

3b: Eine Suspension von 0.83 g (2 mmol) **4b** in 5 mL Ethanol wurde mit 5 mL einer 33proz. ethanolischen Dimethylaminolösung versetzt. Nach 12 h wurde der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.50 g (70%). gelbe Kristalle, Schmp. 187–188 °C (Methanol). ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.29$ (s, 9 H, NCH_3), 3.40 (s, 3 H, NCH_3), 5.68 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, CCHC), 6.45–7.18 (m, 8 H, Benzo-H), 7.73 (d, $J = 12$ Hz, 1 H, NCCH).

5: Eine Lösung von 0.41 g (1 mmol) **3a** in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan wurde auf –30 °C abgekühlt, portionsweise unter Rühren mit 0.12 g (1.1 mmol) Nitrosyltetrafluoroborat versetzt und dann innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur gebracht. Nach 6 h wurde der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.09 g (18%); schwarzviolette Nadelchen (Acetonitril-Ether), Schmp. 185–186 °C (Zers.). UV/VIS (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 211 (4.473), 256 (4.427), 276 (4.438), 330 (4.619), 522 (3.978), 815 (2.903) nm.

Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 8. September 1993 [Z 6349]

- [1] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183; H. Naarmann, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 345; S. Roth, M. Filzmoser, *ibid.* **1990**, *2*, 356; L. M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 561.
- [2] a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 98, 378, 495, 601; b) F. Garnier, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 513.
- [3] F. L. Carter in *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, **1982**, S. 51.
- [4] a) *Molecular Electronic Devices II* (Hrsg.: F. L. Carter), Dekker, New York, **1987**; b) D. K. Campbell, *Solitons and Polarons in Quasi-One-Dimensional Conducting Polymers and Related Materials* in [4a], S. 111; c) F. L. Carter, A. Schultz, D. Duckworth, *Soliton Switching and Its Implication for Molecular Electronics* in [4a], S. 149; d) M. P. Groves, *Dynamic Circuit Diagrams for Some Soliton Switching Devices* in [4a], S. 183.
- [5] K. Schaumburg, J.-M. Lehn, V. Gouille, S. Roth, H. Byrne, S. Hagen, J. Poplawsky, K. Brunsfeldt, K. Beechgard, T. Bjørnholm, P. Frderiksen, M. Jørgensen, K. Lerstrup, P. Sommer-Larsen, O. Goscinsky, J.-L. Calais, L. Erikson, *Switching Molecules for Molecular Electronics: Esprit BR Action MOLSWITCH in Nanostructures Based on Molecular Materials* (Hrsg.: W. Göpel, C. Ziegler), VCH, Weinheim, **1992**, S. 153; Definition eines Schalters (S. 154): „A molecular switch is defined as a molecule which under external influence may switch to a metastable state. The lifetime relevant to qualify as metastable is to be defined by the application. The molecular switch is required to have distinct properties in the two states, permitting a ‘read’ operation to determine the state of the switch.“
- [6] a) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687; b) N. S. Hush, A. T. Wong, G. S. Bacsay, J. R. Reimers, *ibid.* **1990**, *112*, 4192; c) A. Farazdel, M. Dupuis, E. Clementi, A. Aviram, *ibid.* **1990**, *112*, 4206; d) J. M. Tour, R. Wu, J. S. Schumm, *ibid.* **1990**, *112*, 5662; e) J. Guay, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, *ibid.* **1993**, *115*, 1869; f) J. Nakayama, T. Fujimoro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *1614*.
- [7] R. Galli, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1324.
- [8] T. J. J. Müller, Dissertation, Universität München, **1992**.
- [9] A. R. McIntosh, A. Siemianczuk, J. R. Bolton, M. J. Stillman, T.-F. Ho, A. C. Weedon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7215.
- [10] A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6090.
- [11] A. Osuka, K. Maruyama, I. Yamazaki, N. Tamai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1243; T. A. Moore, T. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chachaty, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature* **1984**, *307*, 630.
- [12] J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science* **1988**, *241*, 817.
- [13] C. O. Okafor, *Heterocycles* **1990**, *31*, 793.
- [14] J.-C. Moutet, G. Reverdy, *Nouv. J. Chim.* **1983**, 105.
- [15] I. Forrest, F. Forrest, *Biochim. Biophys. Acta* **1958**, *29*, 105.
- [16] Y. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 663.
- [17] L. Michaelis, S. Granick, M. P. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 351; B. C. Gilbert, P. Hanson, R. O. C. Norman, *Chem. Commun.* **1966**, 161; H. J. Shine, W. W. Wendlandt, *U.S. Dep. Commer.* **1966**, AD 639685 (*Chem. Abstr.* **1967**, *66*, 115211z); M. Kamiya, T. Mitsui, Y. Akahori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1577; M. H. Litt, J. Radovic, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1750; K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, J. Ayukawa, K. Ohtsuka, Y. Tsuruta, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1679; D. M. Chapman, A. C. Buchanan III, G. P. Smith, G. Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 654.
- [18] R. C. Wheland, J. L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3916.
- [19] P. Berges, J. Kudnig, G. Klar, E. Sanchez Martinez, R. Diaz Callaja, *Synth. Met.* **1992**, *46*, 207.
- [20] a) R. Duesing, G. Tapolsky, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5378; b) W. E. Jones, Jr., P. Chen, T. J. Meyer, *ibid.* **1992**, *114*, 387; c) A. M. Brun, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1991**, *113*, 8657; d) H. D. Burrows, T. J. Kemp, M. J. Welbourn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 969.
- [21] J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 776.
- [22] J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1979**, 241.

- [23] A. Kirschner, Dissertation, Technische Universität München, **1969**.
- [24] Strukturanalyse von **4b**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 4.983 \text{ cm}^{-1}$, Einkristall $0.17 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$, $T = 294 \text{ K}$. Kristalldaten: $M_r = 415.30$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.539 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 8.241(2)$, $b = 15.379(3)$, $c = 14.606 \text{ \AA}$, $\beta = 104.456(2)^\circ$, $V = 1.7925 \text{ nm}^3$, $Z = 4$. ω -Datensammlung: $2\theta = 4\text{--}46^\circ$, maximale Meßzeit 60 s, Scan-Breite $0.6^\circ + 0.35 \tan \theta$, 2708 gemessene, 2597 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 2290 als beobachtet eingestuft [$I > 2\sigma(I)$]. Verfeinerte Parameter: 235. Strukturlösung: SHELSX-86, Verfeinerung MoIEN. $R = 0.0643$, $R_w = 0.0980$; max./min. Restelektronendichten $+0.535/-0.792 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57944 angefordert werden.
- [25] D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 459.
- [26] Strukturanalyse von **3b**: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 2.917 \text{ cm}^{-1}$, Einkristall $0.13 \times 0.4 \times 0.53 \text{ mm}$, $T = 294 \text{ K}$. Kristalldaten: $M_r = 455.96$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.351 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 1021.4$, $b = 1624.2$, $c = 1375.4 \text{ pm}$, $\beta = 100.75^\circ$, $V = 2.2417 \text{ nm}^3$, $Z = 4$. ω -Datensammlung: $2\theta = 4\text{--}42^\circ$, maximale Meßzeit 180 s, Scan-Breite $0.80^\circ + 0.35 \tan \theta$, 2693 gemessene ($\pm h, +k, +l$), 2258 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1987 als beobachtet eingestuft [$I > 2\sigma(I)$]. Verfeinerte Parameter: 271. Strukturlösung: SHELSX-86, Verfeinerung SHELXTL-PLUS. $R = 0.0576$, $R_w = 0.0576$; Restelektronendichten $+0.34$ und $-0.39 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ [24].
- [27] B. W. Matthews, R. E. Stenkamp, P. M. Colman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 449.
- [28] J. D. Bell, J. F. Blount, O. V. Briscoe, H. C. Freeman, *Chem. Commun.* **1968**, 1656.
- [29] E. Ragg, G. Fronza, R. Mondelli, G. Scapini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1289.
- [30] H.-L. Ammon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1731.
- [31] G. P. Brown, J. W. Cole, Jr., T. I. Crowell, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1772.
- [32] J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* **1977**, *100*, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 519; L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *84*, 3374.
- [33] E. Bacher, R. Gompper, R. Mertz, H.-U. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 839.

Reaktivität eines Phosphanylcarbens (λ^5 -Phosphaacetylen) gegenüber Lewis-Säuren: Strukturen des ersten Carben-Gallan-Komplexes und eines C-Gallyl-substituierten Phosphor-Ylids**

Alan H. Cowley*, François P. Gabbaï, Carlo J. Carrano, Ladd M. Mokry, Marcus R. Bond und Guy Bertrand*

Bisher sind nur zwei Typen von stabilen Carbenen bekannt^[1, 2]. In beiden trägt das Carben-C-Atom Heteroatomsubstituenten, aus Molekülorbital-Rechnungen^[3, 4] und Reaktivitätsstudien ergaben sich jedoch deutlich verschiedene Strukturen. Arduengo et al.^[5] berichteten kürzlich über die Synthese eines Imidazol-2-yliden-Alan-Komplexes, das bisher einzige

[*] Prof. A. H. Cowley, F. P. Gabbaï
Department of Chemistry and Biochemistry
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6822

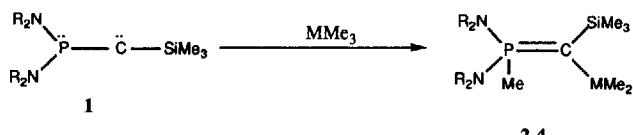
Dr. G. Bertrand
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 61/553003

Prof. C. J. Carrano, L. M. Mokry, Dr. M. R. Bond
Department of Chemistry
Southwest Texas State University, San Marcos (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem Centre National de la Recherche Scientifique gefördert. Wir danken Harold S. Isom für die Durchführung der dynamischen NMR-Experimente.

strukturell charakterisierte Carben-Lewis-Säure-Addukt. Phosphanylcarben-Boran-Komplexe dagegen sind instabil und lagern auf vielfältige Weise um^[6]. Wir zeigen nun, wie unterschiedlich die Reaktivität von Phosphanylcarbenen je nach verwendeter Lewis-Säure sein kann und beschreiben die Synthese eines stabilen Phosphanylcarben-Lewis-Säure-Komplexes.

[Bis(dicyclohexylamino)phosphanyl](trimethylsilyl)carben 1 reagiert glatt mit AlMe_3 , GaMe_3 und InMe_3 in Et_2O bei -78°C zu den korrespondierenden 1:1-Addukten 2, 3 bzw. 4 (Schema 1).



Schema 1. R = *cyclo-C₆H₁₁*; M = Al (2), Ga (3), In (4).

Die Ähnlichkeit der NMR-Daten^[7] von 2, 3 und 4 spricht für vergleichbare Strukturen. Bei Verbindung 3 wird eine Phosphor-ständige Methylgruppe durch ein Dublett bei $\delta = 1.61$ ($J_{\text{PH}} = 11.7$ Hz) im ¹H-NMR-Spektrum und ein Dublett bei $\delta = 22.37$ ($J_{\text{PC}} = 84.4$ Hz) im ¹³C-NMR-Spektrum angezeigt. Die Röntgenstrukturanalyse der Galliumverbindung 3^[8] bestätigt, daß formal sich eine Me- und eine GaMe_2 -Gruppe an die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung addiert haben (Abb. 1). Einige

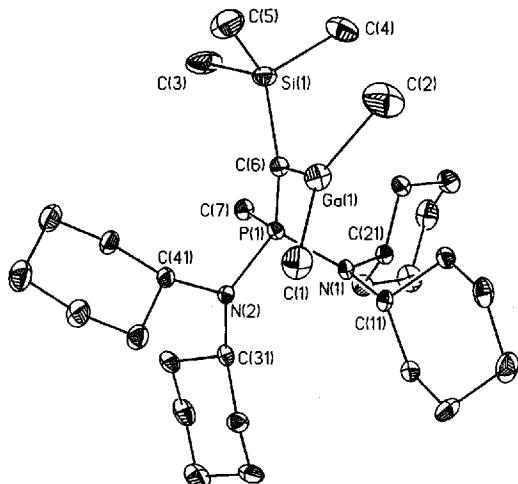
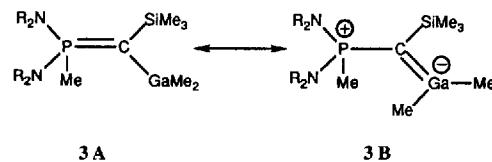


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall (ORTEP-Darstellung). Wichtige Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: P-C6 1.658(7), P-C7 1.808(6), P-N1 1.693(5), P-N2 1.690(5), C6-Si1 1.829(7), C6-Ga1 1.935(6), Ga1-C1 1.994(8), Ga1-C2 1.988(10); C6-P1-C7 113.4(3), C6-P1-N1 118.1(3), C6-P1-N2 112.6(3), C7-P1-N1 103.8(3), C7-P1-N2 105.3(3), N1-P1-N2 102.2(3), Ga1-C6-P1 120.0(4), Ga1-C6-Si1 110.3(3), Si1-C6-P1 129.1(4), C1-Ga1-C2 112.1(4), C1-Ga1-C6 125.4(3), C2-Ga1-C6 122.5(3).

strukturelle Aspekte verdienen besondere Beachtung. Der Ga1-C6-Abstand ist mit 1.935(6) Å deutlich kürzer als die anderen beiden Ga-C-Bindungen (gemittelt 1.991(19) Å), C6 und Ga1 sind beide trigonal-planar umgeben (Winkelsummen 359.4(4) bzw. 360.0(4)°), und der Diederwinkel zwischen der C1-Ga1-C2- und der P1-C6-Si1-Ebene ist mit 36.7° relativ klein. Insge-samt deuten diese drei Strukturmerkmale auf eine, wenn auch

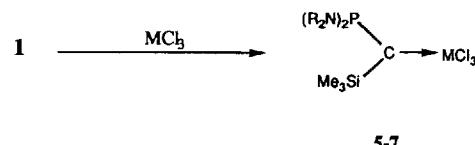
geringe, π -Wechselwirkung zwischen C6 und Ga1, wie in Grenz-formel 3B angedeutet (Schema 2).



Schema 2. Mögliche Grenzformeln von 3.

Dennoch ist die P1-C6-Bindung mit 1.658(7) Å kürzer als in der analogen Borerverbindung (1.696(2) Å), wo eine der Grenzformel 3A entsprechende π -Wechselwirkung nachgewiesen wurde^[9]. Die Methylgruppen der GaMe_2 -Einheit werden erst unterhalb von -85°C nichtäquivalent, wie temperaturabhängige ¹H-NMR-spektroskopische Messungen ergaben.

Die Reaktion von 1 mit den analogen Lewis-sauren Trihalogeniden AlCl_3 , GaCl_3 und InCl_3 bei 25°C in Diethylether liefert die Verbindungen 5, 6 bzw. 7, also ebenfalls 1:1-Addukte (Schema 3).



Schema 3. M = Al (5), Ga (6), In (7).

Die ³¹P-NMR-Spektren^[7] dieser Produkte unterscheiden sich allerdings deutlich von denen der Carben-MMe₃-Addukte. Die Röntgenstrukturanalyse von 6^[8] belegt, daß 6 das erste Carben-Gallium-Addukt ist (Abb. 2). Die Molekülstruktur von 6 hat folgende Charakteristika: 1) Sowohl das Phosphor- als auch das Kohlenstoffatom C1 sind trigonal-planar umgeben (Winkelsummen 359.8(8) bzw. 360.0(8)°); 2) der Phosphor-Kohlen-

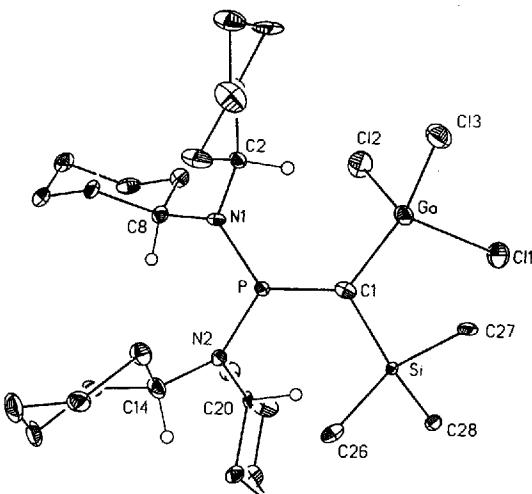
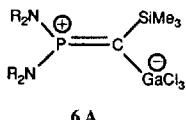


Abb. 2. Struktur von 6 im Kristall (ORTEP-Darstellung). Wichtige Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: P-C1 1.601(9), P-N1 1.622(7), P-N2 1.619(8), C1-Si 1.886(8), C1-Ga 1.978(10), Ga-C11 2.210(3), Ga-C12 2.179(3), Ga-C13 2.198(3); N1-P-N2 113.4(4), N1-P-C1 125.1(5), N2-P-C1 121.4(4), P-C1-Si 121.8(6), P-C1-Ga 122.6(5), Si-C1-Ga 115.7(5), C1-Ga-C11 111.4(3), C1-Ga-C12 113.9(3), C1-Ga-C13 112.8(3), C11-Ga-C12 105.49(11), C11-Ga-C13 104.35(12), C12-Ga-C13 108.19(12).



Schema 4. Vorherrschende Grenzformel von **6**.

Diese Struktur scheint in Lösung erhalten zu bleiben; die Tieffeldlage des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = 130$) spricht für eine Doppelbindung und eine positive Ladung am Phosphoratom. Auch für die Addukte **5** und **7** schlagen wir diese Struktur vor, denn ihre ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung und die $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante sind identisch mit den Werten von **6**^[17]. Die Verbindungen **5–7** sind also offensichtlich die ersten neutralen Methylenphosphonium-Zwitterionen. Nur das ähnlich gebaute Kation $[(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^{+}$ ^[10] hat ebenfalls eine ungleiche Ladungsverteilung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß Phosphanylcarbene mit Lewis-Säuren sehr verschieden reagieren können und die Produktbildung vom delikaten Zusammenspiel thermodynamischer und sterischer Effekte abhängt.

Experimentelles

3: Zu einer Lösung von **1** (1.0 mmol) in 15 mL Et_2O wird bei $\sim 78^\circ\text{C}$ Trimethylgallium im Überschuss (0.50 mL, 5.0 mmol) gegeben. Nach Erwärmen auf 25°C werden das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Aus dem mikrokristallinen Rückstand erhält man nach Waschen mit 5 mL Pentan 0.38 g (65%) **3** als blaßgelbes, mikrokristallines Pulver; Schmp. 146–148 °C. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung von **3** auf $\sim 20^\circ\text{C}$ nach zwei Wochen. Die Verbindungen **2** und **4** wurden analog hergestellt.

6: Zu einer Lösung von **1** (1.0 mmol) in 15 mL Et_2O werden bei 25°C 6.176 g GaCl_3 (1.0 mmol), gelöst in 3 mL Toluol, gegeben. Nach 20 min Röhren fällt ein Niederschlag aus. Entfernung der Lösung mit einer Kanüle und Waschen des Rückstands mit 5 mL Et_2O liefert 0.52 g (79%) des blaßgelben Feststoffs **6**; Schmp. 110 °C (Zers.). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6**– CH_2Cl_2 bilden sich durch langsame Verdunstung einer Dichlormethanolösung von **6**. Die Verbindungen **5** und **7** wurden analog hergestellt.

Eingegangen am 25. September 1993 [Z 6378]

- [1] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 4430.
- [2] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem. 1989*, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621; G. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, *102*, 1486 bzw. **1990**, *29*, 1429; M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959.
- [3] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.
- [4] M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2185; K. D. Dobbs, D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782; M. R. Hoffmann, K. Kuhler, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8029; O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Soleilhavoup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8788.
- [5] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724.
- [6] G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354.
- [7] ^{31}P -NMR (121.5 MHz, Et_2O , 295 K, 85 % H_3PO_4 ext.): **2**: $\delta = 56$. **3**: $\delta = 57$. **4**: $\delta = 59$. **5**: $\delta = 129$. **6**: $\delta = 130$. **7**: $\delta = 131$. ^1H -NMR (300.15 MHz, 295 K, TMS ext.): **3** (C_6D_5): $\delta = 0.40$ (s, 6 H, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$), 0.47 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.80 bis 2.00 (m, 40 H, NCCH_2), 1.61 (d, 3 H, $^2J(\text{PH}) = 11.7$ Hz, PCH_3), 3.64 (m, 4 H, $^3J(\text{PH}) = 12.0$ Hz, NCH). **6** (CD_2Cl_2): $\delta = 0.40$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.00 bis 2.50 (m, 40 H, NCCH_2), 3.77 (m, 4 H, $^3J(\text{PH}) = 10.8$ Hz, NCH). ^{13}C -NMR (75.47 MHz, 295 K, TMS ext.): **3** (C_6D_5): $\delta = 3.33$ (br, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$), 6.65 (d, $^3J(\text{PC}) = 8.2$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 22.37 (d, $^1J(\text{PC}) = 84.4$ Hz, PCH_3), 26.50 (C_7), 27.83 und 28.05 (C_8), 36.39 und 36.80 (C_β), 57.13 (d, $^2J(\text{PC}) = 5.4$ Hz, C_α), GaCP nicht beobachtet. **6** (CD_2Cl_2): $\delta = 3.20$ (d, $^3J(\text{PC}) = 7.5$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 25.53 und 25.80 (C_8), 27.08 (C_7), 34.63 und 34.92 (C_β), 57.16 (d, $^2J(\text{PC}) = 5.3$ Hz, C_α), 84.16 (d, $^1J(\text{CP}) = 83.4$ Hz, GaCP). MS (CI, CH_4): 3: m/z 591 ($M^+ + 1$), 494 ($M^+ - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}) + 1$), 477 ($M^+ - \text{GaMe}_3 + 1$). **6**: m/z 651 ($M^+ + 1$).

- [8] Röntgenstrukturanalysen: **3**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 14.358(2)$, $b = 15.673(5)$, $c = 15.006(2)$ Å, $\beta = 92.36(2)^\circ$, $V = 3374(6)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.165$ g cm $^{-3}$, Mo K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.919$ mm $^{-1}$, 4376 unabhängige Reflexe gemessen ($0\text{--}2\theta < 45^\circ$), davon 2626 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Strukturlösung und Verfeinerung verwendet, $R = 0.0559$. **–** $6\text{-CH}_2\text{Cl}_2$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 10.1310(12)$, $b = 19.028(2)$, $c = 19.442(3)$ Å, $\beta = 104.083(10)^\circ$, $V = 3635.2(8)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.35$ g cm $^{-3}$, Mo K_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 1.222$ mm $^{-1}$, 5543 unabhängige Reflexe gemessen (ω -Scan, $4.0 < 2\theta < 47.5^\circ$), davon 2416 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Strukturlösung und Verfeinerung verwendet, $R = 0.0684$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57775 angefordert werden.
- [9] K. Horchler von Locquenghien, A. Baceiredo, R. Boese, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5062.
- [10] A. Igau, A. Baceiredo, H. Grützmacher, H. Pritzkow, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6853; H. Grützmacher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. 1991*, *103*, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 709; M. Ehrig, H. Horn, C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3701.

Reaktionen von C_3O_2 mit stabilisierten Triphenylphosphoranen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{COMe}, \text{COPh}$)**

Luciano Pandolfo*, Giacomo Facchin*, Roberta Bertani, Paolo Ganis und Giovanni Valle
Professor Gastone Paiaro zum 65. Geburtstag gewidmet

Kohlenstoffsuboxid C_3O_2 ist eine extrem reaktive Verbindung, die in organischen und metallorganischen Synthesen eingesetzt werden kann^[1]. Bei der Umsetzung mit Nucleophilen entstehen je nach Reagens und Reaktionsbedingungen eine Vielfalt offenkettiger Malonsäurederivate oder Heterocyclen^[1]. Phosphor-Ylide sind vielseitige Nucleophile, deren elektronische und sterische Eigenschaften durch die Substituenten am ylidischen Kohlenstoffatom verändert werden können^[2].

Einige Reaktionen von C_3O_2 mit Yliden sind bereits bekannt^[3], doch stehen die beschriebenen Ergebnisse nicht in Einklang miteinander. Mit Ausnahme einer Untersuchung^[3a], in der die Bildung eines Cyclobutadionderivats postuliert wurde, wird die Umsetzung von C_3O_2 mit Yliden zur Synthese von C_5 -Verbindungen mit vier Doppelbindungen (Wittig-Reaktion) herangezogen. Wohldefinierte Cumulene konnten jedoch nur mit Yliden ohne Wasserstoffsubstituent am ylidischen Kohlenstoffatom erhalten werden^[3b, c].

Wir berichten hier von der Umsetzung von C_3O_2 mit stabilisierten Yliden $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{COMe}, \text{COPh}$). Die Reaktionen, die in Toluol bei Raumtemperatur oder 80 °C oder in

[*] Dr. L. Pandolfo, Prof. P. Ganis
Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica
Università di Padova
Via Marzolo, 1, I-35131 Padova (Italien)
Telefax: Int. + 49/831249
Dr. G. Facchin, Dr. R. Bertani
Centro di Chimica e Tecnologia dei Composti Metallorganici degli Elementi di Transizione del CNR
Istituto di Chimica Industriale, Università di Padova
Via Marzolo, 9, I-35131 Padova (Italien)
Telefax: Int. + 49/831680
Dr. G. Valle
Centro di Studio sui Biopolimeri (CNR), Padova (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert. P. G. wurde von der Universität di Napoli, Italien, freigestellt.