

5.72 mL einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Die dabei entstandene Lithiumamidsuspension wurde auf  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Zusatz von 2.69 g (5.25 mmol) festem  $[\text{TiBr}_4(\text{thf})_2]$  wurde das Gemisch innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit 20 mL Toluol und Filtration wurde ein tief rotes Filtrat erhalten, welches auf 10 mL eingengt und bei  $-40^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation von **2** aufbewahrt wurde. Ausbeute: 1.65 g (55%).

**3–8:** 1 mmol festes Carbonylmetallsalz wurde zu einer auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 458 mg (1 mmol) **1** oder 631 mg (1 mmol) **2** in 30 mL Toluol gegeben und das Reaktionsgemisch innerhalb von 20 h auf Raumtemperatur erwärmt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, Extraktion des Rückstands mit 20 mL Pentan und Filtration wurden gelb-orange Filtrate erhalten. Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit kaltem Pentan ergaben **3–8** als mikrokristalline Feststoffe. Ausbeuten: **3**: 59%, **4**: 68%, **5**: 48%, **6**: 61%, **7**: 73%, **8**: 39%. Für die Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle wurden durch langsames Abkühlen von Lösungen der Verbindungen in Toluol erhalten.

Eingegangen am 13. Oktober 1993 [Z 6414]

- [1] W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4628; A. A. Naini, W. M. P. B. Menge, J. G. Verkade, *ibid.* **1991**, 30, 5009; J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 483.
- [2] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, 11, 1452; C. C. Cummins, J. Lee, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1501; C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *ibid.* **1993**, 105, 758 bzw. **1993**, 32, 756.
- [3] D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, 95, 41.
- [4] a) C. P. Casey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 205, zit. Lit.; b) W. J. Sartain, J. P. Selegue, *Organometallics* **1987**, 6, 1812.
- [5] a) L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489; b) L. H. Gade, C. Becker, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2308.
- [6] a) S. Friedrich, L. H. Gade, A. J. Edwards, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1797; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2861.
- [7] Bürger et al. berichteten von dem vergeblichen Versuch, in situ lithiiertes  $\text{HC}(\text{SiMe}_2\text{NHMe})_3$  an Titan(IV)-Zentren zu koordinieren: a) H. Bürger, R. Mellies, K. Wiegell, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 142, 55. Wir erhielten hingegen mit arylsubstituierten Aminen dieses Typs stabile Titankomplexe: b) H. Memmler, L. H. Gade, J. W. Lauher, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [8] Der einzige bisher bekannte Komplex dieses Typs,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeTi}(\text{NMe}_2)_3]$  [4b], zersetzt sich nach Selegue et al. rasch in Lösung bei Raumtemperatur [4b]. Casey et al. berichten über die Synthese von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R})\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}]$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{OrBu}$ ) und von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}\{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ , das sich oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  in Lösung zersetzt: C. P. Casey, R. F. Jordan, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 665; *Organometallics* **1984**, 3, 504.
- [9] M. Brookhart, W. B. Studabaker, R. Husk, *Organometallics* **1987**, 6, 1141.
- [10] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** waren nur äußerst schwierig zu erhalten und beugten relativ schwach. Dabei resultieren die relativ hohen Standardabweichungen aller Strukturparameter. Dennoch sind die wesentlichen strukturellen Details gut gesichert. Kristalldaten von **3**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_3\text{TiFe}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 15.496(3)$ ,  $b = 12.983(3)$ ,  $c = 29.219(3)$  Å,  $\beta = 104.518(2)^\circ$ ,  $M = 555.57$ ,  $V = 5690.71$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.297$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2352$ ,  $R = 0.0699/R_w = 0.0709$  für 2101 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I/\sigma(I) > 3.0$  [ $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9.1$  cm<sup>-1</sup>]. – Kristalldaten von **4**:  $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}_3\text{TiRu}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12.977(3)$ ,  $b = 12.084(3)$ ,  $c = 18.217(3)$  Å,  $\beta = 91.33(2)^\circ$ ,  $M = 600.73$ ,  $V = 2855.91$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.397$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1248$ ,  $R = 0.0484/R_w = 0.0518$  für 2903 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I/\sigma(I) > 3.0$  [ $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 9.0$  cm<sup>-1</sup>].
- [11] a) W. S. Sartain, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5818; b) *Organometallics* **1989**, 8, 2153.
- [12] Cambridge Structural Database, Cambridge University, **1993**.
- [13] Ob bei diesen Ti-M-Komplexen zusätzlich eine d<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Rückbildung auftritt, wie dies Wolczanski et al. für den ligandverbrückten Zr-Rh-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Zr}(\mu\text{-OCH}_2\text{Ph}_2\text{P}_2\text{RhMe}_2)]$  [ $d(\text{Zr}-\text{Rh}) = 2.444(1)$  Å] postulierten, bleibt zukünftigen theoretischen Studien vorbehalten: G. S. Ferguson, P. T. Wolczanski, L. Párkányi, M. C. Zonneville, *Organometallics* **1988**, 7, 1967.
- [14] Siehe z.B.: F. A. Cotton, *Prog. Inorg. Chem.* **1976**, 21, 1; F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1233; W. I. Bailey, D. M. Collins, F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, C53.
- [15] Kristalldaten von **7**:  $\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_2\text{Si}_4\text{TiRu}$ , monoklin, Raumgruppe  $I2/c$ ,  $a = 24.473(3)$ ,  $b = 15.417(3)$ ,  $c = 20.783(4)$  Å,  $\beta = 104.20(2)^\circ$ ,  $M = 772.92$ ,  $V = 7601.84$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.351$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3200$ ,  $R = 0.0663/R_w = 0.0667$  für 1904 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $I/\sigma(I) > 3.0$  [ $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.9$  cm<sup>-1</sup>]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

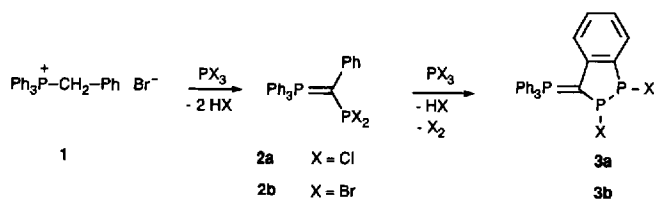
- [16] Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse der sterisch weniger überfrachteten Vorläuferverbindung **2** hat eine ähnliche Anordnung der Tolygruppen gezeigt [7b]. Diese ist daher sicherlich nicht allein durch die sterische Wechselwirkung mit dem Ru-Fragment zu interpretieren.
- [17] D. Selent, R. Beckhaus, J. Pickardt, *Organometallics* **1993**, *12*, 2857. Die einzige weitere strukturell charakterisierte Verbindung mit einer unverbrückten Ti-Co-Bindung beschreiben: G. Schmid, B. Stutte, R. Boese, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1239.
- [18] Rührt man Lösungen von **5** oder **8** in Benzol *mehrere Tage* bei Raumtemperatur, so ist langsame Zersetzung zu beobachten, wobei  $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$  ausfällt.

### 3-Phosphonio-1,2-diphosphaindenide und die elektrophile Substitution von C-Phenyl-substituierten Yliden\*\*

Georg Jochem, Alfred Schmidpeter\*,  
Martina Thomann und Heinrich Nöth

Ein C-Phenyl-substituiertes Phosphoniumylid  $R_3P=CR-Ph$  kann auch als Ylid-substituiertes Benzol aufgefaßt werden. In Lehrbüchern fehlen Ylidreste zwar auf der Liste der die elektrophile aromatische Substitution beeinflussenden Substituenten, zweifellos sollten sie diese aber beschleunigen und in *o,p*-Stellung lenken. Tatsächlich ergeben CNDO-Berechnungen entsprechender Verbindungen, in Übereinstimmung mit deren Photoelektronenspektren, eine starke Störung des Benzol- $\pi$ -Elektronensystems durch einen Ylid-Substituenten, und die Hochfeldverschiebungen der  $^{13}C$ -NMR-Signale im Vergleich zu denen von Benzol bestätigen den berechneten Ladungstransfer vom Ylidkohlenstoff auf die Kohlenstoffatome in *o,p*-Stellung<sup>[1]</sup>. Erstaunlicherweise ist unseres Wissens jedoch noch keine elektrophile Substitution am C-Phenylring eines Ylids bekannt. Bei der Darstellung von C-Chlorphosphino- und C-Bromphosphino-Yliden<sup>[2]</sup> sind wir nun auf eine überraschende Sekundärreaktion gestoßen, die eine solche Substitution beinhaltet. Die zur Aufklärung des Reaktionswegs durchgeführten Modellreaktionen erbrachten weitere Beispiele.

Die Umsetzung von Benzyltriphenylphosphoniumbromid **1** mit Phosphortrichlorid oder -tribromid und Triethylamin liefert die C-Dihalogenphosphino-C-phenyl-Ylide **2**<sup>[2]</sup>. Daneben be-



obachtet man in beiden Fällen die Bildung eines weiteren Produkts, das im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum durch sein ABC-Spinsystem auffällt und als 1,2-Dihalogen-3-triphenylphosphoran-

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. G. Jochem, Dr. M. Thomann,  
Prof. Dr. H. Nöth  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-578

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. Karaghiosoff danken wir für die Aufnahme von 2D-NMR-Spektren, die für die Strukturaufklärung von **10b** wesentlich waren.

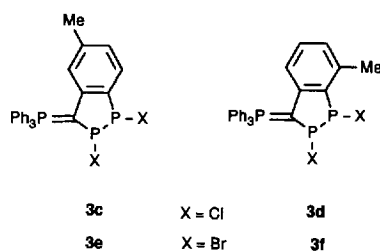
diyl-1,2-diphosphaindan **3** identifiziert wurde (Tabelle 1)<sup>[3]</sup>. Sein Anteil nimmt zunächst mit der Reaktionszeit zu und kann bei X = Br bis zu 50% des umgesetzten Trihalogenids ausmachen.

Tabelle 1. <sup>31</sup>P-NMR-Daten der 1,2-Diphosphaindane **3** und **5** und der 1,2-Diphosphaindene **6** in (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Kopplungskonstanten *J* in Hz.

Verb.	δ(P-2)	δ(P-1)	δ(P-3)	<sup>1</sup> J(PP)	<sup>2</sup> J(PP)	<sup>3</sup> J(PP)	<sup>3</sup> J(PH)
<b>3a</b>	132.4	78.7	18.6	249.7	96.7		
<b>3c</b> [a]	134.3	78.9	18.3	248.6	97.6		
<b>3d</b> [a]	130.8	75.8	18.5	256.3	96.1		
<b>3b</b>	154.2	61.0	17.7	236.5	91.4	3.8	4.5
<b>3e</b> [a]	156.8	61.8	17.2	235.8	91.5	3.0	
<b>3f</b> [a]	155.8	57.6	17.4	242.7	9.0	3.0	
<b>5</b>	178.6	6.9	17.3	262.5	86.2		
<b>6a</b>	317.1	229.4	14.9	480.2	87.5	6.1	6.9
<b>6b</b> [a]	314.7	229.1	14.0	476.1	87.0	6.1	
<b>6c</b> [a]	309.2	218.8	14.4	477.6	87.0	4.5	

[a] Die Zuordnung zu den 5-Methyl- und 7-Methylisomeren ist vorläufig.

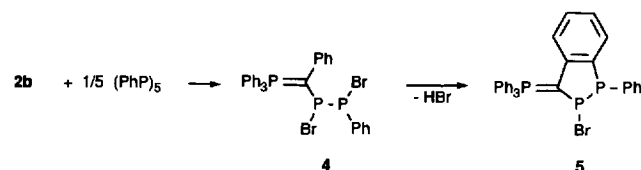
Bei den entsprechenden Umsetzungen von (3-Methylbenzyl)triphenylphosphoniumbromid ( $\cong$  **1**, 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub> statt PhCH<sub>2</sub>) mit PCl<sub>3</sub> und PBr<sub>3</sub> entstehen als Begleitprodukte die Isomergemische **3c, d** bzw. **3e, f** (Tabelle 1); bei den entsprechenden Umsetzungen weiterer Phosphoniumbromide des Typs **1**, deren Benzylrest in *para*-Stellung eine -M-Gruppe (NO<sub>2</sub>) trägt oder in beiden *ortho*-Stellungen Chlorsubstituenten aufweist, werden keine solchen Begleitprodukte beobachtet.



Die Verbindungen **3** entstehen wahrscheinlich aus **2** durch eine *ortho*-Substitution des Phenylrings und eine Reduktion. Als Reduktionsmittel wirkt ein zweites Mol **1** (das dabei in das C-Halogen-substituierte Ylid übergeht)<sup>[4]</sup> oder auch zugesetztes Triphenylphosphan (das dabei in das Dihalogendiphosphan übergeht). Für das Aufarbeiten erweist sich jedoch die erste Alternative als die günstigere. Daß die Bildung von **3** aus **1** über **2** läuft, wird dadurch bekräftigt, daß sich isoliertes **2b** in gleicher Weise in **3b** überführen läßt. So bildet sich beispielsweise **3b** schon durch mehrtägiges Erhitzen einer benzolischen Suspension von **2b** unter Rückfluß.

In welcher Reihenfolge Substitution und Reduktion bei der Überführung von **2** in **3** eintreten, läßt sich nicht verbindlich sagen; für eine vorausgehende P-P-Verknüpfung spricht jedoch die ausschließliche *ortho*-Substitution und das Fehlen einer *para*-Substitution. Das ist bei einer intramolekularen Reaktion verständlich, nicht aber bei einer intermolekularen Reaktion (siehe unten) zu erwarten. Weiter gestützt wird der Vorschlag einer intramolekularen Substitution<sup>[5]</sup> durch die Synthese von 2-Brom-1-phenyl-3-triphenylphosphorandiyl-1,2-diphosphaindan **5**. Es entsteht durch Umsetzen von **2b** mit Phenyldibromphosphan, Triphenylphosphan und Triethylamin oder mit Pentaphenylcyclopentaphosphan und Triethylamin. Im zweiten

Fall bietet sich als Zwischenstufe nur **4** an, das aus **2b** in bekannter Weise durch Einschleiben einer Phosphiniden-Einheit in die P-Br-Bindung entstehen kann<sup>[6]</sup>.



Die für **3** und **5** gefundenen Werte der Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> (Tabelle 1) bestätigen die erwartete *trans*-Anordnung der Substituenten an den Phosphoratomen. Die ungewöhnlich geringe Abschirmung von P-2 insbesondere im Vergleich zu P-1 in **3** sollte sich auch in strukturellen Unterschieden ausdrücken. Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> von **3b** ist das Diphosphaindengerüst einschließlich des exocyclischen Phosphoratoms weitgehend planar mit *trans*-ständigen Bromatomen (Abb. 1). Die beiden P-Br-Bindungen sind sehr unterschiedlich,

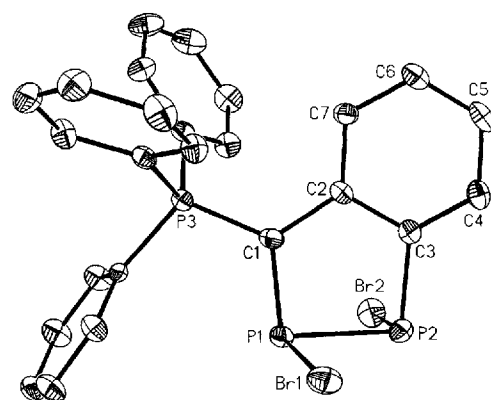
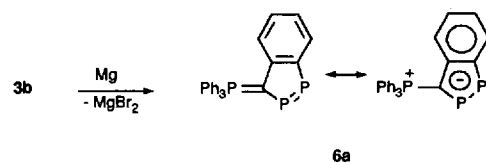


Abb. 1. Molekülstruktur von **3b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: P1-Br1 2.424(2), P2-Br2 2.303(2), P1-P2 2.201(3), P2-C3 1.819(6), P1-C1 1.733(6), P3-C1 1.726(6), C1-C2 1.470(7), C2-C3 1.410(9). Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C1-P1-P2 93.9(2), C1-P1-Br1 103.6(2), Br1-P1-P2 85.8(1), P1-P2-C3 93.0(2), P1-P2-Br2 92.5(1), C3-P2-Br2 97.9(2), P3-C1-P1 118.8(3), P3-C1-C2 123.6(4), P1-C1-C2 117.5(4).

und zwar ist die dem ylidischen Kohlenstoff direkt benachbarte Bindung mit 2.42 Å länger als jede andere bisher gefundene P-Br-Bindung<sup>[8, 9]</sup>. Das kann auf ihre annähernd parallele Ausrichtung zum p<sub>z</sub>-Orbital des Kohlenstoffs zurückgeführt werden. Dies ermöglicht, daß von dort Ladung auf das antibindende Orbital der P-Br-Bindung übergeht<sup>[10]</sup>.

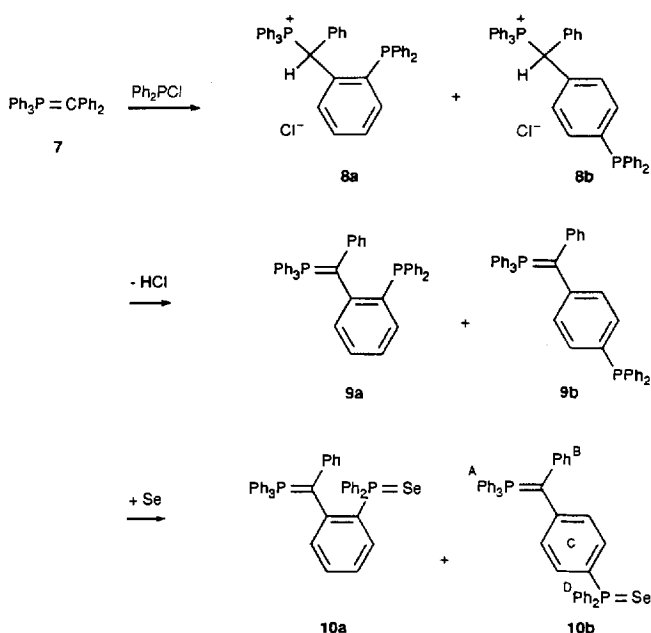
**3b** läßt sich mit Magnesium in THF zu **6a** reduzieren. Dies ist das erste Beispiel für die Bildung eines Diphosphens durch Reduktion eines Dihalogendiphosphans<sup>[11]</sup>. **6a** fällt dabei aus THF in orangegelben, beim Umkristallisieren aus Benzol in gelbgrünen Kristallen an. Als Nebenprodukte bilden sich **6a** und dessen 5-Methyl- (**6b**) sowie 7-Methylderivat (**6c**)<sup>[12]</sup> (Tabelle 1) auch bei der Umsetzung von **2a** bzw. der entsprechen-



den *meta*-Tolylverbindung ( $\cong 2\mathbf{a}$ , 3-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> statt Ph) mit Na<sub>2</sub>S oder Na<sub>2</sub>Se<sup>[13]</sup>.

Nach der rechten Grenzformel ist **6a** als 3-Phosphonio-1,2-diphosphaindenid anzusehen, mit einem zum 2,3-Diphosphaindol<sup>[14]</sup> isoelektronischen Ringgerüst. Tatsächlich stimmen die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der beiden Verbindungen in der unterschiedlichen Tieffeldverschiebung wie auch in der starken Kopplung der Ringphosphor-Signale gut überein. Die Kopplung <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> entspricht der eines Diphosphonio-isophosphindolids<sup>[15]</sup>. Schließlich belegt auch das gegenüber **3b** zu tiefem Feld verschobene <sup>13</sup>C-NMR-Signal von C-3 die Bildung eines cyclisch konjugierten Systems.

Als wesentlichen Schritt für die Bildung des Fünfrings in **3** und **5** hatten wir die elektrophile Substitution am Phenylring des Ylids angenommen. Würde sich eine solche Substitution durch ein Phosphor(III)-halogenid auch unabhängig von der Ringbildung verwirklichen lassen? Tatsächlich addiert sich PCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur glatt an Triphenylphosphonio-diphenylmethanid **7** unter PCl<sub>2</sub>-Substitution in *para*-Stellung eines *C*-Phenylrings und Verschiebung des Protons auf den Ylidkohlenstoff<sup>[16]</sup>. Selbst das deutlich weniger elektrophile Diphenylchlorphosphan wird in gleicher Weise addiert, und zwar unter Substitution in *ortho*- und *para*-Stellung. Die beiden isomeren Phosphoniumchloride **8** entstehen etwa im Molverhältnis 9:10. Natriumbis(trimethylsilyl)amid setzt daraus die Ylide **9** als die neutralen Substitutionsprodukte frei. Nach ihrer Selenierung zu **10** kann eines der Isomere rein kristallisiert und als die *para*-Verbindung **10b** identifiziert werden. Dadurch wird es möglich, auch in den Gemischen von **8**, **9** und **10** die <sup>31</sup>P-NMR-Signale zuzuordnen.



### Experimentelles

**3b**: Eine Suspension von 30.60 g (71.0 mmol) **1** in 150 mL Dichlormethan und 80 mL Benzol wurde mit 14.40 g (142.0 mmol) Et<sub>3</sub>N und 19.22 g (71.0 mmol) PBr<sub>3</sub> 1 d bei etwa 20 °C gerührt. Sie färbte sich dabei langsam rot. Aus dem Filtrat schieden sich bei 0 °C rote, plattenförmige Kristalle von **3b** · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ab. Einengen und weiteres Kühlen des Filtrats ergab eine zweite Fraktion; Ausbeute 8.75 g (34%). Schmp. 205–206 °C; korrekte C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Br-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.45 (m, 1H), 6.94 (m, 2H), 7.31 (s, 12H; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 7.60 (m, 6H; *m*-H), 7.70–7.80 (m, 9H; *o*-*p*-H), 7.96 (m, 1H); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 69.4 (ddd, <sup>1</sup>J(PC) = 98.6 Hz, <sup>1</sup>J(PC) = 70.1 Hz, <sup>2</sup>J(PC) = 50.0 Hz; C-3), 121.4 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 8.5 Hz, <sup>1</sup>J(PC) = 1.9 Hz), 122.8 (t, <sup>1</sup>J(PC) = 4.2 Hz), 123.8 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 89.6 Hz, <sup>2</sup>J(PC) = 6.1 Hz; *i*-C), 128.4 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 129.6 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 12.3 Hz, *m*-C), 131.0 (d,

<sup>1</sup>J(PC) = 1.9 Hz), 133.7 (d, <sup>4</sup>J(PC) = 2.9 Hz; *p*-C), 134.0 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 3.8 Hz), 134.2 (dd, <sup>2</sup>J(PC) = 10.4 Hz; <sup>4</sup>J(PC) = 1.4 Hz; *o*-C), 142.1 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 52.2 Hz, <sup>2</sup>J(PC) = 17.8 Hz; C-7a), 153.4 (ddd, <sup>2</sup>J(PC) = 13.8 Hz, <sup>2</sup>J(PC) = 7.6 Hz, <sup>2</sup>J(PC) = 2.8 Hz; C-3a).

**6a**: 3.70 g (6.5 mmol) **3b** in 40 mL THF wurden mit 0.16 g (6.5 mmol) Magnesiumspänen 15 h bei 20 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand dreimal mit 30 mL heißem Benzol extrahiert. Aus dem Extrakt schieden sich hellgrüne Prismen von **6a** · ½ C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ab. Ausbeute 2.21 g (75%). Schmp. 198–200 °C; korrekte C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR (ID<sub>8</sub>THF): δ = 6.73 (t, <sup>3</sup>J(HH) = 7.6 Hz, 1H), 6.86 (t, <sup>3</sup>J(HH) = 7.5 Hz, 1H), 7.15 (d, <sup>3</sup>J(HH) = 7.7 Hz, 1H; 4-H), 7.24 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 7.52 (m, 6H; *m*-H), 7.63–7.68 (m, 9H; *o*-*p*-H), 8.12 (t, <sup>3</sup>J(PH) = <sup>3</sup>J(HH) = 7.7 Hz, 1H; H7); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (ID<sub>8</sub>THF): δ = 103.1 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 84.4 Hz, <sup>1</sup>J(PC) = 82.0 Hz; C-3), 117.6 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 14.7 Hz; C-4), 121.8 (s), 122.8 (s), 125.9 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 88.7 Hz; *i*-C), 130.0 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 12.3 Hz; *m*-C), 130.8 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 26.5 Hz; C-7), 133.9 (d, <sup>4</sup>J(PC) = 2.8 Hz; *p*-C), 135.1 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 10.0 Hz, *o*-C), 151.1 (dd, <sup>2</sup>J(PC) = 13.7 Hz, <sup>2</sup>J(PC) = 8.1 Hz; C-3a), 164.2 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 61.1 Hz, <sup>2</sup>J(PC) = 23.2 Hz; C-7a).

**10b**: Zu 6.68 g (15.6 mmol) **7** in 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden binnen 1 h 3.44 g (15.6 mmol) Ph<sub>2</sub>PCl in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rühren zugetropft. Nach 15 h bei Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 2.43 g (13.3 mmol) NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen alles Flüchtigen im Vakuum verblieb ein rotes Öl, das beim Digerieren mit 50 mL Pentan erstarrte. 2.58 g des entstandenen orangefarbenen Pulvers wurden in Benzol gelöst und mit 0.45 g (5.7 mmol) grauem Selen bei Raumtemperatur gerührt. Nach 15 min wurde die Suspension auf 50 °C erhitzt und heiß filtriert. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: **10a**: δ = 10.2, 34.4 (<sup>1</sup>J(SeP) = 731.4 Hz); **10b**: δ = 10.3, 33.7 (<sup>1</sup>J(SeP) = 719.2 Hz). Aus dem Filtrat kristallisierten 0.82 g **10b** · C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Form orangefarbener Nadeln. Schmp. 201–203 °C; korrekte C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 6.40 (m, 2H; *o*-H<sup>a</sup>), 6.92–6.97 (m, 3H; *p*-H<sup>b</sup> + *m*-H<sup>c</sup>), 7.03 (t, <sup>3</sup>J(HH) = 7.3 Hz, 2H; *m*-H<sup>b</sup>), 7.07 (dt, <sup>3</sup>J(HH) = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J(HH) = <sup>4</sup>J(PH) = 1.7 Hz, 2H; *o*-H<sup>b</sup>), 7.28 (s, 6H; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 7.39–7.47 (m, 12H; *m*-H<sup>a</sup> + *m*-*p*-H<sup>d</sup>), 7.54 (ttq, <sup>3</sup>J(HH) = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J(HH) = <sup>2</sup>J(PH) = 2.0 Hz, 3H; *p*-H<sup>a</sup>), 7.60 (m, 6H; *o*-H<sup>a</sup>), 7.68 (m, 4H; *o*-H<sup>p</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 49.3 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 124.6 Hz; C(Ylid)), 110.4 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 89.6 Hz; *p*-C<sup>a</sup>), 120.0 (dd, <sup>3</sup>J(PC) = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J(PC) = 13.3 Hz; *o*-C<sup>a</sup>), 125.0 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 2.4 Hz; *p*-C<sup>b</sup>), 127.2 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 86.7 Hz; *i*-C<sup>a</sup>), 128.3 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 12.3 Hz; *m*-C<sup>b</sup>), 128.5 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 128.5 (s, *m*-C<sup>b</sup>), 128.9 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 11.8 Hz; *m*-C<sup>a</sup>), 131.0 (d, <sup>4</sup>J(PC) = 2.9 Hz, *p* = C<sup>b</sup>), 132.0 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 14.2 Hz; *m*-C<sup>c</sup>), 132.1 (s, *p*-C<sup>a</sup>), 132.6 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 10.4 Hz, *o*-C<sup>b</sup>), 134.1 d, <sup>2</sup>J(PC) = 9.5 Hz; *o*-C<sup>a</sup>), 134.1 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 76.3 Hz; *i*-C<sup>b</sup>), 136.3 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 3.8 Hz; *o*-C<sup>o</sup>), 141.3 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 15.2 Hz; *i*-C<sup>b</sup>), 151.6 (dd, <sup>2</sup>J(PC) = 13.7 Hz, <sup>4</sup>J(PC) = 2.4 Hz; *i*-C<sup>c</sup>); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 10.5 (s, 50%), 33.3 (s, 47%, <sup>1</sup>J(SeP) = 718.5 Hz), (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 10.1, 34.3 (<sup>1</sup>J(SeP) = 735.4 Hz); <sup>11</sup>Se{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = –258.9 (d, <sup>1</sup>J(SeP) = 712.2 Hz).

Eingegangen am 7. Oktober 1993 [Z 6398]

- [1] K.-H. A. Ostojia Starzewski, H. Bock, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 197–198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 173–174; K.-H. A. Ostojia Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8486–8494; K.-H. A. Ostojia Starzewski, H. tom Dieck, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1976**, *6*, 177–189.
- [2] A. Schmidpeter, G. Jochem, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 471–474.
- [3] Die Bildung von **3** aus **1** erinnert an die Herz-Reaktion, in der aus Anilin und Dischwefeldichlorid das 1,2,3-Benzdithiazoliumchlorid entsteht: W. K. Warburton, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 1011–1020.
- [4] H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E1, **1982**, S. 616–782.
- [5] Über eine AlCl<sub>3</sub>-induzierte, reversible intramolekulare Addition an die *ortho*-Position eines Ylid-Phenylrestes wurde kürzlich berichtet; durch eine nachträgliche, basenkatalysierte Protonenverschiebung wird daraus schließlich eine Substitution: U. Heim, H. Pritzkow, U. Fleischer, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1400–1402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1359–1361.
- [6] A. Hinke, W. Kuchen, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3003–3010.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **3b** · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: rote Platten, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>BrP<sub>3</sub>, *M* = 728.4, Kristallgröße 0.35 × 0.17 × 0.55 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe *P*1: *a* = 9.997(4), *b* = 10.245(5), *c* = 18.306(8) Å, α = 101.91(4), β = 95.47(3), γ = 111.72(3)°, *V* = 1673.6(13) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ver.</sub> = 1.445 g cm<sup>–3</sup>, *F*(000) = 736, μ = 25.63 cm<sup>–1</sup>. Mit einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator) wurden im Bereich 2.0° ≤ 2θ ≤ 48.0° in *h*, ±*k*, ±*l*, im ω-Scan 5659 Reflexe gemessen, davon 5273 unabhängige und 3620 mit *F* > 3.0 σ (*F*) ermittelt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoffatome (–Atome in berechneten Lagen und mit Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen) und zu *R* = 0.048 und *R*<sub>w</sub> = 0.046 verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57824 angefordert werden.
- [8] Für PBr<sub>3</sub> wurde durch Elektronenbeugung ein P-Br-Abstand von 2.220 Å ermittelt: K. Kuchitsu, T. Shibata, A. Yokozeki, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2584–2587.

