

# Cyclopropenyliden-methylen-diphosphane – neue gekreuzt konjugierte Phosphapolyene<sup>[2]</sup>

Bernhard Breit<sup>a</sup>, Holger Memmesheimer<sup>a</sup>, Roland Boese<sup>b</sup> und Manfred Regitz<sup>\*a</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>a</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße, W-4300 Essen

Eingegangen am 11. Oktober 1991

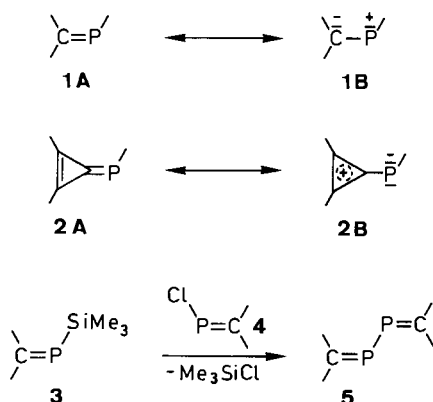
**Key Words:** Phosphaalkenes / Phosphatriafulvenes / Cross-conjugated phosphapolyenes / Diphosphanes

**Organophosphorus Compounds, 53<sup>[1]</sup>. – Cyclopropenylidene-methylene-diphosphanes – New Cross-Conjugated Phosphapolyenes<sup>[2]</sup>**

The reaction of chloromethylenephosphanes **7** with the inverse cyclopropenylidenephosphanes **6**, **10** leads to the formation of the title compounds **8** and **11** as a new class of cross-

conjugated phosphapolyenes. The structure of compound **8a** has been confirmed by an X-ray structural analysis.

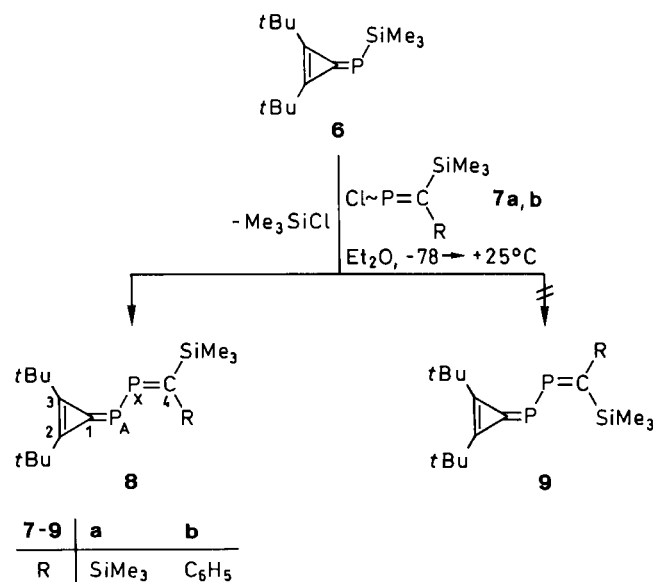
Die Entwicklung der Chemie des niederkoordinierten Phosphors ist entscheidend durch Fortschritte auf dem Gebiet der Phosphaalkene (**1A** ↔ **1B**) geprägt worden<sup>[3]</sup>. In letzteren hat der Phosphor gemäß **1B** eine positive, der Kohlenstoff eine negative Partialladung, sofern beide Atome nur C-Substituenten besitzen; dies entspricht auch den Pauling-schen Elektronegativitäten beider Elemente.



Im Gegensatz dazu besitzen die von uns erstmals synthetisierten Phosphatriafulvene **2A** ↔ **2B** unter starker Beteiligung der Grenzformel **2B** am Grundzustand eine inverse Verteilung der Elektronendichten<sup>[4,5]</sup>. Unser Ziel war nun, das gekreuzt konjugierte Bindungssystem von **2** durch eine weitere Phosphaalken-Einheit gemäß **5** zu verlängern und zu untersuchen, ob und wie weit dies Einfluß auf die Elektronenstruktur hat. Bisher ist bekannt, daß *P*-silylierte Phosphaalkene (**3**) durch Umsetzung mit *P*-halogenierten Phosphaalkenen (**4**) unter Abspaltung von Halogen-trimethylsilan in 2,3-Diphospha-1,3-butadiene (**5**) umgewandelt werden können<sup>[6,7]</sup>.

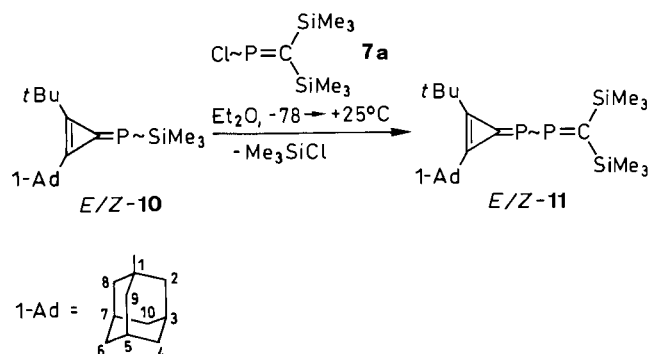
## Synthese der gekreuzt konjugierten Polyene **8** und **11**

Geeignete Ausgangsverbindungen zur Realisierung unseres Vorhabens sind die kürzlich von uns synthetisierten Phosphatriafulvene **6**, **10**<sup>[5]</sup> und die literaturbekannten Phosphaalkene **7a**<sup>[8]</sup> sowie **7b**<sup>[9]</sup>.



Äquimolare Mengen beider Reaktanden reagieren zwischen  $-78$  und  $+25^\circ\text{C}$  in Diethylether quantitativ unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung zu den Zielmolekülen **8a**, **b**. Innerhalb der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Erfassungsgrenze kann die Bildung der Diastereomeren **9a**, **b** nicht nachgewiesen werden.

Führt man ein analoges Experiment mit dem 1:1-Gemisch der *E/Z*-Isomeren **10** (die bisher nicht getrennt werden



konnten<sup>[5]</sup> aus, entsteht gleichfalls ein Gemisch aus den gekreuzt konjugierten Polymeren *E/Z*-11 (1:1, <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch). Auch hier gelang die Isomerentrennung bisher nicht<sup>[10]</sup>.

Erwartungsgemäß beobachtet man für die 2,3-Diphosphabutadiene **8a,b** und **11** (*E/Z*) im <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektrum ein AX-System (P-A: δ = 23.1–67.8, P-X: 363.3 bis 466.2, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 336–363.3 Hz). Die dramatische Hochfeldlage des Phosphorsignals im A-Teil von **8a,b** und **11** ist eigentlich nur mit inversen Elektronendichten im Phosphatritiafulvenanteil der Moleküle in Einklang zu bringen<sup>[5]</sup>.

Mit dieser Vorstellung harmonisieren auch die <sup>13</sup>C-Resonanzsignale der Dreiringkohlenstoffatome von **8a,b** und *E/Z*-11, die weitgehenden Cyclopropenylum-Charakter aufweisen<sup>[5]</sup>, d.h. bei reichlich tiefem Feld auftreten [C-1: δ = 175.6–176.8 (<sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 102.1–103.1, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 30.2 bis 34.4 Hz); C-2/C-3: δ = 162.0–164.4]. Der Kohlenstoff C-4 absorbiert bei δ = 191.4–195.6 (<sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 72.2 bis 88.7, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 0–6.0 Hz), was im Bereich „normaler“ Phosphaalkene liegt<sup>[11]</sup>. In den Verbindungen **8a,b** und *E/Z*-11 scheint also keine Wechselwirkung zwischen Phosphatritiafulven- und Phosphaalken-Einheit stattzufinden.

Ein wichtiger Hinweis auf die Konfiguration an der P/C-Doppelbindung von **8b** ergibt sich aus dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Wasserstoffatomsignale der Silylgruppe erscheinen als Dublett mit <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.2 Hz. Dies ist nur einsichtig, wenn Trimethylsilylrest und Elektronenpaar am Phosphor *cis*-Anordnung zueinander haben<sup>[12]</sup>. Hiermit harmoniert auch die Tatsache, daß nur ein Trimethylsilylgruppensignal von **8a** durch P-Kopplung (1.5 Hz) aufgespalten ist.

### Kristallstrukturanalyse von **8a**

Von **8a** konnte eine Kristallstrukturanalyse bei –170 °C angefertigt werden. Aus der ORTEP-Zeichnung ergibt sich eindeutig die *s-trans*-Anordnung in der 2,3-Diphospha-1,3-butadien-Einheit (Abb. 1). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1 aufgelistet.

Die P(1)–P(2)-Bindung ist mit 216.5(2) pm gegenüber der P–P-Einfachbindung, deren Mittelwert 225 pm beträgt<sup>[13]</sup>, leicht verkürzt. Die P(1)–C(4)-Bindung variiert mit 167.8(4) pm nur unwesentlich vom Mittelwert normaler Phosphaalkene (167 pm)<sup>[14]</sup>. Ähnliche Bindungslängen [P–P-Einfachbindung: 217.51(5), P=C-Doppelbindung: 168.4(5) pm] wurden für das strukturverwandte 1,2-Bis[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]diphosphan gefunden<sup>[6]</sup>. Ver-

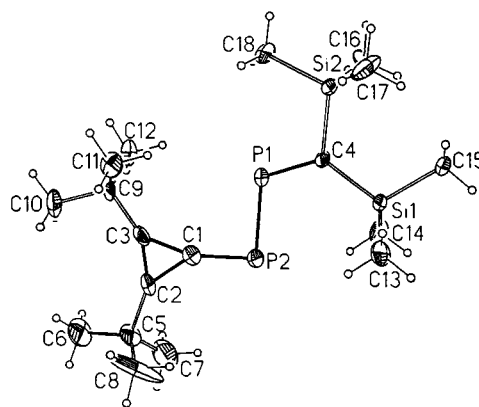
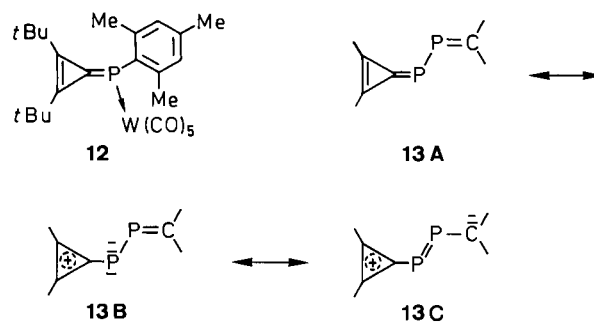


Abb. 1. Darstellung der Molekülstruktur von **8a**, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 216.4(2), P(1)–C(4) 167.8(4), P(2)–C(1) 173.2(5), Si(1)–C(4) 187.0(4), Si(2)–C(4) 187.1(5), C(1)–C(2) 140.3(6), C(1)–C(3) 142.2(7), C(2)–C(3) 133.1(7), C(2)–C(5) 149.7(7), C(3)–C(9) 148.9(7); P(2)–P(1)–C(4) 111.6(2), P(1)–P(2)–C(1) 93.8(2), P(2)–C(1)–C(2) 144.3(5), P(2)–C(1)–C(3) 156.4(7), C(2)–C(1)–C(3) 56.3(3), C(1)–C(2)–C(3) 62.6(4), C(1)–C(3)–C(2) 61.1(4), P(1)–C(4)–Si(1) 126.3(3), P(1)–C(4)–Si(2) 112.4(2), Si(1)–C(4)–Si(2) 121.2(2)

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **8a**; äquivalente isotrope *U*-Werte definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten *U<sub>ij</sub>*-Tensors

	x	y	z	<i>U<sub>eq/iso</sub></i>
P(1)	4137(1)	0	7925(1)	31(1)*
P(2)	3151(1)	–3(7)	9196(1)	41(1)*
Si(1)	689(1)	18(7)	6687(1)	29(1)*
Si(2)	3617(1)	2(6)	5728(1)	28(1)*
C(1)	4893(6)	135(15)	10064(4)	33(2)*
C(2)	5634(5)	44(20)	11084(3)	36(2)*
C(3)	6496(5)	8(17)	10436(3)	37(2)*
C(4)	2792(4)	–24(13)	6839(3)	24(1)*
C(5)	5390(6)	54(19)	12117(3)	38(2)*
C(6)	6838(8)	468(14)	12897(5)	83(6)*
C(7)	4196(15)	1150(18)	12173(10)	76(5)*
C(8)	4757(21)	–1247(14)	12246(9)	118(9)*
C(9)	7998(5)	–1(17)	10189(3)	38(2)*
C(10)	9292(6)	1(23)	11160(4)	53(2)*
C(11)	8105(13)	–1219(11)	9583(10)	36(4)*
C(12)	8127(14)	1320(13)	9582(10)	55(5)*
C(13)	96(15)	–1517(16)	7262(9)	59(6)*
C(14)	134(11)	1579(13)	7262(9)	43(4)*
C(15)	–409(5)	111(19)	5336(3)	38(2)*
C(16)	3044(15)	1544(15)	4956(9)	52(5)*
C(17)	2977(13)	–1531(15)	4939(11)	50(5)*
C(18)	5741(5)	53(17)	6114(3)	44(2)*

gleicht man schließlich die P(2)–C(1)-Bindungslänge von **8a** [173.1(5) pm] mit der des Phosphatritiafulvenwolframpentacarbonyl-Komplexes **12** [167.7(5) pm]<sup>[5]</sup>, so fällt eine Aufweitung um 5.4 pm auf.



Im Dreiring sind die Bindungen C(1)–C(2) und C(1)–C(3) [140.3(6) bzw. 142.2(7) pm] markant länger als die C(2)–C(3)-Bindung [133.1(7)], was auch für **12** zutrifft. Die Verhältnisse sind denen des Diphenylcyclopropenons [141.7 (Mittelwert) und 134.9 pm]<sup>[15]</sup> sehr ähnlich.

Die Diskussion der Bindungslängen im gekreuzt konjugierten Polyensystem von **8a** gestattet den Schluß, daß Grenzformel **13C** nur unwesentlich zur Beschreibung des Grundzustandes beiträgt; **8a** ist vielmehr als Resonanzhybrid gemäß **13A** ↔ **13B** aufzufassen, wobei der Beitrag der Grenzformel **13B** ungleich größer ist. Die stark unterschiedlichen <sup>31</sup>P-Resonanzen (s. dort) führen zum gleichen Schluß.

Schließlich sei erwähnt, daß der Polyenteil von **8a** weitgehend planar ist. Die Abweichungen von der Least-Squares-Ebene durch die Atome C(1), C(2), C(3), P(2), P(1) und C(4) betragen +9.0, –2.0, –3.4, –3.8, +0.4 und –2.0 pm, der Torsionswinkel C(4)–P(1)–P(2)–C(1) beträgt –176.3°.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Förderung. B. B. und H. M. sind dem Fonds der Chemischen Industrie für Promotionsstipendien zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. – IR: Perkin-Elmer 710B, Perkin-Elmer IR 394. – <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 360; Varian EM 390, Bruker AM 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). – <sup>31</sup>P-NMR: Bruker WP 200, Bruker AM 400 (85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard). – Alle Umsetzungen wurden unter getrocknetem, sauerstofffreiem Argon ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. – Die Lösungsmittel waren wasserfrei und wurden unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

**Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2,3-Diphospha-1,3-butadiene 8, 11:** Zu der Lösung der Phosphatriäthylene **6**, **10** in 20 ml Ether tropft man bei –78°C die Lösung des Phosphalkens **7** in 5 ml Ether und rührt weitere 30 min bei –78°C. Nach Auftauen wird das Lösungsmittel bei 20°C/5 · 10<sup>–2</sup> Torr entfernt. Umkristallisieren des Rückstandes aus *n*-Pentan liefert die analysenreinen 2,3-Diphosphabutadiene.

**1-[Bis(trimethylsilyl)methylen]-2-[2,3-di-tert-butyl-2-cyclopropenyliden]diphosphan (8a):** Aus 0.57 g (2.2 mmol) **6**<sup>[15]</sup> und 0.5 g (2.2 mmol) **7a**<sup>[16]</sup> erhält man 0.72 g (88%) **8a** als gelbe Kristalle vom Schmp. 115°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2968, 1685, 1479, 1397, 1366, 1254, 1203, 1046, 840, 686 cm<sup>–1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.59 [d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.5 Hz, 9H, *trans*-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.81 [s, 9H, *cis*-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.10, 1.38 [jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.5 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.4 Hz, *trans*-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.9 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.3 Hz, *cis*-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.5 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.8 [d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 7.8 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.6, 33.3 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 163.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 25.0, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, C-2), 164.3 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.0, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.0 Hz, C-3), 176.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 103.1, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.5 Hz, C-1), 192.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 88.4 Hz, C-4). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 23.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 337.1 Hz, P-A), 390.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 337.1 Hz, P-X).

C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (370.6) Ber. C 58.34 H 9.72 Gef. C 58.0 H 9.7

**2-[2,3-Di-tert-butyl-2-cyclopropenyliden]-1-[ $\alpha$ -(trimethylsilyl)-benzyliden]diphosphan (8b):** Aus 0.5 g (2.2 mmol) **6**<sup>[15]</sup> und 0.5 g (2.2 mmol) **7b**<sup>[16]</sup> erhält man 0.7 g (84%) **8b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 105°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 1790, 1586, 1475, 1460, 1395,

1362, 1281, 1265, 1230, 1200, 1140, 1040, 915, 865, 835, 755, 705, 680, 640 cm<sup>–1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.47 [d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.2 Hz, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.98, 1.35 [jeweils s, jeweils 9H, *t*Bu], 7.23 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.1 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 8.0 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.4, 27.9 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.5, 33.1 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 125.3, 126.6, 128.6, 128.7 (s, Aromaten-C), 148.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 25.3, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 12.6 Hz, *ipso*-Aromaten-C), 162.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 26.0 Hz, C-2), 163.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 11.9 Hz, C-3), 175.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 102.1, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 30.2 Hz, C-1), 195.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 72.2, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 3.8 Hz, C-4). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 29.9 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 317.0 Hz, P-A), 363.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 317.0 Hz, P-X).

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>P<sub>2</sub>Si (374.5) Ber. C 67.35 H 8.61 Gef. C 66.9 H 8.5

**(E/Z)-2-[2-(1-Adamantyl)-3-tert-butyl-2-cyclopropenyliden]-1-[bis(trimethylsilyl)methylen]diphosphan (E/Z-11):** Aus 0.38 g (1.14 mmol) **10**<sup>[15]</sup> und 0.25 g (1.14 mmol) **7a**<sup>[16]</sup> erhält man 0.46 g (90%) **E/Z-11** als gelbe Kristalle vom Schmp. 98°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2800, 1450, 1360, 1250, 1020, 835, 690 cm<sup>–1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.52 [d, <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 1.5 Hz, 9H, *cis*-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.7 [s, 9H, *trans*-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.10, 1.37 [jeweils s, 18H, *t*Bu], 1.5–2.3 (m, 30H, Adamantyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.5 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 13.3 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.9 [d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.3 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.7, 28.1 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 27.8 (s, Ad-C-3, -5, -7), 28.1 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.6, 33.3 [jeweils s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 35.1, 35.7 [jeweils s, Ad-C-1], 36.2, 36.4 [jeweils s, Ad-C-4, -6, -10], 39.6, 39.7 [jeweils s, Ad-C-2, -8, -9], 162.8–164.4 (m, C-2, -3), 176.5 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 102.8, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 33.5 Hz, C-1), 176.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 102.6, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 34.4 Hz, C-1), 191.7 (dd, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 88.7, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.0 Hz, C-4). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 63.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 336.0 Hz, P-A), 67.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 336.0 Hz, P-A), 465.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 336.0 Hz, P-X), 466.2 (d, <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 336.0 Hz, P-X).

**Kristallstrukturanalyse von 8a:** Die Strukturbestimmung erfolgte an einem Kristall der Größe ca. 0.43 · 0.21 · 0.18 mm mit einem R3m/V-Nicolet-Vierkreisdiffraktometer (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) bei 103 K. Das Kristallsystem ist monoklin, die Zelldimensionen, verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 44 zentrierten Reflexen im 2 $\Theta$ -Bereich 20–25° ergaben *a* = 908.9(2), *b* = 990.5(3), *c* = 1381.1(4) pm,  $\alpha$  =  $\gamma$  = 90°,  $\beta$  = 104.70(2)°, *V* = 1.2026(5) · 10<sup>9</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P*2<sub>1</sub> (Nr. 4), *Z* = 2,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.023 g cm<sup>–3</sup>,  $\mu$  = 0.27 mm<sup>–1</sup>. Die Datensammlung erfolgte bis 2 $\Theta_{\text{max}}$  = 45°C und erbrachte 1702 unabhängige Intensitäten, davon wurden 1422 als beobachtet eingestuft [*F*<sub>o</sub> ≥ 4 $\sigma$ (*F*)]. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren in der vollen Matrix nach *F* mit dem SHELXTL-Plus Programmpaket (Vers. 4.11/V). Es wurden 210 Parameter bei der Verwendung anisotroper Versetzungsfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden als starre Gruppen in berechneten Atompositionen (C–H-Abstand 96 pm, H–C–H-Winkel 109°) mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungsfaktoren in die Verfeinerung einbezogen. Die anisotropen Versetzungsfaktoren der Methyl-Kohlenstoffatome an C(5) deuten auf Fehlordnungen hin, die jedoch nicht aufgelöst werden konnten. Die Residualwerte betragen *R* = 0.0435, *R*<sub>w</sub> = 0.0510, *w*<sup>–1</sup> = [ $\sigma^2$ (*F*<sub>o</sub>) + 0.005 · *F*<sub>o</sub><sup>2</sup>], die maximale Restelektronendichte 0.33 · 10<sup>6</sup> e pm<sup>–3</sup> [16].

CAS-Registry-Nummern

**6:** 126688-81-1 / **7a:** 79454-85-6 / **7b:** 74483-17-3 / **8a:** 138387-07-2 / **8b:** 138387-08-3 / **(E)-10:** 136546-18-4 / **(Z)-10:** 136546-17-3 / **(E)-11:** 138387-09-4 / **(Z)-11:** 138387-10-7

[1] 52. Mitteilung: E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, M. Regitz, *Synthesis* **1991**, 1099–1107.

[2] Herrn Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet.

- <sup>[3]</sup> Übersicht: R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 157.
- <sup>[4]</sup> Kurzmitteilung: E. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5111–5114.
- <sup>[5]</sup> E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2843–2855.
- <sup>[6]</sup> R. Appel, W. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 938–950.
- <sup>[7]</sup> L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, L. S. Kachkovskaya, M. J. Povolotskii, I. I. Patsanovskii, Y. Z. Stepanova, E.A. Ishmaeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1987**, 57, 901; *Chem. Abstr.* **1988**, 108, 204691j.
- <sup>[8]</sup> R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2159–2160; E. Fuchs, M. Hermesdorf, W. Schnurr, W. Rösch, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 329–340.
- <sup>[9]</sup> R. Appel, *Inorg. Synthesis* **1986**, 24, 110–113.
- <sup>[10]</sup> Fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pentan führt zur Anreicherung eines Isomers. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit kommen chromatographische Trennungen z.B. an Kieselgel nicht in Frage.
- <sup>[11]</sup> Übersicht: K. Karaghiosoff in Lit.<sup>[3]</sup>, S. 463.
- <sup>[12]</sup> W. Schnurr, M. Regitz, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3951–3954; dort weitere Literatur.
- <sup>[13]</sup> F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A.-G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1–19.
- <sup>[14]</sup> S. Lit.<sup>[3]</sup>, S. 160.
- <sup>[15]</sup> Übersicht: T. Eicher, J. L. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1975**, 57, 1–109.
- <sup>[16]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 341, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[384/91]