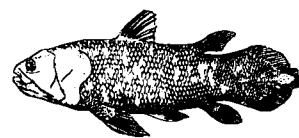
Abb. 3. Schema der Kondensation von M_6X_{12} -Clustern in verschiedenen Verbindungen. a) Das Oktaeder entspricht in allen Bildern dem M_6 -Kern im M_6O_{12} -Cluster; b) Oktaederdoppel im $Nb_{11}O_{20}$ -Cluster; c) Teil der Oktaederkette in der Struktur von TiO (Tiefemperaturform); d) Ausschnitt der Oktaederschicht in $Ba_2Nb_5O_9$; e) Teil der NbO-Struktur mit allseitig spitzenverknüpften Oktaedern.

Inzwischen kennt man viele Strukturen mit diskreten Nb_6O_{12} -Clustern^[9, 15–21]. Im hier beschriebenen $Nb_{11}O_{20}$ -Cluster ist der erste Schritt einer Kondensation realisiert, die über die hypothetischen Oligomere der allgemeinen Zusammensetzung $M_{5n+1}O_{8n+4}$ (n = Zahl der Oktaeder) zur Kette M_5O_8 führt, welche das charakteristische Bauelement in der Struktur von TiO (Tiefemperaturform) ist^[1, 22]. In den erst kürzlich gefundenen Verbindungen $Sr_2Nb_5O_9$ und $Ba_2Nb_5O_9$ sind Nb_6O_{12} -Cluster über vier Oktaederspitzen zu Schichten kondensiert^[23, 24]. Die Verknüpfung über alle Oktaederspitzen führt schließlich nach $Nb_{6/2}O_{12/4}$ zur Struktur des NbO^[2]. Die Existenz eines Phasoids im Ba/Nb/O-System mit ungeordneten Bruchstücken der NbO-Struktur in einer Perowskitmatrix^[24, 25] läßt eine Fülle weiterer Zwischenstufen erwarten.

Eingegangen am 17. Juli 1989 [Z 3445]

- [1] A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1.
- [2] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* 76 (1964) 833.
- [3] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, M. Decroux, Ø. Fischer, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* 288 (1979) 429.
- [4] R. Chevrel, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 25.
- [5] R. Chevrel, M. Sergent in J. Rouxel (Hrsg.): *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht, Niederlande 1986, S. 315.
- [6] H. Mattausch, A. Simon, E.-M. Peters, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3428.
- [7] A. Simon, W. Mertin, H. Mattausch, R. Gruehn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 845.
- [8] S. J. Hibble, A. K. Cheetham, A. R. L. Bogle, H. R. Wakerley, D. E. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3295.
- [9] A. Simon, *Angew. Chem.* 100 (1988) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 159.
- [10] R. Dronskowski, A. Simon, *Angew. Chem.* 101 (1989) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 758.

[11] Wie z. B. die Quastenflosser (*Crossopterygii*, insbesondere *Latimeria*):



- [12] Getrocknetes KF (Merck, p. a.), Al_2O_3 , NbO und NbO_2 (Ventron) im Verhältnis 3:1:2:8 wurden zu einer Tablette gepreßt und in einer unter Ar zugeschweißten Nb-Kapsel (durch Quarzampulle vor Oxidation geschützt) 23 d bei 880 °C getempert. Das Produkt bestand aus kleinen, schwarzen Oktaedern (EDAX: Al, Nb, K) und farblosen Kristallen (Al, K) neben mikrokristallinen Anteilen. Der Produkt enthielt 1,00(3)% F entsprechend der Formel $K_4Al_2Nb_{11}O_{20.2}F_{0.8}$ und zeigte im Guinier-Diagramm ($a = 878.6(1)$, $c = 1263.7(1)$ pm) nur wenig Fremdphasenanteile. Die Verbindung ist zwischen 50 und 350 K temperaturunabhängig paramagnetisch ($\chi_m \approx 1.26 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) und halbleitend. Unter fluoridfreien Bedingungen ($KNbO_3$ (Puratronic), Al_2O_3 , NbO und Nb (Alfa) im Verhältnis 4:1:6:1; Tablette, Korundtiegel in Quarzampulle unter Ar, 1 d bei 1100 °C) bekommt man ein heterogenes Produkt, das nach Guinier-Aufnahmen viel $K_4Al_2Nb_{11}O_{21}$ enthält ($a = 879.9(1)$, $c = 1252.7(1)$ pm).
- [13] Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139), $Z = 2$, $a = 878$, $c = 1258$ pm (CAD4-Diffraktometer); $Mo_{K\alpha}$: 229 Reflexe, davon 202 Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$, $R_{(int)} = 8.27$, $R_{(iso)} = 6.09$, $\rho_{\text{ber}} = 5.35 \text{ g cm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53992, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] Einzelheiten über die verwendeten Parametersätze und die Rechnungen sind in [15] angegeben.
- [15] J. Köhler, G. Müller, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 568 (1989) 8.
- [16] D. M. Evans, L. Katz, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 459.
- [17] B. O. Marinder, *Chem. Scr.* 11 (1977) 97.
- [18] R. Burnus, J. Köhler, A. Simon, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 536.
- [19] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 106.
- [20] J. Köhler, A. Simon, S. J. Hibble, A. K. Cheetham, *J. Less Common Met.* 142 (1988) 123.
- [21] J. Köhler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 572 (1989) 7.
- [22] D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, A. S. Malin, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 307.
- [23] G. Svensson, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 437.
- [24] G. Svensson, *Dissertation*, Stockholm 1989.
- [25] G. Svensson, *Solid State Ionics*, im Druck.

Ta₂Se: Ein tantalreiches Selenid mit einer neuen Schichtstruktur

Von Bernd Harbrecht*

Präparative Untersuchungen in tantalreichen Systemen, die als weitere Komponenten ein Eisengruppenmetall M und Schwefel oder Selen enthalten, führten zu $M_2Ta_9S_6$ und $M_2Ta_{11}Se_8$, neuartigen intermetallischen Verbindungen mit bemerkenswerten strukturellen^[1] und elektronischen^[2] Eigenschaften. Für Chalkogenide mit dreidimensional ausgedehnten metallischen Bindungsbereichen^[3] werden auffällig lichte, clusterartig aufgebaute Strukturen gefunden, die von Kanälen, umhüllt von Chalkogenatomen, durchzogen werden. Völlig anders sind die binären Tantal-sulfide Ta₂S und das monoklin kristallisierende Ta₆S^[4] aufgebaut: Ihre Metallgerüste bestehen aus verzerrten, zentrierten Ta₁₃-Ikosaedern, die sich längs einer „fünffächigen Drehachse“ zu Strängen $-\frac{1}{\infty}[TaTa_{10/2}]$ – durchdringen. Neue Vertreter dieser Klasse sind die Substitutionsphasen $M_xTa_{6-x}S$ ($M = V, Cr$; $x \leq 2.5$)^[5], die triklone Modifikation von Ta₆S^[6] und Ta₃S_{1.8}^[7].

[*] Dr. B. Harbrecht
Fachbereich Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-4600 Dortmund 50

Ähnlich reduzierte Tantalselenide waren bislang unbekannt: TaSe, Ta_{1.64}Se₂ und Ta₂Se₃ werden als selenärmste Phasen aufgeführt^[8]. Durch Reduktion von TaSe₂ mit Tantal in der Schmelze konnten wir erstmals Ta₂Se darstellen, dessen einfache Struktur für derart metallreiche Verbindungen^[3] einzigartige Bindungsverhältnisse widerspiegelt.

Zur Synthese von Ta₂Se wird ein gepreßtes Gemenge (ca. 1 g) von Ta und TaSe₂, das sich aus den Elementen (Ta:Se 2:1) im evakuierten und abgeschmolzenen Quarzglasrohr bei 1170 K bildet, im Lichtbogen (35 V, ca. 60 A) auf einem wassergekühlten Kupferblock unter Argon (0.11 MPa) beidseitig kurz aufgeschmolzen. Unter diesen Bedingungen sind die Massenverluste, bedingt durch Verdampfen von Selen, kleiner als 0.8 %. Das metallisch glänzende Produkt zerfällt allmählich an der Luft. In Übereinstimmung mit der Einkristallstrukturanalyse^[9] liefern die Auswertungen von Guinier-Aufnahmen Ta- und Se-reicherer Präparate keine Hinweise auf eine merkliche Phasenbreite.

Ta₂Se kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (Tabelle 1), der mit der kubisch-innenzentrierten Anordnung des Tantals

Tabelle 1. Strukturparameter von Ta₂Se [9]: Raumgruppe $P4/nmm-D_{4h}^7$ (Nr. 129), $Z = 2$; $a = 337.5(1)$, $c = 983.2(1)$ pm; alle Atome belegen die Punktlage $2c$ ($4mm$ -Symmetrie): $1/4$ $1/4$ z (Inversionszentrum im Ursprung); B_{Ta} in 10^4 pm², U_{Ta} in pm², $U_{\text{Se}} = 0$.

Atom	$z[a]$	B_{Ta}	U_{Ta}	U_{Se}
Ta1	0.0776(2) [1/12]	0.36(2)	46(5)	44(8)
Ta2	0.7553(3) [3/4]	0.54(2)	63(6)	79(9)
Se1 [Ta3]	0.3665(6) [5/12]	0.70(6)	80(10)	110(20)

[a] Zum Vergleich sind die Positionsparameter von bcc-Ta, transformiert nach $P4/nmm$, in eckigen Klammern mit aufgeführt [10].

(bcc-Ta) symmetrieverwandt ist^[10]. Ausgehend von bcc-Ta läßt sich die Struktur von Ta₂Se formal als „geordnete Substitutionsphase“ oder als „Insertionsphase“ auffassen. Jeweils nach vier Ta-Schichten – die Abfolge entspricht der längs a in bcc-Ta – sind zwei Se-Schichten eingelagert (Abb. 1). Die wenig oxidierten metallischen Bereiche werden von den Ta1-Atomen gebildet, die jeweils primär von dreizehn Ta-Atomen (4×283.3 , 4×289.7 , 1×316.9 , 4×337.5 pm) und einem Se-Atom (284.1 pm) umgeben sind. Die peripheren, den Se-Atomen benachbarten Schichten werden von Ta2 aufgebaut. Sie haben vier Se-Atome (267.0 pm) und neun Ta-Atome (4×289.7 , 316.9 , 4×337.5 pm) als nächste Nachbarn. Die zur Koordinationszahl 14 ergänzenden Se-Atome liegen in angrenzenden Verbänden Se-Ta-Ta-Ta-Ta-Se und sind mit 382.2 pm für schichten-durchgreifende Ta-Se-Bindungen zu weit entfernt. Die kristallchemisch unterschiedliche Funktion der Ta-Atome kommt auch in den mittleren Abständen Ta1-Ta (304.5 pm) und Ta2-Ta (313.6 pm) zum Ausdruck; sie ist aber nicht so ausgeprägt wie in Ta₂S (289 und 314 pm)^[4].

Größere Verzerrungen der innenzentrierten Packung als in den bcc-Ta-Fragmenten ergeben sich durch spezifische Ver-rückungen der Se-Schichten (vgl. Tabelle 1). Daß die Struktur zwischen den Se-Schichten „aufgerissen“ ist, macht die azentrische Koordinationsfigur um das Se-Atom deutlich: Starke Bindungen bestehen wie beim Atom Se3 in Fe₂Ta₁₁Se₈ ($\langle d(\text{Ta-Se}) \rangle = 270.1$ pm)^[11] nur zu fünf Ta-Atomen (4×267.0 , 284.1 pm) eines Ta-Fragmentes. Der kürzeste Abstand zwischen Se-Atomen benachbarter Schichten beträgt 354.7 pm. Offensichtlich besorgen vander-Waals-Wechselwirkungen den Zusammenhalt der Verbände Se-4Ta-Se.

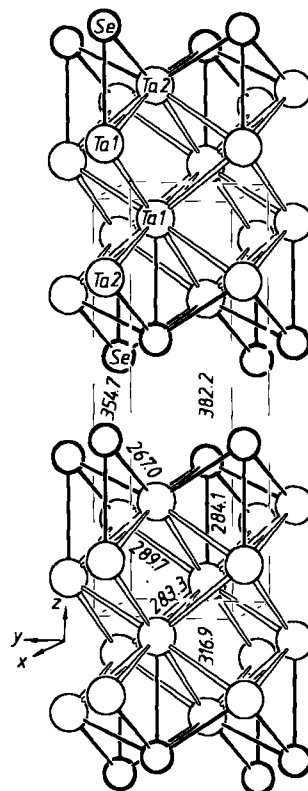


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung der Struktur von Ta₂Se; Atome im Abstand < 315 pm sind durch Striche verbunden.

Diesen Befunden nach kann Ta₂Se strukturell nicht den homomorphen ternären Nitriden vom CrNbN-Typ^[11] zugeordnet werden. Deren Metallteilstruktur ist isotyp mit γ -CuTi^[12], einer ebenfalls bcc-verwandten AB-Struktur gleicher Symmetrie. Die N-Atome besetzen die Lücken der verzerrten Oktaeder, die bei CrNbN von fünf Nb-Atomen und einem Cr-Atom gebildet werden. Der Symmetriebeziehung zur bcc-Anordnung zufolge beträgt das ideale $c:a$ -Verhältnis für γ -CuTi 2 (γ -CuTi: 1.905; CaGaN: 2.117^[13]), für Ta₂Se aber 3 (real: 2.957).

Ta₂Se ist der Klasse quasi-zweidimensionaler Materialien zuzuordnen und ist ihr bislang metallreichster Vertreter. Auf seine elektronischen Eigenschaften darf man gespannt sein (z. B. ^[14]).

Eingegangen am 23. Mai 1989 [Z 3355]

- [1] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *J. Less-Common Met.* 115 (1986) S. 177; B. Harbrecht, *ibid.* 124 (1986) 125; *ibid.* 141 (1988) 59.
- [2] M. J. Calhorda, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4679.
- [3] H. F. Franzen, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 1; A. Simon, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1; B. Harbrecht, *Habilitationsschrift*, Universität Dortmund 1989.
- [4] H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 1736; *ibid.* B26 (1970) 125.
- [5] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 551 (1987) 74; B. Harbrecht, *Vortragstag. Fachgruppe Festkörperchemie (Ges. Dtsch. Chem.) 8th*, Erlangen 28.–30. September 1988.
- [6] B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* 138 (1988) 225.
- [7] H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* 24 (1989) 191.
- [8] E. Revolinisky, B. E. Brown, D. J. Beerntsen, C. H. Armitage, *J. Less-Common Met.* 8 (1965) 63; E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 513; R. Huisman, F. Kadijk, F. Jelinek, *J. Less-Common Met.* 12 (1967) 423; *ibid.* 21 (1970) 187.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Vierkreisdiffraktometer CAD 4B (Enraf-Nonius), Ag_{Kα}, Graphitmonochromator; Structure Determination Package (B. A. Frenz), Graphik: SCHAKAL (E. Keller); Kristallgröße:

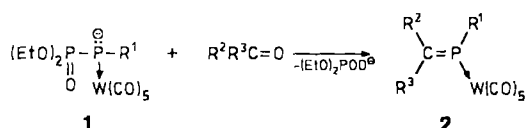
0.20 × 0.10 × 0.02 mm³, ω-2θ-Scans, 2θ_{max} = 44°, 652 Reflexe (± h, k, l), empirische Absorptionskorrektur, R_{int}(F_o) = 0.034, 97 symmetrieunabhängige Reflexe mit I_o ≥ 1 σ(I_o), 11 Variable (k_{res} = 2.20 × 10⁻⁷); R(F_o)/R_w (w = 1) = 0.038/0.042; max. Restladungsdichte normiert auf ρ_{max} (Se) = 0.027. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54191, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] *hcr*-Ta läßt sich nach dreifachem minimalem Symmetrieabbau (*I* 4/m $\bar{3}$ 2/m - *h*(3) → *I* 4/m 2/m 2/m - *k*(2) → -*e*(3) [*c*' = 3*c*] → *P* 4/n 2₁/m 2/m) in der Raumgruppe von Ta₂Se aufstellen. Die kubische Symmetrie wird dann zurückgehalten, wenn die *z*-Parameter der ansonsten unabhängigen drei Ta-Positionen (Punktlage 2*c*: 1/4 1/4 *z*) 1/12, 5/12, 9/12 betragen und *c* = 3*a* ist.
- [11] D. H. Jack, K. H. Jack, *J. Iron Steel Inst. London* 210 (1972) 790.
- [12] N. Karlsson, *J. Inst. Met.* 79 (1951) 391.
- [13] P. Verdier, P. L'Haridon, M. Maunay, R. Marchand, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 226.
- [14] G. Hütiray, J. Sölyom (Hrsg.): *Charge Density Waves in Solids, Lect. Notes Phys.* 217 (1985).

Phosphaalkene aus Monochlorphosphanen und Alkylditriphenylphosphoranen

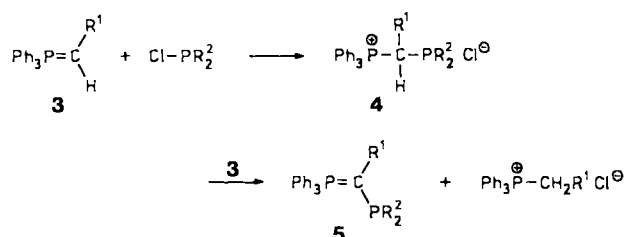
Von Gottfried Märkl* und Walter Bauer

Die kürzlich von F. Mathey et al.^[1] publizierte Synthese von komplexstabilisierten Phosphaalkenen **2** durch Carbo-nylolefinierung mit den Phosphorylphosphidkomplexen **1** veranlaßt uns, über eine neue allgemeine Synthese von Phos-



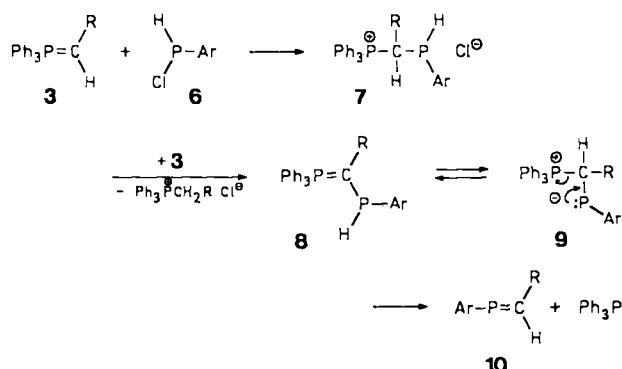
phaalkenen **10** durch Umsetzung von Alkylditriphenylphosphoranen **3** mit Chlor-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan **6** zu berichten.

Schon K. Issleib et al.^[2] hatten in mehreren Arbeiten über die Umsetzung von **3** mit Chlorphosphanen berichtet, die – in Abhängigkeit von der Reaktionsführung – zu den Phosphoniumsalzen **4** oder durch Umylidierung^[3] mit **3** zu den phosphinosubstituierten Alkylditriphenylphosphoranen **5** führt.



Bei der Umsetzung des Chlorphosphans **6**^[4] mit zwei Äquivalenten eines nicht mesomeriestabilisierten monosubstituierten Methyltriphenylphosphorans **3** (salzhaltige Ylidlösung in THF, Zugabe von **6** zu **3**, Benzol oder THF als Solvens, Raumtemperatur) scheidet sich zunächst schnell ein Äquivalent Phosphoniumsalz **7** ab; nach 5 h erhält man aus

der Lösung durch säulenchromatographische Trennung an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Petrolether(40–60 °C)/Benzol (2/1) oder Petrolether (40–60 °C) die Phosphaalkene **10**, mit Benzol wird Triphenylphosphan eluiert. Die Phosphaalkene **10** bilden sich über die Phosphoniumsalze **7**, die durch Um-



Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl; a: R = H, b: R = Me, c: R = Et, d: R = *n*Pr, e: R = Ph.

ylidierung mit einem zweiten Mol Ylid **3** zu den phosphinosubstituierten Alkylditriphenylphosphoranen **8** deprotoniert werden. Diese liegen wahrscheinlich im Gleichgewicht mit den Betainen **9** vor, die schließlich unter Eliminierung von Triphenylphosphan zu **10** fragmentieren (Tabelle 1). Eine De-

Tabelle 1. Physikalische Daten der 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-2-R-1-phosphaalkene **10**.

10a , R = H [5]: Ausbeute 45%, Fp = 87–89 °C (aus CH ₃ CN) (Fp = 80 °C [5b]); ¹ H-NMR (250 MHz, CDCl ₃ , TMS): δ = 6.79 (dd, ² J(P,H) = 28.2, ² J(H,H) = 4.56 Hz, 1 H; = CH), 7.13 (dd, ² J(P,H) = 32.3 Hz, 1 H; = CH); 1.51 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 1.33 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu), 7.39 (d, ⁴ J(P,H) = 1.17 Hz, 2 H; Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃ , H ₃ PO ₄): δ = +290.0; MS (70 eV): <i>m/z</i> 290 (M ⁺ , 22%), 275 (M ⁺ -CH ₃ , 52) [6]
10b , R = Me: Ausbeute 55%; öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (50/50), Kp = 200 °C/0.05 Torr (Kugelrohr), <i>E</i> -Isomer: Fp = 53–55 °C (aus CH ₃ CN), farblose Kristalle; ¹ H-NMR: δ = 7.42 (dd, ² J(P,H) = 26.0, ³ J(H,H) = 8.42 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 2.14 (dd, ³ J(P,H) = 25.1, ³ J(H,H) = 8.42 Hz, 3 H; <i>E</i> , CH ₃), 7.25 (dd, ² J(P,H) = 39.96, ³ J(H,H) = 7.84 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 1.27 (dd, ³ J(P,H) = 17.7, ³ J(H,H) = 7.84 Hz, 3 H; <i>Z</i> , CH ₃), 1.33 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu); 1.49 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 7.39 (d, ⁴ J(P,H) = 1.13 Hz, 2 H; Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +251.9 (<i>E</i>); +251.6 (<i>Z</i>); MS: <i>m/z</i> 304 (M ⁺ , 4%), 289 (M ⁺ -CH ₃ , 22), 276 (M ⁺ -C ₂ H ₅ , 6), 275 (M ⁺ -C ₂ H ₅ , 16) [6]
10c , R = Et: Ausbeute 44%; öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (70/30), Kp = 150 °C/0.05 Torr (Kugelrohr), in der Kälte zum Teil kristallisierend; ¹ H-NMR: δ = 7.47 (dt, ² J(P,H) = 25.6, ³ J(H,H) = 8.48 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 1.12 (t, ³ J(H,H) = 7.33 Hz, 3 H; <i>E</i> , CH ₂ CH ₃), 2.51 (ddt, ³ J(H,H) = 8.48, ³ J(P,H) = 19.2 Hz, 2 H; <i>E</i> , CH ₂ CH ₃), 1.33 (s, 9 H; <i>E</i> , <i>p</i> -tBu), 7.08 (dt, ² J(P,H) = 32.1, ³ J(H,H) = 7.66 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 0.78 (t, ³ J(H,H) = 7.42 Hz, 3 H; <i>Z</i> , CH ₂ CH ₃), 1.25–1.75 (m, 2 H; <i>Z</i> , CH ₂ CH ₃), 1.34 (s, 9 H; <i>Z</i> , <i>p</i> -tBu), 1.50 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 7.37 (d, ⁴ J(P,H) = 1.10 Hz, 2 H; <i>Z</i> , Aryl-H), 7.38 (d, ⁴ J(P,H) = 1.14 Hz, 2 H; <i>E</i> , Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +247.4 (<i>E</i>), +243.1 (<i>Z</i>); MS: <i>m/z</i> 318 (M ⁺ , 7%), 303 (M ⁺ -CH ₃ , 45), 276 (M ⁺ -C ₃ H ₆ , 16), 275 (M ⁺ -C ₃ H ₇ , 30) [6]
10d , R = <i>n</i> Pr: Ausbeute 21%, öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (80/20), Kp = 200 °C/0.5 Torr; ¹ H-NMR: δ = 7.17 (dt, ² J(P,H) = 39.9, ³ J(H,H) = 7.59 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 7.45 (dt, ² J(P,H) = 21.1, ³ J(H,H) = 8.77 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 0.70 (t, ³ J(H,H) = 7.26 Hz, 3 H; <i>Z</i> , CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0.95 (t, ³ J(H,H) = 7.35 Hz, 3 H; <i>E</i> , CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.30–1.60 (m, 2 H; CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.40–2.58 (m, 2 H; -CH ₂ CH ₂ CH ₃) 1.50 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 1.33 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu), 7.38 (d, ⁴ J(P,H) = 1.09 Hz, 2 H; Aryl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +244.6 (<i>Z</i>), +250.0 (<i>E</i>); MS: <i>m/z</i> 332 (M ⁺ , 3%), 317 (M ⁺ -CH ₃ , 14), 276 (M ⁺ -C ₄ H ₈ , 15), 275 (M ⁺ -C ₄ H ₉ , 38) [6]
10e , R = Ph [7]: Ausbeute 28%, öliges <i>E/Z</i> -Isomerengemisch (75/25), durch Umkristallisation aus CH ₃ CN/Toluol (2/1) wird das <i>E</i> -Isomer rein erhalten, Fp = 135–137 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.80 (d, ² J(P,H) = 38.0 Hz, 1 H; <i>Z</i> , = CH), 8.12 (d, ² J(P,H) = 25.6 Hz, 1 H; <i>E</i> , = CH), 1.36 (s, 9 H; <i>p</i> -tBu), 1.52 (s, 18 H; <i>o</i> -tBu), 7.44 (d, ⁴ J(P,H) = 1.24 Hz, 2 H; Aryl-H), 7.22–7.57 (m, 5 H; Phenyl-H); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = +260.4 (<i>E</i>), +241.7 (<i>Z</i>); MS: <i>m/z</i> 366 (M ⁺ , 17%), 351 (M ⁺ -CH ₃ , 4), 310 (M ⁺ -C ₄ H ₈ , 5), 275 (M ⁺ -C ₇ H ₇ , 100) [6]

* Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. W. Bauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg