

Abb. 2. Struktur des Anions von 3 im Kristall (THF-Addukt). Die Struktur des Kations wurde bereits beschrieben [10] und ist hier nicht gezeigt. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: K1-P1 3.264(1), K1-P10 3.256(1), K1-O27 2.722(3), P1-C2 1.779(4), P1-C5 1.759(3), P10-C6 1.761(4), P10-C9 1.779(4), C2-C3 1.399(5), C3-C4 1.415(5), C4-C5 1.411(5), C5-C6 1.474(5), C6-C7 1.402(5), C7-C8 1.408(5), C8-C9 1.411(5), K-C(α), Mittelwert 3.155, K-C(β), Mittelwert 3.162; C2-P1-C5 90.8(2), C6-P10-C9 90.8(2).

vermutlich einfach aus einer Anpassung der K-C-Abstände an den per se größeren P-K1-Abstand, der mit 3.264(1) Å normal lang ist^[12]. Die beiden 2,2'-Biphospholid-Einheiten schließlich zeigen eine nicht erwartete cisoide Konfiguration. Aus dem Abstand von 4.266(2) Å zwischen den beiden Kaliumionen K1 und K1' ergibt sich, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen zu vernachlässigen ist.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Strukturchemie von Alkalimetallphospholiden noch vielfältiger als die der Alkalimetallcyclopentadienide ist.

Experimentelles

2: Zu Natriummetall (1.00 g, 43 mmol) in frisch destilliertem THF (15 mL) wurde unter Argon Naphthalin gegeben. Nach fünf Minuten wurde Tetramer 1 (1.00 g, 1.34 mmol) zugegeben. Die schwarzgrüne Lösung wurde nach zwei Stunden vom Natrium abgehebert und mit weiterem Tetramer 1 (0.95 g, 1.28 mmol) behandelt. Die rote Suspension wurde einige Stunden bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Auflösung des zugegebenen Tetramers gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der orangefarbene Niederschlag mehrmals mit 20 mL *n*-Pentan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2.75 g, 97% rohes luftempfindliches, orangefarbenes **2** · 4 THF. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von **2** in DME erhielten wir reines **2** · 2 DME. $C_{56}H_{64}Na_2O_4P_4$, $M_r = 971.01$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 11.909(1)$, $b = 14.819(2)$, $c = 16.901(2)$ Å, $\alpha = 95.29(1)$, $\beta = 101.23(1)$, $\gamma = 112.58(1)$ °, $V = 2654.0(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.215$ g cm⁻³, orangefarbene Kristalle, Kristallabmessungen 0.32 × 0.32 × 0.32 mm, $Mo_K\gamma$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Messung bei $T = 123 \pm 0.5$ K, 9550 gemessene unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 60$ °) mit $F_0^2 > 3.0\sigma(F_0^2)$, $\mu = 2.0$ cm⁻¹, $F(000) = 1028$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Vollmatrixverfeinerung mit $\omega(|F_0| - |F_c|)^2$, 595 Parameter, GOF = 1.19, $R = 0.044$, $R_w = 0.065$, $(\Delta\rho)_{\text{max},\text{min}} = 1.05$ Å³ [13]. 3: Kaliummetall (0.91 g, 23.3 mmol) und Tetramer 1 (4.00 g, 5.38 mmol) wurden 12 Stunden bei 70 °C in frisch destilliertem DME (100 mL) erhitzt. Der rohe Niederschlag aus luftempfindlichen blaßgelben Nadeln wurde gesammelt, mit DME gewaschen und getrocknet. Ausbeute von 3 · 4 DME: 6.30 g, 93%. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhielten wir durch Diffusion von Hexan in eine THF-Lösung mit äquimolaren Mengen von **3** und [18]Krone-6.

$C_{104}H_{156}K_4O_2P_4$, $M_r = 2006.69$, monoklin, Raumgruppe $P21/n$ (Nr. 14), $a = 17.445(2)$, $b = 15.783(1)$, $c = 20.382(2)$ Å, $\beta = 102.27(1)$ °, $V = 5483.5(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.215$ g cm⁻³, blaßgelbe Kristalle, Kristallabmessungen 0.20 × 0.30 × 0.34 mm, $Mo_K\gamma$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Messung bei $T = 123 \pm 0.5$ K, 5664 gemessene unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 60$ °) mit $F_0^2 > 3.0\sigma(F_0^2)$, $\mu = 2.8$ cm⁻¹, $F(000) = 2152$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Vollmatrixverfeinerung mit $\omega(|F_0| - |F_c|)^2$, 595 Parameter, GOF = 122, $R = 0.056$, $R_w = 0.072$, $(\Delta\rho)_{\text{max},\text{min}} = 0.57$ Å³ [13].

Eingegangen am 11. Dezember 1995 [Z 8640]

Stichworte: Alkalimetallverbindungen · Metallocene · Phospholide · Phosphorverbindungen

- [1] Kurze Übersicht: D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168.
- [2] S. Harder, M. H. Prosen, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744.
- [3] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1367.
- [4] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306.
- [5] J. Fischer, A. Mitschler, F. Mathey, F. Mercier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 841.
- [6] D. Baudry, M. Ephritikhine, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1485.
- [7] E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3694, zit. Lit.
- [8] G. Rabe, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 11.
- [9] S. Holand, F. Gandofo, L. Ricard, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. France* **1996**, *133*, 33. Zur Diskussion um die Gültigkeit des $(C_xC_y - C_pC_q)$ -Kriteriums vgl. auch: P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337.
- [10] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. McCamley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 248.
- [11] In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit, die den kristallographischen Nachweis für ein Natrocen-Anion erbrachte, wurde auch von einem Kalocen-Anion berichtet. Es wurden jedoch keine Strukturdaten angegeben: J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2376. Auch über die Struktur eines Caesocen-Tripeldeckerkomplexes wurde seit dem Einreichen dieser Arbeit berichtet: S. Harder, M. H. Prosen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 97.
- [12] M. Andrianarison, D. Stalke, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 71.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-25“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

N-apicale $1,2\lambda^5$ -Azaphosphetidine mit P-Pentakoordination und ihre N-äquatorialen Pseudorotamere **

Takayuki Kawashima*, Tomokazu Soda und Renji Okazaki*

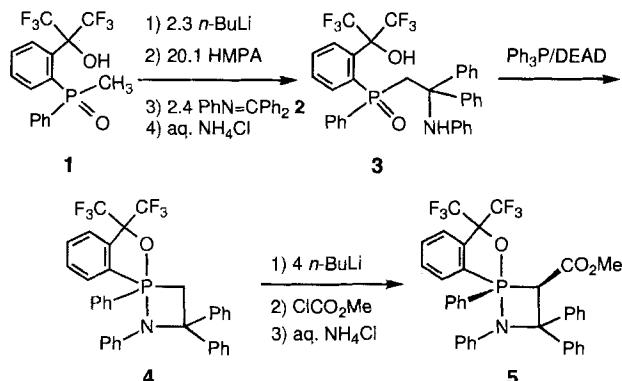
Im Zuge unserer Arbeiten zu Oxetanen mit einem hochkoordinierten Hauptgruppenelement in der O-Nachbarposition gelang uns die Synthese und Isolierung von 1,2-Oxaphosphetiden^[1], 1,2-Oxasiletaniden^[2], 1,2-Oxagermetaniden^[3] und 1,2-Oxastannetaniden^[4] mit pentakoordiniertem P-, Si-, Ge- bzw. Sn-Zentrum sowie von 1,2-Oxaboretaniden mit tetrakoordiniertem B-Zentrum^[5]. Diese Verbindungen sind Intermediate bei der Wittig-Reaktion^[6], bei Reaktionen vom Peterson-Typ^[7] oder bei der boranalogen Wittig-Reaktion^[8]. Bestmann et al. beschrieben schon vor über dreißig Jahren, daß sich Phosphor-Ylide mit Schiffsschen Basen anstelle von Carbonylverbindungen in einer Reaktion vom Wittig-Typ zu den entsprechenden Olefinen umsetzen lassen^[9]; diese Reaktion verläuft möglicherweise über ein $1,2\lambda^5$ -Azaphosphetidine. Wir berichten nun über

[*] Prof. Dr. T. Kawashima, T. Soda, Prof. Dr. R. Okazaki
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. +3/58 00/68 99
E-mail: takayuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Kurata Research Grant (T. K.) und ein Grant-in-Aid for General Scientific Research (B) (No. 07454160, T. K.) des Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur unterstützt. Wir danken Prof. N. Tokitoh, The University of Tokyo, für die Röntgenstrukturanalyse von 4, Central Glass für die Überlassung von Hexafluorcumylalkohol und Tosoh Akzo für die von Alkylolithiumverbindungen.

Synthese, Struktur und Thermolyse von N-apicalen 1,2 λ^5 -Aza-phosphetidinen mit P-Pentakoordination sowie von der erstmaligen Beobachtung ihrer N-äquatorialen Pseudorotamere.

Das Phosphinoxid **3** wurde in einer Ausbeute von 44% aus dem den Martin-Liganden^[10] enthaltenden Methylphenylphosphinoxid **1** hergestellt (Schema 1). Dazu wurde **1** mit *n*BuLi,

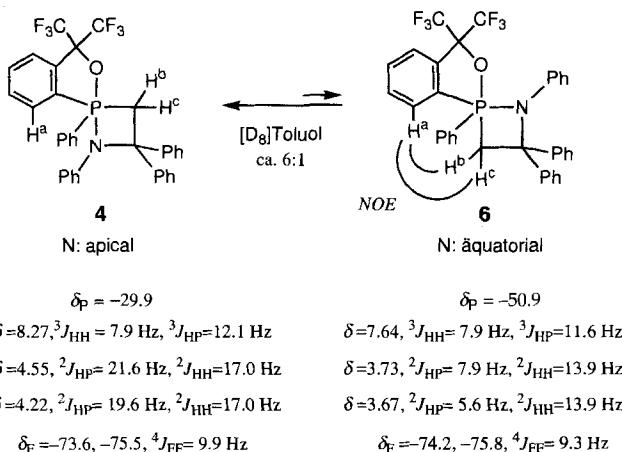


Schema 1. Synthese von 3–5. DEAD = Diethylazodicarboxylat.

Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) und schließlich *N*-(Diphenylmethylen)anilin **2** umgesetzt. Die cyclisierende Dehydratisierung von **3** mit dem Mitsunobu-Reagens^[11a] lieferte das 1,2 λ^5 -Azaphosphetidin **4** (farblose Kristalle aus Ethanol, 93% Ausbeute). Dieses wurde auf Kieselgel wieder zur Ausgangsverbindung **3** hydrolysiert. Dies ist das erste Mal, daß das Mitsunobu-Reagens in einer solchen Reaktion verwendet wurde, während schon über die Phosphorylierung von Nucleosiden mit dieser Methode berichtet wurde^[11b]. Das 3-Methoxycarbonyl-derivat **5** (11% Ausbeute)^[12] wurde aus **4** nach bekannten Methoden analog dem entsprechenden 1,2 λ^5 -Oxaphosphetan^[1b] hergestellt (Schema 1).

Das ¹H-NMR-Signal des *ortho*-Protons des Martin-Liganden in **4** ist mit δ = 8.27 tieffeldverschoben, wie es für trigonal-bipyramidale Verbindungen mit einer polaren apicalen Bindung typisch ist^[1a, b, 2, 3, 13]. In Schema 2 sind einige weitere NMR-Daten aufgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse von **4**^[14] (Abb. 1) ergab eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung des pentakoordinierten Atoms mit apicalen Stickstoff- und Sauerstoffsubstituenten, ganz analog wie bei den genannten Oxa-Analoga^[1–3]. Damit ist **4** das erste 1,2 λ^5 -Azaphosphetidin mit Pentakoordination^[15].



Schema 2. NMR-spektroskopische Daten von 4 und 6.

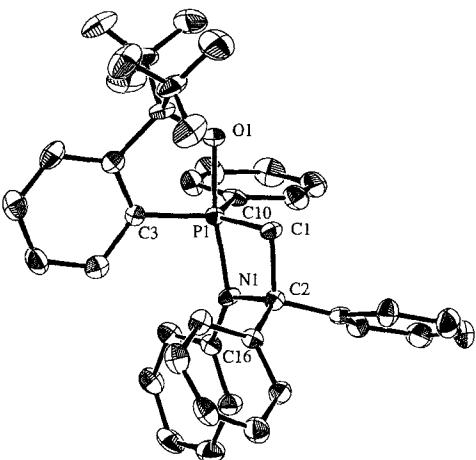
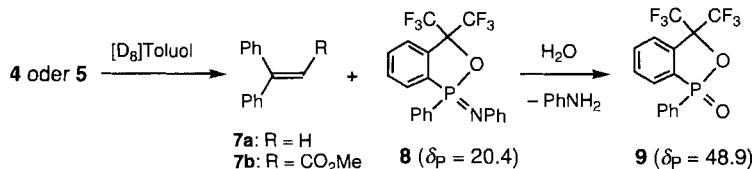


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, thermische Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: P1-N1 1.798(5), P1-O1 1.796(5), P1-C1 1.818(6), P1-C3 1.816(7), P1-C10 1.822(7), C1-C2 1.542(9), C2-N1 1.486(8); N1-P1-O1 166.9(3), N1-P1-C1 75.1(3), P1-C1-C2 94.3(1), C1-C2-N1 93.1(5), C2-N1-P1 97.5(4), C2-N1-C16 125.4(5), P1-N1-C16 137.1(5), C1-P1-C3 119.9(3), C1-P1-C10 122.5(3), C3-P1-C10 117.5(3); P1-C1-C2-N1 –0.1(5), P1-N1-C2-C1 0.1(5).

Der Vierring ähnelt dem in einem 1,2-Azaphosphetidin mit Tetrakoordination^[15a], während die Länge der apicalen P1-N1-Bindung (1.789(5) Å) denen in 1,3,2-Diazaphosphetidinen mit Pentakoordination (1.799(2) Å^[15a] und 1.782(3) Å^[15b]) entspricht. Der Bindungswinkel zwischen den beiden apicalen Bindungen weicht um 13° von dem der linearen Anordnung ab. Das Phosphoratom liegt in der Äquatoren-Ebene, und der Torsionswinkel P1-C1-C2-N1 beträgt nur –0.1°, so daß der Vierring fast planar ist. Interessanterweise ist das Stickstoffatom trigonal-planar umgeben, und der Benzolring an ihm liegt in derselben Ebene wie der Vierring. Löst man **4** ($\delta(^3\text{P})$ = –29.9) in [D₈]Toluol, beobachtet man ein weiteres Signal bei $\delta(^3\text{P})$ = –50.9, das wahrscheinlich von dem Pseudorotamer **6** mit äquatorial angeordnetem Stickstoff stammt (Schema 2). Die ¹H-NMR-Signale der Methylenprotonen von **6** liegen bei etwas höherem Feld als die von **4**, und die Kopplungskonstanten ²J_{H,P} sind kleiner. Im NOE-Differenzspektrum von **6** fand man eine Wechselwirkung der Protonen H^a und H^{b, c}, nicht jedoch in dem von **4**. Das *ortho*-Proton (H^a) in **6** ist nicht mehr tieffeldverschoben, d. h. die apicale P-C-Bindung in **6** ist wohl weniger polar als die apicale P-N-Bindung in **4**. Diese Ergebnisse lassen sich folgendermaßen erklären: a) Die apicale P-C-Bindung in **6** ist polarer und länger als die äquatoriale P-C-Bindung in **4**, so daß die Elektronendichte am Kohlenstoffkern höher ist, die Methylenprotonen stärker abgeschirmt und somit hochfeldverschoben und die Kopplungskonstanten kleiner sind. b) Der geringere Abstand zwischen den Protonen H^a und H^{b, c} in **6** führt zu NOE-Effekten, die man bei **4** nicht findet. Dies ist der erste Nachweis eines solchen Pseudorotamers; bei den sauerstoffanalogen Oxa-phosphetanen sind solche Verbindungen nicht bekannt^[16]. Dies läßt sich möglicherweise auf die unterschiedlichen Elektronegativitäten von Sauerstoff und Stickstoff (Sauerstoff ist elektronegativer) zurückführen. Ein analoges Pseudorotamer ($\delta(^3\text{P})$ = –51.0) fand man auch bei **5**.

Erhitzt man **4** (200 °C, 5 d) oder **5** (100 °C, 18 h) im abgeschmolzenen Rohr (Schema 3), so erhält man quantitativ die Olefine **7a** bzw. **7b** und das Iminophosphoran **8**, das sich zum entsprechenden cyclischen Phosphinan **9** und Anilin hydrolysiert läßt. Somit zeigen **4** und **5** Wittig-Reaktivität, oder anders ausgedrückt kann ein 1,2-Azaphosphetidin mit Pentakoordination als ein Intermediat bei der Reaktion von Phosphor-Yilden



Schema 3. Folgereaktionen mit 4 und 5.

mit Schiffschen Basen angesehen werden. Die Koexistenz beider Pseudorotamere stützt die Ansicht, daß die Bildung des Olefins über ein C-apicales Pseudorotamer abläuft, wie es für die Wittig-Reaktion vorgeschlagen wurde^{11,17}.

Experimentelles

Zu einer Lösung von **1** (1.002 g, 2.62 mmol) in THF (31 mL) wurden unter Argon bei 0 °C *n*BuLi (1.62 M in Hexan, 3.7 mL, 2.3 Äquiv.) und nach 1 h HMPA (9.2 mL, 20.1 Äquiv.) gegeben. Nach 2 h Röhren bei 0 °C wurde ebenfalls bei 0 °C eine Lösung von **2** (1.632 g, 6.34 mmol, 2.4 Äquiv.) in THF (11 mL) zugegeben und anschließend 3 h bei 0 °C und 18 h bei –10 °C gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert; man erhielt das β -Aminophosphonoxid **3** in 44 % Ausbeute (Schmp. 177–179 °C (Zers.)) und konnte **1** zu 23 % zurückgewinnen. Zu einer Lösung von **3** (301 mg, 0.470 mmol) und Ph_3P (380 mg, 1.45 mmol) in wasserfreiem Benzol (20 mL) wurde unter Argon bei Raumtemperatur DEAD (0.24 mL, 1.52 mmol) gegeben. Nach 45 min Röhren zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung hauptsächlich Signale bei –29.4 und 29.8, die **4** bzw. Ph_3PO zugeordnet werden können. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus absolutem Ethanol kristallisiert. Man erhielt **4** (272 mg, 93 %) in ziemlich reiner Form. Proben für die Analyse wurden aus einem Lösungsmittelgemisch ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$) umkristallisiert. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden in Aceton gezogen. **4:** Schmp. 258–259 °C (Zers.); C,H,N-Analyse ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{NOP}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 65.73, H 4.41, N 2.19; gef. C 65.45, H 4.20, N 2.27; hochauflösendes MS (70 eV): m/z (M^+) ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{NOP}$ 621.1656, gef. 621.1656; ^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 4.22 (dd, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 19.6$, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 17.0$ Hz, 1 H, PCHH'), 4.55 (dd, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 21.6$, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 17.0$ Hz, 1 H, PCHH'), 6.41 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$ Hz, 2 H), 6.56 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.4$ Hz, 1 H), 6.78 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.4$, 8.1 Hz, 2 H), 7.15–7.17 (m, 3 H), 7.26–7.28 (m, 2 H), 7.32–7.40 (m, 10 H), 7.52–7.56 (m, 1 H), 7.78–7.81 (m, 1 H), 7.89–7.90 (m, 1 H), 8.27 (dd, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 12.1$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.9$ Hz, 1 H); ^{31}P -NMR (109 MHz, CDCl_3 , 27 °C, 85proz. H_3PO_4): δ = –29.4. Es wurden passende ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren erhalten.

Eingegangen am 14. November 1995 [Z 8548]

Stichworte: 1,2,5-Azaphosphetidine · Heterocyclen · Olefinbildung · Pseudorotamere

- [1] a) T. Kawashima, K. Kato, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4008–4009; b) *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 941–942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 869–870.
- [2] T. Kawashima, N. Iwama, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7598–7599.
- [3] T. Kawashima, Y. Nishiwaki, R. Okazaki, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 453–455.
- [4] T. Kawashima, N. Iwama, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2507–2508.
- [5] T. Kawashima, N. Yamashita, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6142–6143.
- [6] Übersichtsartikel: I. Gosney, A. G. Rowley in *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. I. G. Cadogan), Academic Press, New York, **1979**, S. 17–153; B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927.
- [7] Übersichtsartikel zur Peterson-Olefinition: a) W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*: Springer, New York, **1983**, S. 58–73; b) E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1981**, S. 141–152; c) D. J. Ager, *Org. React. (N.Y.)* **1990**, *38*, 1–223; d) Übersichtsartikel zu Reaktionen vom Peterson-Typ: T. Kauffmann, *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 109–147; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 410–429; M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, **1987**, S. 176–177.
- [8] Übersichtsartikel: A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, **1988**, S. 338–339; A. Pelter, K. Smith in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. L. Schreiber), Pergamon, Oxford, **1991**, Kapitel 2.2, S. 487–503; A. Pelter, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 223–233.
- [9] H. J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 393.

[10] Der Martin-Ligand wurde über ein Dilithiumderivat des Hexafluorcumylalkohols eingeführt: E. F. Perozzi, R. S. Michalak, G. D. Figuly, W. H. Stevenson III, D. B. Doss, M. R. Ross, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1049–1053.

[11] a) O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1–28 (Übersichtsartikel); b) O. Mitsunobu, K. Kato, J. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6510–6511; J. Kimura, Y. Fujisawa, T. Yoshizawa, K. Fukuda, O. Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1191–1196.

[12] Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf **4**. NMR-spektroskopisch wurden Ausbeuten an **3**, **4** und **5** von 37, 19 bzw. 35 % ermittelt. Man erhält nur eines der beiden möglichen Diastereomere von **5**; NOE-Experimente zeigten, daß es dieselbe Konfiguration wie das in Lit. [1b] beschriebene 1,2,5-Oxaphosphetan hat. Schmp. 58–61 °C (Zers); ^1H -NMR (500.1 MHz, CDCl_3 , 27 °C, TMS): δ = 3.41 (s, 3 H), 5.54 (d, $^2J(\text{H}, \text{P}) = 18.9$ Hz, 1 H), 6.30 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.1$ Hz, 2 H), 6.54 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.2$ Hz, 1 H), 6.71–6.74 (m, 2 H), 7.13–7.18 (m, 4 H), 7.29–7.37 (m, 4 H), 7.54–7.58 (m, 1 H), 7.75–7.85 (m, 3 H), 7.94 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.3$ Hz, 1 H), 8.19 (dd, $^3J(\text{H}, \text{P}) = 11.7$, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 8.0$ Hz, 1 H); ^{31}P -NMR (109 MHz, CDCl_3 , 27 °C, 85proz. H_3PO_4): δ = –33.0.

[13] Die Tieffeldverschiebung beschrieben erstmals J. C. Martin et al.: I. Granoth, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4618–4622.

[14] $\text{C}_{35}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{NOP}$, $M_r = 621.56$, Kristallgröße $0.25 \times 0.25 \times 0.05$ mm, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 31.969(6)$, $b = 8.857(7)$, $c = 22.270(4)$ Å, $\beta = 111.41(2)$ °, $V = 5870(4)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.406$ g cm^{–3}, $R = 0.056$ ($R_{\text{w}} = 0.060$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-22“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 12 23 3 36-0 33; E-mail: teched@chemrys.cam.ac.uk).

[15] 1,2-Azaphosphetidine mit Tetrakoordination: a) E. S. Gubnitskaya, Z. T. Semashko, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, *48*, 2624; b) E. S. Gubnitskaya, V. S. Parkhomenko, Z. T. Semashko, L. I. Samaray, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1983**, *15*, 257–258; c) M.-J. Menu, Y. Dartigueneuve, M. Dartigueneuve, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1990**, *47*, 327–334; d) K. Afarinikia, J. I. G. Cadogan, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 285–287; 1,3-Diazaphosphetidine mit Pentakoordination: e) A. Schmidpeter, J. Luber, D. Schomburg, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3581–3587; f) H. W. Roesky, K. Ambrosius, W. S. Sheldrick, *ibid.* **1979**, *112*, 1365–1371; g) H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek, W. S. Sheldrick, *ibid.* **1980**, *113*, 1847–1854; h) I. M. Abd-ellah, E. H. M. Ibrahim, A. N. El-khazandar, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *29*, 239–247.

[16] E. Vedejs, C. F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1519–1520.

[17] R. Holler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4632–4635; F. Volatron, O. Eisenstein, *ibid.* **1987**, *109*, 1–14; T. Naito, S. Nagase, H. Yamatka, *ibid.* **1994**, *116*, 10080–10088. Es ist noch unklar, ob hier eine C-P-Heterolyse vorliegt. Zum Mechanismus siehe H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 771–788; H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 85.

Zu einer Definition der maximal zulässigen Annäherung von Radikalanion und Alkylhalogenid im Übergangszustand der Elektronentransferreaktion**

G. Narahari Sastry, David Danovich und Sason Shaik*

Wie eng kann der Übergangszustand (TS) einer Elektronentransfer(ET)-Reaktion sein, bevor er zum klassischen TS einer bindungsbildenden Reaktion kollabiert? In anderen Worten: Ist es möglich, einen minimal erlaubten Abstand oder eine maximal

[*] Prof. Dr. S. Shaik, Dr. G. N. Sastry, Dr. D. Danovich

Department of Organic Chemistry and

The Fritz Haber Centre of Molecular Dynamics

The Hebrew University, Jerusalem 91904 (Israel)

Telefax: Int. +2/6585345

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert.