

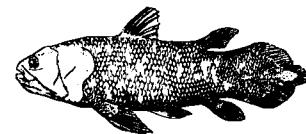
Abb. 3. Schema der Kondensation von  $M_6X_{12}$ -Clustern in verschiedenen Verbindungen. a) Das Oktaeder entspricht in allen Bildern dem  $M_6$ -Kern im  $M_6O_{12}$ -Cluster; b) Oktaederdoppel im  $Nb_{11}O_{20}$ -Cluster; c) Teil der Oktaederkette in der Struktur von TiO (Tieftemperaturform); d) Ausschnitt 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<sup>[19, 15–21]</sup>. 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 (Tieftemperaturform) ist<sup>[1, 22]</sup>. 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<sup>[23, 24]</sup>. Die Verknüpfung über alle Oktaederspitzen führt schließlich nach  $Nb_{6/2}O_{12/4}$  zur Struktur des NbO<sup>[2]</sup>. Die Existenz eines Phasoids im Ba/Nb/O-System mit ungeordneten Bruchstücken der NbO-Struktur in einer Perowskitmatrix<sup>[24, 25]</sup> 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, *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 Fremdphasanteile. Die Verbindung ist zwischen 50 und 350 K temperaturunabhängig paramagnetisch ( $\chi_a \approx 1.26 \times 10^{-8} m^3 mol^{-1}$ ) und habilitend. Unter fluoridfreien Bedingungen ( $KNbO_3$  (Puratronic),  $Al_2O_3$ , NbO und Nb (Alfa) im Verhältnis 4:1:6:1; Tablette, Korundiegel 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);  $M_{ox}$ : 229 Reflexe, davon 202 Reflexe mit  $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ ,  $R_{\text{tot}} = 8.27$ ,  $R_w(\text{iso}) = 6.09$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 5.35 \text{ g cm}^{-3}$ . 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.

## Ta<sub>2</sub>Se: 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<sup>[1]</sup> und elektronischen<sup>[2]</sup> Eigenschaften. Für Chalkogenide mit dreidimensional ausgedehnten metallischen Bindungsbereichen<sup>[3]</sup> werden auffällig lichte, clusterartig aufgebaute Strukturen gefunden, die von Kanälen, umhüllt von Chalkogenatomen, durchzogen werden. Völlig anders sind die binären Tantalsulfide Ta<sub>2</sub>S und das monoklin kristallisierende Ta<sub>6</sub>S<sup>[4]</sup> aufgebaut: Ihre Metallgerüste bestehen aus verzerrten, zentrierten Ta<sub>13</sub>-Ikosaedern, die sich längs einer „fünfzähligen Drehachse“ zu Strängen –  $\frac{1}{2}[\text{TaTa}_{10/2}]$  – durchdringen. Neue Vertreter dieser Klasse sind die Substitutionsphasen  $M_xTa_{6-x}S$  ( $M = V, Cr$ ;  $x \leq 2.5$ )<sup>[5]</sup>, die trikline Modifikation von Ta<sub>6</sub>S<sup>[6]</sup> und Ta<sub>3</sub>S<sub>1.8</sub><sup>[7]</sup>.

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

Ähnlich reduzierte Tantalseelenide waren bislang unbekannt:  $TaSe$ ,  $Ta_{1.64}Se_2$  und  $Ta_2Se_3$  werden als selenärmste Phasen aufgeführt<sup>[8]</sup>. Durch Reduktion von  $TaSe_2$  mit Tantal in der Schmelze konnten wir erstmals  $Ta_2Se$  darstellen, dessen einfache Struktur für derart metallreiche Verbindungen<sup>[3]</sup> einzigartige Bindungsverhältnisse widerspiegelt.

Zur Synthese von  $Ta_2Se$  wird ein gepresstes Gemenge (ca. 1 g) von Ta und  $TaSe_2$ , 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<sup>[9]</sup> liefern die Auswertungen von Guinier-Aufnahmen Ta- und Se-reicherer Präparate keine Hinweise auf eine merkliche Phasenbreite.

$Ta_2Se$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (Tabelle 1), der mit der kubisch-innenzentrierten Anordnung des Tantals

Tabelle 1. Strukturparameter von  $Ta_2Se$  [9]: Raumgruppe  $P4/nmm-D_{4h}^7$  (Nr. 129),  $Z = 2$ ;  $a = 337.5(1)$  pm; alle Atome belegen die Punktlage  $2c$  (4mm-Symmetrie):  $1/4 \ 1/4 \ z$  (Inversionszentrum im Ursprung);  $B_{\text{eq}}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ ,  $U_{ii}$  in  $\text{pm}^2$ ,  $U_{ij} = 0$ .

Atom	$z[a]$	$B_{\text{eq}}$	$U_{11}$	$U_{33}$
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<sup>[10]</sup>. Ausgehend von bcc-Ta läßt sich die Struktur von  $Ta_2Se$  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 ( $4 \times 283.3$ ,  $4 \times 289.7$ ,  $1 \times 316.9$ ,  $4 \times 337.5$  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 ( $4 \times 289.7$ , 316.9,  $4 \times 337.5$  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  $Ta_2S$  (289 und 314 pm)<sup>[4]</sup>.

Größere Verzerrungen der innenzentrierten Packung als in den bcc-Ta-Fragmenten ergeben sich durch spezifische Verkürzungen 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  $Fe_2Ta_{11}Se_8$  ( $\langle d(Ta-Se) \rangle = 270.1$  pm)<sup>[11]</sup> nur zu fünf Ta-Atomen ( $4 \times 267.0$ , 284.1 pm) eines Ta-Fragmentes. Der kürzeste Abstand zwischen Se-Atomen benachbarter Schichten beträgt 354.7 pm. Offensichtlich besorgen van-der-Waals-Wechselwirkungen den Zusammenhalt der Verbände Se-4Ta-Se.

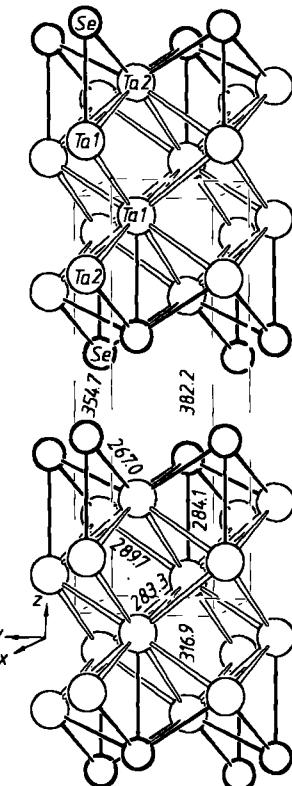


Abb. 1. SCHAKAL-Darstellung der Struktur von  $Ta_2Se$ ; Atome im Abstand  $< 315$  pm sind durch Striche verbunden.

Diesen Befunden nach kann  $Ta_2Se$  strukturell nicht den homomorphen ternären Nitriden vom CrNbN-Typ<sup>[11]</sup> zugeordnet werden. Deren Metallteilstruktur ist isotyp mit  $\gamma$ -CuTi<sup>[12]</sup>, 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  $\gamma$ -CuTi 2 ( $\gamma$ -CuTi: 1.905; CaGaN: 2.117<sup>[13]</sup>), für  $Ta_2Se$  aber 3 (real: 2.957).

$Ta_2Se$  ist der Klasse quasi-zweidimensionaler Materialien zuzuordnen und ist ihr bislang metallreichster Vertreter. Auf seine elektronischen Eigenschaften darf man gespannt sein (z. B. <sup>[14]</sup>).

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. Smeggl, *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. 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. Revolinsky, B. E. Brown, D. J. Beernsen, C. H. Armitage, *J. Less-Common Met.* 8 (1965) 63; E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 513; R. Huismann, F. Kadijk, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* 12 (1967) 423; *ibid.* 21 (1970) 187.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Vierkreisdiffraktometer CAD 4B (Enraf-Nonius), Ag<sub>K<sub>α</sub></sub>, Graphitmonochromator; Structure Determination Package (B. A. Frenz), Graphik: SCHAKAL (E. Keller); Kristallgröße:

$0.20 \times 0.10 \times 0.02 \text{ mm}^3$ ,  $\omega$ -20-Scans,  $2\theta_{\max} = 44^\circ$ , 652 Reflexe ( $\pm h, k, l$ ), empirische Absorptionskorrektur,  $R_{\text{int}}(F_0) = 0.034$ , 97 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $I_0 \geq 1 \sigma(I_0)$ , 11 Variable ( $k_{\text{var}} = 2.20 \times 10^{-7}$ );  $R(F_0)/R_w$  ( $w = 1$ ) = 0.038/0.42, max. Restladungsdichte normiert auf  $\rho_{\max}$  ( $\text{Se} = 0.027$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54191, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[10] *bcc*-Ta lässt sich nach dreifachem minimalem Symmetricabbau ( $1/4/m$   $2/m - t(3) \rightarrow 1/4/m$   $2/m - t(2) \rightarrow -e(3)$  [ $c' = 3c$ ]  $\rightarrow P4/n$   $2/m$   $2/m$ ) in der Raumgruppe von  $\text{Ta}_2\text{Sc}$  aufstellen. Die kubische Symmetrie wird dann zurück erhalten, wenn die  $\varepsilon$ -Parameter der ansonsten unabhängigen drei Ta-Positionen (Punktlage 2c:  $1/4$   $1/4$   $z$ )  $1/12$ ,  $5/12$ ,  $9/12$  betragen und  $c = 3a$  ist.

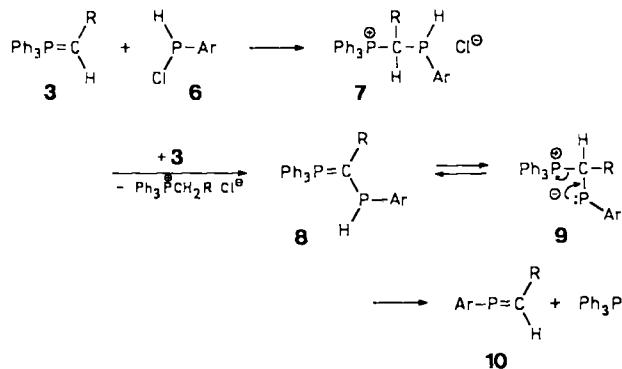
[11] D. H. Jack, K. H. Jack, *J. Iron Steel Inst. London* 210 (1972) 790.

[12] N. Karlsson; *J. Inst. Met.* 79 (1951) 391.

[13] P. Verdier, P. L'Haridon, M. Maunaye, R. Marchand, *Acta Crystallogr. Sect. B* 30 (1974) 226.

[14] G. Huttiray, J. Sólyom (Hrsg.): *Charge Density Waves in Solids, Lect. Notes Phys.* 217 (1985).

der Lösung durch säulenchromatographische Trennung an ausgeheiztem Kieselgel 60 mit Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ )/Benzol (2/1) oder Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ) die Phosphaalkene **10**, mit Benzol wird Triphenylphosphoran eluiert. Die Phosphaalkene **10** bilden sich über die Phosphoniumsalze **7**, die durch Um-

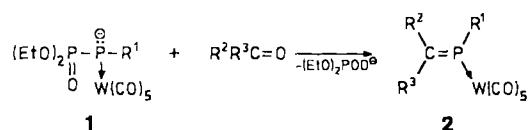


$\text{Ar} = 2,4,6\text{-Tri-}tert\text{-butylphenyl}$ ; **a**:  $\text{R} = \text{H}$ , **b**:  $\text{R} = \text{Me}$ , **c**:  $\text{R} = \text{Et}$ , **d**:  $\text{R} = n\text{Pr}$ , **e**:  $\text{R} = \text{Ph}$ .

## Phosphaalkene aus Monochlorphosphanan und Alkylidetriphenylphosphoranen

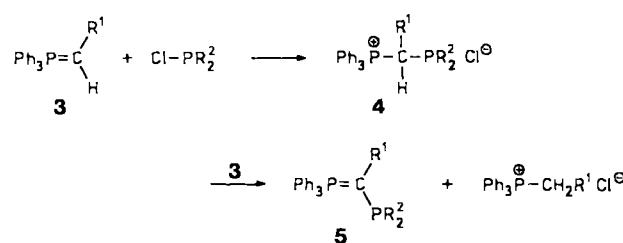
Von Gottfried Märkl\* und Walter Bauer

Die kürzlich von F. Mathey et al.<sup>[1]</sup> publizierte Synthese von komplexstabilisierten Phosphaalkenen **2** durch Carboonylolefinierung mit den Phosphorylphosphidkomplexen **1** veranlaßt uns, über eine neue allgemeine Synthese von Phos-



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

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



Bei der Umsetzung des Chlorphosphans **6**<sup>[4]</sup> mit zwei Äquivalenten eines nicht mesomeriestabilisierten monosubstituierten Methylentriphenylphosphorans **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

Umylidierung mit einem zweiten Mol Ylid **3** zu den phosphinosubstituierten Alkylidene phosphoranen **8** deprotoniert werden. Diese liegen wahrscheinlich im Gleichgewicht mit den Betainen **9** vor, die schließlich unter Eliminierung von Triphenylphosphoran 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:**  $\text{R} = \text{H}$  [5]: Ausbeute 45%,  $F_p = 87-89^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ( $F_p = 80^\circ\text{C}$  [5b]);  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 6.79$  (dd,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 28.2$ ,  $^2J(\text{H}, \text{H}) = 4.56$  Hz, 1H;  $=\text{CH}$ ), 7.13 (dd,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 32.3$  Hz, 1H;  $=\text{CH}$ ), 1.51 (s, 18H;  $\text{o-tBu}$ ), 1.33 (s, 9H;  $\text{p-tBu}$ ), 7.39 (d,  $^4J(\text{P}, \text{H}) = 1.17$  Hz, 2H; Aryl-H);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = +290.0$ ; MS (70 eV):  $m/z$  290 ( $M^\bullet$ , 22%), 275 ( $M^\bullet\text{-CH}_3$ , 52) [6].

**10b,**  $\text{R} = \text{Me}$ : Ausbeute 55%; öliges *E/Z*-Isomerengemisch (50/50),  $K_p = 200^\circ\text{C}/0.05$  Torr (Kugelrohr), *E*-Isomer:  $F_p = 53-55^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), farblose Kristalle;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.42$  (dquart,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 26.0$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.42$  Hz, 1H;  $=\text{CH}$ ), 2.14 (dd,  $^3J(\text{P}, \text{H}) = 25.1$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.42$  Hz, 3H;  $E$ ,  $\text{CH}_3$ ), 7.25 (dquart,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 39.96$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.84$  Hz, 1H;  $Z = \text{CH}$ ), 1.27 (dd,  $^3J(\text{P}, \text{H}) = 17.7$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.84$  Hz, 3H;  $Z$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 9H;  $\text{p-tBu}$ ); 1.49 (s, 18H;  $\text{o-tBu}$ ), 7.39 (d,  $^4J(\text{P}, \text{H}) = 1.13$  Hz, 2H; Aryl-H);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = +251.9$  (*E*);  $+251.6$  (*Z*); MS:  $m/z$  304 ( $M^\bullet$ , 4%), 289 ( $M^\bullet\text{-CH}_3$ , 22%), 276 ( $M^\bullet\text{-C}_2\text{H}_4$ , 6), 275 ( $M^\bullet\text{-C}_2\text{H}_5$ , 16), 275 ( $M^\bullet\text{-C}_3\text{H}_7$ , 16) [6].

**10c,**  $\text{R} = \text{Et}$ : Ausbeute 44%; öliges *E/Z*-Isomerengemisch (70/30),  $K_p = 150^\circ\text{C}/0.05$  Torr (Kugelrohr), in der Kälte zum Teil kristallisierend;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.47$  (dt,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 25.6$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.48$  Hz, 1H;  $E = \text{CH}$ ), 1.12 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.33$  Hz, 3H;  $E$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.51 (ddt,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.48$ ,  $^3J(\text{P}, \text{H}) = 19.2$  Hz, 2H;  $E$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.33 (s, 9H;  $E$ ,  $\text{p-tBu}$ ), 7.08 (dt,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 32.1$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.66$  Hz, 1H;  $Z = \text{CH}$ ), 0.78 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.42$  Hz, 3H;  $Z$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.25-1.75 (m, 2H;  $Z$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 9H,  $Z$ ,  $\text{p-tBu}$ ), 1.50 (s, 18H;  $\text{o-tBu}$ ), 7.37 (d,  $^4J(\text{P}, \text{H}) = 1.10$  Hz, 2H;  $Z$ , Aryl-H);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = +247.4$  (*E*),  $+243.1$  (*Z*); MS:  $m/z$  318 ( $M^\bullet$ , 7%), 303 ( $M^\bullet\text{-CH}_3$ , 45), 276 ( $M^\bullet\text{-C}_2\text{H}_4$ , 16), 275 ( $M^\bullet\text{-C}_3\text{H}_7$ , 30) [6].

**10d,**  $\text{R} = n\text{Pr}$ : Ausbeute 21%; öliges *E/Z*-Isomerengemisch (80/20),  $K_p \approx 200^\circ\text{C}/0.5$  Torr;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.17$  (dt,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 39.9$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.59$  Hz, 1H;  $Z = \text{CH}$ ), 7.45 (dt,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 21.1$ ,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.77$  Hz, 1H;  $E = \text{CH}$ ), 0.70 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.26$  Hz, 3H,  $Z$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.95 (t,  $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.35$  Hz, 3H;  $E$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.30-1.60 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.40-2.58 (m, 2H;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (s, 18H;  $\text{o-tBu}$ ), 1.33 (s, 9H;  $\text{p-tBu}$ ), 7.38 (d,  $^4J(\text{P}, \text{H}) = 1.09$  Hz, 2H; Aryl-H);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = +244.6$  (*Z*),  $+250.0$  (*E*); MS:  $m/z$  332 ( $M^\bullet$ , 3%), 317 ( $M^\bullet\text{-CH}_3$ , 14), 276 ( $M^\bullet\text{-C}_4\text{H}_8$ , 15), 275 ( $M^\bullet\text{-C}_5\text{H}_8$ , 38) [6].

**10e,**  $\text{R} = \text{Ph}$  [7]: Ausbeute 28%, öliges *E/Z*-Isomerengemisch (75/25), durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Toluol}$  (2/1) wird das *E*-Isomer rein erhalten,  $F_p = 135-137^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.80$  (d,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 38.0$  Hz, 1H;  $Z = \text{CH}$ ), 8.12 (d,  $^2J(\text{P}, \text{H}) = 25.6$  Hz, 1H;  $E = \text{CH}$ ), 1.36 (s, 9H;  $\text{p-tBu}$ ), 1.52 (s, 18H;  $\text{o-tBu}$ ), 7.44 (d,  $^4J(\text{P}, \text{H}) = 1.24$  Hz, 2H; Aryl-H), 7.22-7.57 (m, 5H; Phenyl-H);  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = +260.4$  (*E*),  $+241.7$  (*Z*); MS:  $m/z$  366 ( $M^\bullet$ , 17%), 351 ( $M^\bullet\text{-CH}_3$ , 4), 310 ( $M^\bullet\text{-C}_4\text{H}_8$ , 5), 275 ( $M^\bullet\text{-C}_7\text{H}_7$ , 100) [6].

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