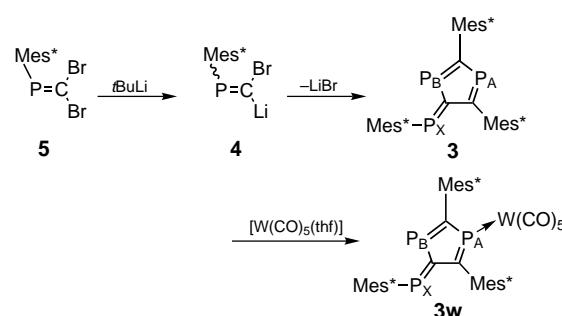


- [8] G. Brezesinski, A. Dietrich, B. Struth, C. Böhm, W. G. Bouwman, K. Kjaer, H. Möhwald, *Chem. Phys. Lipids* **1995**, *76*, 145–157.
- [9] F. Bringezu, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Chem. Phys. Lipids* **1998**, *94*, 251–260.
- [10] G. Brezesinski, A. Dietrich, B. Dobner, H. Möhwald, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1995**, *98*, 255–262.
- [11] R. D. Hunt, M. L. Mitchell, R. A. Dluhy, *J. Mol. Struct.* **1989**, *214*, 93–109.



Schema 1. Synthese von **3** und **3w**. Mes* = 2,4,6-tBu₃C₆H₂.

Isolierung eines kinetisch stabilisierten 1,3,6-Triphosphafulvens**

Shigekazu Ito, Hiroki Sugiyama und
Masaaki Yoshifuji*

Der Austausch einiger sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome in Kohlenwasserstoffen mit konjugierten π-Elektronensystemen gegen schwerere Hauptgruppenelementatome wie Phosphoratom ist zwar von Interesse, macht aber eine kinetische Stabilisierung durch sperrige Substituenten erforderlich. 1995 wurde zum ersten Mal über 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol **1** berichtet,^[1] das durch Trimerisierung von *tert*-Butylphosphaethin (oder 3,3-Dimethyl-1-phospha-1-butin)

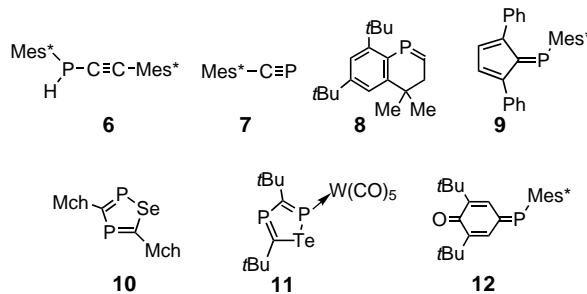


zusammen mit seinem Valenzisomer **2** hergestellt und dessen Struktur 1998 aufgeklärt wurde.^[2, 3] Die Oligomerisierung von *tert*-Butylphosphaethin wurde zum Aufbau zahlreicher fünfgliedriger Heterocyclen als Bestandteil polycyclischer Systeme genutzt.^[4]

Wir berichten hier über die Synthese eines Derivats eines Valenzisomers von Triphosphabenzol unter Verwendung der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylgruppe (Mes*). 2,4,6-Tris(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-1,3,6-triphosphafulven **3** wurde durch Trimerisierung des Lithiumphosphanylidencarbenoids **4** gebildet (Schema 1).^[5–7]

Die Reaktion des Dibromphosphaethens **5**^[8] mit zwei Äquivalenten *tert*-Butyllithium bei –78°C lieferte **4**. Die Reaktionsmischung wurde dann langsam auf 25°C erwärmt, und nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel wurde **3** als dunkelroter Feststoff neben geringen Mengen

an 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethin **6**, 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-phosphaethin **7**^[5–7, 9] und 6,8-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1-phospha-3,4-dihydronaphthalin **8** erhalten.^[5, 6, 10] Das ³¹P-NMR-Spektrum von **3** zeigt ein ABX-System. Die Lage des Signals des exocyclischen Phosphoratoms P_X (δ = 313.8) ähnelt der für das entsprechende Signal von **9** (δ = 321.5);^[11] wegen des



elektronenziehenden Effekts der 1,3-Diphosphacyclopentadienegruppe liegt das Signal bei tieferem Feld als die Signale der Ringatome P_A und P_B (δ = 291.3 bzw. 264.7).^[12] Deren chemische Verschiebungen ähneln denen von 1,2,4-Selenadi-phosphol **10** (Mch = 1-Methylcyclohexyl).^[13] Ihre Kopplungs-konstante $J(P_A, P_B)$ beträgt 32 Hz und ist ebenfalls der von **10** ähnlich;^[13] die exocyclischen Kopplungskonstanten betragen 120 und 44 Hz für $J(P_A, P_X)$ bzw. $J(P_B, P_X)$. Das UV/Vis-Spektrum von **3** hat ein Maximum bei 429 nm ($\lg \epsilon$ = 3.48 in Hexan), das bei höheren Wellenlängen liegt als das für **9** (λ_{\max} = 358 nm).^[11]

Durch Reaktion von **3** mit einem Überschuss an [W(CO)₅(thf)] wurde der Pentacarbonylwolfram-Komplex **3w** als dunkelroter Feststoff erhalten (Schema 1). Auch hier wurde ein ABX-System im ³¹P-NMR-Spektrum von **3w** beobachtet; das Signal für das P_A-Atom (δ = 268.4) ist deutlich gegenüber dem von **3** verschoben.

Um für die Strukturbestimmung geeignete Kristalle zu erhalten, wurde der Komplex **3w** bei 0°C aus Toluol kristallisiert. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3w**; die Bindungslängen und -winkel belegen zweifelsfrei, dass das Metallzentrum an P₂ (\trianglelefteq P_A) koordiniert. Das exocyclische $\lambda_3\sigma_2$ -Phosphoratom nimmt vermutlich aufgrund der sterischen Hinderung eine *cis*-Konfiguration ein. Das Triphosphafulvengerüst (P1–P3,C1–C3), das W-Atom und drei *ipso*-Kohlenstoffatome der Mes*-Gruppe liegen coplanar zueinander; die maximale Abweichung von der Ebene beträgt 0.074(8) Å.

[*] Prof. Dr. M. Yoshifuji, Dr. S. Ito, H. Sugiyama
Department of Chemistry
Graduate School of Science
Tohoku University
Aoba, Sendai 980-8578 (Japan)
Fax: (+81) 22-217-6562
E-mail: yoshifj@mail.cc.tohoku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Forschungsstipendium (Nr. 09239101) vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

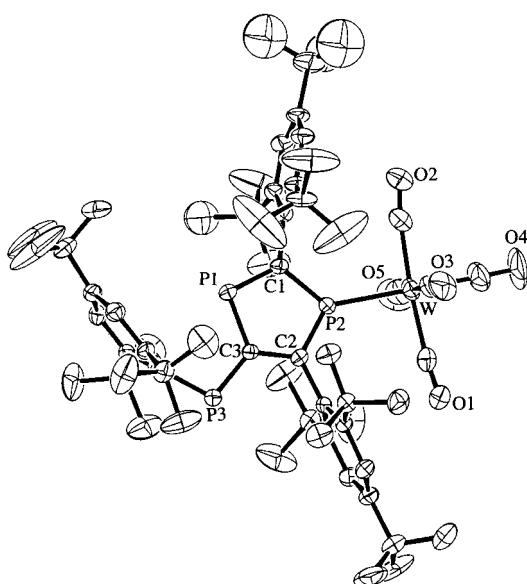
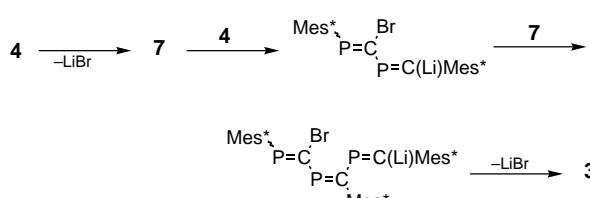


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3w** im Kristall; Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W-P2 2.480(2), P1-C1 1.689(7), P1-C3 1.815(6), P2-C1 1.801(7), P2-C2 1.703(7), P3-C3 1.710(6), C2-C3 1.447(8), C1-C_{ipso}(Mes*) 1.518(9), C2-C_{ipso}(Mes*) 1.525(8), P3-C_{ipso}(Mes*) 1.857(7); W-P2-C1 129.9(2), W-P2-C2 129.9(2), C1-P1-C3 96.6(3), P1-C1-P2 113.7(4), C1-P2-C2 100.2(3), P2-C2-C3 112.8(4), C2-C3-P1 116.8(5), P1-C3-P3 120.0(3), C2-C3-P3 123.3(5), C3-P3-C_{ipso}(Mes*) 101.7(3).

Diese Ebene liegt in Winkeln von 84.5° (P3), 90.0° (C1) und 90.0° (C2) zu den aromatischen Ringen der drei Mes*-Gruppen. Der W-P2-Abstand beträgt 2.480(2) Å, während die P1-C1- und P2-C2-Abstände (1.689(7) bzw. 1.703(7) Å) ungefähr denen der P=C-Bindungslängen des an Wolfram komplexierten 1,2,4-Telluradiphosphols **11** entsprechen (1.695(7) und 1.702(7) Å).^[14] Der P3-C3-Abstand entspricht mit 1.710(6) Å etwa der P=C-Bindungslänge im *p*-Phosphachinon **12** (1.705(2) Å).^[15] Der C2-C3-Abstand schließlich (1.447(8) Å) ähnelt der Länge der C-C-Einfachbindung im 1,4-Diphospha-1,3-butadien-System.^[16] Der P1-C3-Abstand (1.815(6) Å) ist kleiner als der P-C-Abstand im unverzweigten 1,3-Diphospha-1,3-butadien-System.^[17] Beide P-C-Einfachbindungen im Triphosphafulven-System sind kürzer als der durchschnittliche P-C(sp²)-Abstand (1.836 Å),^[18] was auf das delokalisierte π-Elektronensystem hinweist. Die C1-P1-C3- und C1-P2-C2-Bindungswinkel betragen 96.6(3) bzw. 100.2(3)° und sind damit kleiner als die in **11** (101.7(3) und 106.3(3)°).^[14]

Man kann **3** als Trimer des Phosphanylidencarbens ansehen. Wie in Schema 2 dargestellt, wird zuerst aus **4** durch



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **3**.

Eliminierung von LiBr das Phosphphaalkin **7** gebildet, woran sich eine [1,2]-Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Verschiebung anschließt.^[9] Das Phosphanylidencarbenoid **4** reagiert dann mit zwei Äquivalenten von **7**, und unter nochmaliger Abspaltung von LiBr wird **3** gebildet.^[19] Die Spuren von **6** stammen vermutlich aus einer Dimerisierung von **4** unter Abspaltung eines Phosphoratoms.^[20]

Wie bereits zuvor berichtet, konnte **3** nach der Reaktion des Dibromphosphaethens **5** mit *n*BuLi nicht nachgewiesen werden, sondern **8** wurde als Hauptprodukt erhalten.^[10a] Zwar ist es schwierig, diese Beobachtung durch Reaktivitätsunterschiede von *n*BuLi und *t*BuLi^[21] zu erklären, doch könnte sich die mit *t*BuLi erzeugte Aggregation von der mit *n*BuLi erzeugten unterscheiden. Die Bildung des „freien“ Phosphphaalkins **7** über eine [1,2]-Verschiebung würde bei Verwendung von *t*BuLi für die Reaktion begünstigt sein. Auf der anderen Seite würde die intramolekulare Cyclisierung erleichtert, wenn *n*BuLi eingesetzt würde. Solche Effekte wurden bei der Umlagerung von (*E*)-2-Chlor-1-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-2-phosphaalken zum Phosphphaalkin **7** mit verschiedenen Butyllithiumverbindungen beobachtet.^[9a, b]

Wie bereits erwähnt, ist das Grundgerüst von 1,3,6-Triphosphafulven **3** eines der Valenzisomere von Triphosphabenzol. **3** ist viel dunkler als **1**, was mit den unterschiedlichen Eigenschaften von Fulven- und Benzolderivaten in Einklang ist.^[22] Weder die Isomerisierung von **3** noch die Trimerisierung von **7**, die das entsprechende Triphosphabenzolderivat liefert, wurde vorher beobachtet. Eine Ab-initio-Rechnung (RHF/3-21G*)^[23, 24] an unsubstituierten Systemen ergab, dass 1,3,6-Triphosphafulven um 20.9 kcal mol⁻¹ weniger stabil ist als 1,3,5-Triphosphabenzol. Wir postulieren, dass die sperrige Mes*-Gruppe eine wichtige Rolle für den Aufbau des Molekülgerüsts spielt.

Experimentelles

3: Eine Lösung von **5** (500 mg, 1.12 mmol) in THF (40 mL) wurde bei –78 °C mit *tert*-Butyllithium (2.25 mmol, 1.50 mol L⁻¹ in *n*-Pentan) versetzt und auf 25 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert (im ³¹P-NMR-Spektrum des Extrakts wurde hauptsächlich **3** neben geringen Mengen an **6**,^[25] **7** und **8** nachgewiesen). **3** wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan) isoliert. Ausbeute: 572 mg (18%). **3:** Rote Kristalle, Schmp. 93–95 °C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (m, 2 H; H_{arom}), 7.43 (m, 2 H; H_{arom}), 7.25 (m, 2 H; H_{arom}), 1.45 (s, 18 H; *o*-C(CH₃)₃), 1.38 (s, 36 H; *o*-C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9 H; *p*-C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9 H; *p*-C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9 H; *p*-C(CH₃)₃); ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 313.8 (P_X), 291.3 (P_A), 264.7 (P_B) (²J_{P,A} = 32, ²J_{P,A,P_X} = 120, ³J_{P,B,P_X} = 44 Hz); UV/Vis (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 429 nm (3.48); FAB-MS: *m/z* (%): 864 (19) [M⁺], 275 (100) [Mes*P⁺ – 1].
6: Farblose Nadeln (MeOH), Schmp. 173–174 °C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.44 (d, 2 H, ⁴J(P,H) = 2.5 Hz; H_{arom}, PMes*), 7.25 (s, 2 H; H_{arom}, CMes*), 6.13 (d, 1 H, ¹J(P,H) = 244.2 Hz; PH), 1.62 (s, 18 H; *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 1.35 (s, 9 H; *p*-C(CH₃)₃, PMes*), 1.29 (s, 18 H; *o*-C(CH₃)₃, CMes*), 1.27 (s, 9 H; *p*-C(CH₃)₃, CMes*); ¹³C{¹H}-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 155.3 (d, ²J(P,C) = 9.2 Hz; *o*-C_{arom}, PMes*), 153.2 (d, ⁴J(P,C) = 1.2 Hz; *o*-C_{arom}, CMes*), 150.2 (s; *p*-C_{arom}, PMes*), 149.6 (s; *p*-C_{arom}-CMes*), 124.9 (d, ¹J(P,C) = 24.7 Hz; C_{ipso}, PMes*), 122.3 (d, ³J(P,C) = 4.3 Hz; *m*-C_{arom}, PMes*), 120.6 (s; *m*-C_{arom}, CMes*), 117.4 (s, C_{ipso}, CMes*), 105.3 (s; P=C≡C), 98.7 (d, ¹J(P,C) = 17.3 Hz; P=C≡C), 38.2 (s; *o*-C(CH₃)₃-PMes*), 36.3 (s; *o*-C(CH₃)₃-CMes*), 35.1 (s; *p*-C(CH₃)₃-CMes*), 35.0 (s; *p*-C(CH₃)₃, PMes*), 32.6 (d, ⁴J(P,C) = 7.2 Hz; *o*-C(CH₃)₃, PMes*), 31.4 (s; *p*-C(CH₃)₃-PMes*), 31.2 (s; *p*-C(CH₃)₃-CMes*), 30.5 (s; *o*-C(CH₃)₃-CMes*); ³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = –98.6 (d, ¹J(P,H) = 244.2 Hz); IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2378, 2148 cm⁻¹; MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 546 (69) [M^+], 489 (100) [$M^+ - t\text{Bu}$]; Elementaranalyse: ber. für C₃₈H₅₉P: C 83.46, H 10.87; gef.: C 82.68, H 10.99.

3w: Eine Lösung von **3** (30.7 mg, 35.5 μmol) in THF (5 mL) wurde mit [W(CO)₅(thf)] umgesetzt (ungefähr 0.143 mmol; *in situ* hergestellt durch achtstündige Bestrahlung einer THF-Lösung von [W(CO)₆] mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe). Die Reaktionsmischung wurde 12 h geheizt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, *n*-Hexan) gereinigt; man erhielt **3w** als dunkelrote Kristalle. Ausbeute 5.5 mg (13%); Schmp. 176–179 °C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.54 (m, 2H; H_{arom}), 7.43 (m, 2H; H_{arom}), 7.25 (m, 2H; H_{arom}) 1.45 (s, 18H; o-C(CH₃)₃), 1.37 (s, 36H; o-C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H; p-C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H; p-C(CH₃)₃), 1.26 (s, 9H; p-C(CH₃)₃); ³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 318.7 (P_X), 268.4 (P_A), 260.4 (P_B) (*J*(P_A, P_B) = 54, *J*(P_A, P_X) = 140, *J*(P_B, P_X) = 71, *J*(P_A, W) = 277 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2071, 1944 cm⁻¹; FAB-MS: *m/z* (%): 1188 (2) [$M^{+}+1$], 864 (13) [$M^{+} - W(\text{CO})_5$], 545 (100) [Mes*₂C₂P⁺].

Kristallstrukturanalyse von **3w** (C₆₂H₈₇O₅P₃W): *M_r* = 1189.14, dunkelrote Prismen aus Toluol, Abmessungen 0.30 × 0.20 × 0.20 mm³, monoklin, Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14), *a* = 10.776(5), *b* = 20.961(2), *c* = 28.372(5) Å, β = 91.43(3)°, *V* = 6406(3) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.233 g cm⁻³, *F*(000) = 2472.00, μ = 1.923 mm⁻¹, *T* = 298(1) K. Es wurde ein Rigaku-RAXIS-IV-Bildplattendetektor mit graphitmonochromatisierter Mo_{Kα}-Strahlung (λ = 0.71070 Å) verwendet. Von 9153 gemessenen Reflexen (θ_{\max} = 50.0°) wurden 6240 beobachtet. (*I* > 3.0σ(*I*)). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92),^[26] durch Fourier-Techniken erweitert (DIR-DIF94),^[27] und durch die Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode gegen *F* mit 628 variablen Parametern verfeinert. Die Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der fehlgeordneten C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die fehlgeordneten C-Atome der Methylgruppen in der *p*-Position der Mes*-Gruppe an C1 wurden isotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden eingefügt, aber nicht verfeinert. *R* = 0.049 für *I* > 3.0σ(*I*) und *R_w* = 0.110 für alle Daten. GOF = 1.30 für alle beobachteten Reflexe. Max./min. Restelektronendichte = 0.77/−0.73 e Å⁻³. Strukturlösung, Verfeinerung und graphische Darstellung wurden mit dem Programm teXsan durchgeführt.^[28] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-140669“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 22. Februar 2000 [Z14754]

- [1] a) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2227; b) F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, F. Preuss, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1233.
- [2] R. Gleiter, H. Lange, P. Binger, J. Stannek, C. Krüger, J. Bruckmann, U. Zennek, S. Kummer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1619.
- [3] Eine theoretische Untersuchung für (HC≡P)₃ wurde beschrieben in: M. Hoffmann, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3291.
- [4] a) K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon, *Phosphorus: The Carbon Copy*, Wiley, Chichester, **1998**; b) J. F. Nixon, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 319; c) A. Mack, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 823.
- [5] M. Yoshifiji, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3343, zit. Lit.
- [6] S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifiji, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1999**, *147*, 441.
- [7] E. Niecke, M. Nieger, O. Schmidt, D. Gudat, W. W. Schoeller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 519.
- [8] a) R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *30*, 3551; b) S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2677.
- [9] a) M. Yoshifiji, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1988**, 1733; b) M. Yoshifiji, H. Kawanami, Y. Kawai, K. Toyota, M. Yasunami, T. Niitsu, N. Inamoto, *Chem. Lett.* **1992**, 1053; c) R. Appel, M. Immenkappel, Z. Anorg. Allg. Chem. **1987**, *553*, 7; d) V. D. Romanenko, M. Sanchez,

- T. V. Sarina, M.-R. Mazierès, R. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2981; e) H. Jun, V. G. Young, R. Angelici, *Organometallics* **1994**, *13*, 2444.
- [10] a) S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifiji, *Chem. Commun.* **1997**, 1637; see also: b) R. A. Aitken, P. N. Clasper, N. J. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5271.
- [11] G. Märkl, K. M. Raab, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1077.
- [12] a) R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146; b) A. H. Cowley, S. W. Hall, *Polyhedron* **1989**, *8*, 849; c) N. Maigrot, L. Ricard, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 534.
- [13] S. M. F. Asmus, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1999**, 1642.
- [14] M. D. Francis, D. E. Hibbs, P. B. Hitchcock, M. B. Hursthause, C. Jones, T. Mackewitz, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, M. Regitz, N. Sakarya, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 156.
- [15] S. Sasaki, F. Murakami, M. Yoshifiji, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 340.
- [16] a) S. Ito, K. Toyota, M. Yoshifiji, *Chem. Lett.* **1995**, 747; b) S. Ito, M. Yoshifiji, *Chem. Lett.* **1998**, 651; c) M. Yoshifiji, N. Yamada, A. Maack, K. Toyota, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9481; d) W. W. Schoeller, U. Tubbesing, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 419.
- [17] a) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knob, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1661; b) S. M. Bachrach, M. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2040.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1987*, S1.
- [19] Auf der Grundlage dieses Reaktionsmechanismus hofften wir, **3** durch direkte Umsetzung von **4** mit **7** in höherer Ausbeute zu erhalten. Wir untersuchten daher die Reaktion von aus **5** und *t*BuLi hergestelltem **4** mit **7** und konnten tatsächlich 1,3,6-Triphosphafulven **3** in der Reaktionsmischung beobachten (³¹P-NMR) und durch Säulenchromatographie (Kieselgel) mit einer leichten Ausbeuteerhöhung (20%) isolieren.
- [20] Wir haben bereits gezeigt, dass die Addition von Halogencarbenen an **7** zu Halogenethinen mit der Eliminierung eines Phosphoratoms einhergeht: M. Yoshifiji, Y. Kawai, M. Yasunami, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6891.
- [21] A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer, *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview*, Wiley, New York, **1995**.
- [22] J. H. Day, *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 167.
- [23] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- [24] Eine Ab-initio-Rechnung wurde mit dem Programm SPARTAN von Wavefunction Inc. Irvine, CA, durchgeführt.
- [25] Eine separate Reaktion von **5** (143 mg, 0.319 mmol) mit *t*BuLi (0.630 mmol) in THF (12 mL) unter ähnlichen Bedingungen lieferte **6** (12% Ausbeute) zusammen mit **8** (2% Ausbeute), **3** und **7** (geringe Mengen, nur im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet).
- [26] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [27] P. T. Beurskens, G. Admiraal, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, R. Israel, J. M. M. Smits, DIRIF 94, Technischer Bericht des kristallographischen Laboratoriums, Universität Nijmegen (Niederlande), **1994**.
- [28] TeXsan: Kristallographie-Softwarepaket von Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, **1985** und **1999**.