

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 $^\circ\text{C}$. 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 $^\circ\text{C}$ (Zers.). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 6– CH_2Cl_2 bilden sich durch langsame Verdunstung einer Dichlormethanlösung 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 ($\text{M}^+ + 1$), 494 ($\text{M}^+ - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11}) + 1$), 477 ($\text{M}^+ - \text{GaMe}_3 + 1$). 6: m/z 651 ($\text{M}^+ + 1$).

- [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 $^{-3}$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.919$ mm $^{-1}$, 4376 unabhängige Reflexe gemessen ($0\text{--}2\theta$ Scan, $3.5 < 2\theta < 45^\circ$), davon 2626 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Strukturlösung und Verfeinerung verwendet, $R = 0.0559$. 6– CH_2Cl_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 $^{-3}$, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -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 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{CN, COMe, COPh}$)**

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 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHX}$ ($\text{X} = \text{CN, COMe, COPh}$). Die Reaktionen, die in Toluol bei Raumtemperatur oder 80 $^\circ\text{C}$ oder in

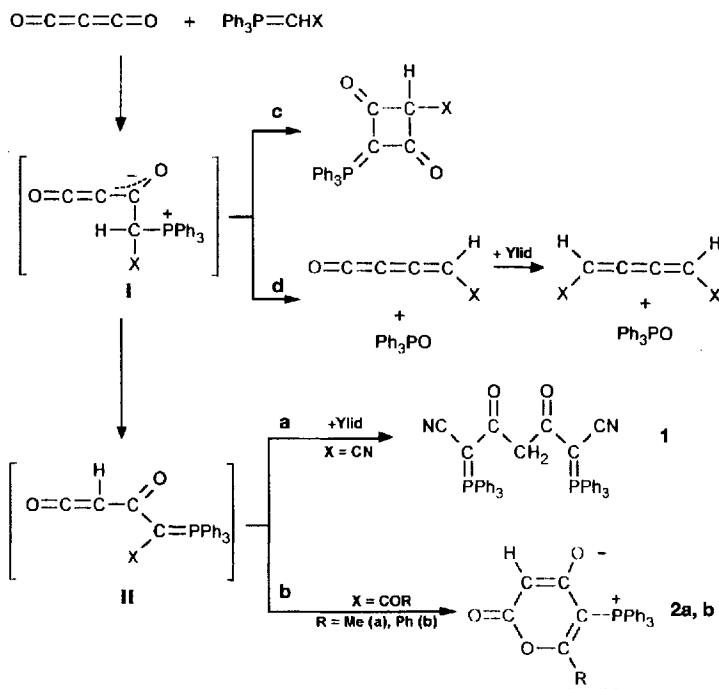
[*] Dr. L. Pandolfo, Prof. P. Ganis
Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica
Università di Padova
Via Marzolo, 1, I-35131 Padova (Italien)
Telefax: Int. + 49/831249

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.

1,2-Dichlorethan durchgeführt wurden, ergeben je nach verwendetem Ylid nahezu quantitativ lineare (**1**) oder cyclische (**2**) Verbindungen. Dabei sind mehrere Reaktionswege möglich (Schema 1). Sehr wahrscheinlich greift das Kohlenstoffatom des Ylids zuerst nucleophil an einer Carbonylgruppe von C_3O_2 ^[1] unter Bildung der Zwischenstufe **I** an. Danach können verschiedene Reaktionen oder Umlagerungen ablaufen. Wittig-Reaktionen konnten wir als Hauptreaktionsweg nicht nachweisen. Als Produkte wurden stabile lineare Malonsäurederivate oder zwitterionische Verbindungen vom Pyron-Typ in hohen Ausbeuten erhalten.



Cyanmethyltriphenylphosphoran $Ph_3P=CHCN$ reagiert mit C_3O_2 ausschließlich unter Bildung des Malonsäurederivats **1** (Weg a in Schema 1). Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 (C_3O_2 /Ylid) innerhalb weniger Minuten vollständig ab. Die Molekülstruktur von **1**^[4] ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Molekül ist annähernd C_2 -symmetrisch, wobei die zweizählige Achse durch das C4-Atom verläuft. Die Bindungen P1-C1 und P2-C6 haben mit ca. 1.75 Å nur geringen Doppelbindungscharakter, C1-C3 [1.434(8) Å] und C5-C6 [1.421(8) Å] haben aufgrund der benachbarten CO-Gruppen erwartungsgemäß partielle Doppelbindungsanteile^[5]. Die C-O-Bindungslängen liegen im für Keto-Gruppen normalen Bereich; diese sind so orientiert, daß sie die Bindungswinkel C8-P1-C14 und C26-P2-C32 halbieren, vermutlich um positive Wechselwirkungen zwischen P^{+} und O^{-} zu begünstigen. Die daraus resultierende „ekliptische“ Konformation der Cyan-Gruppen bezüglich der Bindungen P1-C20 und P2-C38 führt zu nichtbindenden Abständen zwischen C2 ··· C20 sowie C7 ··· C38 von ca. 3.05 Å. Die Elementarzelle enthält 1.5 Moleküle Toluol pro Molekül **1**.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** weist ein Singulett bei 20.37, das relativ zum Ylid-Signal bei $\delta = 23.18$ hochfeldverschoben ist und eher im Wertebereich von Phosphoniumverbindungen liegt, was auch mit den röntgenographisch bestimmten, relativ langen P-C-Bindungen in Einklang ist. In den in CD_2Cl_2 oder in

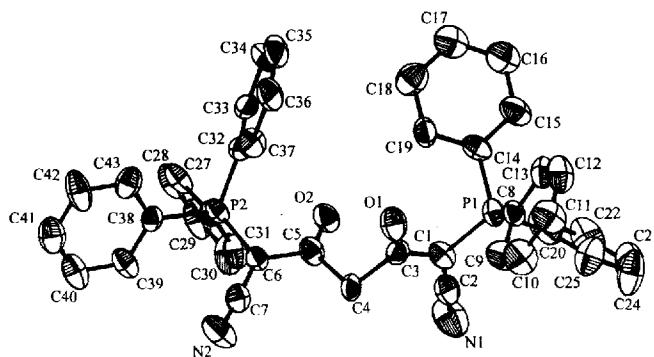


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.754(8), P1-C8 1.787(6), P1-C14 1.783(7), P1-C20 1.775(7), P2-C6 1.746(8), P2-C26 1.795(5), P2-C32 1.787(6), P2-C38 1.793(7), C1-C2 1.403(8), C1-C3 1.434(8), C2-N1 1.152(7), C3-O1 1.226(7), C3-C4 1.528(9), C5-C4 1.543(8), C5-O2 1.231(7), C5-C6 1.421(8), C6-C7 1.416(9), C7-N2 1.156(8); P1-C1-C3 118.4(7), P1-C1-C2 118.4(9), C2-C1-C3 122.9(7), P2-C6-C5 115.0(9), P2-C6-C7 121.1(8), C7-C6-C5 123.4(7), C6-C5-O2 119.4(7), C6-C5-C4 120.5(7), O2-C5-C4 120.0(7), C1-C3-O1 123.4(8), C1-C3-C4 116.9(7), O1-C3-C4 119.6(8), C3-C4-C5 107.9(8).

$CDCl_3$ aufgenommenen 1H -NMR-Spektren von **1** können Signale von einem möglichen Keto-Enol-Gleichgewicht nicht nachgewiesen werden.

Bei der Umsetzung von C_3O_2 mit $Ph_3P=CHCOR$ ($R = Me, Ph$) in Toluol werden die cyclischen Derivate **2a** und **2b** in hohen Ausbeuten erhalten. Die Reaktionen verlaufen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 und führen nach intramolekularem, nucleophiles Angriff der ylidischen Carbonylgruppe (COR) an die Keteneinheit in **II** zur Bildung der Heterocyclen (Weg b, Schema 1). Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Reaktion von C_3O_2 mit 1,3-Dicarbonylverbindungen beobachtet^[6].

Die Molekülstruktur von **2a**^[4] ist in Abbildung 2 dargestellt. Der sechsgliedrige Ring ist nahezu planar und liegt mit den Atomen P1 und C7 in einer Ebene. Die Bindungslängen C2-O1 [1.251(4) Å] und C4-O2 [1.218(4) Å] belegen den zwitterionischen Charakter dieses Moleküls ebenso wie der P1-C1-Abstand von 1.787(3) Å, der sich im Bereich der für Phosphonium-Ionen typischen Werte befindet^[7]. Bemerkenswert ist die,

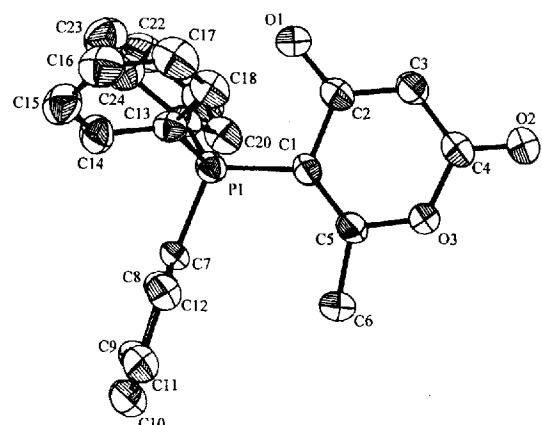


Abb. 2. Molekülstruktur von **2a** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.787(3), P1-C7 1.800(4), P1-C13 1.796(4), P1-C19 1.804(4), C1-C2 1.492(5), C2-C3 1.354(4), C2-O1 1.251(4), C3-C4 1.404(5), C4-O2 1.218(4), C4-O3 1.380(4), C5-O3 1.387(4), C5-C6 1.494(6), C5-C1 1.349(4); P1-C1-C5 128.4(4), P1-C1-C2 111.1(2), C1-C5-C6 131.7(4), C1-C5-O3 118.9(4), C6-C5-O3 109.5(3), C5-O3-C4 124.0(3), C3-C4-O3 116.2(4), C3-C4-O2 123.9(5), O3-C4-O2 119.8(3), C2-C3-C4 124.0(4), C1-C2-O1 118.2(4), C1-C2-C3 116.4(3), O1-C2-C3 125.3(4).

ähnlich wie in **1**, ekliptische Konformation der Bindungen P1-C7 und C1-C5 sowie der relativ kurze, nichtbindende Abstand zwischen C7 und C6 (ca. 3.13 Å). Eine Konformation mit entsprechend deformierten Winkeln C1-C2-O1 und P1-C1-C2, die man durch Rotation um 180° um die P1-C1-Bindung erhält, wäre sicherlich bevorzugt, würden nur intramolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen berücksichtigt, doch käme es dann nicht zu stabilisierenden ionischen Wechselwirkungen zwischen P1^+ und O1^- , die in **2a** 2.78 Å voneinander entfernt sind. Die Elementarzelle enthält zwei Lösungsmittelmoleküle CH_2Cl_2 pro Molekül **2a**.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von **2a** und **2b** weisen je ein Singulett bei $\delta = 16.16$ bzw. 17.31 auf, das charakteristisch für Phosphonium-Verbindungen ist^[2].

Um Wittig-Reaktionen (Weg d) zu erzwingen, wurden Lösungen der Verbindungen **1** und **2** drei Tage lang in 1,2-Dichlorethan unter Rückfluß erhitzt. Während die Lösung von **1** unverändert blieb, nahmen Lösungen von **2a**, **b** eine rote Farbe an und setzten langsam CO_2 frei (nachgewiesen durch IR-Spektroskopie), das möglicherweise durch Zersetzung des α -Pyronrings entsteht. Dünnschichtchromatographische Analysen der resultierenden Lösungen belegten die Bildung mehrerer Reaktionsprodukte, die nicht näher charakterisiert wurden.

Reaktionen von C_3O_2 mit Yliden, die ein Wasserstoffatom am ylidischen Kohlenstoffatom aufweisen, liefern andere Produkte als Umsetzungen mit Yliden ohne H-Substituent^[3]. Eine wichtige Rolle scheint dabei die leichte Abspaltbarkeit des Wasserstoffatoms zu spielen. In der Zwischenstufe **I** wandert es zum carbanionischen Kohlenstoffatom unter Bildung von **II**. Dieses Verhalten ähnelt der Reaktion von Yliden mit elektronenarmen Olefinen^[8]. Im Falle $\text{X} = \text{CN}$ reagiert **II** mit einem zweiten Molekül Cyanmethylentriphenylphosphoran zu **1** (Weg a, Schema 1). Ist $\text{X} = \text{COR}$, findet ein intramolekularer, nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffatoms der Ylid-Einheit am Carbonylkohlenstoffatom des Ketens statt (Weg b), was zur Bildung des Pyronderivats **2** führt. In keinem der Fälle konnten wir Wittig-Reaktionen (Weg d) oder Umsetzungen zu Cyclobutadienlderivaten (Weg c) nachweisen.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCN}$ (0.550 g, 1.82 mmol) in 50 mL Toluol/ CH_2Cl_2 (5/1) wurde C_3O_2 in Toluol (3.2×10^{-2} M, 28.5 mL, 0.91 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Die Lösung färbte sich blaßgelb; der Verbrauch von C_3O_2 konnte IR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur im Vakuum bis auf 40 mL eingeengt, der sich bildende weiße Niederschlag abfiltriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.450 g (73%). **1** konnte auch in 85% Ausbeute mit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel erhalten werden. Schmp. 243–244 °C (Zers.); korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujol) [cm^{-1}]: 2175 (CN), 1565 (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 4.01$ (s, CH_2 , 7.72–7.46 (m, C_6H_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 49.63$ (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 126.70$ Hz, CP), 51.30 (t, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 7.04$ Hz, CH_2), 191.04 (dt, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.84$, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 5.39$ Hz, CO), Signal für CN-Gruppe nicht detektiert; ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C): $\delta = +20.37$ (s); FAB-MS (Glycerin): m/z (%): 671 (13.7) [$\text{M} - \text{H}^+$], 670 (0.1) [M^+].

2: Zu einer Lösung der Ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOMe}$ (**a**) oder $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOPh}$ (**b**) in wasserfreiem Toluol wurde bei Raumtemperatur die äquimolare Menge C_3O_2 [9] in Toluol gegeben und 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde zum Teil im Vakuum abdestilliert, die resultierenden blaßgelben Kristalle abfiltriert, mit Toluol (0 °C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeuten: **2a** 91%; **2b** 96%. Vergleichbare Ausbeuten an **2a** und **2b** wurden erzielt, wenn die Reaktionen in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur oder in Toluol bei 80 °C durchgeführt wurden.

2a: Schmp. 213–215 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; IR (Nujol) [cm^{-1}]: 1693 (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 1.52$ (d, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 1.42$ Hz, CH_3), 5.00 (d, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 3.59$ Hz, CH), 7.69–7.16 (m, C_6H_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 20.05$ (q, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 130.25$ Hz, CH_3), 84.32 (dd, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 165.15$, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 3.59$ Hz, CH), 100.76 (d, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 116.70$ Hz, =CP), 165.18 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.80$ Hz, CO^-), 172.63 (dq, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 28.68$, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 5.38$ Hz, Me-C-O-), 177.13 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.59$ Hz, C=O); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C): $\delta = +16.16$ (s); FAB-MS (Glycerin): m/z (%): 387 (0.3) [$\text{M} - \text{H}^+$], 386 (0.4) [M^+].

2b: Schmp. 216–218 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; IR (Nujol) [cm^{-1}]: 1706 (CO); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 5.13$ (d, $^4\text{J}_{\text{HP}} = 3.59$ Hz, CH),

7.57–6.89 (m, C_6H_5); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 85.78$ (dd, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 165.16$, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 4.20$ Hz, CH), 100.35 (dd, $^1\text{J}_{\text{CP}} = 113.58$, $^3\text{J}_{\text{CH}} = 4.25$ Hz, =CP), 165.08 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.52$ Hz, CO⁻), 173.39 (dt, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 17.97$, $^3\text{J}_{\text{CH}} = 8.43$ Hz, Ph-C-O-), 177.35 (d, $^2\text{J}_{\text{CH}} = 3.20$ Hz, C=O); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 25 °C): $\delta = +17.31$ (s); FAB-MS (Glycerin): m/z (%): 449 (0.1) [$\text{M} - \text{H}^+$], 448 (0.05) [M^+].

Ein eingegangen am 7. September 1993 [Z 6345]

- [1] a) T. Kappe, E. Ziegler, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 491; b) G. Paiaro, L. Pandolfo, *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *12*, 213.
- [2] A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, 1993, zit. Lit.
- [3] a) H. F. Van Woerden, N. Cefontain, C. F. Van Valkenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 158; b) F. W. Nader, A. Brecht, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 93; c) L. Bonsignore, G. Loy, D. Secci, S. Cabiddu, *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 625.
- [4] Röntgenstrukturanalyse: Philips-PW-1100, computergesteuertes Vierkreisdiffraktometer; Graphitmonochromator, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (0.71073 Å), 298 K; θ -2θ-Scan, Lösung und Verfeinerung mit Standard-Patterson-Methode. **1:** $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2 \cdot 1.5\text{C}_6\text{H}_5$, $M = 808.89$, triklin, $\overline{P}\bar{1}$, $a = 10.202(3)$, $b = 10.533(3)$, $c = 23.884(7)$ Å, $\alpha = 77.80(5)$, $\beta = 86.50(5)$, $\gamma = 62.60(6)$ °; $V = 2225.20(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.210 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.03 \text{ cm}^{-1}$, 20-Bereich 3–45°. Geeignete Kristalle (0.25 × 0.35 × 0.20 mm) wurden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Toluol erhalten und in Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. $F(000) = 850.5401$ unabhängige Reflexe beobachtet, davon 2527 mit $I \geq 3\sigma(I)$. Anisotrope thermische Parameter aller Nichtwasserstoffatome (außer Lösungsmittelatome) mit Kleinstfehlerquadrate-Verfahren verfeinert. $R(F) = 0.062$, $R_w(F_w) = 0.075$. **2:** $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M = 556.24$, triklin, $\overline{P}\bar{1}$, $\alpha = 104.30(8)$, $\beta = 91.20(7)$, $\gamma = 96.30(7)$ °; $V = 1302.6(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1418 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.94 \text{ cm}^{-1}$, 20-Bereich 3–45°. Geeignete (0.30 × 0.30 × 0.20 mm) wurden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Heptan erhalten und in eine Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. $F(000) = 572.4102$ unabhängige Reflexe beobachtet, davon 3917 mit $I \geq 3\sigma(I)$. Anisotrope thermische Parameter aller Nichtwasserstoffatome mit Kleinstfehlerquadrate-Verfahren verfeinert. $R(F) = 0.059$, $R_w(F_w) = 0.070$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] a) *Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Chemical Society Special Publ., London, 1958; b) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Riedel, Boston, MA, 1983.
- [6] a) F. Hradetzky, E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 398; b) A. Omori, N. Sonoda, S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2480; c) L. Pandolfo, G. Pariaro, *J. Mol. Catal.* **1984**, *27*, 343.
- [7] a) H. Schmidbaur, G. A. Bowmaker, U. Deschler, C. Doezerbach, R. Herr, B. Milewski-Marla, A. Schier, G. Zybill, *Phosphorus Sulfur* **1983**, *18*, 167; b) J. J. Daly, *Perspective in Structural Chemistry*, Vol. 3, Wiley, New York, 1969; c) D. J. H. Smith in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: D. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 1313.
- [8] H. J. Bestmann, G. Schmid, L. Kisielowski, *Ir. J. Chem.* **1982**, *22*, 45.
- [9] Wurden die Reaktionen in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 (C_3O_2 /Ylid) durchgeführt, konnten ebenfalls nur **2a** und **2b** isoliert werden, zusammen mit nicht umgesetzten Yliden.

Das erste Wasser-abhängige flüssige Clathrat: Nachweis einer C-H $\cdots \pi$ (Heteroaren) \cdots H-C-Wechselwirkung im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse**

Roger Hunter*, Renate H. Haueisen und Anne Irving

Trotz der explosionsartigen Entwicklung der supramolekularen Chemie sind nur wenige Bor-haltige Wirtverbindungen bekannt^[1], vermutlich aufgrund der Luftrömpflichkeit vieler Bor-haltiger funktioneller Gruppen. Bewährt haben sich jedoch

[*] Prof. Dr. R. Hunter, Dipl.-Chem. R. H. Haueisen, Dr. A. Irving
Chemistry Department, University of Cape Town
Rondebosch 7700 (Südafrika)
Telefax: Int. + 21/6503788

[**] Diese Arbeit wurde von Dynamic Power Systems Anglo American und von der Foundation for Research and Development Pretoria gefördert. Wir danken L. Barbour für die Erstellung des Datensatzes und Prof. L. R. Nassimbeni für wertvolle Diskussionen.