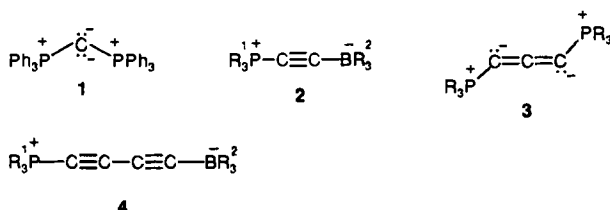


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

1,3-Bis(triphenylphosphoranyliden)allen und Tribenzyl(4-methyldiphenylphosphoniobutadiinyl)-borat, stabilisiertes C₃ und C₄ – die Bestätigung einer Hypothese

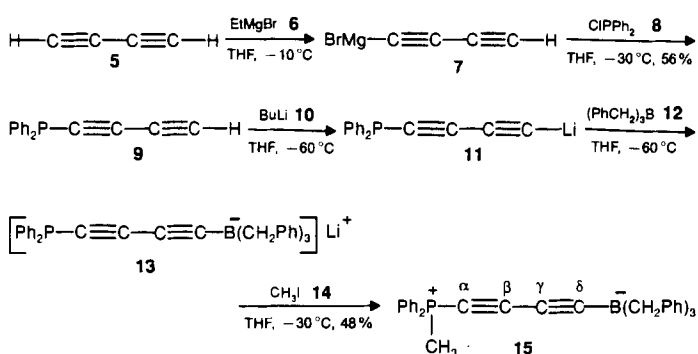
Von Hans Jürgen Bestmann*, Dariusch Hadawi, Harald Behl, Matthias Bremer und Frank Hampel

Für die Bildung von Fullerenen gibt es unterschiedliche Hypothesen; beispielsweise nimmt man an, daß ausgehend von C₁ zunächst kleine Kohlenstoffeinheiten entstehen, die sich zu langen Ketten vergrößern, die sich ihrerseits später zu Ringen formieren^[1,2]. Der Abbau von Fullerenen erfolgt offensichtlich durch kontinuierliches Abspalten von C₂-Einheiten^[3]. C₃ kommt im interstellaren Raum vor^[4]. Die chemische Reaktionsfähigkeit von kurzlebigen C₁, C₂, C₃ und C₄ wurde insbesondere von Skell et al. untersucht^[5]. Die Frage, ob man diese kleinen hochreaktiven Spezies stabilisieren kann, läßt sich wie folgt beantworten^[6]: Mit Hexaphenylcarbodiphosphoran **1** ist seit vielen Jahren ein stabiles, durch zwei Moleküle Triphenylphosphan als Donor stabilisiertes C₁ bekannt^[7]. Stabilisiertes C₂ ließ sich durch ein Donormolekül (tertiäres Phosphan) an dem einen C-Atom und einem Acceptor-Molekül (Boran) an dem anderen C-Atom als Komplex **2** mit Betainstruktur herstellen^[6]. In Lit.^[6] haben wir postuliert, daß sich C₃ wieder durch zwei Donormoleküle als **3** und C₄ mit einem Donormolekül und einem Acceptor-Molekül an beiden Enden der C₄-Kette als **4** stabilisieren lassen sollte. Wir berichten im folgenden über die Verifizierung dieses Postulats.



Am einfachsten konnte eine Verbindung vom Typ **4** hergestellt werden, da sich deren Synthese an diejenige von **2** anschließt. Diacetylen **5**^[8] wurde mit Ethylmagnesiumbromid **6** in die Grignard-Verbindung **7** überführt, die mit Chlordi-

phenylphosphan **8** zum lichtempfindlichen Butadiinylidiphenylphosphan **9**^[9,10] reagiert, aus dem man mit Butyllithium **10** in Tetrahydrofuran leicht die entsprechende Li-Verbindung **11** erhält^[11]. **11** setzt sich mit Tribenzylboran **12** zum Boratkomplex **13** um^[12]. Die Reaktion von **13** mit Methyljodid **14** führt zum gewünschten Produkt, dem Tribenzyl-[4-(methyldiphenylphosphonio)butadiinyl]borat **15**^[13]. Die aus der Reaktionslösung ausfallenden Kristalle lassen sich aus Dimethylformamid umkristallisieren. Sie sind farblos, lichtempfindlich und eine begrenzte Zeit im Kühlschrank haltbar. Die spektroskopischen Daten von **15** sind in Lit.^[13] zusammengefaßt. Im IR-Spektrum treten zwei C≡C-Valenzschwingungsbanden auf. Die Werte für die Kopplungskonstanten $J(P,C)$ nehmen im ¹³C-NMR-Spektrum von C_α nach C_β erwartungsgemäß ab (C_α: ¹J(P,C) = 193.8 Hz, C_β: ²J(P,C) = 38.1 Hz); C_γ zeigt keine Kopplung mit dem P-Atom. Das Signal für C_δ ist wie beim Verbindungstyp **2** aufgrund des Quadrupolmoments des benachbarten B-Atoms nicht zu erkennen^[6]. Die Lage des ³¹P-NMR- und des ¹¹B-NMR-Signals zeigt wie bei **2** die Vierbindigkeit beider Atome an.



Mit den aus Dimethylformamid umkristallisierten Kristallen konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, deren Ergebnis in Abbildung 1 dargestellt ist^[14a]. Eingeschlossen in das Kristallgitter ist das Lösungsmittel Dimethylformamid. Deutlich ist der Diacetylen-Charakter der Betainverbindung zu erkennen. Die Abstände zwischen C1 und C2 sowie zwischen C3 und C4 betragen 120.5(6) bzw. 121.1(7) pm und entsprechen damit Dreifachbindungen. C2 und C3 sind 136.1(6) pm von einander entfernt, d.h. der Abstand liegt im Bereich von Einfachbindungen zwischen zwei sp-hybridisierten C-Atomen^[15]. Der P1-C4-Abstand beträgt 171.7(5) und derjenige zwischen B1 und C1 159.5(7) pm. Diese Bindungslängen unterscheiden sich

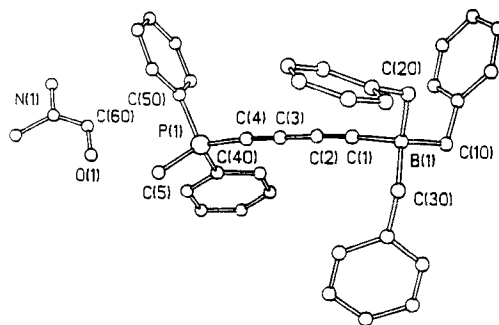
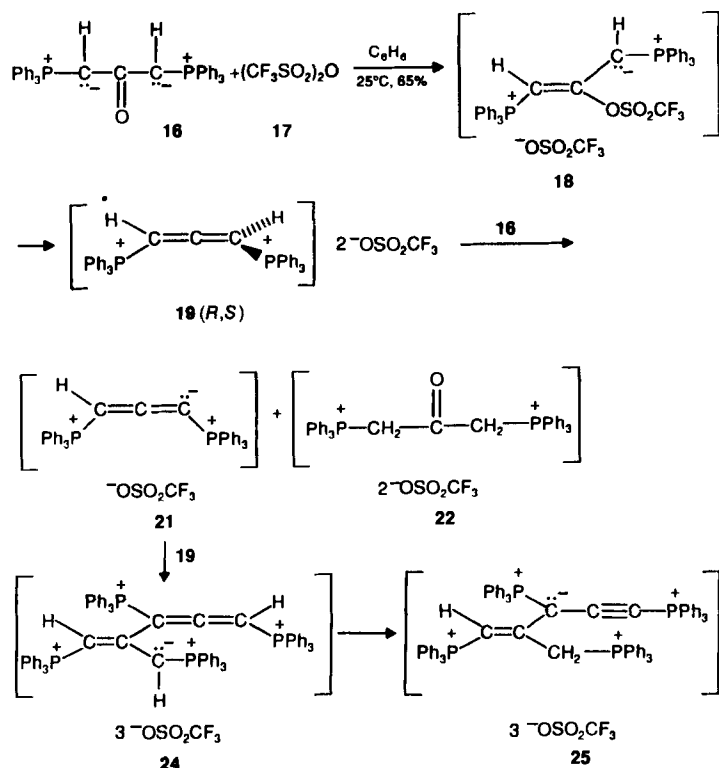


Abb. 1. Struktur von **15** im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel [°]: B1-C1-C2 176.7(5), C1-C2-C3 177.0(5), C2-C3-C4 179.2(5), P1-C4-C3 175.7(5).

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. D. Hadawi, Dr. H. Behl, Dr. M. Bremer, Dipl.-Chem. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/856864

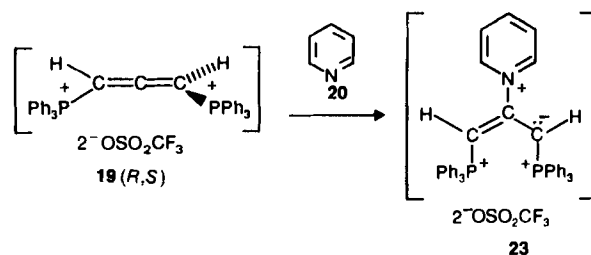
kaum von den analogen Daten der Verbindungen **2** mit $R^1 = C_6H_5$, CH_3 , $R^2 = C_6H_5$. Wie bei dieser Verbindung ist auch die Struktur von **15** nicht linear, sondern leicht gewinkelt.

Schwieriger gestaltete sich die Synthese einer Verbindung vom Typ **3**. Letztlich führte folgender Weg zum Erfolg: Aus 1,3-Dibromaceton wurde das Bisphosphonium-Ylid **16**^[16] hergestellt und mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid **17** in Benzol umgesetzt. Dabei bildet sich das Allen-1,3-diylbisphosphoniumtrifluormethansulfonat **19** neben Verbindung **25**^[17] und dem Bisphosphoniumsalz **22**. Durch fraktionierende Kristallisation aus Dichlormethan/Ether lassen sich die Verbindungen trennen. Wir nehmen an, daß sich in Analogie zu anderen Acyl-Yliden primär aus **16** und **17** das *O*-trifluormethylsulfonierte Phosphoniumtriflat **18** bildet^[18], das nicht isolierbar ist, sondern in einer El-cb-analogen Reaktion sofort in **19** übergeht. Die gleichzeitige Bildung von **22** und **25** erklären wir wie folgt: Das Allendiylbisphosphoniumsalz **19** reagiert mit noch unumgesetztem Bis-Ylid **16** unter Umylidierung^[19] zu **22** und dem „Halb-Ylid“ **21**. Dies lagert sich an das mittlere, stark elektrophile C-Atom der Cumuleneinheit von **19** an. Es kommt zur Bildung von **24**, das durch Protonenwanderung in **25** übergeht. Folgerichtig entsteht **25** auch, wenn man **19** mit einem Moläquivalent Base wie Natrium(bis(trimethylsilyl)amid **26**^[20] umsetzt. Bei geeigneter Führung der Reaktion von **16** mit **17** kann man die Bildung von **22** und **25** weitgehend unterdrücken.



Die große Elektrophilie des mittleren C-Atoms in **19** zeigt sich auch darin, daß die Verbindung beim Lösen in Pyridin quantitativ mit diesem reagiert. In Lösung und auch nach Vertreiben des Solvens erhält man die ölige Verbindung **23**, ein Bis(phosphonio)propenid-Kation^[21], das die typischen NMR-Signale zeigt^[22].

Sowohl von **19**^[23] als auch von **25** konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden. Die Molekülstruktur von **19** zeigt keine Besonderheiten. Das Ergebnis der Strukturanalyse von **25** ist in Abbildung 2 wiedergegeben^[14b]. Man er-



kennt, daß in dem durch die Phenylgruppen stark überladenen Molekül die Anordnung an der Dreifachbindung C1-C2-C3-P2, wie in **15**, nicht linear ist (Winkel und Abstände siehe Abb. 2).

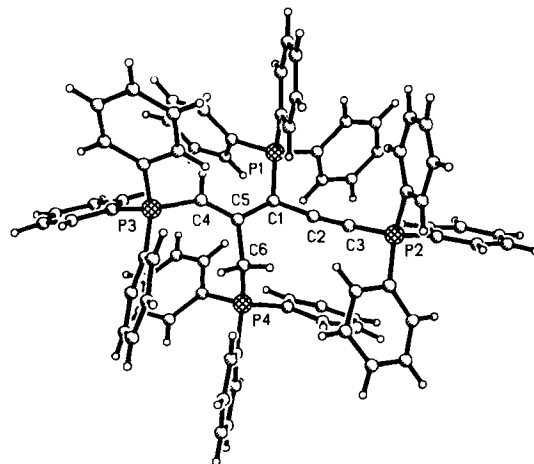
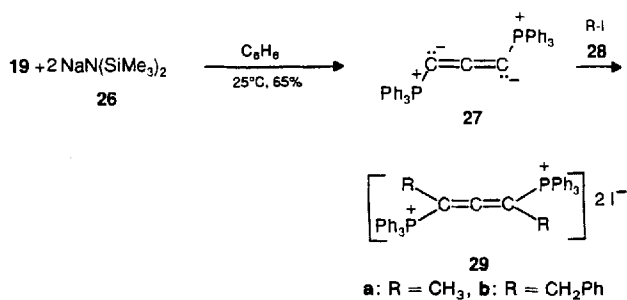


Abb. 2. Struktur von **25** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C2-C3 120.7(23), C5-C4 134.3(21), C5-C6 155.7(19); C1-C2-C3 173.3(15), C2-C3-P2 156.5 (14).

Setzt man das Allendiylbisphosphoniumsalz **19** mit 2 mol Natrium(bis(trimethylsilyl)amid **26** um^[20], so erhält man die erste Verbindung vom Typ **3**, nämlich **27**^[24], als orangefarbenes, amorphes Pulver. Die Absorptionsbande im IR-Spektrum von **27** bei 2060 cm⁻¹ zeigt das Vorliegen eines Cumulensystems an. Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei $\delta = -10.4$, d.h. das Signal ist gegenüber dem von **19** ($\delta = +19.9$) erheblich nach höherem Feld verschoben, wie dies beim Übergang von Vinylphosphoniumsalzen zu Phosphacumulen-yliden schon früher von uns beobachtet wurde^[25]. Das ¹H-NMR-Spektrum weist bei $\delta = 6.9-7.9$ nur Signale für aromatische H-Atome auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Triplett bei $\delta = 159.2$ ($^2J(P,C) = 30$ Hz) dem mittleren C-Atom der Alleneinheit zuzuordnen. Die äquivalenten quasi-anionischen C-Atome ergeben ein Doppel-dublett bei $\delta = 36.8$ ($^1J(P,C) = 122.1$ Hz, $^3J(P,C) = 15.3$ Hz).

Weitere Hinweise für die Richtigkeit der Struktur von **27** sind dessen Umsetzungsprodukte mit Alkylidioden **28**. Mit Methylidiod entsteht das (1,3-Dimethylallen-1,3-diyl)bisphosphoniumdiiodid **29a** und mit Benzylidiod das entsprechende Bis(benzyl)derivat **29b**^[26]. Die typische Allenbande weist das IR-Spektrum auf. Auffällig ist im ¹³C-NMR-Spektrum von **29a** und **29b**, daß, wie bei **19**, keine Kopplung zwischen den beiden P-Atomen und dem mittleren C-Atom der Alleneinheit beobachtbar ist, während in **27** ein Triplett auftritt. Dies kann daran liegen, daß in den Allendiyl(bisphosphonium)salzen die $^2J(P,C)$ -Kopplung zufällig Null ist^[27].

Mit der Synthese von **15** und **27** ist die früher aufgestellte einfache theoretische Betrachtung über die Stabilisierung



von „nacktem“ C_1 bis C_4 experimentell bestätigt worden. Wir gehen davon aus, daß man ganz allgemein C_n mit n = ungerade Zahl durch zwei Donoren (z.B. Phosphane) und mit n = gerade Zahl durch ein Donormolekül an dem einen und ein Acceptor-Molekül an dem anderen Ende der C_n -Einheit stabilisieren kann.

Eingegangen am 19. Februar 1993 [Z 5879]

- [1] F. Diederich, R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 119–126.
- [2] Zum Bildungsmechanismus der Fullerene vgl. unter anderem A. L. Zhang, S. C. O'Brien, S. R. Heath, Y. Liu, R. D. Curl, H. W. Kroto, R. F. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 525–528; J. M. Hawkins, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 150–156; S. R. Heath, *Fulleren-Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters*, (ACS Symp. Ser. **1992**, 481, 1–21), sowie in [3].
- [3] R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 98.
- [4] J. P. Hare, H. W. Kroto, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 106.
- [5] P. S. Skell, J. J. Havel, M. J. McGlinchey, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 97.
- [6] H. J. Bestmann, H. Behl, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1219.
- [7] Zusammenfassung: C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 373; H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, 27, 620.
- [8] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 180.
- [9] C. Charrier, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1002.
- [10] **9**: IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3300, 2150, 2035$; ^{31}P -NMR (161.7 MHz, $\text{Et}_2\text{O}/\text{CDCl}_3$ ext., 25°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = -30.75$.
- [11] **11**: ^{31}P -NMR (161.7 MHz, THF/CDCl_3 , 25°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = -28.68$.
- [12] **13**: ^{31}P -NMR (161.7 MHz, THF/CDCl_3 , 25°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = -28.70$; ^{11}B -NMR (128.2 MHz, THF/CDCl_3 ext., 25°C): $\delta = -16.08$.
- [13] **15**: Schmp. 159°C ; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3060, 3040, 3010, 2890, 2810, 2130 (\text{C}\equiv\text{C}), 2055 (\text{C}\equiv\text{C}), 1585, 1480, 1430, 1260, 1205, 1110, 890, 800, 735, 690, 625$; ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_2]\text{DMF}$, 27°C , TMS): $\delta = 8.07$ (q, 4H, o-H(PPh)), 7.91 (m, 2H, p-H(PPh)), 7.82 (m, 4H, m-H(PPh)), 7.07 (m, 12H, o-, m-H(BPh)), 6.89 (m, 3H, p-H(BPh)), 3.09 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 13.3$ Hz, 3H, p-CH₃), 1.67 (br. 6H, B-CH₃); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_2]\text{DMF}$, 27°C , TMS): $\delta = 135.43$ (d, $^4J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz, 2C, p-C(PPh)), 132.64 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.2$ Hz, 4C, o-C(PPh)), 130.77 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 13.9$ Hz, 4C, m-C(PPh)), 122.24 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 99.2$ Hz, 2C, i-C(PPh)), 150.51 (s, BPh), 129.24 (s, BPh), 127.42 (s, BPh), 122.43 (s, BPh), 103.93 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 38.1$ Hz, 1C, P–C≡C–), 78.76 (s, 1C, –C≡C–B), 48.78 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 193.8$ Hz, 1C, P–C≡C–), 36.0 (br., B-CH₃), 11.39 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 62.5$ Hz, 1C, p-CH₃); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, $[\text{D}_2]\text{DMF}$, 27°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = 4.6$ (s); ^{11}B -NMR (128.2 MHz, $[\text{D}_2]\text{DMF}$, 27°C): $\delta = -15.98$.
- [14] a) **15**: Die Verbindung kristallisiert mit orthorhombischer Symmetrie. Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1005.7(4)$, $b = 1222.0(7)$, $c = 2849.0(2)$ pm, $V = 3501 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.149$ g cm⁻³; 4757 gemessene Reflexe; asymmetrischer Datensatz 4650 Reflexe, davon 3451 mit $F > 4\sigma(F)$ beobachtet; $R = 0.064$, $R_w = 0.078$, 410 verfeinerte Parameter. b) **25**: Gelbe Kristalle, triklin, Raumgruppe $P1$; $a = 1353.7(5)$, $b = 1507.2(10)$, $c = 1857.4(5)$ pm, $\rho_{\text{ber.}} = 1.393$ g cm⁻³ ($Z = 2$); 16107 gemessene Reflexe; asymmetrischer Datensatz 16068 Reflexe, davon 3284 mit $F > 6\sigma(F)$ beobachtet; $R = 0.0761$, $R_w = 0.081$, 917 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56980, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [15] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1.
- [16] H. J. Bestmann, W. Schlosser, *Synthesis* **1979**, 201.
- [17] **19**: Farblose Blättchen; Schmp. $208–210^\circ\text{C}$; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1960 (\text{C}=\text{C})$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 ; 26°C): $\delta = 8.1$ (dd, $^2J(\text{P},\text{H}) = 7.5$ Hz, $^4J(\text{P},\text{H}) = 2.9$ Hz, C=C=C–H), 7.4–7.9 (m, 30H, PPh); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , 26°C): $\delta = 217.2$ (s, 1C, C=C=C), 136.4 (s, 6C, p-C(Ph)), 134.1 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 5.3$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, o-C(Ph)), 131.0 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 6.8$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, m-C(Ph)), 121.1 (q, $^1J(\text{F},\text{C}) = 321.1$ Hz, 2C, CF₃SO₃), 116.4 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 93.0$ Hz, 6C, i-C(Ph)), 81.1 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 93.1$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 9.2$ Hz, 2C, P–C=C–P); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CD_2Cl_2 , 27°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = 19.9$ (s, 2P, PPh). – **25**: Schmp. $286–288^\circ\text{C}$; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2080 (\text{C}\equiv\text{C})$; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 6.9–7.9$ (m, 60H, Ph), 4.5 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 15.6$ Hz, 1H), 4.65 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 4$ Hz, 1H), 5.66 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 11.6$ Hz, 1H); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CDCl_3 , 25°C , H_3PO_4): $\delta = 21.6$ (dd, $^4J(\text{P},\text{P}) = 7.6$ Hz, $^4J(\text{P},\text{P}) = 2.3$ Hz, 1P, CH₂–P), 16.1 (dd, $^4J(\text{P},\text{P}) = 4.6$ Hz, $^4J(\text{P},\text{P}) = 2.3$ Hz, 1P, CH–P), 12.2 (d, $^4J(\text{P},\text{P}) = 4.6$ Hz, 1P, C–P), 3.1 (d, $^4J(\text{P},\text{P}) = 7.6$ Hz, 1P, C–C=C–P); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CDCl_3 , 26°C): $\delta = 195.4$ (s, 1C), 154.8 (s, 1C), 135.7 (s, C(Ph)), 134.8 (s, C(Ph)), 134.3 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10.7$ Hz, C(Ph)), 134.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 9.1$ Hz, C(Ph)), 133.7 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10.7$ Hz, C(Ph)), 133.5 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 10.7$ Hz, C(Ph)), 133.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.3$ Hz, C(Ph)), 130.9 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.2$ Hz, C(Ph)), 130.7 (s, C(Ph)), 130.6 (s, C(Ph)), 130.4 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.8$ Hz, C(Ph)), 130.1 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 12.2$ Hz, C(Ph)), 130.0 (d, $J(\text{P},\text{C}) = 13.8$ Hz, C(Ph)), 128.8 (q, $^1J(\text{F},\text{C}) = 321$ Hz, 3C, CF₃SO₃), 119.52 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 99.2$ Hz, i-C(Ph)), 119.49 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 91.6$ Hz, i-C(Ph)), 119.2 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 90.1$ Hz, i-C(Ph)), 116.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 87.0$ Hz, i-C(Ph)), 86.6 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 101.5$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 6.9$ Hz, 1C, P=C=C–), 73.9 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 195.3$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 7.6$ Hz, 1C, C≡C–P), 39.2 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 61.8$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 6.8$ Hz, 1C, CH₂), 30.7 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 55.7$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 6.8$ Hz, 1C, CH).
- [18] H. J. Bestmann, K. Kumar, W. Schaper, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 167; H. J. Bestmann, A. Pohl-schmidt, K. Kumar, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5955.
- [19] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 58; H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 583.
- [20] Zur Herstellung von Yliden aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen mit **26**, vgl. H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1694.
- [21] H. Schmidbaur, C. Paschalidis, O. Steigelmann, G. Müller, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1700; H. J. Bestmann, L. Kisielowski, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3301.
- [22] **23**: IR (NaCl): keine Allenbände im Bereich von 1900–2000 cm^{-1} ; ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_2]$ Pyridin, 26°C): $\delta = 7.4–8.2$ (m, 35H, H(Ph, py)), 4.9 (dd, $^2J(\text{P},\text{H}) = 13$ Hz, $^4J(\text{P},\text{H}) = 6.9$ Hz, 1H), 3.9 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 5.2$ Hz, 1H); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, $[\text{D}_2]$ Pyridin, 26°C): $\delta = 162.9$ (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 13.7$ Hz, 1C, C–C–C), 121.0–134.7 (m, 41C, C(Ph, py)), 56.0 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 120.6$ Hz, 1C, C–C–C), 63.7 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 108.5$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 12.1$ Hz, 1C, C–C–C); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, $[\text{D}_2]$ Pyridin, 26°C): $\delta = 10.9$ (s, 1P), 12.3 (s, 1P).
- [23] A. Bram, H. Burzlaff, D. Hadawi, H. J. Bestmann, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, 48, 1904.
- [24] **27**: Schmp. 73°C (Verkohlung); IR(NaCl): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2060 (\text{C}=\text{C})$; ^{31}P -NMR (161.7 MHz, C_6D_6 , 26°C): $\delta = -10.4$ (s, 2P, PPh); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, C_6D_6 , 26°C): $\delta = 159.2$ (t, $^2J(\text{P},\text{C}) = 30$ Hz, 1C, P=C=C=C–P), 133.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 94.6$ Hz, 6C, i-C(Ph)), 132.8 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 4.6$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, o-C(Ph)), 130.5 (s, 6C, p-C(Ph)), 128.3 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 6.1$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, m-C(Ph)), 36.8 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 122.1$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 15.3$ Hz, 2C, =C=C=PPh); ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 26°C): $\delta = 6.9–7.9$ (m, 30H, Ph).
- [25] H. J. Bestmann, K. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1681; die zu den dort aufgeführten Phosphacumulen-yliden korrespondierenden Phosphoniumsalze zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Bande im Bereich von $\delta = +11$ ppm; H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, K. Roth, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 28; K. R. Roth, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1981**, 475.
- [26] **29a**: Beige Nadeln, Schmp. 259°C ; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1940 (\text{C}=\text{C})$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 29°C): $\delta = 7.4–8.0$ (m, 30H, Ph), 2.4 (dd, $^3J(\text{P},\text{H}) = 12.82$ Hz, $^5J(\text{P},\text{H}) = 6.72$ Hz, 6H, CH₃); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , 29°C): $\delta = 215.7$ (s, 1C, C=C=C), 136.5 (s, 6C, p-C(Ph)), 134.5 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 5.4$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, o-C(Ph)), 131.4 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 6.8$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, m-C(Ph)), 115.4 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 91.5$ Hz, 6C, i-C(Ph)), 91.9 (dd, $^1J(\text{P},\text{C}) = 86.95$ Hz, $^3J(\text{P},\text{C}) = 7.65$ Hz, 2C, C=C–P), 17.8 (s, 2C, CH₃); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CD_2Cl_2 , 30°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = 24.9$ (s, 2P, PPh). – **29b**: Schmp. 220°C ; IR(KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1920 (\text{C}=\text{C})$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 29°C): $\delta = 6.9–8.0$ (m, 40H, Ph), 4.09 (m, 2H, CH₂), 3.67 (m, 2H, CH₂); ^{13}C -NMR (100.4 MHz, CD_2Cl_2 , 29°C): $\delta = 217.0$ (s, 1C, C=C=C), 136.9 (s, 6C, p-C(PPh)), 134.8 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 5.4$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, o-C(PPh)), 131.5 (t, virtuelle $J(\text{P},\text{C}) = 6.1$ Hz, A-Teil eines AXX'-Systems, 12C, m-C(PPh)), 130.5 (s, 4C, CH₂–Ph), 129.7 (s, 4C, CH₂–Ph), 129.1 (s, 2C, CH₂–Ph), 128.9 (s, 2C, CH₂–Ph), 115.2 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 90.0$ Hz, 6C, i-C(PPh)), 101.0 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 85.8$ Hz, 2C, C=C–PPh), 36.9 (s, 2C, CH₃); ^{31}P -NMR (161.7 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C , H_3PO_4 ext.): $\delta = 24.4$ (s, 2P, PPh).
- [27] Es ist bekannt, daß $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten in Phosphoniumsalzen sowohl positiv als auch negativ sein können; G. Mavel, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1973**, 5, 1.