

und ein vorgeschaltetes Sterilfilter (0.2 µm, Sartorius, Göttingen) werden im Autoklaven 0.3 h bei 120 °C sterilisiert (der Versuchsaufbau entspricht dem in [4] und [5] beschriebenen). Anschließend werden mit der Pufferlösung (100 mM KH₂PO₄, 2 mM MgCl₂ · 6 H₂O, 5 mM Dithiothreitol, pH 6.8) 10 mg Rinderseumaalbumin und 30 mg β-Galactosidase (150 Units) aus *Bacillus circulans* (Daiwa Kasei K. K., Osaka, Japan) in den Reaktor eingespült. 2.6 L sterile Substratlösung (120 mM Lactose 1, 300 mM N-Acetylglucosamin 2 in Pufferlösung) werden nachfolgend mit Verweilzeiten zwischen τ = 0.25 h und τ = 0.5 h durch den Reaktor gepumpt. Dies entspricht Volumenströmen von 40 mL h⁻¹ bis 20 mL h⁻¹. Am Reaktorauslauf werden regelmäßig Proben entnommen und chromatographisch analysiert (HPLC, Säule: ET 250/8/4 Nucleosil 5 NH₂ (Macherey-Nagel, Düren), 250 mm × 4 mm, Laufmittel: 75/25 (v/v) Acetonitril/Wasser, Fließgeschwindigkeit: 1 mL min⁻¹, RI-Detektion, Kapazitätsfaktoren k': N-Acetylglucosamin 0.84, Galactose 1.26, 3 2.09, Lactose 3.09). Zur Produktisolierung wurde die Lösung (Gehalt an 3: 11.3 g) auf 0.68 L eingeeengt. Zur Charakterisierung des Produkts wurde ein kleiner Teil dieser Lösung (0.02 L) an 2/1 (w/w) Aktivkohle (Darco, 20–40 mesh)/Celite AFA (38 cm × 3.5 cm, Eluent: H₂O mit 0%–10% (v/v) Ethanol, 0.5 bar) chromatographiert. Die Fraktionen von 3 wurden gesammelt und lyophilisiert. 0.19 g 3 wurden isoliert. Die gaschromatographische Analyse (Säule: OV1 (Macherey-Nagel, Düren), 25 m × 0.25 mm, He, Temperatur: 275 °C, Silylierung analog [18]) zeigt als Nebenprodukt 4.7% N-Acetylallo-lactosamin (Galβ(1,6)GlcNAc) (Kapazitätsfaktoren k': 3 5.00/5.35, Allo-3 3.65/4.24). Korrekte Elementaranalyse. [α]_D²⁰,_c = 25.38 (c = 0.1 in H₂O). Das ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz, D₂O, [D₄]DSS [3-(Trimethylsilyl)-1-propansulfonsäure], δ = 2.04 (3H, s, NHAc, GlcNAc), 4.47 (1H, d, J_{1,2} = 7.5 Hz, H1, Gal), 5.2 (1H, s, H1, GlcNAc)) und das 50 MHz-¹³C-NMR-Spektrum für 3 stimmen mit den Literaturdaten [8a, 10d] überein.

Eingegangen am 14. April 1993 [Z 5946]

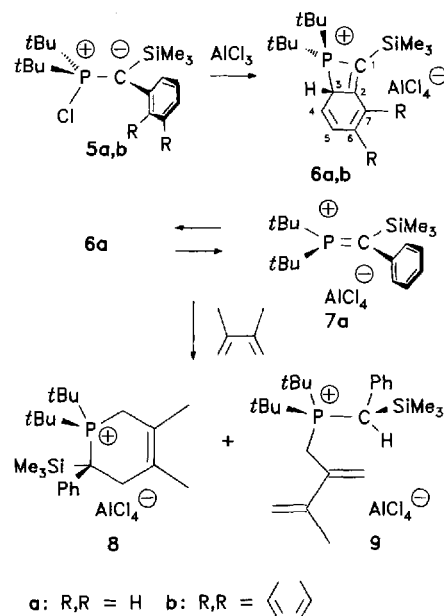
Benzokondensierte Phosphor-Kohlenstoff-Vierringe**

Von Udo Heim, Hans Pritzkow, Ulrich Fleischer und Hansjörg Grützmacher*

Professor Hans Bock zum 65. Geburtstag gewidmet

Der polarisierende Effekt von Silylsubstituenten^[1] auf Mehrfachbindungssysteme ist stark ausgeprägt und experimentell gut belegt^[2]. Wir haben den Einfluß einer Trimethylsilylgruppe auf die Doppelbindung von Methylenphosphonium-Salzen^[3] untersucht. Populationsanalysen der berechneten Moleküle H₂P=CH₂⁺ 1 [q(P): +0.7, q(C): -0.2], H₂P=C(SiH₃)₂⁺ 2 [q(P): +0.7, q(C): -0.7]^[4], Me₂P=CH₂⁺ 3 [q(P): +1.0, q(C): -0.2] und Me₂P=CH(SiH₃)₂⁺ 4 [q(P): +1.0, q(C): -0.5]^[5] ergeben eine Zunahme der Ladungsdifferenz zwischen dem Phosphor- und dem Kohlenstoffatom der Doppelbindung von etwa 0.2–0.3 e pro Silylgruppe, die als π-Acceptor wirkt^[6]. Diese Differenz wird durch den Austausch der Wasserstoffatome am Phosphoratom gegen Methylgruppen noch verstärkt. Die polarisierende Wirkung der Silylgruppe kann für eine einfache und ergiebige Synthese von neuartigen, vierringigen Phosphor-Kohlenstoff-Heterocyclen genutzt werden^[7].

Die halogenierten Ylide 5 reagieren mit AlCl₃ nahezu quantitativ zu den bisher unbekannten Dihydrophosphetium-Salzen (Schema 1)^[8]. Ihr Entstehen läßt sich aus intermediär gebildeten Methylenphosphonium-Ionen 7 (7a: Aryl = Phenyl, 7b: Aryl = Naphthyl) durch einen intramolekularen elektrocyclischen Ringschluß erklären. Der energetisch günstige Wechsel der Koordinationsgeometrie von trigonal-planar am elektrophilen Phosphoratom in 7 zu tetraedrisch in 6 gleicht den Verlust der Konjugationsenergie



Schema 1.

* Prof. Dr. H. Grützmacher
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-2815
Dipl.-Chem. U. Heim, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
Dr. U. Fleischer
Fakultät für Chemie, Lehrstuhl für Theoretische Chemie an der
Universität Bochum

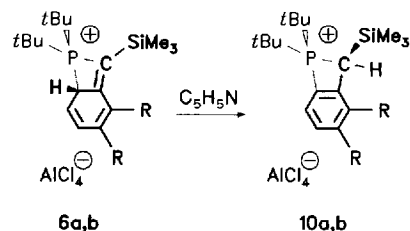
** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Gutachtern danken wir für Anregungen.

- [1] a) L. A. Lasky, *Science* **1992**, *258*, 964–969; b) A. Kobata, *Eur. J. Biochem.* **1992**, *209*, 483–501; c) T. Feizi, *Nature* **1985**, *314*, 53–57.
- [2] a) Y. Ichikawa, G. C. Look, C.-H. Wong, *Anal. Biochem.* **1992**, *202*, 215–238, zit. Lit.; b) H. Waldmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 828–834, zit. Lit.
- [3] S. Bormann, *Chem. Eng. News* **1992**, *70* (49), 25–28.
- [4] a) U. Kragl, D. Vasic-Racki, C. Wandrey, *Chem. Ing. Tech.* **1992**, *64* (6), 499–509, zit. Lit.; b) G. Herrmann, A. Schwarz, C. Wandrey, M.-R. Kula, G. Knaup, K. H. Drauz, H. Berndt, *Biotechnol. Appl. Biochem.* **1991**, *13*, 346–353.
- [5] U. Kragl, D. Gygax, O. Ghisalba, C. Wandrey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 854–855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 827–828.
- [6] a) R. Kuhn, W. Kirschenloher, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *600*, 135–143; b) E. Lattová, L. Petrus, *Carbohydr. Res.* **1992**, *235*, 289–293.
- [7] a) A. Kameyama, H. Ishida, M. Kiso, A. Hasegawa, *Carbohydr. Res.* **1991**, *209*, c1–c4; b) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, Y. Iwabuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3126–3128; c) A. Toeffer, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5161–5164, d) Y. Matsuzaki, Y. Ito, Y. Nakahara, T. Ogasawa, *ibid.* **1993**, *34*, 1061–1064.
- [8] a) C.-H. Wong, S. L. Haynie, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5416–5418; b) H. Yuasa, O. Hindsgaul, M. M. Palcic, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5891–5892; c) J. Thiem, T. Wiemann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 78–80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 827–828.
- [9] 25 Units der Galactosyltransferase aus Kuhmilch werden zum Preis von 637 \$ angeboten (Sigma Chemie).
- [10] a) K. Sakai, R. Katsumi, H. Ohi, T. Usui, Y. Ishido, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, *11*, 553–565; b) L. Hedbys, E. Johansson, K. Mosbach, P.-O. Larsson, A. Gunnarsson, S. Svensson, H. Lönn, *Glycoconjugate J.* **1989**, *6*, 161–168; c) F. Zilliken, P. N. Smith, C. S. Rose, P. György, *J. Biol. Chem.* **1955**, *217*, 79–82; d) K. Aisaka, H. Fujimoto, H. Nishida, *Carbohydr. Res.* **1988**, *180*, 35–42; e) K. G. I. Nilsson, *Trends Biotechnol.* **1988**, *6*, 256–264, zit. Lit.
- [11] Halbwertszeit der Enzymaktivität: $t_{1/2} = 262$ h bei pH 7 und 22 °C (McIlvaine-Puffer, 5 mM Dithiothreitol, 2 mM MgCl₂ · 6 H₂O).
- [12] Die β-Galactosidase aus *B. circulans* wird zu einem Preis von 350 \$ für 1 kg (dies entspricht 5 × 10⁶ Units) angeboten (Daiwa Kasei, Osaka, Japan).
- [13] Die Selektivität ist definiert als der Quotient aus Produktkonzentration (LacNAc 3) und Konzentration des umgesetzten Substrats (Lactose 1).
- [14] Bei τ = 0.5 h beträgt die Konzentration von 3 5.4 g L⁻¹ (13.85 mmol L⁻¹). Dies entspricht einer Ausbeute von 11.5%. Die Allo-LacNAc-Konzentration beträgt 0.25 g L⁻¹.
- [15] In einem 0.2 L-Enzym-Membran-Reaktor konnten 3.5 kg N-Acetylneuraminsäure hergestellt werden (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [16] Unter Einsatz von 1 g der β-Galactosidase aus *B. circulans* sind mit der hier vorgestellten Technik 376 g 3 zugänglich.
- [17] G. F. Herrmann, Y. Ichikawa, C. Wandrey, F. C. A. Gaeta, J. C. Paulson, C.-H. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3091–3094.
- [18] C. C. Sweeley, R. Bentley, W. W. Wels, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2497–2507.

des Arylrings und die durch Bildung des Vierrings verursachte Spannungsenergie aus. Der zu **6a** führende Ringschluß ist reversibel und das im Gleichgewicht in geringer Menge vorliegende Methylenphosphonium-Ion **7a** reagiert mit 2,3-Dimethylbutadien (DMB) zum [2 + 4]-Cycloaddukt **8** und En-Reaktionsprodukt **9** [Verhältnis **8:9** ca. 2:1; ^{31}P -NMR: $\delta = 45.3$ (**8**), $\delta = 53.6$ (**9**); vgl. Lit.^[13]]. Spektroskopisch konnten wir **7a** jedoch nicht nachweisen.

Während sich Lösungen von **6a** innerhalb von 24 h zu noch unbekannten Produkten zersetzen (nicht jedoch zu **10a**), ist **6b** stabil und reagiert auch nicht mit DMB. Mit der hier beschriebenen Cyclisierungsreaktion von Methylenphosphonium-Ionen kann die als Bischler-Napieralski-Reaktion bezeichnete Cyclisierung von Iminium-Ionen $\text{R}_2\text{N}=\text{CR}_2^+$ verglichen werden, bei der allerdings der C-Terminus als elektrophiles Zentrum wirkt^[9]. Eine intermolekulare Phosphorylierung von Arenen (Toluol, Anisol) mit Methylenphosphonium-Ionen gelang bisher nicht.

Sowohl **6a** als auch **6b** werden durch Zusatz einer tertiären Aminbase (vorzugsweise Pyridin) irreversibel und quantitativ zu den stabilen, isomeren Phosphetanen **10a, b** umgelagert^[10]. Mit Säure (z.B. $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$) reagiert **6b** nicht, aus **6a** entsteht im wesentlichen $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{Cl})-\text{CHPh}(\text{SiMe}_3)^+ \text{X}^-$ ($\text{X}: \text{BF}_4, \text{Cl}$) **11**, in geringen Mengen **10a** und ein weiteres nicht charakterisiertes Produkt (^{31}P -NMR: $\delta = 158.3$).



Die Molekülstrukturen der Heterocyklen **6b** und **10b** (Abb. 1) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt^[11]. Innerhalb der planaren Vierringe von **6b** und **10b** ist der Bindungswinkel am Phosphoratom am kleinsten und in beiden Heterocyklen nahezu gleich groß (79.1° bzw. 78.7°). P-C-Bindungen im Vierring entsprechen normalen P-C(sp³)- und P-C(sp²)-Abständen. Durch den Wechsel der Koordinationszahlen an den Kohlenstoffatomen C1 und C3 im Verlauf der De- und Reprotonierung treten die erwarteten Änderungen der Molekülgeometrien auf: Die C1-C2-Doppelbindung in **6b** [1.366(4) Å] wird in **10b** auf 1.549(5) Å verlängert, was einer Einfachbindung entspricht, während sich der C2-C3-Abstand in **6b** [1.514(4) Å] auf 1.360(5) Å in **10b** verkürzt. Entsprechend wird eine wechselseitige Verkürzung/Verlängerung der P1-C1- [**6b**: 1.798(3) Å, **10b**: 1.859(3) Å] und P1-C3-Abstände [**6b**: 1.856(3) Å, **10b**: 1.781(2) Å] beobachtet. Das Bindungssystem von **6** wird durch die in Schema 1 gezeigte Valenzstrichformel gut wiedergegeben, wie eine Betrachtung der C-C-Abstände in **6b** zeigt (Abb. 1 oben). Die C-C-Bindungslängen in **10b** weichen nur wenig von denen in Naphthalin ab^[12], lediglich der C6-C7-Abstand ist mit 1.429(4) Å länger als im Kohlenwasserstoff (1.393 Å). Vergleichbar mit **6a** und **10a** sind 3-Methylen-1,4-cyclohexadien **12** (*ortho*-Isotoluol) und Toluol **13**, das $24 \pm 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabiler als sein Isomer **12** ist^[13]. Benzoanellierung verringert die Energiedifferenz zwischen konjugiertem Polyen und Aren (vgl. $\Delta(\Delta H_f) = 15.8 \pm 1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ von 1-Methylen-1,4-dihydronaphthalin **14** und 1-Methylnaphthalin **15**) und erklärt die hohe Stabilität von **6b**. Das im Vergleich zu **12** und **14** bemerkenswerte Widerstreben der Verbindungen **6a, b**, sich

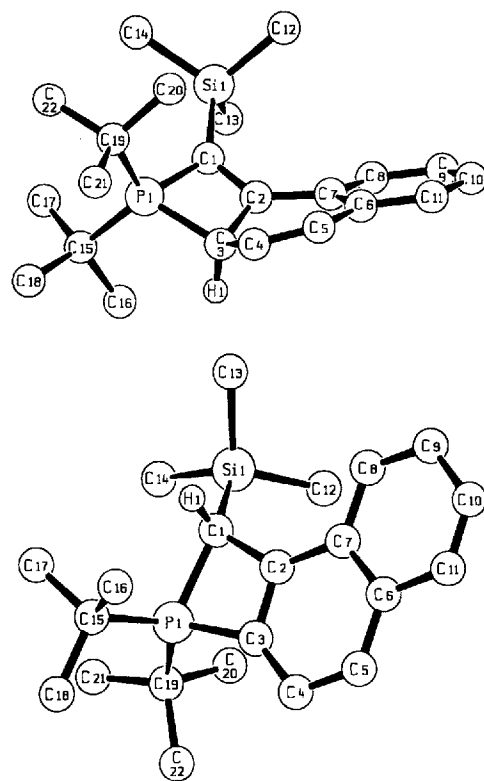
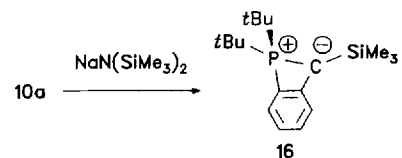


Abb. 1. oben: Molekülstruktur des Kations von **6b** im Kristall: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: P1-C1 1.798(3), C1-C2 1.366(4), C2-C3 1.514(4), C3-P1 1.856(3), C3-C4 1.495(5), C4-C5 1.317(5), C5-C6 1.458(5), C6-C7 1.408(4), C7-C8 1.385(4), C8-C9 1.384(5), C9-C10 1.372(5), C10-C11 1.370(5), C11-C6 1.398(4), C2-C7 1.463(4); C3-P1-C1 79.1(1), P1-C1-C2 89.7(2), C1-C2-C3 107.7(2), C2-C3-P1 83.2(1), C2-C3-C4 111.7(3), C4-C3-P1 128.0(2), P1-C1-Si1 137.3(1), Si1-C1-C2 132.2(2), C1-C2-C7 132.9(2), C7-C2-C3 118.6(2). Unten: Molekülstruktur des Kations von **10b** im Kristall: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: P1-C1 1.859(3), C1-C2 1.549(5), C2-C3 1.360(5), C3-P1 1.781(3), C3-C4 1.420(5), C4-C5 1.350(6), C5-C6 1.409(6), C6-C7 1.438(5), C7-C8 1.402(6), C8-C9 1.360(6), C9-C10 1.401(8), C10-C11 1.328(8), C11-C6 1.421(6), C2-C7 1.424(4); C3-P1-C1 78.7(1), P1-C1-C2 83.3(2), C1-C2-C3 105.0(3), C2-C3-P1 92.5(2), C2-C3-C4 123.7(3), C4-C3-P1 143.8(3), P1-C1-Si1 129.8(2), Si1-C1-C2 123.7(2), C1-C2-C7 133.7(3), C7-C2-C3 121.2(2).

säurekatalysiert in cyclisch konjugierte Elektronensysteme umzulagern, ist auf die π -elektronenziehende Wirkung der Me_3Si -Gruppe und in stärkerem Maß auf den π -Elektronenzug der Phosphoniogruppe zurückzuführen^[14]. Die dadurch herabgesetzte Basizität der C1=C2-Bindung in α -Position zu den Heterosubstituenten und die positive Ladung des Kations (Coulomb-Barriere) verhindern die Umlagerung.

Von einer starken Base wie Natriumbis(trimethylsilyl)amid wird das cyclische Phosphoniumsalz **10a** erwartungsgemäß in glatter Reaktion zum neutralen λ^5 -Phosphet **16** deprotoniert^[7b,15]. Unseres Wissens war dieses Ringsy-



stem bisher unbekannt und konnte hier erstmals auf klassischem Weg^[16] hergestellt werden.

Arbeitsvorschriften

Die Reaktionen werden in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

6a, b: 3 mmol des Phosphorylids **5a** (1.03 g) bzw. **5b** (1.25 g) werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei -78°C zu einer Suspension von 0.53 g gepulvertem AlCl_3 (4 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wird 10 min bei -78°C gerührt und unterhalb von -30°C schnell filtriert. Nach Entfernen aller bei 0.01 Torr flüchtigen Bestandteile werden **6a, b** spektroskopisch rein als schwach gelbe Pulver erhalten, die aus wenig CH_2Cl_2 durch Übersichten mit *n*-Hexan umkristallisiert werden können. Ausb. 80–85%.

10a, b: Eine Lösung von **6a, b** in CH_2Cl_2 wird mit einer äquimolaren Menge Pyridin versetzt. Nach Entfernen aller bei 0.01 Torr flüchtigen Bestandteile der klaren Reaktionslösung wird der zurückbleibende, farblose Feststoff aus wenig CH_2Cl_2 /*n*-Hexan wie oben beschrieben umkristallisiert. Ausb. > 90%.

16: Zu 1.0 g **10a** (2.1 mmol) in 20 mL Toluol werden mit einer Spritze bei 0°C 0.38 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 mL Toluol getropft. Nach 30 min rühren bei 0°C wird die leuchtend orange gefärbte Reaktionslösung filtriert, im Vakuum (0.01 Torr) stark eingeeignet, mit *n*-Hexan bis zur beginnenden Fällung von **16** versetzt und 24 h bei -30°C belassen. Ausb. 64%. Ausbeuteverluste treten durch langsame Zersetzung von **16** in der Reaktionslösung ein, die wir auf Reaktion von NaAlCl_4 mit $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ zurückführen. Ein Erwärmen der Reaktionslösung oder lange Reaktionszeiten sollten daher ebenfalls vermieden werden.

Eingegangen am 27. März 1993 [Z 5953]

gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, restliche H-Atome in gefundenen Lagen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57361, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

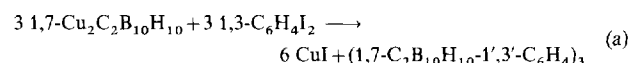
- [12] J. M. Robertson, *Organic Crystals and Molecules*, Cornell University Press, New York, 1953, Kap. 8.
[13] J. E. Bartmess, S. S. Griffith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2931.
[14] W. Kaim, U. Lechner-Knoblach, P. Hänel, H. Bock, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4206; H. Bock, U. Lechner-Knoblach, P. Hänel, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3759.
[15] **16:** ^{31}P -NMR: $\delta = 78.3$; ^1H -NMR: $\delta = 0.19$ (s, H_3CSi), 1.47 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 14.0$ Hz, CH_3], 5.82–7.17 [m, arom. CH].
[16] H. J. Bestmann, R. Zimmermann in *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1 (Hrsg.: Houben-Weyl-Müller), Thieme, Stuttgart, 1982, S. 616.

(1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ -1',3'- C_6H_4)₃, ein cyclisches Trimer aus *meta*-Carborandiyl- und *meta*-Phenyleneinheiten: eine neue Art von Makrocyclus**

Von William Clegg, Wendy R. Gill, J. A. Hugh MacBride und Kenneth Wade*

Ikosaedrische Carborane $\text{R}'\text{R}''\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ mit geeignet funktionalisierten Arylgruppen R an einem oder beiden Kohlenstoffatomen sind in mehrerer Hinsicht von beträchtlichem Interesse: z. B. in der Therapie durch Bor-Neutroneneinfang (BNCT)^[1], in Polymeren für Hochtemperaturanwendungen^[2], als Ausgangsmaterial für Borcarbid-Keramiken^[3] und im Zusammenhang mit ihren nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften^[4]. Hier beschreiben wir das cyclische Trimer **1**, ein neuartiges Arylcarboran, das nicht nur die chemische Basis für die zuvor genannten Anwendungen erweitert, sondern auch das erste Beispiel einer neuen Klasse von Cyclophanen^[5] ist, die sich zu multifunktionalen Liganden umsetzen lassen sollten, die mit Calixarenen^[6], Makrocyclen und Sphäranden^[7] verwandt sind.

1 wurde zunächst in einer Ausbeute von 5% aus der Reaktion zwischen 1,7- $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, dem Dikupfer(I)-Derivat des *meta*-Carborans, und *meta*-Diiodbenzol in 1,2-Dimethoxyethan in Gegenwart von Pyridin [Gl. (a)] isoliert (eine



Reaktionsfolge, die wir für die Arylierung von *ortho*- und *meta*-Carboranen entwickelt haben^[8]).

1 kristallisiert in Form gut ausgebildeter Prismen aus Benzol. Seine Struktur als cyclisches Trimer mit nahezu dreizähliger Symmetrie (Abb. 1) wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die B-B-, B-C- und C-C-Bindungslängen und -winkel im Molekülgerüst liegen im erwarteten Bereich für ikosaedrische Carborane und für Benzolringe^[9]. Zwar stimmen die in Lösung gemessenen ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren von **1** (nachstehend) mit der D_{3h} -Symmetrie überein, die man für eine coplanare Anordnung aller drei Benzolringe, deren Ebene die Carboran-Ikosaeder halbiert, erwarten würde; im Kristall jedoch nehmen die Moleküle

- [1] a) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627; b) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1989, S. 57.
[2] Beispielsweise Untersuchungen an Methylenelephosphanen, $\text{RP}=\text{CR}_2$, und Iminophosphanen, $\text{RP}=\text{NR}$: a) W. W. Schoeller, J. Niemann, R. Thiele, W. Haug, *Chem. Ber.* **1990**, *124*, 417, zit. Lit.; b) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217, zit. Lit.
[3] a) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 709; b) H. Grützmacher, H. Pritzkow, *ibid.* **1992**, *104*, 92 bzw. **1992**, *31*, 99; c) U. Heim, H. Pritzkow, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 673.
[4] M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3701.
[5] U. Fleischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
[6] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 414, zit. Lit.
[7] Phosphetane: a) O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1987; b) E. Fluck, B. Neumüller in *Rings, Clusters, and Polymers of Main Group and Transition Metals* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 201.
[8] **5a:** Schmp. $82-83^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR: $\delta = 98.3$; ^{13}C -NMR: $\delta = 45.6$ [$^1J(\text{P}, \text{C}) = 67$ Hz, PCSi]; ^1H -NMR: $\delta = 0.34$ (s, H_3CSi), 1.32 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.1$ Hz, CH_3], 6.91–7.63 [aromat. CH], ^{29}Si -NMR: $\delta = -0.9$ [d, $^2J(\text{P}, \text{Si}) = 6.2$ Hz]. – **5b, b'** (zwei Rotamere, die durch Rotation des Naphthylrings um 90°C um die Bindung zum ylidischen Kohlenstoffatom ineinander überführt werden, und die nur in den ^1H -NMR-Spektren unterschieden werden können. Andere Angaben beziehen sich auf das Gemisch.): Schmp. $106-107^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR: $\delta = 101.9$; ^{13}C -NMR: $\delta = 47.8$ [$^1J(\text{P}, \text{C}) = 61$ Hz, PCSi]; ^1H -NMR: $\delta = -0.05$ (s, H_3CSi), 1.26 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.3$ Hz, CH_3], 1.52 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.0$ Hz, CH_3], 7.33–8.46 [aromat. CH]; ^{29}Si -NMR: $\delta = -3.7$ [d, $^2J(\text{P}, \text{Si}) = 4.3$ Hz]. – **5b'**: ^1H -NMR: $\delta = -0.04$ (s, H_3CSi), 1.27 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.3$ Hz, CH_3], 1.53 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.0$ Hz, CH_3], 7.33–8.46 [aromat. CH]. – **6a:** Schmp. $102-103^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR: $\delta = 82.3$; ^{13}C -NMR (Numerierung vgl. Schema 1): $\delta = 43.8$ [d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 44$ Hz, C3], 132.6 [d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 26$ Hz, C1], 172.9 [d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 29$ Hz, C2]; ^1H -NMR: $\delta = 0.33$ (s, H_3CSi), 1.47 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.9$ Hz, CH_3], 1.52 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.6$ Hz, CH_3], 4.34 [d, $^2J(\text{P}, \text{H}) = 26.6$ Hz, CH_3], 6.44–6.64 [aromat. CH]. ^{29}Si -NMR: $\delta = -9.4$ [d, $^2J(\text{P}, \text{Si}) = 5.8$ Hz]. – **6b:** Schmp. $135-136^\circ\text{C}$; ^{31}P -NMR: $\delta = 81.7$; ^{13}C -NMR (Numerierung vgl. Schema 1): $\delta = 42.4$ [d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 46$ Hz, C3], 131.4 [d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 11$ Hz, C1], 172.7 [d, $^2J(\text{P}, \text{C}) = 26$ Hz, C2]; ^1H -NMR: $\delta = 0.39$ (s, H_3CSi), 1.55 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.7$ Hz, CH_3], 1.60 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.5$ Hz, CH_3], 4.43 [d, $^2J(\text{P}, \text{H}) = 20.8$ Hz, CH_3], 6.30–7.59 [aromat. CH], ^{29}Si -NMR: $\delta = -10.6$ [d, $^2J(\text{P}, \text{Si}) = 5.8$ Hz].
[9] G. Fodor, S. Nagubandi, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1279.
[10] **13a:** Schmp. 122°C ; ^{31}P -NMR: $\delta = 89.5$; ^{13}C -NMR: $\delta = 34.1$ [d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 32.5$ Hz, PCSi]; ^1H -NMR: $\delta = 0.42$ (s, H_3CSi), 1.49 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 16.6$ Hz, CH_3], 1.68 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 17.1$ Hz, CH_3], 3.71 [d, $^2J(\text{P}, \text{H}) = 16.1$ Hz, CH_3], 7.20–7.90 [aromat. CH]. – **13b:** Schmp. 142°C ; ^{31}P -NMR: $\delta = 84.5$; ^{13}C -NMR: $\delta = 35.4$ [d, $^1J(\text{P}, \text{C}) = 30.8$ Hz, PCSi]; ^1H -NMR: $\delta = 0.54$ (s, H_3CSi), 1.55 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 11.6$ Hz, CH_3], 1.73 [d, $^3J(\text{P}, \text{H}) = 12.5$ Hz, CH_3], 4.04 [d, $^2J(\text{P}, \text{H}) = 16.1$ Hz, CH_3], 7.47–8.19 [aromat. CH].
[11] **6b:** P_2/c , $a = 13.981(7)$, $b = 12.632(6)$, $c = 17.302(9)$ Å, $\beta = 113.48(4)^\circ$, $V = 2803 \text{ Å}^3$, $Z = 4$. 3646 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.051$ (320 Parameter); **10b:** $Pcab$, $a = 15.437(8)$, $b = 17.987(9)$, $c = 20.256(10)$ Å, $V = 5624 \text{ Å}^3$, $Z = 8$. 3042 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], $R = 0.052$ (320 Parameter). Intensitätsmessung: Vierkreisdiffraktometer (MoK_α -Strahlung, ω -scan); Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome anisotrop. Methylgruppen-Wasserstoffatome als Teil einer starren Gruppe mit

* Prof. K. Wade, Dr. W. R. Gill, Dr. J. A. H. MacBride
Chemistry Department, Durham University
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)
Telefax: Int. + 91/374-3745

Prof. W. Clegg

Chemistry Department, Newcastle University (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.