

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SIND λ^5 -PHOSPHORINE CYCLISCHE PHOSPHONIUM-YLIDE ODER 6π -DELOKALISIERTE "AROMATISCHE" VERBINDUNGEN?

Karl Dimroth^a; Stefan Berger^a; Hans Kaletsch^a

^a Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, Marburg

To cite this Article Dimroth, Karl, Berger, Stefan and Kaletsch, Hans (1981) 'SIND λ^5 -PHOSPHORINE CYCLISCHE PHOSPHONIUM-YLIDE ODER 6π -DELOKALISIERTE "AROMATISCHE" VERBINDUNGEN?', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 10: 3, 305 – 315

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648108077381

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648108077381>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SIND λ^5 -PHOSPHORINE CYCLISCHE PHOSPHONIUM-YLIDE ODER 6π -DELOKALISIERTE "AROMATISCHE" VERBINDUNGEN?

KARL DIMROTH*, STEFAN BERGER, und HANS KALETSCH

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

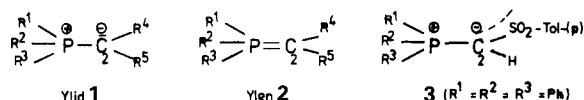
(Received November 11, 1980)

Im Gegensatz zu unseren früheren Anschauungen über eine 6π -delokalisierte elektronische Struktur **7** der λ^5 -Phosphorine geben wir jetzt der Ylidformel **6** den Vorzug. Anders als bei den üblichen Phosphonium-yliden mit Aryl- oder Alkyl-resten am Phosphor kann hier der elektropositive PXY-Teil durch viele unterschiedliche ihren Substituenten X und Y in praktisch beliebiger Weise hinsichtlich effektiven positiven Ladung verändert werden. Ähnliches gilt für den negativen Teil mit den delokalisierten 6π -Elektronen im Pentadien-Teil durch die Ring-Substituenten an C-2, 4 und -6. Die Ylid-Struktur **6** wird durch ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen und ^{13}C -Kopplungskonstanten gestützt. Die chemischen Verschiebungen der dem Phosphor benachbarten Ring-C-Atome 2 und 6 ändern sich relativ wenig durch die verschiedenen Substituenten am Phosphor oder am Ring; die $^1\text{J}_{\text{P-C } 3/6}$ -Kopplungskonstanten werden dagegen vor allem durch die Substituenten am Phosphor stark verändert. Wir schließen hieraus, daß nicht eine kovalente $3d\pi-2p\pi$ -Bindung, sondern eine ionische Wechselwirkung zwischen dem Phosphor und den C-Atomen 2 und 6 des Pentadien-Ring-Teils der entscheidende Faktor ist, der die λ^5 -Phosphorine, stabilisiert. Die Bindungsverhältnisse der Phosphonium-Ylide und λ^5 -Phosphorine finden demnach nicht in den Ylen-Formeln **2** bzw. **7**, sondern in den intramolekular ionischen Strukturen **1** bzw. **6** den besten Ausdruck.

Contrary to former ideas concerning the 6π delocalized electronic structure, **7**, of λ^5 -phosphorins, we now consider their structure as phosphonium ylides **6**. Unlike the normal phosphoniumylides with aryl or alkyl groups on the phosphorus, the electropositive part, PXY, can be varied very widely by various substituents X and Y, strongly influencing the positive charge at the phosphorus atom. Similarly the electronegativity of the pentadienyl-moiety with the delocalized 6π -electrons can be varied by changing the ring substituents in 2,4,6-position. Strong arguments for the ylide structure **6** can be made from the: ^1H -, ^{31}P - and ^{13}C -NMR shifts and ^{13}C -P-coupling constants. Whereas the ^{13}C -shifts of the ring atoms 2 and 6 are not greatly affected by the different substituents at the phosphorus or the ring C-atoms, the $^1\text{J}_{\text{P-C } 2/6}$ coupling constants are strongly influenced especially by different substituents X and Y at the phosphorus. We conclude that rather than a covalent $3d\pi-2p\pi$ bondings the chief is the ionic character of the P and the neighboring C-atoms 2 and 6 of the bonding factor anionic pentadienyl part of the ring. The intramolecular ionic ylide structures, **1** resp. **6**, of the phosphonium ylides resp. λ^5 -phosphorins are a much better description of their real structure in contrast to the ylene structures **2** resp. **7**.

EINLEITUNG

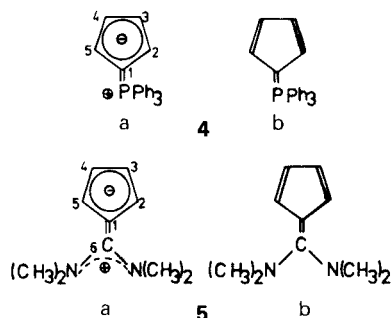
Über die Natur der chemischen Bindung zwischen einem vierfach substituierten Phosphoratom und einem dreifach substituierten Kohlenstoffatom gibt es bis heute keine gesicherte Klarheit. Neben Argumenten, die dafür sprechen, daß der Grundzustand vorwiegend als Ylid **1** anzusehen ist, in dem neben der P-C- σ -Bindung eine ionische Wechselwirkung zwischen dem positiven Phosphor und dem negativen Kohlenstoff vorliegt, gibt es etwa ebenso viele, die eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaars des C-2-Atoms mit einem unbesetzten d-Orbital des P-Atoms im Sinne einer kovalenten $3d\pi-2p\pi$ -Bindung als Ylen **2** befürworten.¹



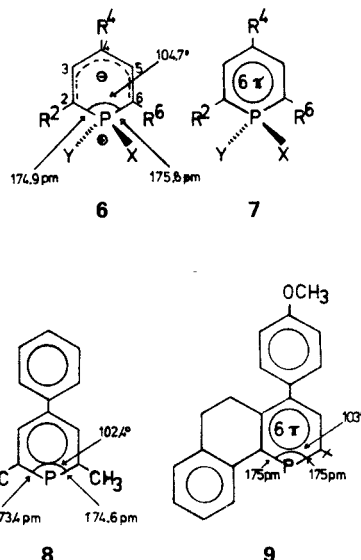
RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN

Aus Röntgenstrukturanalysen vieler inzwischen untersuchter Triphenylphosphonium-ylide² geht hervor, daß der C₂-P-Abstand deutlich kleiner ist als der zwischen P und C(Ph). So beträgt er im Methylentriphenylphosphoran (**1** bzw. **2** mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$, $\text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$) 166 pm gegenüber dem von P-C(Ph) von rund 182 pm.^{2a} Wird die negative Ladung C₂ durch elektronenanziehende

Reste R^4 und/oder R^5 delokalisiert, so wird auch der P-C₂-Abstand größer. Als Beispiel sei das Triphenyl(*p*-tolylsulfonyl)phosphoran (**3**) genannt, bei dem der P-C₂-Abstand auf 171 pm vergrößert ist, während sich der P-C(Ph)-Abstand mit 178–183 pm z.T. verkürzt.³ Das in unserem Zusammenhang besonders interessante und sehr eingehend untersuchte Cyclopentadienylidetriphenylphosphoran (**4**),⁴ bei dem nach **4a** die negative Ladung weitgehend in das 6 π -aromatische Cyclopentadienyl-Anion verlagert sein kann,^{5a} besitzt einen P-C₁-Abstand von 172 pm und einen P-C(Ph)-Abstand von im Mittel 181 pm.⁶ Der Vergleich mit dem 6,6-Dimethylfulven^{7a} oder dem stärker polaren 6,6-Bis(dimethylamino)fulven (**5**)^{7b} liefert einen C₁-C₆-Abstand von 134 bzw. 141 pm, der zwischen dem einer C-C-Einfach- und -Doppelbindung liegt. Von Trialkylphosphoniumyliden liegen unseres Wissens keine Röntgenstrukturen vor. Doch wurde beim Trimethylmethylenphosphoran im Gaszustand durch Elektronenbeugung ein P-CH₃-Abstand von 181 pm und ein P-CH₂-Abstand von 164 pm gemessen, die beide dem von



Triphenylmethylenphosphoran sehr nahe kommen.⁸ Die Frage der Bindungsart Phosphoniumylide oder -ylene, die anstelle der Arylreste R^1 , R^2 , R^3 in **1** bzw. **2** andere Atome oder Atomreste tragen, sind unseres Wissens röntgenographisch bisher nur in der Reihe der λ^5 -Phosphorine **6** bzw. **7** untersucht worden. In der Tab. I sind die wichtigsten Daten der Röntgenuntersuchungen von λ^5 -Phosphorin-Derivaten zusammengestellt. In allen Fällen ist der λ^5 -Phosphorinring praktisch eben, während die Substituenten X und Y am Phosphor über bzw. unter der Ringebene stehen und mit H, C₂, C₆ und ein mehr oder weniger verzerrtes Tetraeder bilden. Die Abstände P-C₂ und P-C₆ sind gleich groß und betragen in Mittel 173 pm, während der Winkel C₂-P-C₆ im Mittel 106° ist.

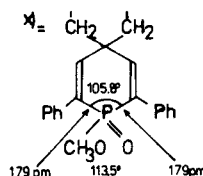


Diese Werte sind denen der ebenfalls ebenen 2,4,6-substituierten λ^3 -Phosphorine, von denen **8**^{2a} und **9**¹⁴ röntgenographisch vermessen wurden, hinsichtlich der P-C₂(C₆)-Abstände mit einem Mittelwert von 174 pm praktisch gleich, was auch dem Mittelwert zwischen einer C-P-Einfachbindung (182 pm) und C-P-Doppelbindung (166 pm^{2b}) entspricht. Der C₂-P-C₆-Winkel ist dagegen in den λ^5 -Phosphorinen—offenbar unter dem räumlichen Einfluß der X, Y-Substituenten—gegenüber den λ^3 -Phosphorinen etwa um 3.4° aufgeweitet. Da auch die C-C-Abstände im Ring in beiden Fällen nicht alternieren und denen isocyclischer Aromaten sehr ähnlich sind, liegt der Schluß nahe, daß es sich sowohl bei den λ^3 -als auch bei den λ^5 -Phosphorinen um Verbindungstypen handelt, die eine Delokalisierung aller 6 π -Elektronen über den zweifach wie auch über den vierfach koordinierten Phosphor ermöglichen. Während dies bei den λ^3 -Phosphorinen sicher der Fall ist,¹⁵ muß dieser Schlub für die λ^5 -Phosphorine trotz vieler chemischer, den Aromaten ähnlicher Eigenschaften^{16a} bezweifelt werden, zumal in dieser Stoffklasse zwischen P und C₂ bzw. C₆ 3d π -2p π -Bindungen anstelle der 2p π -2p π -Bindungen der λ^3 -Phosphorine vorliegen müßten. Die große Ähnlichkeit der Röntgenstrukturdaten allein kann nicht entscheiden, ob die Abstandsverkürzung zwischen P und C₂ bzw. C₆ in den λ^5 -Phosphorinen durch eine ionische (Ylid-) oder durch eine kovalente (Ylen-) Bindung zustande kommt bzw. wie groß der Einfluß jeder der beiden Faktoren ist.

TABLE I

Bindungsabstände und -winkel in λ^5 -Phosphorinen 6 (7)

λ^5 -Phosphorine 6 (7)				Abstände (pm)				Winkel (°)	
Nr.	$R^2 = R^6$	R^4	$X = Y$	P-C ₂	P-C ₆	P-X	P-Y	C ₂ /P/C ₆	X-P-Y
1 ^{9a}	CH ₃	Ph	CH ₃	175	176	181	182	104.7	—
Mittel					176		182		
2 ^{9b}	Ph	Ph	CH ₃	175	175	181	181	104.7	101.3
Mittel					175		181		
3 ¹⁰	Ph	Ph	OCH ₃	172	172	157	159	107.0	93.0
Mittel					172		158		
4 ¹¹	Ph	Ph	N(CH ₃) ₂	174	174	166	166	105.5	101.6
Mittel					174		166		
5 ¹²	Ph	NHCOCH ₃	OCH ₃	171	172	160	147	107.1	93.7
Mittel					172		154		
6 ¹³	Ph	x)	OCH ₃	172	171	157	159	106.7	93.9
				173	173	160	158	107.4	
Mittel					172		159	107.0	
Mittel-wert					173		—	106.0	—



THEORETISCHE ÜBERLEGUNGEN

Noch viel problematischer ist die Frage, ob die P-C₂ (oder C₆)-Abstandsverkürzung in den λ^5 -Phosphorinen nur durch die Donorwirkung der Elektronen der benachbarten sp²-C-Atome des anionischen Pentadienylrestes in dxy- und dyz-Orbitale unter Bildung von d π^a - und d π^b -Hybrid-Orbitalen zustandekommt und somit der Phosphor die cyclische 6 π -Konjugation unterbricht,¹⁷ oder ob, nach Berechnungen von Mason¹⁸ und Vilceanu¹⁹ ein voll aromatisches System anzunehmen ist, unter Erweiterung der Hückel-Regel auf d π -p π -Bindungen zwischen dem Phosphor und den benachbarten C-Atomen. Schweig und Mitarbb.²⁰ konnten auf Grund der Photoelektronenspektren und CNDO/2-Rechnungen zeigen, daß das tiefliegende besetzte MO im 2,4,6-Tri-tert-butylpyridin beim Ersatz des N durch P zum 2,4,6-Tri-tert-butyl- λ^3 -phosphorin zum höchstliegenden besetzten MO wird. Diese Ergebnisse wurden später auch für das unsubstituierte λ^3 -Phosphorin bestätigt.²¹ Aus CNDO/2-Rechnungen^{20b} und UV-Photoelektronenspektren²² an einer größeren Anzahl von λ^5 -Phosphorinen, deren Ionisations-potentiale erheblich über denen der λ^3 -Phosphorinen liegen, geht hervor, daß der

vierbindige Phosphor keine *vollständige* Konjugationssperre bilden *muss*. Durch Überlappung der 2p π MO an den C-Atomen 2 und 6 mit den leeren 3dxz- und dyz-Orbitalen am P-Atom könnte eine geringe Überlappung mit richtiger Phase möglich, sein so daß danach der Grundzustand der λ^5 -Phosphorine als eine Superposition der aus den beiden in den Grenzstrukturen 6 und 7 abzulesenden Elektronenverteilung aufgefaßt werden kann.²³

CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Jedes dieser Modelle stimmt mit den chemischen Eigenschaften der λ^5 -Phosphorine überein: Während im 4-methyl-substituierten Pyridin oder im 4-Methyl-N-alkylpyridiniumion aus der 4-Methylgruppe ein H⁺-Ion abgespalten werden kann, läßt sich bei dem 1,1-Dimethoxy-4-methyl-2,6-diphenyl phosphorin aus der 4-Methylgruppe ein H⁻-Ion eliminieren.²⁴ Ylid- oder Ylen-Formel 6 bzw. 7 führen hier zum gleichen Ergebnis. Ähnliches gilt auch für die elektrophile Substitution am Ring: Sie verläuft bei den λ^5 -Phosphorinen nach dem auch in der aromatischen Chemie üblichen Additions-Eliminations-Mechanismus.²⁵ Aber auch das Cyclopentadienyl-ylidentriphenylphosphoran (4)

wird ohne Schwierigkeiten elektrophil in 2-Stellung im Ring substituiert,^{4,5a} ähnlich wie auch Ylide in α - oder auch in γ -Stellung (bei Allyl) zum Phosphor elektrophil substituiert werden können. In diesen Fällen wird ein Proton abgespalten, ein Reaktionsverlauf, der von *Bestmann* als "Umylidierung" bezeichnet worden ist.²⁶

Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß anders als bei den bisher untersuchten Yliden²⁷ das Phosphoratom bei den λ^5 -Phosphorinen nahezu beliebige Heterosubstituenten tragen kann. Dadurch kann sowohl die Delokalisierung der positiven Ladung am Phosphor als auch die der negativen Ladung im Pentadienyl-Teil je nach dessen Substituenten in weitem Umfang variiert und gegebenenfalls zu einer ungewöhnlichen Stabilisierung des gesamten Systems führen.

DIPOLMOMENTE

Während das Dipolmoment für 2,4,6-Tri-tert-butyl- λ^3 -phosphorin 1.5 D und für 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin 1.54 D beträgt, wurden für 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin 1.3 D, für 4-(4-Chlorophenyl)-1,1-dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin 2.7 D²⁸ gemessen. Das Dipolmoment ist hierbei vom positiven P-Atom zum negativen Ring gerichtet. Die 1,1-Dimethoxygruppen verkleinern als elektronenanziehende Substituenten am Phosphor das Dipolmoment des substituierten λ^5 -Phosphorins. Interessant ist der Vergleich mit dem experimentell viel größer gefundenen Dipolmoment von **4** mit 7.0 D.^{4,5a} im Gegensatz zum 6,6-Dimethylfulven mit 1.48 D.^{5b}

ESR-SPEKTROSKOPIE

Untersuchungen von Kation-, Neutral- und Anion-Radikalen von λ^5 -Phosphorinen haben ergeben, daß die ^{31}P -Kopplungskonstanten mit Werten zwischen 1.6–3.2 mT relativ klein sind.²⁹ Das Phosphoratom hat also nur eine geringe Spindichte, die durch Spinpolarisation des im substituierten Pentadienyl-Teil delokalisierten freien Elektrons, nicht aber durch ein ungepaartes Elektron am Phosphor im Ring erklärt werden muß. Das gleiche gilt auch für Radikale der Triphenylmethylphosphorane, wie *Lucken* zuerst gefunden hat.³⁰

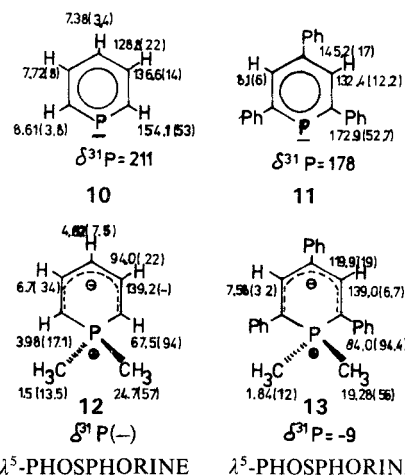
Daß auch die früher von uns beschriebenen λ^3 -Phosphor-Radikalkationen³¹ nur Kopplungskonstanten ähnlicher Größenordnung haben, hat uns zu einer gründlichen Nachuntersuchung veran-

laßt. Aus ihr hat sich ergeben, daß die gemessenen Spektren nicht den vermuteten λ^3 -Phosphorin-Radikalkationen sondern Oxidationsprodukten mit vier- bzw. fünfbindigem Phosphor³² zuzuschreiben sind.

NMR-UNTERSUCHUNGEN

^1H -NMR

Für das 1,1-Dimethyl- λ^5 -phosphorin (**12**) hat *Ashe*³³ gute Argumente gefunden, daß es im Gegensatz zum nicht substituierten 6π -aromatischen λ^3 -Phosphorin (**10**) nicht aromatisch ist, sondern als cyclisches Ylid formuliert werden muß.



$\delta^{13}\text{C}$ -NMR (rechte Seite) und $\delta^1\text{H}$ -NMR (linke Seite der Formeln), in Klammern $J_{\text{P}-^{13}\text{C}}$ bzw. $J_{\text{P}-\text{H}}$ [**12** und **13** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ **10** und **11** in CDCl_3 bzw. CD_2Cl_2].

Im λ^3 -Phosphorin **10** liegen die chemischen Verschiebungen aller 5 Ringprotonen mit $\delta = 8.6 - 7.4$ und $^1J_{\text{C}-\text{H}} = 157 - 161$ Hz im Bereich aromatischer Protonen, wie der Vergleich mit Benzol ($\delta = 7.37$ und $^1J_{\text{C}-\text{H}} = 159$ Hz) zeigt. Bei den von *Märkl*³⁴ und von uns¹⁶ untersuchten 2,4,6-substituierten λ^3 -Phosphorinen ist nur das Ringproton an C-3/5 und dessen $^1J_{\text{C}-\text{H}}$ -Kopplung einer ^1H -NMR Messung zugänglich. Seine chemische Verschiebung liegt im Bereich aromatischer Protonen, z.B. beim 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin **11** bei $\delta = 8.1$, aber mit deutlich kleinerer Kopplungskonstante $^1J_{\text{C}-\text{H}} = 156.1$ Hz. Diese ist auch etwas kleiner^{35a} als im Ethylen (156.4 Hz) und näher an der des Lithiumsalzes des Cyclopentadien-anions mit 153.6 Hz ($\delta_{\text{H}} = 5.54$).

Von den λ^5 -Phosphorinen ist als bisher einzige, im Kern nicht substituierte Verbindung nur das

1,1-Dimethyl- λ^5 -phosphorin (**12**) bekannt und NMR-spektroskopisch vermessen worden.³³ Auch hier liegen die Protonen an C-3/5 mit $\delta = 6.70$ noch bei niedrigem Feld nahe am aromatischen Bereich. Dagegen liegen die chemischen Verschiebungen der übrigen Protonen von **12** bei deutlich höherem Feld: an C-2/6 bei $\delta = 3.98$ und an C-4 bei $\delta = 4.62$.³³ Ihre $^1J_{C-H}$ -Kopplungskonstanten wurden nicht gemessen. Die Lage und ihr Vergleich mit **10** beweist aber eindeutig, daß in **12** im Gegensatz zu **10** kein Ringstrom und damit auch keine Delokalisierung des 6π -Systems über den vierfach koordinierten Phosphor angenommen werden kann. λ^3 - und λ^5 -Phosphorine haben demnach eine grundsätzlich verschiedene elektronische Struktur.

Vergleicht man das λ^5 -Phosphorin **12** mit einfachen Triphenyl- oder Trialkyl-methylen- oder -allyliden-phosphoranen,³⁵ so fällt auf, daß dort die Protonen am anionischen α -C-Atom—im Triphenylmethylenphosphoran mit $\delta = -0.39$ —bei erheblich höherem Feld liegen. Dies spricht für eine starke Lokalisierung der negativen Ladung am α -C-Atom. Die $^1J_{C-H}$ -Kopplung der salzfreien Ylide beträgt 153 Hz,^{38a} was etwa einem sp^2 -hybridisierten α -C-Atom entspricht.^{35a} An stabilisierten Yliden rücken die chemischen Verschiebungen der C-Atome am α -C-Atom nach höherem Feld, wie beim Allyliden-trimethyl-phosphoran nach $\delta = 1.73$, am γ -C-Atom nach $\delta = 2.12$ und 3.3 zu tieferem Feld. Man kann hieraus schließen, daß die Delokalisierung der negativen Ladung in den Phosphonium-yliden bei den δ_H -Verschiebungen zu einem analogen Effekt führt wie bei den λ^3 -Phosphorinen. Die $^3J_{P-H}$ -Kopplungskonstanten, die bei den λ^3 -Phosphorinen um 6 Hz liegen, sind bei den λ^5 -Phosphorinen mit Werten um 20–50 Hz wesentlich größer. Dies mag auf die anderen P-C-Winkel und die andersartige Hybridisierung des P-Atoms zurückzuführen sein. Im 1-Methyl- λ^4 -phosphorin-Anion mit koordinativ dreiwertigem Phosphor beträgt $^3J_{P-H}$ nur 8 Hz.³⁶

^{31}P -NMR

Bei allen λ^5 -Phosphorinen liegen die ^{31}P -Resonanzen bei höherem Feld als bei den im Ring gleichartig substituierten λ^3 -Phosphorinen. Während $\delta^{31}P$ von 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (**6/2**)† bei $\delta = -8$ liegt, absorbiert das

1,1-Difluor-2,4,6- λ^5 -phosphorin (**6/17**) bei +73 (s. Tab. 2). Trotz der verschiedenen Faktoren, welche für die chemische Verschiebung des ylidischen, koordinativ vierbindigen Phosphoratoms maßgebend sind,³⁷ kann man die $\delta^{31}P$ -Verschiebungen in der Reihe der sterisch sehr ähnlichen λ^5 -Phosphorine doch als ungefähres Maß für die Elektropositivität des Phosphoratoms verwenden.^{38a-d} Die ^{31}P -Werte der in der Tab. II aufgeführten λ^5 -Phosphorine liegen zwischen beiden Extremen der Verbindungen Nr. 2 und 17. Dies ermöglicht insbesondere bei den im Kern gleichartig durch drei Phenylreste an C-2, -4 und -6 substituierten λ^5 -Phosphorinen Nr. 2, 5, 6, 6a, 7, 16, 16a, 16b, 17 und 19, zu denen auch das 1,1-Bis(methylthio)-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin mit $\delta^{31}P = 41.8$ hinzukommt,³⁹ eine sinnvolle Aussage über die Größe der positiven Ladung am Phosphor.

Zwei verschiedene Substituenten X und Y am P-Atom ergeben $\delta^{31}P$ -Werte, die nicht exakt dem Mittelwert der δ -Werte von PXX und PYY entsprechen. Dies ist verständlich, da die chemische Verschiebung des Phosphors sich schon bei kleinen Winkeländerungen der Substituenten am P-Atom ändert.³⁷ Hingewiesen sei hier auch auf die Beobachtung, daß sich die $\delta^{31}P$ -Werte salzfreier Phosphonium-ylide und ihrer mit dem α -C-Atom reagierenden Lithium-Verbindungen bereits deutlich unterscheiden.^{38a}

^{13}C -NMR

Jakobsen⁴⁰ hat schon 1974 auf den großen Unterschied der ^{13}C -Verschiebungen, insbesondere der C-Atome 2/6 von λ^3 - und λ^5 -Phosphorinen, hingewiesen und daraus geschlossen, daß die elektronische Struktur der beiden Stoffklassen nicht gleich sein kann. So liegt die Absorption der C-Atome 2 und 6 im 2,4,6-Tri-tert-butyl- λ^3 -phosphorin **11** bei $\delta = 182.9$, im 2,4,6-Tri-tert-butyl-1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorin dagegen bei $\delta = 97.7$. Berücksichtigt man den Substituenteneffekt, der sich für die tert-Butyl-Gruppe aus 1,3,5-Tri-tert-butylbenzol mit $\delta = +21.6$ und für die Phenylgruppe aus 1,3,5-Triphenylbenzol mit $\delta = +14.6$ ergibt, so berechnet sich aus dem Mittelwert von 2,4,6-Triphenyl- und 2,4,6-Tri-tert-butyl- λ^3 -phosphorin für das von Ashe erstmals hergestellte, im Ring nicht substituierte λ^3 -Phosphorin ein $\delta^{13}C$ -2/6 = 159.8, was dem gefundenen Wert (154.1) sehr nahe kommt. Für $\delta^{13}C$ -2/6 des bisher nicht bekannt-

† Die Bezeichnungen der Verbindungen dieser Arbeit entsprechen denen der Tabelle Ia (ohne das Metallatom) der vorausgegangenen Arbeit.^{16P}

TABLE II
¹³C- und ³¹P-NMR-Daten der 2²-Phosphorine 6 (δ-Werte, J in Hz)

6 Nr.	R ² = R ⁶	R ⁴	X	Y	δC-2/6 (¹ J _{P-C}), δ (100.3)	δC-3/5 (2J _{P-C}), δ (4.4)	δC-4 (³ J _{P-C}), δ (15.5)	δX u. δY (J _{PX} u. J _{PY})	andere δ u. J _{PC}	δ ³¹ P	¹ J _{C-P}
1 = (12)	H	H	CH ₃	CH ₃	67.5 (94.0)	139.2 (-)	94.0 (22.0)	CH ₃ : 24.7 (57.0)	-	-	-
2 = (13)	Ph	Ph	CH ₃	CH ₃	84.0 (94.4)	139.0 (6.7)	111.9 (12.2)	CH ₃ : 19.3 (56.0)	-	-8	149.7
3*	Ph	Ph	CH ₃	C ₂ H ₅	-	-	-	-	-	-	-
4*	Ph	Ph	CH ₃	C(CH ₃) ₃	-	-	-	-	-	-	-
5	Ph	Ph	CH ₃	Ph	84.0 (96.0)	138.5 (6.2)	112.2 (12.4)	CH ₃ : 13.8 (69.4)	-	-6.5	-
6	Ph	Ph	CH ₃	OCH ₃	93.9 (110.4)	137.9 (4.7)	115.3 (14.9)	CH ₃ : 10.8 (105.2)	-	30	151.3
6a	Ph	Ph	CH ₃	OCH ₂ CH=CH ₂	94.6 (110.3)	137.7 (4.4)	115.6 (15.5)	OCH ₃ : 49.8 (4.7)	-	35	151.5
7	Ph	Ph	OCH ₃	OCH ₃	93.7 (135.5)	139.1 (10.2)	115.5 (17.0)	OCH ₃ : 52.4 (1.8)	-	65	151.3
8	Ph	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	92.8 (137.0)	140.7 (10.6)	109.7 (-)	OCH ₃ : 52.3 (-)	4-CH ₃ : 21.4	65	-
9	Ph	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	92.4 (137.9)	137.7 (9.8)	123.6 (15.0)	OCH ₃ : 52.5 (-)	4-C ₆ H ₅ : 34.6	64	-
10	Ph	CH ₂ Ph	OCH ₃	OCH ₃	93.0 (137.1)	141.0 (10.1)	114.1 (17.6)	OCH ₃ : 52.6 (-)	4-CH ₃ : 42.7	65	-
15	Ph	N=N-Ph	OCH ₃	OCH ₃	97.1 (131.3)	137.9 (10.2)	134.3 (14.5)	OCH ₃ : 53.5 (2.2)	-	67	-
15a	Ph	NO ₂	OCH ₃	OCH ₃	96.9 (129.9)	137.7 (10.3)	127.7 (5.0)	OCH ₃ : 53.7 (3.0)	-	65	160.8
15b	Ph	CN	OCH ₃	OCH ₃	96.9 (131.7)	143.2 (10.3)	84.8 (21.6)	OCH ₃ : 52.8 (2.1)	4-C≡N: 122.2 (2.1)	64	157.3
15c	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	OCH ₃	OCH ₃	97.0 (134.2)	136.6 (10.3)	119.8 (17.4)	OCH ₃ : 51.4 (-)	-	-	-
16	Ph	Ph	OCH ₃	F	95.8 (147.6)	139.2 (7.2)	117.7 (20.5)	OCH ₃ : 54.2 (-)	² J _{PC} = 25.3	70	152.4
16a	Ph	Ph	Cl	Cl	102.8 (110.2)	138.9 (8.8)	121.4 (23.9)	F: -29.4 (1023)	³ J _{PC} = 10.6 ⁴ J _{P-C} = 8.4	17	156.6
16b	Ph	Ph	Cl	F	94.9 (133.0)	139.0 (7.7)	120.2 (23.2)	F: 46.4 (1065)	² J _{CF} = 22.9 ³ J _{CF} = 10.9 ⁴ J _{CF} = 8.6	59	-
17	Ph	Ph	F	F	95.7 (157.0)	139.7 (12.5)	119.1 (23.2)	F: 47.5 (1040)	4-C ₆ H ₅ : 35.0	73	-
18	Ph	C(CH ₃) ₃	F	F	94.9 (157.6)	127.8 (7.2)	136.2 (-)	F: -50.62 (1041)	-	71	-
18a	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	F	F	101.4 (151.5)	135.3 (12.4)	123.2 (23.4)	F: -30 (1033)	-	-	-
19	Ph	Ph	N(Et) ₂	N(Et) ₂	95.4 (121.1)	137.7 (9.5)	111.6 (13.7)	CH ₃ : 39.2 (4.3)	(-)	42	149.0

* Nicht rein dargestellt.

ten, im Ring nicht substituierten 1,1-Dimethoxy- λ^5 -phosphorins berechnet man auf analoge Weise $\delta^{13}\text{C-2/6} = 76.1$. Das einzige bisher bekannte im Ring nicht substituierte λ^5 -Phosphorin, ist das von *Ashe* synthetisierte 1,1-Dimethyl- λ^5 -phosphorin (**12**), dessen $\delta^{13}\text{C-2/6} = 67.5$ beträgt.³³ Aus dem gemessenen $\delta^{13}\text{C-2/6} = 84.0$ berechnet man für **6/1 = 12** mit dem oben genannten Substituenteneffekt der Phenylgruppe $\delta^{13}\text{C-2/6} = 69.4$. Der Wert weicht nur wenig von dem von *Ashe* gefundenen Wert (67.5) ab. Hieraus und aus den weiteren in der Tab. II angegebenen ^{13}C -Verschiebungen muß man schließen, dass sich die Elektronenstruktur des im Ring nicht substituierten λ^5 -Phosphorins **12** nicht wesentlich von den durch Substituenten in 2,4,6-Stellung stabilisierten λ^5 -Phosphorinen unterscheidet. Während sich aus den ^{13}C -Resonanzen der λ^3 -Phosphorine ergibt, daß es sich um durch einen Ringstrom stabilisierte 6π -Heteroaromaten handelt, zeigen die der λ^5 -Phosphorine große Ähnlichkeit mit Phosphonium-yliden. Untersucht man, welchen Einfluß bei sonst gleichartig substituierten 1,1-Dimethoxy-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorinen verschiedenartige Substituenten an C-4 des Heteroringes auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte an C-4 und den übrigen Ring-C-Atomen haben, so erkennt man aus den Beispielen Nr. 7–15 b der Tab. II, daß dieser dem gleicher Substituenten in der Benzolreihe⁴¹ sehr ähnlich ist.


Insgesamt reagiert das λ^5 -Phosphorin-System allerdings etwas stärker auf Substituenteneinflüsse als Benzol. Dies wird besonders deutlich bei der Nitro- oder Cyangruppe in den Verbindungen Nr. 15a und 15b auf die "meta"-Position 2,6. Das π -System der λ^5 -Phosphorine ist demnach etwas leichter polarisierbar ("weicher") als das isocyclischer Aromaten.

Aus der Tab. II läßt sich entnehmen, daß die chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome 3 und 5 der verschiedenen λ^5 -Phosphorine trotz ihrer sehr verschiedenen Substituenten an C-4 oder am Phosphoratom stets bei tiefem Feld, meist in dem Bereich von $\delta = 138$ –140 liegen. Extremwerte finden sich bei Nr. 18 mit $\delta = 127.8$ und bei Nr. 15b mit $\delta = 143.2$. Die Tieffeldverschiebung an C-3 entspricht ganz derjenigen der β -C-Atome von Allylphosphonium-yliden oder der β -C-Atome von konjugierten Dienylanionen.^{42,43}

Im 1,1-Dimethylcyclohexadienyl-anion, das strukturell den λ^5 -Phosphorinen am nächsten steht, absorbieren die C-Atome 3/5 bei $\delta = 127.9$, während die Absorption von C-2/6 bei $\delta = 91.7$

TABLE III

$\delta^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und $J_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten (in Hz) einiger Phosphonium-ylide

	$\delta\text{C-1}$ ($^1J_{\text{P-C}}$)	$\delta\text{C-2/5}$ ($^2J_{\text{P-C}}$)	$\delta\text{C-3/4}$ ($^3J_{\text{P-C}}$)
$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH}_2^{\ominus}$ 1	5.3 (100)	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{P}^{\oplus}\text{-CH}_2^{\ominus}$ 1	2.4 (88)	—	—
$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-}\overset{\ominus}{\text{CH}}\text{---}\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{---}\text{CH}_2$ 1 2 3	28.7 (131.4)	137.9 (7.2)	90.7 (20.4)
$(\text{CH}_3)_3\text{P}^{\oplus}\text{-}\overset{\ominus}{\text{CH}}\text{---}\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{---}\text{CH}_2$ 1 2 3	32.3 (121)	137.5 (9)	83.9 (21)
$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{-}$  (4a) (1)	78.3 (131.1)	117.2 (15.7)	114.6 (18.0)

und die von C-4 bei 78.1 liegt.⁵⁰ Einfache MO-Rechnungen ergeben, daß die β -C bzw. 3/5-C-Atome die geringste Ladungsdichte und somit die größte Tieffeldverschiebung aufweisen.⁵⁰

Ein Vergleich der λ^5 -Phosphorine mit den 1,1-Dimethylcyclohexadienyl-anion zeigt, daß die dem P-Atom benachbarten C-Atome 2/6 bei weitaus höherem Feld liegen als C-4. Doch finden wir den gleichen Effekt auch bei Triphenyl- oder Trimethylphosphonium-yliden mit einem Allylrest am Phosphor. Auch hier ist das dem Phosphor benachbarte C-Atom wesentlich stärker abgeschirmt als das γ -C-Atom.

Nach Tab. III führt die Delokalisierung der negativen Ladung der Phosphonium-ylide zu einer erheblichen Tieffeldverschiebung der α -C-Resonanz. Besonders deutlich ist dies beim Cyclopentadienyltriphenylphosphonium-ylid (**4a**), wo die Verschiebung der dem Phosphor benachbarten C-Atome bereits ähnlich wie die der beiden C-Atome 2 und 6 der λ^5 -Phosphorine ist. Auch J_{PC} für das α -, β - und γ -C-Atom in den beiden Allylphosphonium-yliden und in **4a** ist analog den J_{PC} -Werten der λ^5 -Phosphorine an C-2/6, C-3/5 und C-4.

Im Gegensatz zu den bisher bekannten und näher untersuchten Phosphonium-yliden mit drei Aryl- oder Alkylgruppen am Phosphor^{42,43} ermöglichen unsere Untersuchungen an den λ^5 -Phosphorinen auch solche Phosphoniumylide leicht darzustellen und zu untersuchen,²⁷ bei

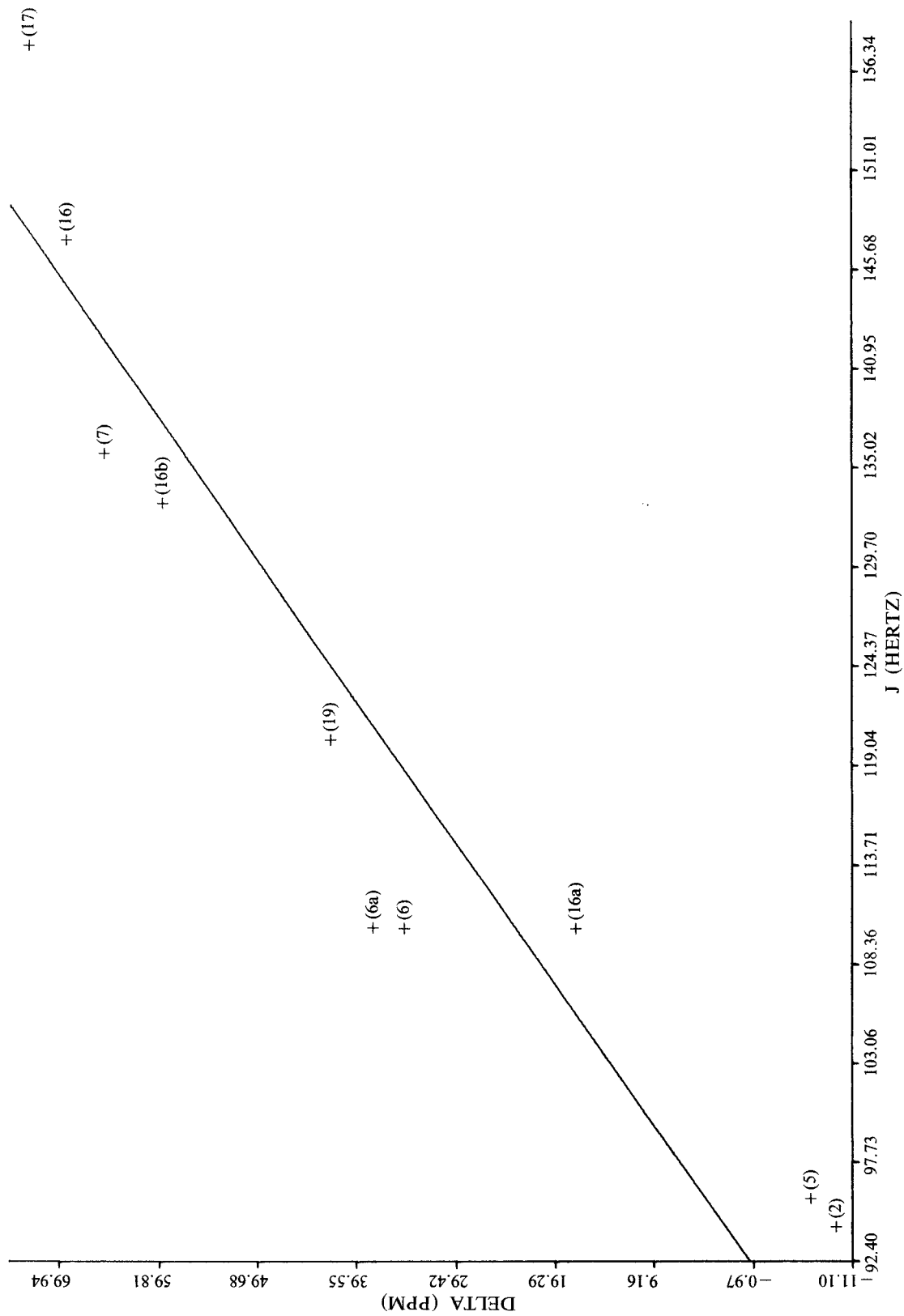


ABBILDUNG 1 δP gegen $^1J_{P-C_{2/6}}$ Korrelationskoeffizient = 0.97

denen der Phosphor auch Heteroatome oder über Heteroatome gebundene Gruppen X und Y, wie OR, SR, Cl, F oder NR_2 trägt. Bei der Messung ihrer ^{13}C -Absorptionen fällt auf, daß der Einfluß dieser Reste auf die chemische Verschiebung der Ring-C-Atome, von denen hier vor allem die C-Atome 2/6 besonders interessieren, erstaunlich gering ist. Trägt man die δ -Werte von den im Ring jeweils gleichartig substituierten 2,4,6-Triphenyl- λ^5 -phosphorinen mit $\text{X} = \text{Y} = \text{CH}_3$, $\text{N}(\text{Et})_2$, OCH_3 , Cl, F und Nr. 2, 7, 16a, 17 und 19 der Tab. II gegen ihre $\delta^{31}\text{P}$ -Werte als ungefähres Maß der positiven Ladung am Phosphor auf, so ergibt sich keine sinnvolle Beziehung. Das gleiche gilt für $^1\text{J}_{\text{P-C}2/6}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$. Wir schließen hieraus, daß die λ^5 -Phosphorine als cyclische Ylide anzusehen sind, bei denen in erster Näherung der positive über PXY delokalisierte Teil weitgehend unabhängig ist von dem negativen über die fünf C-Atome delokalisierten Pentadienyl-Teil.

Im Gegensatz zu den relativ geringen Unterschieden der chemischen Verschiebung der ^{13}C -Resonanz an C-2/6 (sie betragen im Extremfall 17.4 ppm, bei bgeichartig im Kern substituierten λ^5 -Phosphorinen sogar nur 11.7 ppm), steigen die $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten mit den Ringatomen C-2/6 von dem 1,1-Dimethyl- λ^5 -phosphorin (Nr. 2, Tab. II) mit 94 Hz zu dem 1,1-Difluor- λ^5 -phosphorin (Nr. 17, Tab. II) auf 157 Hz. Ein solch großer Gang bei einer Reihe analoger Verbindungen ist ungewöhnlich und bedarf besonderer Beachtung. Trägt man die $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten gegen die $\delta^{31}\text{P}$ -Verschiebungen auf, so findet man eine relativ gute Korrelation.

Auch die $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten von λ^5 -Phosphorinen mit unterschiedlichen Substituenten X und Y am Phosphor fügen sich, sofern die Substituenten im Ring die gleichen sind, mit nur sehr geringer Abweichung als Mittelwerte aus denen mit gleichem X und Y berechneten in die in Tab. I dargestellte Korrelation ein. (Abbildung 1).

Besser noch ist die Korrelation von ^1J mit der durch ESCA-Messungen ermittelten Größe der positiven Ladung des P-Atoms von λ^5 -Phosphorinen, wie Knecht⁴⁶ gefunden hat. Ein Zusammenhang mit den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten an C-2/6 besteht auch hier nicht.

Zur Deutung der $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungskonstanten von Phosphonium-yliden wird meist die Wechselwirkung des unverbundenen Elektronenpaars am α -C-Atom mit einem leeren d-Orbital im Sinne einer $3d\pi 2p\pi$ -Bindung herangezogen.^{1,38b,44,45} Da jedoch die chemische Verschiebung durch C-

Atome in den λ^5 -Phosphorinen relativ konstant bleibt und nicht mit $\delta^{31}\text{P}$ korreliert, postulieren wir, daß hier für die Größe $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ nicht der kovalente Anteil, sondern die Polarität der P-C-Bindung maßgebend ist. Die Situation ist ähnlich wie bei Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 4 vom Typ $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CH}$, bei denen $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ von $\text{R} = \text{Ph}$ zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und OC_2H_5 von 164.6 auf 224.0 und 294.0 Hz ansteigt, während sich $\delta\text{C-1}$ kaum ändert.⁴⁸ Eine relativ große Änderung von $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ findet man auch in der Reihe $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{CH}_3$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}=\text{CH}$ (von 73 auf 97.8 und 164.6 Hz),⁴⁴ doch dürfte diese in erster Linie durch die verschiedenartige Hybridisierung des α -C-Atoms bedingt sein.

Wir schließen aus diesen Untersuchungen, daß die λ^5 -Phosphorine als intramolekular ionische Verbindungen im Sinne der Ylid-Formel 6 aufzufassen sind und im Gegensatz zu früheren Vorstellungen eine Überlappung des ungepaarten Elektrons mit einem d-Orbital^{47a-c} keine wesentliche Rolle für die Beschreibung des Grundzustandes spielt.

Die gleichen Überlegungen dürften auch für die übrigen Phosphonium-ylide zutreffen, so daß auch deren Grundzustand nicht als Ylen 2 sondern als Ylid 1 zu beschreiben ist. Dies steht nicht im Widerspruch zu den aus Röntgenstrukturuntersuchungen gemessenen P-C-Abständen oder den Messungen von Photoelektronenspektren einer Reihe von Phosphonium-yliden, gleiches gilt für die theoretischen Rechnungen auf CNDO/2-Basis. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse sich nur geringfügig ändern, wenn man eine Beteiligung der d-Elektronen an der P-C-Bindung mit heranzieht.⁴⁹

SCHLUSSBEMERKUNG

Die Schreibweise der Phosphonium-ylide als Ylene $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}_2$ mit einer $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung ist auf jeden Fall irreführend und sollte vermieden werden. Sie gibt Anlaß zu der falschen Vorstellung, daß die $\text{P}=\text{C}$ "Doppelbindung" eine ähnliche Bindung sei wie die Doppelbindung etwa bei $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, $\text{O}=\text{CR}_2$, $\text{R}-\text{N}=\text{CR}_2$ oder auch $\text{R}-\text{P}=\text{CR}_2$ und $\text{S}=\text{CR}_2$. Da aber bei Ylenen, falls überhaupt,^{1,47} eine $3d\pi 2p\pi$ -Bindung vorliegen müßte, während es sich bei den anderen Beispielen um $2p\pi 2p\pi$ -Bindungen handelt, $3d$ -Orbitale jedoch diffus und bei relativ hoher Energie liegen, sind beide Bindungsarten grundsätzlich verschieden.

Wie wir zeigen konnten, haben die Phosphonium-ylide außer der σ -P-C-Bindung fast ausschließlich eine polare $R_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}R_2$ Ylid- und keine kovalente Ylen-Bindung. Wir möchten daher vorschlagen, den semipolaren Charakter der $\overset{+}{P}-\overset{-}{C}$ -Bindung der Phosphonium-ylide in Zukunft auch durch die obige Schreibweise klar erkennen zu geben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für ihre finanzielle Unterstützung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die 1H -, ^{13}C -, ^{31}P und ^{19}F -NMR-Spektren der λ^5 -Phosphorine wurden an den Kernresonanzgeräten Varian XL-100-15, CFT-20 und Joel FX-100 in $CDCl_3$ aufgenommen. Die Zuordnungen der ^{13}C -Resonanzen (δ -Werte) erfolgte nach Standardverfahren durch die zusätzliche Aufnahme von off-resonance-Spektren und von 1H -gekoppelten ^{13}C -Spektren nach dem gated-decoupling Verfahren. Positive δ -Werte liegen stets bei tieferem Feld als der Standard (TMS für 1H - und ^{13}C -, 85proz. H_3PO_4 für ^{31}P -, $CFCl_3$ für ^{19}F -NMR).

Die Synthesen der λ^5 -Phosphorine sind, soweit sie nicht bereits beschrieben sind, in der vorstelen der Arbeit⁵¹ im Zusammenhang mit den Metalltricarbylkomplexen^{1b} mitgeteilt.

LITERATUR

1. Zusammenfassende Monographie: H. Kwart und H. G. King, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus, and Sulfur (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1977).
2. (a) J. C. J. Bart und J. J. Daly, *Angew. Chem.*, **80**, 843 (1968), *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **7**, 811 (1968); (b) Zusammenfassende Literaturangaben: J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B*, **1969**, 350; A. T. Vincent und P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 617.
3. P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 5785.
4. F. Ramirez und S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 67, 6167 (1957).
5. (a) Z. Yoshida, S. Yoneda und Y. Murata, *J. Org. Chem.*, **38**, 3537 (1973); (b) G. W. Wheland und D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **17**, 264 (1949).
6. H. L. Ammon, G. L. Wheeler und P. H. Watts Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6158 (1973).
7. (a) N. Norman und B. Post, *Acta Crystallogr.*, **14**, 503 (1961); (b) R. Böhme und H. Burzlaff, *Chem. Ber.*, **107**, 832 (1974).
8. E. A. V. Ebsworth, Th. E. Fraser, und D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.*, **110**, 3494 (1977). E. A. V. Ebsworth, D. A. Rankin, R. Zimmer-Glasser, und H. Schmidbaur, *ebenda*, **113**, 1637 (1980) bestimmen durch Elektronenbeugung in der Gasphase von $(CH_3)_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}(SiCH_3)_2$ den P-C-Abstand mit 165.3 pm.
9. (a) J. J. Daly und G. Märkl, *Chem. Commun.*, **1969**, 1057; (b) J. J. Daly, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1832; (c) M.-K. Whangbo, S. Wolf, und F. Bernardi, *Can. J. Chem.*, **53**, 3040 (1975); H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 353 (1977).
10. U. Thewalt, *Angew. Chem.*, **81**, 783 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 769 (1969).
11. U. Thewalt, Ch. Bugg und A. Hettche, *Angew. Chem.*, **82**, 933 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 898 (1970); U. Thewalt und Ch. E. Bugg, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **28**, 871 (1972).
12. T. Debaerdemaeker, *Cryst. Struct. Commun.*, **1979**, 309.
13. T. Debaerdemaeker, H. H. Pohl und K. Dimroth, *Chem. Ber.*, **110**, 1497 (1977).
14. W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis, und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 6227.
15. Zusammenfassung: A. J. Ashe III, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 153 (1978).
16. (a) Zusammenfassung: K. Dimroth, *Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.)*, **38**, 1 (1973); (b) K. Dimroth, M. Lückoff und K. Kaletsch, Phosphorus and Sulfur (vorstehende Arbeit).
17. G. Märkl, *Angew. Chem.*, **77**, 1109 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 1023 (1965).
18. S. F. Mason, *Nature (London)*, **205**, 495 (1965).
19. R. Vilceanu, A. Balint und Z. Simon, *Nature (London)*, **217**, 61 (1968).
20. (a) H. Oehling, W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.*, **83**, 723 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 656 (1971); (b) H. Oehling und A. Schweig, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 4941.
21. C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe, III, D. T. Clark, U. T. Cobley, D. Kilcast und I. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 928 (1973), siehe besonders Fußnote.¹³
22. A. Schweig, W. Schäfer und K. Dimroth, *Angew. Chem.*, **84**, 636 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 631 (1972).
23. W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4410 (1976).
24. K. Dimroth, W. Schäfer und H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 839.
25. W. Schäfer und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 843; ferner Lit.^{16,13} sowie G. Märkl und R. Liebl, *Synthesis*, **1978**, 846.
26. H. J. Bestmann, *Chem. Ber.*, **95**, 58 (1962); Zusammenfassung: H. J. Bestmann und R. Zimmermann, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **20**, 1 (1970).
27. Phosphonium-ylide mit Heteroatomen wie Cl am Phosphoratom, das durch viele andere Nucleophile ausgetauscht werden kann, wurden—unabhängig von unseren Arbeiten und auf ganz anderen Wegen—von O. I. Kolodieznyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **49**, 104 (1979), Engl. Übersetzung: *J. Gen. Chem. U.S.S.R.*, **49**, 88 (1979), und dort zitierten früheren Arbeiten, aufgefunden und eingehend untersucht.
28. W. Städe und K. Dimroth, unveröffentlicht, siehe auch Lit.^{16a}
29. K. Dimroth und W. Städe unveröffentlicht; K. Dimroth Lit.^{16a} und Chimie Organique du Phosphore, Paris 1969; Edit. du Centre National de la Recherche, Paris (VIIe) 1970, Nr. 182, 139, siehe auch Lit.³²
30. E. A. C. Lucken und C. Mazeline, *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1074; **1967**, 439; H. M. Buck, A. H. Huizer, S. J. Oldenburg und P. Shipper, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **89**, 1085 (1970).
31. K. Dimroth, N. Greif, H. Perst und F. W. Steuber, *Angew. Chem.*, **79**, 58 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 85 (1967); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber, *Angew. Chem.*, **79**, 725 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 711 (1967).
32. W. Heide, Dissertation, Univ. Marburg 1979; K. Dimroth und W. Heide, *Chem. Ber.* im Druck.

33. A. J. Ashe und T. W. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7861 (1976); siehe auch Lit.¹⁵
34. G. Märkl, *Lect. Heterocycl. Chem.*, **1**, 69 (1972).
35. H. J. Bestmann und J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3936 (1973); H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.*, **101**, 595 (1968); W. Malisch, D. Rankin und H. Schmidbaur, *ebenda*, **104**, 145 (1971).
35. (a) P. T. Narisimhan und M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1428 (1966).
36. A. J. Ashe und T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 407.
37. M. M. Crutchfield, C. H. Dungen, J. H. Letcher, V. Mark und J. R. van Wazer, ³¹P-Nuclear Magnetic Resonance (Interscience Publ., John Wiley and Sons, New York-London-Sydney, 1967). (Topics in Phosphorus Chem., Vol. 5).
38. (a) T. A. Albright und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **41**, 1168 (1976); (b) T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2942 (1975); (c) G. P. Schiemenz, *Phosphorus*, **3**, 125 (1973); (d) F. Ramirez, O. P. Madan und C. P. Smith, *J. Org. Chem.*, **30**, 2284 (1965).
39. H. Kanter, Dissertation, Univ. Marburg 1973, S. 87; H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, *Chem. Ber.*, **110**, 395 (1977).
40. T. Bundgaard, H. J. Jakobsen, K. Dimroth und H. H. Pohl, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 3179.
41. Siehe z.B., J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy* (Academic Press, New York und London, 1972).
42. K. A. Ostoja Starzewski und H. tomDieck, *Phosphorus*, **6**, 177 (1976); siehe auch Lit.^{38a}
43. G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7736 (1973).
44. T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.*, **40**, 3437 (1975).
45. T. A. Albright, *Org. Magn. Reson.*, **8**, 489 (1976).
46. J. Knecht, Publikation in Vorbereitung.
47. (a) D. A. Bochvar, N. P. Gambaryan und L. M. Epshtein, *Usp. Khim.*, **45**, 1316 (1976), *Engl. Übersetzung: Russ. Chem. Rev.*, **45**, 660 (1976).
48. R. M. Lequan, M.-J. Pouet und M.-P. Simmonin, *Org. Magn. Reson.*, **7**, 392 (1975).
49. K. A. Ostoja Starzewski und H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8486 (1976).
50. R. B. Bates, S. Brenner, C. M. Cole, E. W. Davidson, G. D. Forsythe, D. A. McCombs und A. S. Roth, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 926 (1973).
51. K. Dimroth, St. Berger und H. Kaletsch, *Phosphorus and Sulfur*.