

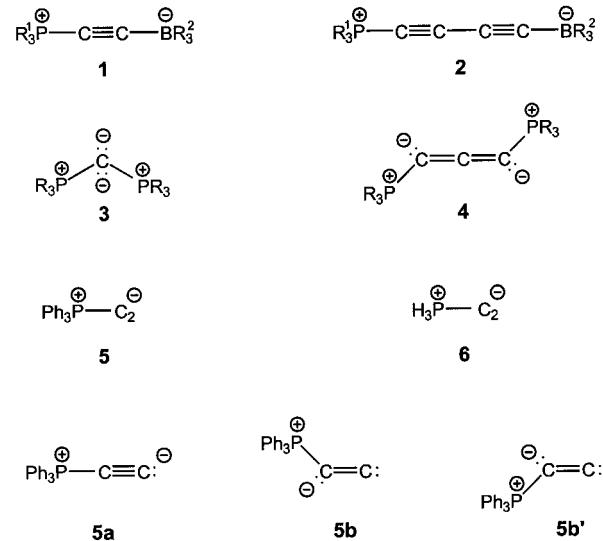
- Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**; *Proceedings of the International Symposium on Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials* (Hrsg.: J. S. Miller), Salt Lake City, **1994**; c) H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 346.
- [2] a) M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hurtshouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, L. Ducasse, P. Guionneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12209; b) M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *ibid.* **1997**, 119, 4492. c) J. Sedó, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, J. Veciana, *Adv. Mater.* **1996**, 8, No. 9, 748.
- [3] Die Kombination von magnetischen und bestimmten optischen Eigenschaften in einem gegebenen Material kann zwei verschiedene, aber verwandte Phänomene hervorrufen: Photomagnetismus und magnetooptische Effekte. Photomagnetismus kann als Änderung der magnetischen Antwort eines Materials beschrieben werden, die aus der Einwirkung einer elektromagnetischen Strahlung resultiert. Unter magnetooptischen Effekten versteht man den Einfluß eines magnetischen Materials auf die elektromagnetische Strahlung. Siehe C. J. O'Connor in *Molecular Magnetism: from Molecular Assemblies to the Devices* (Hrsg.: E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. S. Miller), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 521.
- [4] Der magnetochirale Dichroismus und andere magnetooptische Effekte wurden für Moleküle vorhergesagt, die sowohl magnetische als auch optisch aktive Zentren haben. Zur Theorie: a) N. B. Baranova, Y. V. Bogdanov, B. Y. Zeldovich, *Opt. Commun.* **1977**, 22, 243; b) L. D. Barron, J. Vrbancich, *Mol. Phys.* **1982**, 93, 78. Neue experimentelle Ergebnisse: c) R. Graziotti, D. K. Maude, G. Rikken, *Annual Report of the Grenoble High Magnetic Field Laboratory* **1996**, 85.
- [5] a) O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5608; b) J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2552; c) J. Veciana, C. Rovira, L. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *ibid.* **1993**, 115, 57.
- [6] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 26.
- [7] Kristallstrukturanalysen: Für beide Strukturen wurde die Intensität der Reflexe bei  $T=293(2)$  K gemessen,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung ( $0.70926\text{ \AA}$ ) und  $\omega/2\theta$ -Scan; Lorentz-, Polarisations- und empirische Psi-Scan-Absorptionskorrektur (C. K. Fair, Programm MolEN). Strukturlösung mit direkten Methoden (G. M. Sheldrick, SHELXS 86, **1990**) Verfeinerung gegen  $|F^2|$  (G. M. Sheldrick, SHELXS 93, **1993**). H-Atome auf berechneten Positionen isotrop verfeinert mit zwei globalen Temperaturfaktoren, einer für die H-Atome des Moleküls, der andere für die H-Atome der berücksichtigten Lösungsmittelmoleküle. a) Kristallstruktur von **1-D<sub>3</sub>**:  $C_4H_2Cl_2 \cdot 1/2C_2H_2$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a=12.104(2)$ ,  $b=21.903(6)$ ,  $c=44.26(1)\text{ \AA}$ ,  $Z=8$ ,  $V=11733.9(5)\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.509\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.007\text{ mm}^{-1}$  (max./min. Transmission: 99.96%, 95.29%), Kristallabmessungen:  $0.29 \times 0.17 \times 0.10\text{ mm}^3$ . 8666 unabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max.}}=46.88^\circ$ ), 622 Parameter.  $R=0.0890$  für 2442 beobachtete Reflexe ( $I>2\sigma(I)$ ). Max./min. Restelektronendichte 1.777 und  $-0.498\text{ e \AA}^{-3}$ . b) Kristallstruktur von **1-C<sub>2</sub>**:  $C_4H_2Cl_2 \cdot 1/2C_2H_2$ , triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a=14.929(1)$ ,  $b=15.226(2)$ ,  $c=16.802(2)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=63.69(1)$ ,  $\beta=65.13(1)$ ,  $\gamma=64.20(1)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $V=2957.2(6)\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.511\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.002\text{ mm}^{-1}$  (max./min. Transmission: 99.89%, 94.09%), Kristallabmessungen:  $0.35 \times 0.20 \times 0.12\text{ mm}^3$ . 10776 unabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max.}}=49.94^\circ$ ), davon 10385 unabhängig ( $R_{\text{inf.}}=0.0294$ ), 625 Parameter.  $R=0.0626$  für 5731 Reflexe ( $I>2\sigma(I)$ ). Max./min. Restelektronendichte 1.079 und  $-0.603\text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100586“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu denen anderer Arbeiten, wo gezeigt wurde, daß große Abweichungen von der Planarität die bevorzugte Spineinstellung ändern, was wiederum im Widerspruch zu klassischen Topologieregeln ist. Siehe a) S. Fang, M. S. Lee, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6727; b) Z. Jingping, M. Baumgarten, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 269, 187.

## Triphenylphosphonioacetylid: eine mit Isocyaniden isovalenzelektronische Spezies

Hans Jürgen Bestmann,\* Wilhelm Frank, Claus Moll, Andreas Pohlschmidt, Timothy Clark und Andreas Göller

*In memoriam Gerrit L'abré*

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit „nackten“ Kohlenstoffketten, die durch Donor- und Acceptorgruppen stabilisiert sind, wie **1–4**.<sup>[1, 2]</sup> Donor-Acceptor-stabilisierte Koh-



lenstoffketten sind geradzahlig und haben Betain-Charakter (**1**, **2**), während die bis-donorstabilisierten Verbindungen Ylide mit ungeradzahliger Kohlenstoffkette sind, die den Heterocumulen-Yliden<sup>[3]</sup> zuzurechnen sind (**3**, **4**). Es stellte sich die Frage nach der Stabilität, der Struktur und der Reaktivität der Verbindung **5**, in der die  $C_2$ -Einheit nur mit dem Donor Triphenylphosphoran und nicht mit einem Acceptor verbunden ist. Diese Verbindung kann durch die Formeln **5a** und **5b/5b'** beschrieben werden, wobei man **5a** als Triphenylphosphonioacetylid ansehen kann, während **5b/5b'** als (Methylen carbonylid)triphenylphosphoran aufzufassen wäre. **5** ist isovalenzelektronisch mit den Isocyaniden.

Wir haben eine Reihe von Berechnungen der Bindungs-längen, -winkel und Ladungsverteilung von **5** durchgeführt: mit Hilfe der semiempirischen Programmpakete VAMP6.1<sup>[4]</sup> und SPARTAN 4.1.1<sup>[5]</sup> unter Nutzung des PM3-Hamilton-Operators<sup>[6]</sup> und mit ab-initio-Methoden<sup>[7, 8]</sup> sowie der Dichtefunktionaltheorie (DFT)<sup>[9]</sup> mit Gaussian94.<sup>[10]</sup> Ab-initio- und DFT-Berechnungen nutzten als Methoden und Basissätze<sup>[8]</sup> HF/6-31G(d),<sup>[11]</sup> MP2/6-31G(d),<sup>[12, 13]</sup> MP2/6-311+G(d,p) und Becke3LYP/6-311+G(d).<sup>[9]</sup> Stationäre Punkte wurden auf dem jeweiligen Niveau durch Berechnung der Normalschwin-

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. W. Frank, Dipl.-Chem. C. Moll, Dr. A. Pohlschmidt, Priv.-Doz. Dr. T. Clark, Dr. A. Göller  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. +9131/856864  
E-mail: bestmann@organik.uni-erlangen.de

gungen als Minimum oder Übergangszustand charakterisiert. Berechnungen der NMR-chemischen Verschiebungen und -Kopplungskonstanten wurden nach der IGLO-Methode<sup>[14]</sup> mit DeMon 1.0<sup>[15]</sup> durchgeführt. Hierbei kamen die Dichtefunktionale PW91/IGLO-II//Becke3LYP/6-31G(d) für die Verbindung **5** und PW91/IGLO-III//Becke3LYP/6-311+G(d) für die unsubstituierte Modellverbindung **6** zur Anwendung.

Nach semiempirischen Berechnungen (Tabelle 1) ist das Molekül **5** linear (P-C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>: 179.98°). Die wichtigsten Bin-

Tabelle 1. Berechnete Geometrien und Energien von **5**.

Größe	PM3	Becke3LYP/6-31G(d)
C-C[pm]	124.1	126.1
C-P[pm]	154.8	167.6
P-C(Ph)[pm]	180.4	183.8
C-P-C(Ph)[°]	112.3	110.2
<i>E</i> <sub>total</sub>	180.471 <sup>[a]</sup>	–1112.37540 <sup>[b]</sup>
NIMAG <sup>[c]</sup>	0	1
ZPE <sup>[d]</sup>	175.424 <sup>[a]</sup>	0.28353 <sup>[b]</sup>

[a] In kcal mol<sup>–1</sup>. [b] In Hartree. [c] NIMAG: Zahl imaginärer Frequenzen. [d] ZPE: Nullpunktenergie.

dungslängen betragen 154.8 pm (P-C<sub>α</sub>) und 124.1 pm (C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>), d.h., letztere ist etwas länger als eine C-C-Dreifachbindung.<sup>[16]</sup> Die PPh<sub>3</sub>-Gruppe hat eine positive Gesamtladung von +1.14 mit Schwerpunkt am Phosphoratom (+2.14 am P-Atom, –1.00 an allen Benzolringen zusammen), an C<sub>α</sub> befindet sich der negative Ladungsschwerpunkt mit –1.18, während C<sub>β</sub> mit +0.04 nahezu ungeladen ist (Tabelle 2).

Aus den mit Hilfe der NAO-PC-Methode (Natural Atomic Orbital Point Charge)<sup>[17]</sup> gewonnenen Punktladungen wurden die Dipolmomente der einzelnen Atome berechnet. Diese experimentell nicht zu beobachtenden Größen sind ein Maß für die Anisotropie des Atoms. Das β-C-Atom in **5** hat danach mit 2.00 D eines der größten bisher mit diesem Verfahren ermittelten atomaren Dipolmomente. Das Molekül weist angenäherte C<sub>3v</sub>-Symmetrie auf, d.h., die Ebenen der drei Benzolringe schneiden sich jeweils im Winkel von 120° und haben als gemeinsame Schnittgerade die P-C-C-Achse.

Tabelle 3. Berechnete Geometrien und Energien von **6** bei verschiedenen Symmetrien.

Symmetrie	Größe	RHF/6-31G(d)	MP2/6-31G(d)	MP2/6-311+G(d, p)	Becke3LYP/6-311+G(d)
C <sub>3v</sub>	C-C[pm]	124.3	127.3	126.9	125.6
	C-P[pm]	164.4	165.3	165.6	165.2
	P-H[pm]	138.8	140.5	140.0	141.1
	C-C-P[°]	180.0	180.0	180.0	180.0
	C-P-H[°]	116.0	116.3	115.6	116.3
	<i>E</i> <sub>total</sub> [Hartree]	–418.02689	–418.36887	–418.46541	–419.23912
	NIMAG <sup>[a]</sup>	0	0	2	0
	ZPE <sup>[b]</sup>	0.03856	0.03601	0.03541	0.03461
C <sub>1</sub>	C-C[pm]	124.3	127.3	127.0	125.7
	C-P[pm]	164.4	165.3	165.7	165.3
	P-H[pm]	138.8	140.5	140.0	141.1
	C-C-P[°]	179.9	179.9	172.1	179.9
	C-P-H[°]	116.0	116.9/116.3	115.5/115.6	116.2
	<i>E</i> <sub>total</sub> [Hartree]	–418.02885	–418.36887	–418.46543	–419.23912
	NIMAG <sup>[a]</sup>	0	0	0	0
	ZPE <sup>[b]</sup>	0.03856	0.03601	0.03569	0.03467

[a] NIMAG: Zahl imaginärer Frequenzen. [b] ZPE: Nullpunktenergie.

Tabelle 2. Auf einer Reihe von Theorieniveaus ermittelte Atomladungen von **5** und **6**.

Atom	<b>5</b> <sup>[a]</sup>	<b>5</b> <sup>[b]</sup>	<b>6</b> <sup>[c]</sup>	<b>6</b> <sup>[d]</sup>	<b>6</b> <sup>[e]</sup>	<b>6</b> <sup>[f]</sup>
C <sub>β</sub>	+0.04	+0.02	–0.04 bis +0.03	–0.11	–0.34	–0.42
C <sub>α</sub>	–1.18	–1.01	–0.58 bis –0.60	–0.38	–0.16	+0.06
P	+2.14	+1.70	+0.58 bis +0.62	+0.40	+0.47	+0.08
H/Ph <sup>[g]</sup>	–1.00	–0.71	–0.06 bis +0.06	+0.09	+0.03	+0.28

[a] PM3. [b] Becke3LYP/6-31G(d). [c] HF/6-31G(d), HF/6-31+G(d), HF/6-311+G(d,p). [d] MP2/6-31G(d). [e] MP2/6-311+G(d,p). [f] Becke3LYP/6-311+G(d). [g] Summe aller Reste am P.

Die DFT-Becke3LYP/6-31G(d)-Optimierung liefert etwas andere Werte (Tabelle 1), wobei – durch die Rechenkapazität bedingt – C<sub>3v</sub>-Symmetrie vordefiniert war. Die Abstände C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> und P-C<sub>α</sub> betragen 126.1 bzw. 167.6 pm und sollten unter Einbeziehung von Korrelation noch etwas länger werden. Die aus der NBO(Natural-Bond-Orbital)-Analyse erhaltenen Atomladungen (C<sub>α</sub>: –1.01, C<sub>β</sub>: +0.02, P: +1.70, PPh<sub>3</sub>: +0.99) stimmen gut mit denen aus der NAO-PC-Methode überein, was ein deutlicher Hinweis auf die Leistungsfähigkeit semiempirischer Methoden ist. Die Frequenzrechnung für **5** auf dem Becke3LYP/6-31G(d)-Niveau liefert eine imaginäre Frequenz von –53 cm<sup>–1</sup>, die einer leichten Abwinkelung der Linie P-C-C entspricht und wahrscheinlich aus numerischen Ungenauigkeiten resultiert. Um weitere Aufschlüsse darüber zu erhalten, ob **5** linear oder gewinkelt ist, sind Rechnungen auf höherem Niveau nötig, die nur an Modellverbindungen wie **6** durchgeführt werden können.

**6** wurde zunächst als C<sub>3v</sub>-Struktur optimiert (Tabelle 3). Auf den RHF/6-31G(d)-, MP2/6-31G(d)- und Becke3LYP/6-311+G(d)-Niveaus entspricht diese Struktur einem Minimum auf der Energiehyperfläche. Lediglich die auf dem MP2/6-311+G(d,p)-Niveau optimierte Struktur erwies sich als Sattelpunkt zweiter Ordnung. Daher wurde die Struktur **6** ohne Symmetriebeschränkung optimiert (C<sub>1</sub>, Tabelle 3). Die erhaltene Geometrie weicht minimal von der C<sub>s</sub>-Symmetrie ab; **6** ist eine nichtlineare Verbindung mit einem P-C-C-Winkel von 172°. Ein ähnlicher Winkel ist auch für **5** anzunehmen.

Rechnungen auf allen Niveaus bestätigen, daß eine Verbiegung der P-C-C-Einheit leicht möglich ist (Frequenzen 0–

100 cm<sup>-1</sup>). Der Energieunterschied zwischen **6** mit  $C_{3v}$ -Symmetrie und **6** mit  $C_1$ -Symmetrie beträgt auf dem MP2/6-311+G(d,p)-Niveau nur 0.00002 Hartree (0.01 kcal mol<sup>-1</sup>), so daß die Nichtlinearität ohne experimentell beobachtbare Konsequenzen bleibt. Die berechneten Geometrien zeigen kurze C-C-Abstände (124.3–127.3 pm), die – wie bei der phenylsubstituierten Verbindung – auf eine C-C-Dreifachbindung hinweisen. Die P-C-Bindungslängen (164.4–165.7 pm) sind ebenfalls kurz und liegen im Bereich einer formalen P-C-Doppelbindung (vgl. H<sub>2</sub>C=PH (MP2/6-31G(d)): 167.5 pm). Der C-P-C(Ph)-Winkel in der phenylsubstituierten Verbindung **5** ist naturgemäß etwas kleiner als der vergleichbare C-P-H-Winkel im unsubstituierten **6**.

Die Coulson- und Mulliken-Ladungen sind für die semi-empirischen (PM3) bzw. Hartree-Fock-Rechnungen sehr ähnlich. Das Phosphoratom trägt in **6** weniger Ladung, da hier kein Ladungsausgleich durch Benzolringe möglich ist. C<sub>β</sub> ist im wesentlichen neutral, C<sub>α</sub> negativiert und P mit +0.6 e positiv. Bei den die Elektronenkorrelation berücksichtigenden Methoden (MP2 und DFT) verschieben sich die Resultate, auch in Abhängigkeit vom Basissatz. Bei den Becke3LYP/6-311+G(d)-Rechnungen sind die Auswirkungen am stärksten: C<sub>β</sub> trägt nun eine negative Partialladung von –0.42 e, während die anderen Atome alle schwach positiv sind.

Die drei höchsten besetzten Molekülorbitale von **6** (Abb. 1) sind zwei annähernd entartete orthogonale  $\pi$ -Orbitale (HOMO und HOMO – 1) mit C-C-Bindungscharakter und ein  $\sigma$ -Orbital (HOMO – 2) mit großem Koeffizienten jenseits von C<sub>β</sub> (freies Elektronenpaar) sowie mit signifikantem C-C-Bindungscharakter. Eine starke Polarisierung aller drei MOs

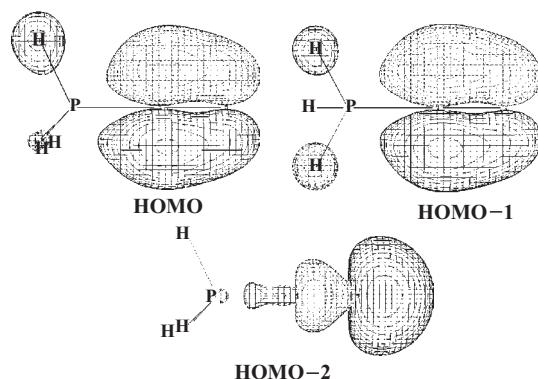


Abb. 1. Die Orbitale HOMO, HOMO – 1 und HOMO – 2 von **6** (HF/6-31G(d)//Becke3LYP/6-311+G(d), PSI88<sup>[18]</sup>).

führt zu einer Elektronendichthekumulierung im freien Elektronenpaar sowie auf C<sub>α</sub>, die durch Atomladungen nur unvollständig wiedergegeben wird. Bei **5** resultiert lediglich eine andere Reihenfolge dieser drei MOs (Abb. 2). In diesem Fall besetzt das freie Elektronenpaar das HOMO ( $\sigma$ -Orbital). Aus all diesen Rechnungen folgt, daß es nicht möglich ist, eine Lewis-Struktur für **5** zu formulieren, die die Geometrie und Ladungsverteilung korrekt beschreibt.

**5** konnte nicht nur berechnet, sondern auch synthetisiert werden. Dazu wurde zu Benzyltrimethylammoniumfluorid **8**

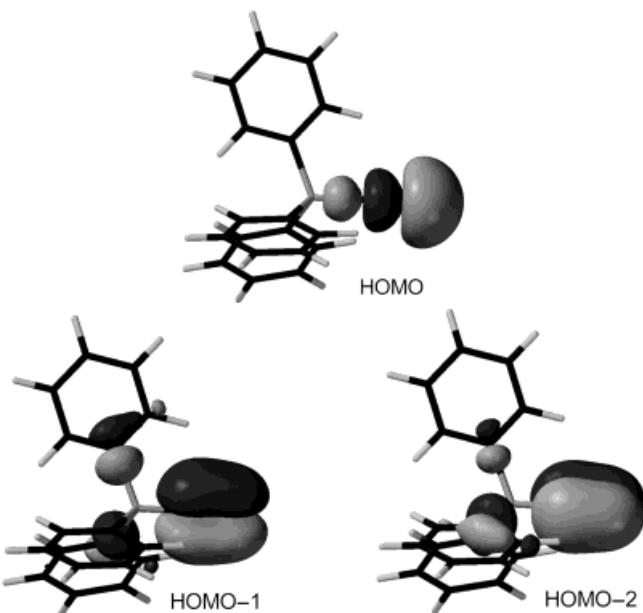
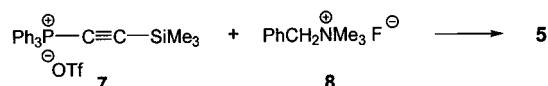


Abb. 2. Die Orbitale HOMO, HOMO – 1 und HOMO – 2 von **5** (PM3/Spartan4.1.1).

in Dichlormethan bei –90 °C eine Lösung des bekannten (Silylethynyl)phosphoniumsalzes **7**<sup>[19]</sup> im gleichen Solvens getropft. Das <sup>31</sup>P-NMR-Tieftemperaturspektrum (–78 °C) zeigt



te bis auf geringe Mengen an Nebenprodukten ausschließlich ein Signal bei  $\delta = -13.85$ . Die Signale des Eduktes **7** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 5.22$ ,  $\delta(^{29}\text{Si}) = -9.78$ ) waren vollständig verschwunden. **5** ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzt sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur, so daß alle Spektren bei –78 °C aufgenommen wurden. Da die <sup>13</sup>C-NMR-Daten nicht eindeutig waren, haben wir <sup>13</sup>C-angereichertes **7** hergestellt.<sup>[20]</sup> Dessen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt für C<sub>α</sub> und C<sub>β</sub> jeweils Doublets (C<sub>α</sub>:  $\delta = 83.87$ ,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 161.7$  Hz; C<sub>β</sub>:  $\delta = 133.03$ ,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 18.4$  Hz). Nach der Desilylierung von **7** zu **5** erscheinen die Signale für C<sub>α</sub> und C<sub>β</sub> bei  $\delta = 83.15$  (d,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 132.4$  Hz) und 228.90 (d,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 12.8$  Hz). Diese Werte bestätigen die Berechnungen zufriedenstellend (Tabelle 4). Die große Tieffeldverschiebung des Signals von C<sub>β</sub> beim Übergang von **7** zu **5** (über 95 ppm) belegt den Elektronenmangel dieser Position in **5**. Die P-C<sub>α</sub>-Kopplungskonstante liegt zwischen den Werten von Alkenyl- (ca. 90 Hz)<sup>[21]</sup> und Alkinylphosphoniumsalzen (ca. 180 Hz),<sup>[22]</sup> was für eine gewisse Abwinkelung des Moleküls in Lösung spricht.<sup>[23]</sup> Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der <sup>13</sup>C-markierten Verbindung **5** zeigt neben einem Singulett bei –13.687 ppm (<sup>12</sup>C-Isotopomer) zwei Doublets bei –13.693 und –13.710 ppm, die aus der Kopplung von C<sub>α</sub> bzw. C<sub>β</sub> der <sup>13</sup>C-Isotopomere mit dem Phosphoratom resultieren. Das <sup>31</sup>P-NMR-Signal von **5** ist ebenso wie bei **4** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>[2]</sup> und anderen Phosphaallenyliden<sup>[24]</sup> in den Hochfeldbereich verschoben. Im IR-Spek-

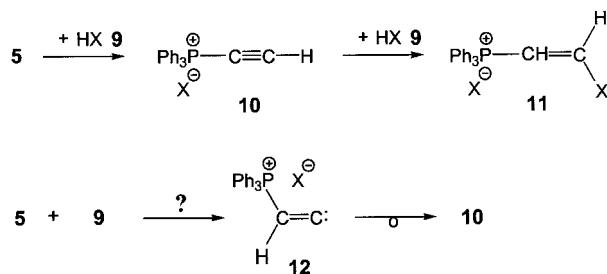
Tabelle 4. Strukturrelevante spektroskopische Daten von **5** und **7**.

	$\delta(^3\text{P})/J(\text{P,C})[\text{Hz}]$	$\delta(^{29}\text{Si})/J(\text{Si,P})[\text{Hz}]$	$\delta(^{13}\text{C})/J(\text{P,C})[\text{Hz}]$	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>7<sup>[a]</sup></b>	5.22(s)/–	– 9.78(d)/3.5( $^3J$ )	83.87(d, $C_\alpha$ )/161.7( $^1J$ ) 133.03(d, $C_\beta$ )/18.4( $^2J$ )	2135
<b>5<sup>[b]</sup></b>	– 13.710(d)/132.1( $^1J$ ) – 13.693(d)/12.3( $^2J$ ) – 13.687(s)/–	–	83.15(d, $C_\alpha$ )/132.4( $^1J$ ) 228.90(d, $C_\beta$ )/12.8( $^2J$ )	1957
<b>5<sup>[c]</sup></b>	– 45.8	–	61.6( $C_\alpha$ )/108.9( $^1J$ ) 285.8( $C_\beta$ )/– 57.0( $^2J$ )	–

[a] Gemessen in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur, IR als KBr-Preßling. [b] Gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$ . [c] Berechnet auf dem PW91/IGLO-II//Becke3LYP/6-31G(d)-Niveau.

trum von **5** erscheint eine recht scharfe Bande bei  $1957\text{ cm}^{-1}$  (Edukt **7**:  $2135\text{ cm}^{-1}$ ); kumulierte Ylide absorbieren ebenfalls in diesem Bereich.<sup>[23]</sup>

Mit protischen Verbindungen  $\text{HX}$  **9** reagiert **5** zunächst zu den Ethinylphosphoniumsalzen **10**, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch als Intermediate bei Temperaturen zwischen  $-78$  und  $-30^\circ\text{C}$  einwandfrei nachgewiesen werden konnten (Schema 1). Eine im Prinzip denkbare Insertion in die  $\text{H-X}$ -

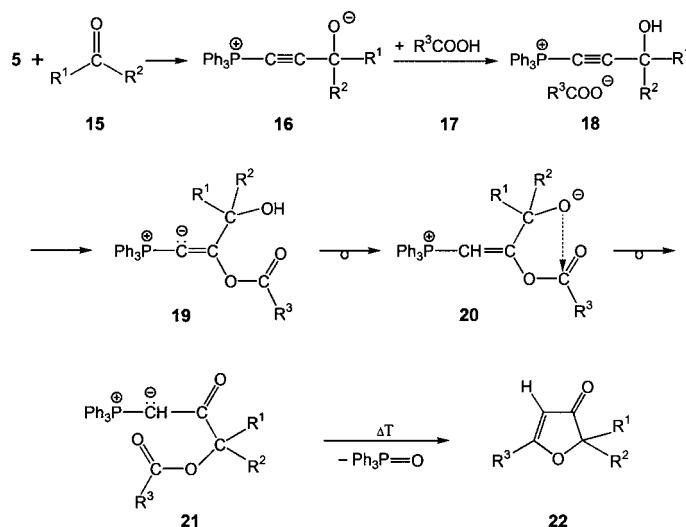


Schema 1. Reaktion von **5** mit Verbindungen  $\text{HX}$  **9** ( $\text{X}=\text{OMe}, \text{Cl}, \text{OCOMe}$ ) und dabei mögliche Reaktionswege direkt über **10** oder über die Carbenzwischenstufe **12**.

Bindung, die aufgrund der Carbenstruktur **5b/5b'** nicht völlig von der Hand zu weisen ist, findet nicht statt. Es folgt dann bei etwa  $0^\circ\text{C}$  eine weitere Reaktion mit **9** zu den Vinylphosphoniumsalzen **11**, die als Gemische in stark unterschiedlichen *Z/E*-Isomerenverhältnissen anfallen.<sup>[25]</sup> Wir nehmen an, daß der elektrophile Angriff auf das  $\beta$ -C-Atom von **5** erfolgt, wobei es zu einer dynamischen Rückpolarisierung der Elektronendichte von  $C_\alpha$  zu  $C_\beta$  kommt. Prinzipiell wäre auch ein elektrophiler Angriff auf das negativ geladene  $\alpha$ -C-Atom möglich, wobei sich ein Vinylidencarbenphosphoniumsalz des Typs **12** bilden würde, von dem zu erwarten ist, daß es sich schnell in das Ethinylphosphoniumsalz **10** umlagert (Schema 1).<sup>[26]</sup> Es gab jedoch bei einer ganzen Reihe von Versuchen (z.B. Umsetzungen mit Elektrophilen in Gegenwart von Alkenen) keinen Hinweis auf die Bildung der Carbenzwischenstufe **12** oder ähnlicher, am  $\alpha$ -C-Atom substituierter Intermediate. Mit Trifluormethansulfonsäuremethylester **13** entsteht aus **5** das Propinylphosphoniumsalz **14**.



Weiter untersuchten wir, ob das zu Isocyaniden isovalenz-elektronische **5** auch Reaktionen eingeht, die der Passerini-Reaktion<sup>[27]</sup> ähneln. Wir setzten dazu Lösungen von **5** bei  $-78^\circ\text{C}$  jeweils mit einem Keton (**15**) und danach bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einer Carbonsäure (**17**) um (Schema 2). Fünf Stunden



Schema 2. Reaktion von **5**, die der Passerini-Reaktion ähnelt.

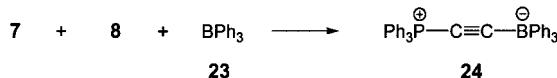
später konnten wir die entsprechenden (3-Acyloxy-2-oxoalkyliden)triphenylphosphorane **21** isolieren (Tabelle 5). Wir nehmen an, daß zunächst ein Betain (**16**) entsteht und dieses von der Carbonsäure **17** zum Alkinylphosphoniumsalz **18** protoniert wird. In einer langsamen Reaktion wird bei

Tabelle 5. Aus **5**, Ketonen und Carbonsäuren hergestellte Acyl-Ylide **21** und Furanone **22**.

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	<b>21</b> [%]	Schmp. [ $^\circ\text{C}$ ]	<b>22</b> [%]	Schmp. [ $^\circ\text{C}$ ]
<b>a</b> Me	<i>t</i> Bu	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	–	76	89
<b>b</b> Et	Ph	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42	170	82	97
<b>c</b> Me	Me	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	172	83	93
<b>d</b> Me	Me	Me	54	146	–	–

Raumtemperatur das Carboxylatanion in  $\beta$ -Stellung zum Phosphor angelagert; das hierbei gebildete Phosphaallen-Ylid **19** geht seinerseits durch Protonenwanderung in **20** über. Es folgt zum Abschluß der Reaktionssequenz eine Acylverschiebung zu **21**. Eine Ähnlichkeit der Reaktionsfolge zur Passerini-Reaktion ist unverkennbar. Beim Erhitzen in Benzol oder Toluol gehen die Acyl-Ylide **21** eine intramolekulare Wittig-Reaktion<sup>[28]</sup> zu den 2,2,5-trisubstituierten 3(2H)-Furanonen **22** ein (vgl. Tabelle 5).

Desilyliert man **7** in Gegenwart von Triphenylboran **23** bei  $-78^\circ\text{C}$ , so entsteht in 84 % Ausbeute (Triphenylphosphonioethinyl)triphenylborat **24**,<sup>[29]</sup> das zu den Phosphoniobora-



toacetylenen **1** gehört. Laut Röntgenstrukturanalyse unterscheiden sich **24**<sup>[29]</sup> und sein Analogon mit einer Methylgruppe und zwei Phenylgruppen am Phosphor<sup>[1]</sup> nicht gravierend:

Der  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Abstand ist mit 124.3 pm in **24** etwas länger als in letzterem (121.6 pm), und beide Moleküle sind schwach gewinkelt (**24**:  $P$ - $C_\alpha$ - $C_\beta$ : 177°,  $B$ - $C_\beta$ - $C_\alpha$ : 171.3°).

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$  in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

**5** (in Lösung): 169 mg (1.0 mmol) **8** wurden in 2.0 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst/suspendiert und das Gemisch auf –90°C gekühlt. Dazu tropfte man über einen Zeitraum von 10 min eine Lösung von 509 mg (1.0 mmol) **7** in 3.5 mL  $CH_2Cl_2$  und erhielt dabei eine tiefrote Lösung, die in dünner Schicht gelb erschien. Zur Vervollständigung der Reaktion ließ man noch etwa 10 min röhren und dabei die Mischung auf –78°C kommen. **5** ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und zersetzt sich beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur unselektiv zu einer Vielzahl phosphorhaltiger Verbindungen. Für die Messung der Tiefenrempaturspektren wurden analoge Ansätze mit etwas kleinerer Menge (0.6 mmol) in absolutem  $CD_2Cl_2$  durchgeführt.

**21**: Zu einer Lösung von **5** wurden bei –78°C 5.0 mmol des aromatischen oder aliphatischen Ketons **16** gegeben. Der Ansatz wurde zunächst 10 min bei –78°C, danach 30 min bei –40°C gehalten und anschließend mit 0.8 mmol einer aromatischen oder aliphatischen Carbonsäure **17** versetzt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und noch 5 h röhren. Ab hier war kein  $N_2$ -Schutz mehr nötig. Die Lösung wurde bis auf 2 mL eingeeignet, mit 10 mL  $Et_2O$  gewaschen und der Rückstand noch zweimal aus  $CH_2Cl_2/Et_2O$  (wenig  $CH_2Cl_2$ ) umgefällt. Der ölige rote Rückstand wurde verworfen. Die vereinigten Etherphasen wurden eingeeignet und die rohen, verunreinigten Acyl-Ylide **21** über eine Kieselgelsäule mit Essigester als Laufmittel chromatographiert.

Eingegangen am 15. August 1997 [Z10819]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen • Betaine • Isoelektronische Analoga • Phosphor-Ylide

- [1] H. J. Bestmann, H. Behl, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1219.
- [2] H. J. Bestmann, D. Hadawi, H. Behl, M. Bremer, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1205.
- [3] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 349.
- [4] G. Rauhut, A. Alex, J. Chardrasekhar, T. Steinke, W. Sauer, B. Beck, M. Hutter, P. Gedeck, T. Clark, VAMP6.1, Oxford Molecular Ltd., Magdalene Centre, Oxford Science Park, Sandford-on-Thames, Oxford, OX4 4GA, Großbritannien, **1997**.
- [5] SPARTAN Version 4.1.1, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman, Suite 370, Irvine, CA 92715, USA.
- [6] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209, 221; *ibid.* **1991**, *12*, 320.
- [7] W. J. Hehre, R. Ditchfield, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [8] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, **1993**.
- [9] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, New York, **1989**.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. R. Robb, T. Cheeseman, G. A. Keith, J. A. Peterson, K. Montgomery, M. A. Raghavachari, V. G. Al-Laham, J. V. Zakrzewski, J. B. Ortiz, J. Foresman, B. B. Cioslowski, A. Stefanov, M. Nanayakkara, C. Y. Challacombe, P. Y. Peng, W. Ayala, M. W. Chen, J. L. Wong, E. S. Andres, R. Replogle, R. L. Gomperts, D. J. Martin, J. S. Fox, D. J. Binkley, J. Defrees, A. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [11] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213; c) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163.
- [12] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.

- [13] a) R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, *14*, 91; b) R. Krishnan, M. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4244.
- [14] a) W. Kutzelning, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165; b) W. Kutzelning, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919.
- [15] a) V. G. Malkin, O. L. Malkina, L. A. Eriksson, D. R. Salahub in *Modern Density Functional Theory* (Hrsg.: J. M. Seminario, P. Politzer), Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [16] Vgl. dazu die  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Bindungsstrecke bei kumulierten Yliden: H. Burzlaff, R. Haag, E. Wilhelm, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 170.
- [17] G. Rauhut, T. Clark, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 503; B. Beck, G. Rauhut, T. Clark, *ibid.* **1994**, *15*, 1064.
- [18] PSI88: a) D. L. Severance, W. L. Jorgensen, Department of Chemistry, Yale University, New Haven, CT 06511, USA, **1988**; b) modifiziert von H. Roth.
- [19] P. J. Stang, C. M. Critell, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4305.
- [20] Jeweils 25%  $^{13}C$ -Anreicherung an  $C_\alpha$  und  $C_\beta$ , allerdings in unterschiedlichen Molekülen. Die Synthese der  $^{13}C$ -markierten Verbindung wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.
- [21] T. A. Albright, W. Freeman, E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2946.
- [22] H. J. Bestmann, L. Kisielowski, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 132.
- [23] Vgl. dazu die P- $C_\alpha$ -Kopplung in Phosphacumulen-Yliden: H. J. Bestmann, G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3369.
- [24] H. J. Bestmann, K. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1181.
- [25] NMR-Daten des bisher nicht beschriebenen (*Z*)-**11a** ( $X = Cl$ ):  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 7.62$  (dd, 1H,  $^2J(P,H) = 16.17$  Hz,  $^3J(H,H) = 8.85$  Hz, H an  $C_\alpha$ ), 7.86 (m, 1H, aromatische H), 8.03 (dd, 1H,  $^3J(P,H) = 35.09$  Hz,  $^3J(H,H) = 8.85$  Hz, H an  $C_\beta$ );  $^{13}C$ -NMR (100.4 MHz,  $CDCl_3$ , RT):  $\delta = 111.90$  (d,  $^1J(P,C) = 91.5$  Hz,  $C_\alpha$ ), 117.21 (d,  $^1J(P,C) = 91.6$  Hz, *ipso*-C), 130.45 (d,  $^3J(P,C) = 13.7$  Hz, *meta*-C), 133.33 (d,  $^2J(P,C) = 12.2$  Hz, *ortho*-C), 135.32 (d,  $^4J(P,C) = 3.1$  Hz, *para*-C), 147.83 (d,  $^2J(P,C) = 7.6$  Hz,  $C_\beta$ ).
- [26] Übersichten über Alkylidencarbene: P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 283; *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348.
- [27] Übersicht: I. Ugi, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 9; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 8.
- [28] Vgl.: H. J. Bestmann, G. Schade, H. Lütke, T. Mönius, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2640.
- [29] **24**: farblose Kristalle, Schmp.: 203–205°C (Zers.); IR: 2090  $cm^{-1}$  ( $C \equiv C$ );  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $[D_5]Pyridin$ ):  $\delta = 7.1$ –8.0 (m, 30 H, arom. H);  $^{13}C$ -NMR (100.4 MHz,  $[D_5]Pyridin$ ):  $\delta = 71.3$  (d,  $^1J(P,C) = 186.2$  Hz,  $C_\alpha$ ), 122.3 (d,  $^1J(P,C) = 99.2$  Hz, *ipso*-C, P-Phenyl), 124.4 (s, *para*-C, B-Phenyl), 127.3 (s, *ortho*-C, B-Phenyl), 130.3 (d,  $^3J(P,C) = 13.7$  Hz, *meta*-C, P-Phenyl), 133.3 (d,  $^2J(P,C) = 12.2$  Hz, *ortho*-C, P-Phenyl), 134.8 (d,  $^4J(P,C) = 3.0$  Hz, *para*-C, P-Phenyl), 135.5 (s, *meta*-C, B-Phenyl), 157.6 (s, *ipso*-C, B-Phenyl);  $^{31}P$ -NMR (161.7 MHz,  $[D_5]Pyridin$ ):  $\delta = 0.04$ ;  $^{11}B$ -NMR (128 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = -11.2$ .