

Chem. Ber. 115, 669–682 (1982)

Carbene, 25<sup>1)</sup>

## Ungewöhnliche Cycloadditionen von (Diphenylmethyl)phenylphosphanoxid („Triphenylphosphen“) mit Tropon und Tetracyclon

Gerhard Maas, Manfred Regitz\*, Klaus Urgast, Matthias Hufnagel und Helmut Eckes

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 1. Juni 1981

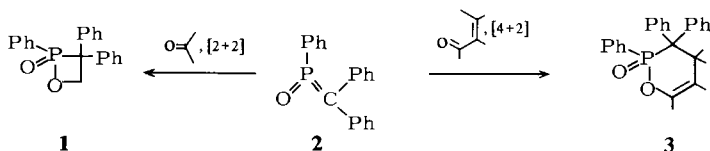
Photolytisch aus dem  $\alpha$ -Diazophosphanoxid **4** erzeugtes Phosphen **2** geht [8 + 2]-Cycloaddition mit Tropon zum Bicyclus **8** ein, der thermisch zu **7** isomerisiert werden kann. Mit Tetracyclon reagiert durch Thermolyse von **4** erhaltenes Phosphen **2** sowohl unter [6 + 2]- als auch unter [12 + 2]-Cycloaddition (Bildung von **13** und **14**). Von **8** und **13** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

Carbenes, 25<sup>1)</sup>

### Unusual Cycloaddition Reactions of (Diphenylmethylene)phenylphosphane Oxide („Triphenylphosphene“) with Tropon and Tetracyclone

[8 + 2]-Cycloaddition of phosphene **2**, generated photolytically from the  $\alpha$ -diazophosphane oxide **4**, with tropon leads to the formation of the bicyclus **8** which can be isomerized thermally to **7**. Phosphene **2**, obtained by thermolysis of **4**, reacts with tetracyclone both under [6 + 2]- and [12 + 2]-cycloaddition (formation of **13** and **14**). X-ray structure analyses were performed from **8** and **13**.

(Diphenylmethyl)phenylphosphanoxid („Triphenylphosphen“) (**2**) ist ein nur kurzlebiger Vertreter der Phosphor(V)-Verbindungen mit der Koordinationszahl 3<sup>2)</sup> und wird durch Photolyse des  $\alpha$ -Diazophosphanoxids **4** erzeugt; hierbei lagert sich das primär erzeugte Phosphorylcarben unter P/C-Phenylverschiebung in das Heterocumulen **2** um<sup>2,3)</sup>.

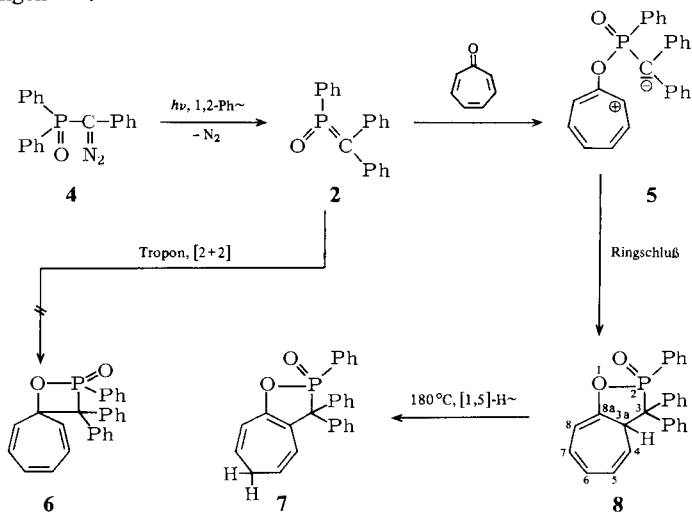


Bisher ist dieses u. a. durch [2 + 2]-Cycloaddition mit Aldehyden, die zu den 1,2 $\lambda^5$ -Oxaphosphetanen **1** führt<sup>4,5)</sup>, sowie durch [4 + 2]-Cycloaddition mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, die die 3,4-Dihydro-1,2 $\lambda^5$ -oxaphosphorine **3** liefert<sup>4,6)</sup>, nachgewiesen. Auch von C-acylierten Phosphenen sind [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen

bekannt; gegenüber Carbonylverbindungen übernimmt das Phosphaheterokumulen hierbei die Rolle des 1,3-Diens<sup>7,8)</sup>. Die vorliegende Untersuchung befaßt sich nun mit dem Verhalten von Triphenylphosphin (**2**) gegenüber Tropon und Tetracyclon.

### Cycloaddition von **2** mit Tropon

Photolysiert man das  $\alpha$ -Diazophosphanoxid **4** in Gegenwart von Tropon als Abfangreagenz und in Benzol als Solvens, so liefert die säulenchromatographische Aufarbeitung zunächst ein 1:1-Addukt des Phosphens **2** bzw. des diesem vorausgehenden Phosphorylcarbens an das ungesättigte Keton. Die letzte Möglichkeit wird aber bereits massenspektrometrisch weitgehend ausgeschlossen. Vor allem das Fragment  $m/e = 256$  ( $M^+ - \text{PhPO}_2$ ) läßt nicht nur erkennen, daß es sich um ein Reaktionsprodukt zwischen Tropon und **2** handelt, sondern auch, daß der Phosphor des Heterocumulens den Sauerstoff des Tropons angegriffen haben muß; dies entspricht auch bisherigen Erfahrungen<sup>4-8)</sup>.



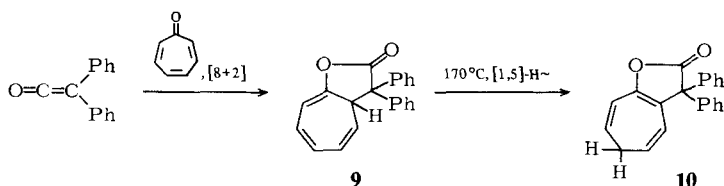
Da sich aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine zwingenden Erkenntnisse zur Konstitution des Adduktes gewinnen ließen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt (s. später): Sie weist dieses eindeutig als [8 + 2]-Cycloaddukt **8** aus mit der bereits angedeuteten Phosphorienorientierung. Vermutlich ist die bereits sprichwörtliche Sauerstoffaffinität des Phosphors für die Bildung eines Intermediats **5** verantwortlich (s. hierzu auch die Cycloaddition von **2** mit Tetracyclon), das dann Ringschluß zu **8** einght. Anzeichen dafür, daß auch eine [2 + 2]-Cycloaddition beider Reaktanden an der Carbonylgruppe, die zu **6** führen müßte, mit der Bildung von **8** konkurriert, gibt es nicht; sie war bisher bei allen Reaktionen von **2** mit Carbonylverbindungen – auch wenn diese ungesättigt waren – beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Erhitzt man **8** in Benzonitril auf  $180^\circ\text{C}$ , so isomerisiert dieses unter [1,5]-sigmatroper Wasserstoffverschiebung zu **7**. Gute Konstitutionsargumente liefert das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ). Die Methylenwasserstoffe sind nicht äquivalent und erscheinen bei

$\delta = 2.22$  bzw.  $3.04$ ; sie sind durch geminale und vicinale H-Kopplungen aufgespalten. Das bei höherem Feld erscheinende Signal zeigt noch eine zusätzliche Fernkopplung. Vier olefinische Protonen zwischen  $\delta = 5.25$  und  $6.50$  sind mit der vorgeschlagenen Konstitution im Einklang.

### Reaktivitätsvergleich Triphenylphosphen/Diphenylketen

Das Heterokumulen **2** läßt sich formal als Phosphoranalogon von Diphenylketen betrachten. Beide addieren protische Nucleophile, das Phosphen zu Phosphinsäure-<sup>9)</sup>, das Keten zu Carbonsäurederivaten; beide gehen mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen sowohl  $[2 + 2]$ - als auch  $[4 + 2]$ -Cycloaddition ein<sup>5,6)</sup>.

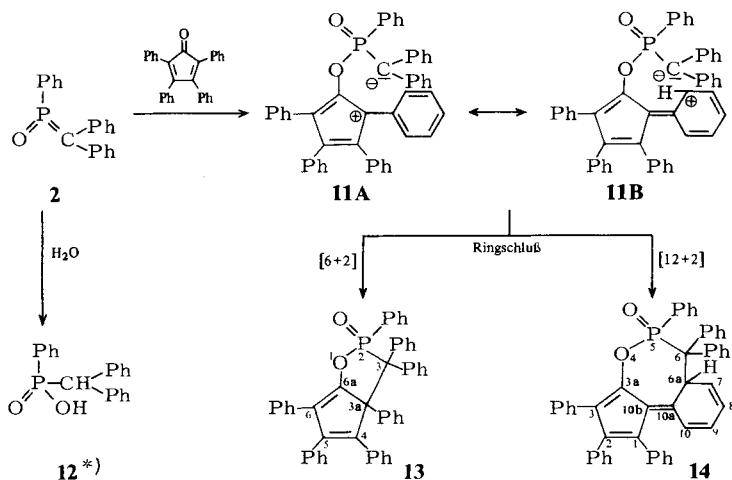


Auch im Falle von Tropon bleibt die einheitliche Reaktivität erhalten: Der zuvor geschilderten Cycloaddition  $2 + \text{Tropon} \rightarrow \mathbf{8}$  steht die Umsetzung von Diphenylketen mit dem gleichen ungesättigten Keton zum Bicyclus **9** gegenüber<sup>10,11)</sup>. Auch dieser geht thermisch  $[1,5]$ -sigmatrope H-Verschiebung ein, doch zeigt **10** ein einfacheres  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $A_2BB'CC'$ ) als **7**<sup>11,12)</sup>. Bezüglich der chemischen Verschiebungen besteht aber weitgehende Übereinstimmung zwischen vergleichbaren Protonen in den  $[8 + 2]$ -Cycloaddukten **8** und **9** sowie den Umlagerungsprodukten **7** und **10**.

### Cycloaddition von **2** mit Tetracyclon

Erhitzt man das  $\alpha$ -Diazophosphanoxid **4** in Toluol im Beisein von Tetracyclon (Tetracyclon), so erhält man nach Säulenchromatographie zunächst zwei isomere Produkte, in die das Abfangreagenz eingebaut ist. Wie das zuvor erwähnte **8** zeigen die beiden neuen Verbindungen im Massenspektrum Fragmente  $M^+ - \text{PhPO}_2$ , was erneut für Cycloaddukte von **2** mit dem Abfangreagenz unter Knüpfung einer P-O-Bindung spricht; im Einklang hiermit fehlt auch die CO-Frequenz in den IR-Spektren (KBr). Nimmt man auch hier an, daß zunächst der Carbonylsauerstoff den Phosphor von **2** nucleophil angreift, so entsteht die Zwischenstufe **11**, die gemäß den Grenzformeln **11A** und **11B** zwei verschiedene Ringschlüsse zuläßt, nämlich den zum Bicyclus **13** ( $[6 + 2]$ -Cycloaddition) sowie den zum Tricyclus **14** ( $[12 + 2]$ -Cycloaddition).

Die Struktur von **13** ist durch Röntgenstrukturanalyse (s. folgenden Abschnitt) festgelegt, die Konstitution von **14** wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erhärtet. Der 6a-ständige Wasserstoff erscheint bei  $\delta = 3.35$  als Dublett mit einer Phosphorkopplung von 30 Hz. Dies macht die Beteiligung eines Tetracyclon-Phenylrestes am Ringschluß deutlich. Von den aromatischen Wasserstoffen ist nur noch 10-H deutlich separiert (s. experimenteller Teil); 7-H bis 9-H werden durch diese verdeckt.



\*) Als "polymeres" Kieselsäurederivat nach SiO<sub>2</sub>-Chromatographie.

Neben den Cycloaddukten **13** und **14** isoliert man nach SiO<sub>2</sub>-Chromatographie noch ein „polymeres“ Kieselsäurederivat der Phosphinsäure **12**, dessen Konstitution aber in diesem Zusammenhang nicht völlig aufgeklärt wurde. Daß dieses Produkt als Baustein **12** enthält, geht sowohl aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>OD, CHPh<sub>2</sub>-Signal mit Phosphorkopplung) als auch aus dem Massenspektrum (17 eV, CHPh<sub>2</sub>-Peak) der Verbindung hervor (s. experimenteller Teil).

Ferner entsteht das gleiche Produkt, wenn man authentisches **12** an Kieselgel mit Methanol chromatographiert. Es bleibt festzustellen, daß ein Teil des Phosphens **2**, von dem sich **12** durch formale Wasseraddition ableitet, somit für die Cycloaddition verlorengeht.

### Röntgenstrukturanalyse von **8** und **13**

Von den Phosphenprodukten **8** und **13** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt; die ORTEP<sup>13)</sup>-Zeichnungen (Abb. 1 und 2) weisen diese eindeutig als [8 + 2]- bzw. [6 + 2]-Cycloaddukt aus.

In Abb. 3 sind Bindungslängen und -winkel des bicyclischen Molekülteiles von **8** und **13** einander gegenübergestellt. In beiden Fällen erkennt man sowohl hinsichtlich der Abstände als auch der Winkel starke Abweichungen von der Geometrie der den Bicyclen zugrundeliegenden monocyclischen Systeme.

Beobachtet man beispielsweise im Cyclopentadien<sup>14)</sup> und im Octachlorpentafulvalen<sup>15)</sup> C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Abstände von 146.5–148 pm und einen C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-Abstand von 151 pm, so findet man in **13** Werte von 151.4 bzw. 156.1 pm. Dies deckt sich jedoch mit den Verhältnissen, die man in Pentalenen antrifft, beispielsweise im Octachlor-2,4-dihydropentalen sowie im 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydropentalen<sup>16)</sup>. Auch die starke Verkleinerung der endocyclischen Valenzwinkel und die damit verbundene Aufweitung der exocyclischen Winkel deckt sich qualitativ mit den Befunden im Octachlor-2,4-di-

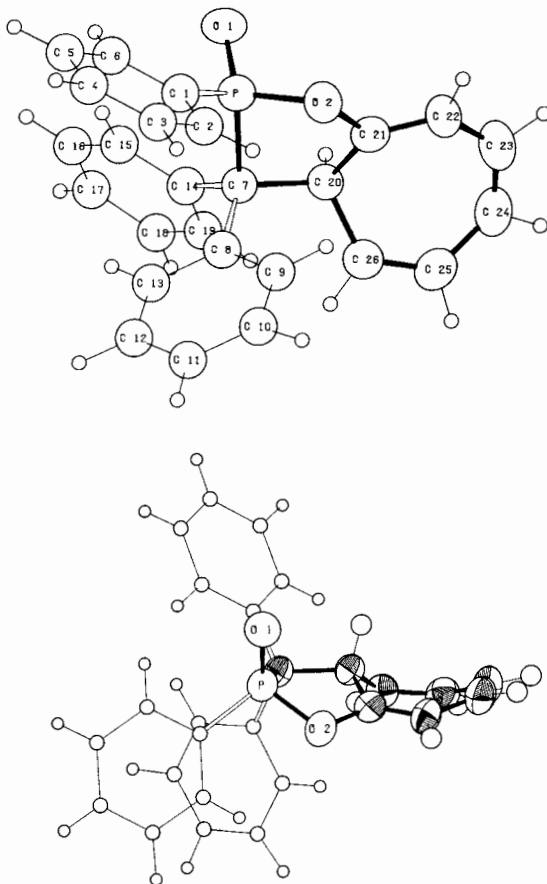


Abb. 1. Oben: ORTEP-Zeichnung von **8** mit Numerierung der Atome.  
 Unten: ORTEP-Zeichnung von **8** mit Wiedergabe der Konformation des bicyclischen Systems

hydropentalen<sup>17</sup>). Dies ist jedoch keine spezifische Eigenschaft des Pentalengerüsts, sondern wird bereits im Cyclopentadien und in substituierten Cyclopentadienen<sup>15,18</sup> so vorgefunden.

Der Vergleich des Cycloheptatrien-Strukturteils von **8** mit anderen Cycloheptatrienen<sup>19,20</sup> zeigt auf, daß Änderungen der Bindungsgeometrie sich fast nur im Bereich der Verknüpfungsstellen des Bicyclus bemerkbar machen. So ist der Winkel an C(21) ca. 4–5° größer als üblich, wohingegen der Winkel am benachbarten C(22) entsprechend gestaucht ist. Den für einen sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff erwarteten Wert findet man dagegen am zweiten Brückenkopfatom C(20). In einer Reihe anderer Cycloheptatriene ist es gerade dieser Winkel, der eine gewisse Variationsbreite aufweist, insbesondere bei Disubstitution dieses C-Atoms oder wenn die Gesamtgeometrie des Siebenrings durch sterisch anspruchsvolle Gruppen im restlichen Molekülteil gestört wird<sup>19,20</sup>. Alle übrigen Winkel im Siebenring sind vergleichbar sowie alle Bindungsabstände in guter Übereinstimmung

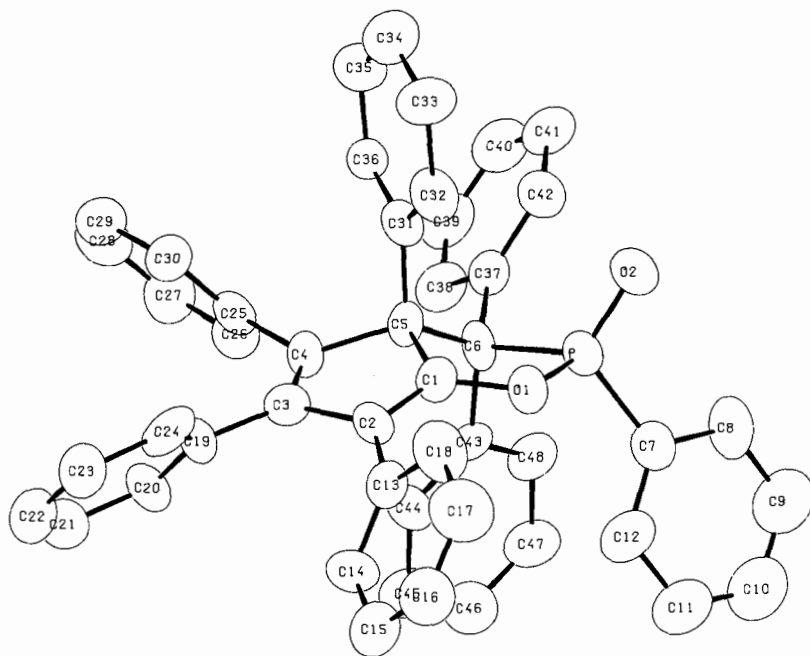


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **13**. Die Begrenzenden der Schwingungsellipsoide geben eine 50proz. Wahrscheinlichkeit wieder

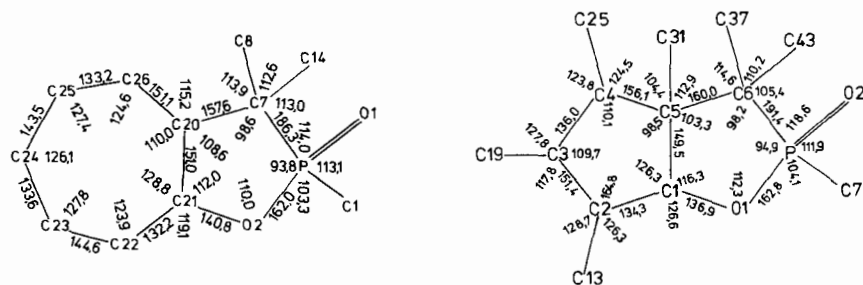


Abb. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im bicyclischen Molekülteil  
Links von **8**, rechts von **13**

mit denen im 4-Bromphenacyl-ester der 7,7-Dimethyl-1,3,5-cycloheptatrien-3-carbonsäure<sup>21)</sup>, einem von sterischen Substituenteneinflüssen relativ freien System. Auch die Strukturwinkel  $\alpha$  und  $\beta$ <sup>22)</sup> des Cycloheptatrienrings in **8** lassen sich mit jenem Cycloheptatrienderivat vergleichen: Dort war  $\alpha = 47.9^\circ$  und  $\beta = 24.4^\circ$  gefunden worden; für **8** ist  $\alpha = 42.2^\circ$  und  $\beta = 23.0^\circ$ . Wie die bisherigen Erfahrungen gezeigt haben, sind diese Strukturwinkel des Cycloheptatriens weiten Schwankungen unterworfen<sup>19)</sup>, deren Ursachen sich bisher nicht systematisch erfassen ließen. Interessant ist schließlich die Konformation der beiden Oxaphospholanringe in **8** und **13**, verglichen mit der im

Cyclopentan, dem analogen carbocyclischen System. In diesem sind zwei Ringkonformationen bevorzugt, nämlich die „envelope“-Form mit  $C_5$ -Symmetrie und die Halbsesselform mit  $C_2$ -Symmetrie<sup>23)</sup>.

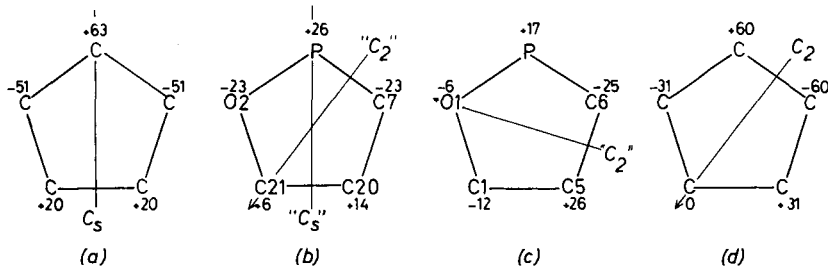
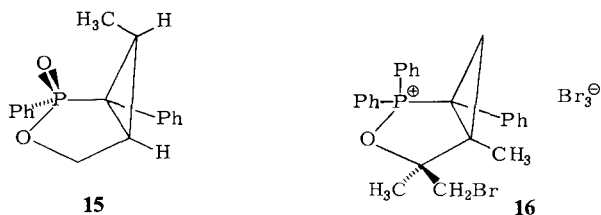


Abb. 4. Abweichungen der Atome [pm] von der besten Ebene durch den Fünfring. (a) im Cyclopentan ( $C_5$ , „envelope“-Form); (b) im Oxaphospholanring von **8**; (c) im Oxaphospholanring von **13**; (d) im Cyclopentan ( $C_2$ , Halbsesselform). (Die Werte für (a) und (d) sind Lit.<sup>23)</sup> entnommen). Die in (b) und (c) eingezeichneten Symmetrieelemente beziehen sich lediglich auf die Ringgeometrie, wobei die Verschiedenheit der Ringatome unberücksichtigt bleibt

In Abb. 4 sind die Abweichungen aller Atome von der besten Ebene durch den Ring für diese beiden Konformationen denen der Atome in den Oxaphospholanringen von **8** und **13** gegenübergestellt. Im Vergleich zu den substituentenfreien Cyclopentanen erkennt man in den Oxaphospholanringen zunächst eine starke Einebnung des Ringsystems. Beide weichen ferner – nicht unerwartet – von einer idealen  $C_5$ - bzw.  $C_2$ -Pseudosymmetrie bezüglich der Ringgeometrie ab, jedoch läßt sich die Konformation für **13** immer noch als Halbsesselform beschreiben, während der Fünfring in **8** eher eine „envelope“-Form mit Phosphor an der Spitze des „Umschlages“ einnimmt.



Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel in den Fünfringheterocyclen von **8** und **13** ergibt sich wiederum aus Abb. 3. Nimmt man noch die Phosphor/Sauerstoff-Heterocyclen **15**<sup>24)</sup> und **16**<sup>25)</sup> hinzu, so läßt sich sagen, daß die Bindungsgeometrie dieser Ringe innerhalb relativ weiter Grenzen variabel ist. Dies ist sicherlich auf die allen Systemen innewohnende Ringspannung wie auch auf sterische Wechselwirkungen zurückzuführen. Ein Beispiel für letztere ist die Diphenylsubstitution an C(7) in **8** und C(6) in **13**. Die  $10^\circ$ -Abweichung des endocyclischen Winkels vom idealen Tetraederwinkel ist zumindest teilweise sicher eine Folge der gegenseitigen Abstoßung dieser beiden Phenylgruppen („Schereneffekt“) sowie in **13** zusätzlich noch eine Folge der Behinderung der auf derselben Ringseite liegenden Phenylgruppen an C(5) und C(6). Letztere Abstoßung ist wohl auch als Hauptursache der Verlängerung der Bindung C(5) – C(6) auf 160 pm anzusehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. R. Hoge, Fachrichtung Kristallographie der Universität Saarbrücken, danken wir sehr herzlich für die Messung der Intensitätsdaten.

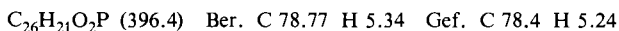
## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem automatischen Schmelzpunktsapparat Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 3 °C/min) bestimmt. – Die Elementaranalysen wurden mit dem automatischen Analysengerät Perkin Elmer Analyzer 240 durchgeführt. – IR-Spektren: Gerät Beckman IR-20A; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard); Massenspektren: Gerät Varian MAT 311.

*Photolyse von 4 in Gegenwart von Tropon:* Die Lösung von 10.40 g (33 mmol) **4**<sup>5)</sup> und 8.66 g (83 mmol) frisch destilliertem Tropon in 800 ml Benzol wird 5.5 h bestrahlt (Photolyseapparat nach Schenk<sup>26)</sup> aus Duran-50-Glas, Philips HPK 125 W) (93% Stickstoff), i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand an 230 g Kieselgel Woelm, 0.05–0.2 mm (Säule 2.5 × 150 cm), chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

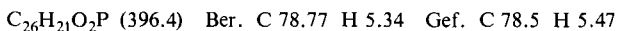
a) Mit 200 ml Benzol/Ether (7:3) wenig rotbraunes Öl, das nicht identifiziert werden konnte.

b) Mit weiteren 400 ml Benzol/Ether (7:3) 3.0 g rötliches Öl, das nach Verreiben mit Ether langsam kristallisiert. Ausb. 1.4 g (11%) *3,3a-Dihydro-2,3,3-triphenyl-2H-cyclohept[d]-1,2-oxaphosphol-2-oxid* (**8**) als farblose Kristalle vom Schmp. 184 °C (aus Essigester). – IR (KBr): 1245 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.86 (ddt, *J* = 14.5, 4.3 und 1.5 Hz, 3a-H), 4.95 (dd, *J* = 9.5 bzw. 4.3 Hz, 4-H), 6.00–6.30 (m, 2H), 6.40–6.55 (m, 2H), 7.05–7.90 (m, 15H). – MS (70 eV): *m/e* = 396 (52%, M<sup>+</sup>), 290 (100%, **2**), 272 (9%, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – PO), 256 (15%, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PO<sub>2</sub>), 178 (25%, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> – C = C – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 166 (97%, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C).



c) Mit weiteren 100 ml Benzol/Ether (7:3) nach teilweisem Verdampfen des Lösungsmittels im offenen Gefäß 10 mg (0.1%) farbloses, analysenreines (Diphenylmethyl)diphenylphosphanoxid vom Schmp. 313 °C (Lit.<sup>27)</sup> 303 °C). Schmp.- und IR-Vergleich mit authentischer Probe<sup>27)</sup>.

*Thermische Isomerisierung von 8 zu 3,6-Dihydro-2,3,3-triphenyl-2H-cyclohept[d]-1,2-oxaphosphol-2-oxid (7):* Die Lösung von 100 mg **8** in 40 ml wasserfreiem Benzonitril wird 85 min auf 180 °C erhitzt und das Solvens weitgehend bei 20 °C/5 · 10<sup>-3</sup> Torr abdestilliert. Lösungsmittelreste werden durch Kugelrohrdestillation bei 60 °C (Ofentemp.)/10<sup>-3</sup> Torr entfernt. Ausb. 60 mg (60%) rotbraunes **7** vom Schmp. 179 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 1240 cm<sup>-1</sup> (PO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.22 (ddt, *J* = 13.1, 5.9 und 1.4 Hz, 6-H), 3.04 (dt, *J* = 13.1 und 6.6 Hz, 6-H), 5.25–6.50 (nur teilweise strukturiert, 4-, 5-, 7- und 8-H), 7.00–7.55 (m, Aromaten-H).



*Thermolyse von 4 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon:* Die Lösung von 3.18 g (10 mmol) **4**<sup>5)</sup> und 3.85 g (10 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 30 ml Toluol wird 2 h unter Rückfluß erhitzt (95% Stickstoff), i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand an 150 g Kieselgel Woelm 0.05–0.2 mm (Säule: 115 × 2 cm), chromatographiert, wobei man nacheinander erhält:

a) Mit 2 l Benzol 2.4 g (62%) nicht umgesetztes Tetraphenylcyclopentadienon. Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authentischer Probe.

b) Mit weiteren 2 l Benzol 0.50 g (7%) *3,3a-Dihydro-2,3,3,3a,4,5,6-heptaphenyl-2H-cyclopent[d]-1,2-oxaphosphol-2-oxid* (**13**) vom Zers.-P. 220 °C (aus Ether). – IR (KBr): 1665 (O – C = C), 1250, 1240 (PO), 1020 cm<sup>-1</sup> (POC). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.50–7.85 (m, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 674 (23%, M<sup>+</sup>), 534 (55%, M<sup>+</sup> – PhPO<sub>2</sub>), 384 (88%, M<sup>+</sup> – PhP(O) = CPh<sub>2</sub>), 356 (38%, M<sup>+</sup> – PhP(O) = CPh<sub>2</sub>, – CO), 290 (37%, M<sup>+</sup> – 384), 178 (100%, PhC ≡ CPh).



c) Mit 0.5 l Ether 0.38 g (6%) 6,6a-Dihydro-1,2,3,5,6,6-hexaphenyl-5H-benzo[d]cyclopent[ff][1,2]oxaphosphepin-5-oxid (14) vom Zers.-P. 248 °C (aus Benzol). – IR (KBr): 1255 (PO), 1010  $\text{cm}^{-1}$  (POC). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.35$  (d,  $^3J_{\text{P,H}} = 30$  Hz, 6a-H), 6.20–7.55 (m, Aromaten-H sowie 7-, 8-, 9-H), 8.07 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$  Hz, 10-H). – MS (70 eV):  $m/e = 674$  (58%,  $\text{M}^+$ ), 534 (100%,  $\text{M}^+ - \text{PhPO}_2$ ), 456 (18%,  $\text{M}^+ - \text{PhPO}_2, -\text{Ph}$ ), 379 (18%,  $\text{M}^+ - \text{PhPO}_2, -2\text{Ph}$ ).

$\text{C}_{48}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}$  (674.8) Ber. C 85.44 H 5.23 13: Gef. C 85.4 H 5.33

14: Gef. C 85.2 H 5.34

Tab. 1. Kristalldaten von 8 und 13

	8	13
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 1345.0$ (5) pm $b = 963.6$ (2) $c = 1576.5$ (5) $\beta = 92.25$ (1)°	$a = 1104.0$ (3) pm $b = 2388.0$ (8) $c = 1516.0$ (3) $\beta = 114.90$ (2)°
Volumen der Elementarzelle	$2042 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>	$3625 \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Moleküle pro Elementarzelle	4	4
berechnete Dichte	$1.289$ g · cm <sup>-3</sup>	$1.236$ g · cm <sup>-3</sup>
Maximale Kristallabmessung	$0.32 \times 0.33 \times 0.24$ mm	$0.11 \times 0.18 \times 0.27$ mm
Strahlung	Mo- $K_\alpha$	Cu- $K_\alpha$ /Graphit-Monochromator
Meßbereich	$0. < \sin \Theta / \lambda \leq 0.50$	$0. < \sin \Theta / \lambda \leq 0.3787$
Unabhängige Reflexe	2290	1648
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu$ (Mo- $K_\alpha$ ) = $1.59$ cm <sup>-1</sup>	$\mu$ (Cu- $K_\alpha$ ) = $9.76$ cm <sup>-1</sup>

Tab. 2. Koordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^4$ ) der anisotrop verfeinerten Atome in 8. Standardabweichungen stehen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:  $T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$

Atom	x	y	z	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
P	3753(1)	3362(1)	3827(1)	42(1)	100(1)	40(1)	-10(1)	8(1)	-9(1)
O(1)	4503(1)	2444(2)	4223(1)	45(1)	139(3)	50(1)	11(4)	3(2)	5(3)
O(2)	3723(1)	4915(2)	4217(1)	53(1)	105(3)	47(1)	-38(3)	19(2)	-22(3)
C(1)	3934(2)	3655(3)	2727(2)	47(2)	114(4)	42(2)	-22(5)	12(3)	-7(4)
C(2)	3671(3)	4892(4)	2315(2)	77(3)	115(5)	54(2)	-21(6)	25(3)	-1(5)
C(3)	3862(3)	5051(4)	1459(2)	93(3)	148(6)	54(2)	-40(7)	20(4)	30(6)
C(4)	4310(3)	4007(4)	1023(2)	86(3)	181(6)	48(2)	-75(7)	24(4)	-12(6)
C(5)	4574(3)	2784(4)	1424(2)	83(3)	172(6)	52(2)	-33(7)	36(4)	-43(6)
C(6)	4393(2)	2611(4)	2283(2)	62(2)	140(5)	50(2)	8(6)	20(3)	-8(5)
C(7)	2454(2)	2954(3)	4112(2)	42(2)	84(4)	38(1)	-9(4)	7(3)	11(4)
C(8)	1760(2)	3584(3)	3418(2)	40(2)	101(4)	36(1)	-10(5)	8(3)	1(4)
C(9)	1602(2)	5016(3)	3365(2)	57(2)	110(4)	46(2)	13(5)	4(3)	-1(5)
C(10)	1026(3)	5587(4)	2707(2)	77(3)	133(5)	58(2)	42(6)	15(4)	43(5)
C(11)	585(3)	4753(4)	2094(2)	68(3)	207(7)	48(2)	26(7)	-5(3)	44(6)
C(12)	743(3)	3349(4)	2126(2)	80(3)	171(6)	46(2)	-28(7)	-17(3)	7(5)
C(13)	1321(2)	2765(4)	2783(2)	67(2)	123(5)	41(2)	-22(6)	-8(3)	-3(5)
C(14)	2276(2)	1402(3)	4237(2)	49(2)	88(4)	38(1)	-3(5)	-7(3)	-3(4)
C(15)	2791(3)	398(4)	3810(2)	75(3)	103(5)	64(2)	-4(6)	33(4)	-26(5)
C(16)	2619(3)	-1009(4)	3953(3)	91(3)	92(5)	83(2)	22(6)	27(4)	-41(5)
C(17)	1923(3)	-1423(4)	4512(2)	113(3)	94(5)	58(2)	-26(6)	5(4)	10(5)
C(18)	1389(3)	-442(4)	4925(3)	133(4)	108(5)	66(2)	-65(7)	65(5)	-21(6)
C(19)	1570(3)	958(4)	4790(2)	93(3)	94(5)	64(2)	-46(6)	64(4)	28(5)
C(20)	2484(2)	3748(3)	4986(2)	42(2)	86(4)	37(1)	-11(4)	4(3)	-8(4)
C(21)	3190(2)	4917(3)	4969(2)	44(2)	102(4)	41(2)	3(5)	7(3)	-3(4)
C(22)	3433(2)	5825(3)	5571(2)	62(2)	102(4)	47(2)	-12(5)	-4(3)	-34(4)
C(23)	2941(3)	5919(4)	6368(2)	86(3)	120(5)	48(2)	-13(6)	-10(4)	-41(5)
C(24)	2008(3)	5559(4)	6528(2)	82(3)	129(5)	44(2)	11(6)	10(3)	-37(5)
C(25)	1279(3)	5032(4)	5922(2)	61(2)	115(4)	48(2)	15(5)	19(3)	-1(5)
C(26)	1441(2)	4302(3)	5223(2)	52(2)	114(4)	41(2)	-11(5)	9(3)	-2(4)

d) Mit 1 l Methanol ein leicht braunes Öl, das in heißem Methanol aufgenommen wird, wobei 0.10 g einer nicht identifizierten farblosen Verbindung verbleiben. Eindampfen des Filtrates i. Vak. und Behandeln des öligen Rückstandes mit Aceton liefert 0.28 g (8%) Phosphinsäure 12 als „polymere“ Kieselsäurederivat in Form eines farblosen Kristallpulvers vom Schmp. >300 °C (aus Ethanol/Ether). – IR (KBr): 1440 (P-Phenyl), 1184, 1150  $\text{cm}^{-1}$  (PO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 4.28$  (d,  $^2J_{\text{P,H}} = 18$  Hz,  $\text{CHPh}_2$ ), 6.97–7.67 (m, Aromaten-H). – MS (17 eV):

Tab. 3. Koordinaten ( $\times 10^3$ ) und isotroper Temperaturfaktor der Wasserstoffatome in 8. Standardabweichungen stehen in Klammern

Atom	x	y	z	$B [10^4 \text{pm}^2]$	Atom	x	y	z	$B [10^4 \text{pm}^2]$
H(2)	338(2)	565(3)	261(2)	3(1)	H(16)	299(3)	-167(4)	364(2)	6(1)
H(3)	363(2)	597(4)	117(2)	5(1)	H(17)	179(2)	-240(4)	463(2)	4(1)
H(4)	447(3)	413(4)	41(2)	6(1)	H(18)	84(4)	-73(5)	534(3)	11(2)
H(5)	489(2)	202(4)	109(2)	4(1)	H(19)	119(3)	165(4)	511(2)	6(1)
H(6)	459(2)	177(4)	256(2)	4(1)	H(20)	268(2)	305(3)	544(2)	2(1)
H(9)	193(2)	561(3)	380(2)	2(1)	H(22)	400(2)	647(3)	547(2)	3(1)
H(10)	94(2)	662(4)	275(2)	4(1)	H(23)	334(2)	634(3)	683(2)	3(1)
H(11)	16(2)	522(4)	162(2)	5(1)	H(24)	177(2)	581(3)	711(2)	3(1)
H(12)	41(2)	267(4)	166(2)	5(1)	H(25)	60(2)	525(4)	603(2)	3(1)
H(13)	145(2)	175(3)	279(2)	3(1)	H(26)	88(2)	408(3)	483(2)	2(1)
H(15)	330(3)	67(4)	337(2)	6(1)					

Tab. 4. Bindungslängen und -winkel in 8. Standardabweichungen stehen in Klammern

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
O(1) - P	146.3(2)	O(2) - P	-0(1)
O(2) - P	162.0(2)	C(1) - P	-0(1)
C(7) - P	153.6(4)	C(7) - P	-0(1)
C(20)-C(7)	157.6(4)	C(1) - P	-0(2)
C(21)-O(2)	140.8(4)	C(7) - P	-0(2)
C(21)-C(20)	151.0(4)	C(21)-O(2)	-P
C(22)-C(21)	132.2(5)	C(7) - P	-C(1)
C(23)-C(22)	144.6(5)	C(8) - C(7)	-P
C(24)-C(23)	133.6(5)	C(14)-C(7)	-P
C(25)-C(24)	143.5(5)	C(20)-C(7)	-P
C(26)-C(20)	151.1(4)	C(20)-C(21)	-0(2)
C(26)-C(25)	133.2(5)	C(22)-C(21)	-0(2)
C(1) - P	178.3(3)	C(20)-C(7)	-C(14)
C(2) - C(1)	139.6(5)	C(21)-C(20)	-C(7)
C(3) - C(2)	139.2(5)	C(2) - C(1) - P	123.1(3)
C(4) - C(3)	137.1(6)	C(6) - C(1) - P	117.2(3)
C(5) - C(4)	137.8(6)	C(6) - C(1) - C(2)	119.7(3)
C(6) - C(1)	138.5(5)	C(3) - C(2) - C(1)	119.5(3)
C(6) - C(5)	139.5(5)	C(5) - C(6) - C(1)	120.1(3)
C(8) - C(7)	153.6(4)	C(4) - C(3) - C(2)	120.5(4)
C(9) - C(8)	139.8(5)	C(14)-C(7) - C(8)	112.6(2)
C(10) - C(9)	138.5(5)	C(9) - C(8) - C(7)	121.3(3)
C(11) - C(10)	137.4(6)	C(13)-C(8) - C(7)	121.3(3)
C(12) - C(11)	137.0(6)	C(13)-C(8) - C(9)	117.3(3)
C(13) - C(8)	138.8(4)	C(10)-C(9) - C(8)	121.1(3)
C(13) - C(12)	138.9(5)	C(12)-C(13) - C(8)	121.1(3)
C(14) - C(7)	152.8(4)	C(11)-C(10) - C(9)	120.5(4)
C(15) - C(14)	138.1(5)	C(15)-C(14) - C(7)	122.6(3)
C(16) - C(15)	139.5(5)	C(19)-C(14) - C(7)	120.0(3)
C(17) - C(16)	137.1(6)	C(19)-C(14) - C(15)	117.5(3)
C(18) - C(17)	136.6(6)	C(16)-C(15) - C(14)	120.8(4)
C(19) - C(14)	138.2(5)	C(18)-C(19) - C(14)	121.7(4)
C(19) - C(18)	138.9(5)	C(17)-C(16) - C(15)	120.6(4)
		C(18)-C(17) - C(16)	119.3(4)
		C(5)-C(4)-C(3)	120.5(4)
		C(6)-C(5)-C(4)	119.8(4)
		C(12)-C(11)-C(10)	119.3(3)
		C(13)-C(12)-C(11)	120.6(3)
		C(19)C(18)-C(17)	120.1(4)

$m/e = 167$  (100%,  $\text{CHPh}_2$ ). Bei der Verbrennung (63.0% C, 4.66% H) verbleibt ein weißer Rückstand von Kieselgel.

Man erhält das gleiche „polymere“ Kieselsäurederivat, wenn man authentisches **12**<sup>9)</sup> in Chloroform auf eine Kieselgelsäule bringt und nach 48 h mit Methanol eluiert. IR-Vergleich.

### Röntgenstrukturanalysen von **8** und **13**<sup>a)</sup>

*Intensitätsmessungen und Kristalldaten:* Die Datensammlung erfolgte für **8** auf einem computergesteuerten Diffraktometer Philips PW 1100 und für **13** auf einem lochstreifengesteuerten

Tab. 5. Lage- und thermische Parameter ( $\times 10^4$ ) in **13**. Standardabweichungen stehen in Klammern. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form:

$$T = \exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \dots)]$$

Atom	x/a	y/b	z/c	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
P	- 16(2)	2430(1)	4488(2)	91(3)	14(1)	37(2)	9(2)	59(4)	- 1(2)
O(1)	756(5)	1841(2)	4905(3)	104(8)	13(13)	33(4)	15(5)	42(9)	4(4)
O(2)	- 977(5)	2581(2)	4883(4)	121(8)	22(2)	53(4)	11(6)	94(10)	- 6(4)
C(1)	368(8)	1429(3)	4212(5)	87(12)	13(2)	30(6)	- 3(8)	34(14)	- 3(6)
C(2)	1047(8)	961(3)	4222(6)	100(12)	13(2)	41(6)	9(8)	77(15)	- 0(6)
C(3)	365(7)	732(3)	3198(5)	74(11)	14(2)	37(6)	9(8)	32(14)	14(6)
C(4)	- 628(8)	1086(3)	2639(5)	94(12)	14(2)	25(6)	-10(8)	50(14)	- 9(6)
C(5)	- 815(7)	1558(3)	3283(5)	76(11)	11(2)	25(6)	10(8)	21(13)	- 0(5)
C(6)	- 679(8)	2216(3)	3149(5)	99(12)	11(2)	27(6)	15(8)	45(14)	- 3(6)
C(7)	1304(8)	2935(3)	4803(5)	98(12)	19(2)	26(6)	5(8)	49(15)	- 2(6)
C(8)	997(9)	3502(4)	4842(6)	176(15)	15(2)	50(7)	20(10)	74(17)	2(6)
C(9)	1978(10)	3908(4)	4989(7)	178(16)	23(3)	79(8)	-30(11)	88(19)	1(8)
C(10)	3205(10)	3748(4)	5080(7)	152(16)	29(3)	84(8)	-31(11)	33(19)	- 1(8)
C(11)	3544(8)	3188(4)	5077(6)	98(13)	31(3)	58(7)	- 7(10)	19(16)	7(7)
C(12)	2587(8)	2775(4)	4921(6)	108(13)	23(2)	46(7)	-16(10)	18(16)	6(7)
C(13)	2173(8)	758(3)	5040(5)	82(12)	15(2)	34(6)	10(8)	23(14)	2(6)
C(14)	3415(8)	627(4)	4926(6)	97(13)	22(2)	71(8)	8(9)	92(16)	12(7)
C(15)	4576(8)	480(4)	5743(6)	96(13)	24(3)	73(8)	0(10)	50(17)	-11(7)
C(16)	4561(9)	445(4)	6630(6)	119(14)	27(3)	65(8)	22(10)	40(17)	5(7)
C(17)	3420(10)	573(4)	6747(6)	156(16)	45(3)	50(8)	42(12)	47(18)	24(8)
C(18)	2271(9)	730(4)	5953(6)	141(15)	32(3)	47(7)	34(10)	78(17)	11(7)
C(19)	813(8)	213(3)	2892(6)	88(12)	12(2)	41(6)	13(8)	54(14)	-10(6)
C(20)	1032(8)	241(4)	2043(6)	114(13)	19(2)	50(7)	28(9)	77(16)	- 6(7)
C(21)	1471(9)	-241(4)	1742(6)	130(14)	26(3)	59(8)	19(10)	86(17)	-10(7)
C(22)	1676(9)	-729(4)	2264(6)	140(14)	18(2)	70(8)	13(10)	49(17)	-20(7)
C(23)	1435(9)	-758(4)	3080(7)	126(13)	16(2)	85(8)	23(9)	30(17)	-13(7)
C(24)	1008(8)	-282(3)	3402(6)	106(13)	14(2)	41(7)	- 9(8)	6(15)	24(6)
C(25)	-1598(8)	958(3)	1625(5)	87(12)	15(2)	28(6)	27(8)	49(14)	6(6)
C(26)	-1732(8)	1315(4)	869(6)	97(13)	20(2)	41(7)	- 6(9)	35(15)	-10(6)
C(27)	-2655(9)	1194(4)	- 74(6)	157(15)	26(3)	56(7)	- 4(11)	80(18)	3(7)
C(28)	-3405(9)	716(4)	- 258(6)	121(14)	36(3)	45(7)	17(10)	54(17)	- 3(7)
C(29)	-3275(8)	346(4)	476(7)	80(13)	27(3)	79(8)	-20(10)	27(17)	-30(8)
C(30)	-2364(8)	464(3)	1434(6)	116(13)	14(22)	74(8)	-20(9)	81(17)	- 5(7)
C(31)	-2135(8)	1399(3)	3365(5)	95(12)	13(2)	43(6)	6(8)	79(15)	1(6)
C(32)	-2101(8)	1205(4)	4249(6)	117(14)	20(2)	46(7)	-11(9)	86(16)	6(6)
C(33)	-3286(9)	1042(4)	4295(6)	130(14)	32(3)	62(8)	-21(10)	114(17)	17(7)
C(34)	-4498(9)	1072(4)	3489(7)	109(14)	26(3)	77(8)	-10(10)	83(17)	9(7)
C(35)	-4529(8)	1268(4)	2613(6)	106(14)	22(2)	71(8)	-10(9)	91(17)	3(7)
C(36)	-3366(8)	1433(3)	2550(6)	74(12)	15(2)	51(7)	4(8)	46(15)	- 5(6)
C(37)	-2013(8)	2516(3)	2512(5)	88(12)	10(2)	41(6)	- 9(8)	46(14)	2(6)
C(38)	-2299(8)	2608(3)	1529(6)	90(12)	18(2)	44(7)	7(9)	26(15)	10(6)
C(39)	-3422(9)	2872(4)	925(6)	125(14)	21(2)	60(7)	-24(9)	42(17)	7(7)
C(40)	-4370(9)	3051(4)	1279(7)	116(14)	20(2)	85(8)	7(10)	32(17)	12(7)
C(41)	-4118(8)	2971(4)	2231(7)	90(13)	19(2)	112(9)	2(9)	78(18)	-15(8)
C(42)	-2940(8)	2692(4)	2858(6)	107(13)	21(2)	69(8)	- 0(9)	102(17)	-15(7)
C(43)	433(7)	2391(3)	2820(5)	69(11)	19(2)	29(6)	-20(8)	38(14)	- 2(6)
C(44)	1348(8)	2017(4)	2744(6)	99(13)	20(2)	60(7)	29(9)	82(16)	- 3(7)
C(45)	2336(8)	2223(4)	2458(6)	107(13)	28(3)	72(8)	- 9(10)	99(17)	- 1(7)
C(46)	2379(9)	2785(4)	2285(6)	116(14)	29(3)	68(8)	- 8(10)	85(17)	2(7)
C(47)	1483(8)	3157(4)	2388(6)	105(13)	26(3)	47(7)	-20(10)	54(15)	14(7)
C(48)	491(8)	2963(3)	2652(5)	97(13)	19(2)	33(6)	-18(9)	57(15)	6(6)

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50050, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Siemens-AED. In beiden Fällen wurde eine Halbkugel des reziproken Raumes ( $\pm h, \pm l$ ) im  $\Theta/2\Theta$ -Scan vermessen; die Intensitäten symmetrisch äquivalenter Reflexe wurden anschließend gemittelt. Bei der Datenreduktion wurde in beiden Fällen keine Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Kristalldaten finden sich in Tab. 1.

*Lösung und Verfeinerung*<sup>28)</sup> der Struktur von **8**: Zur Strukturklärung mit MULTAN 74<sup>29)</sup> wurden 255 E-Werte  $\geq 1.5$  herangezogen, wobei 2000 Phasenbeziehungen zugelassen wurden. Der

Tab. 6. Bindungslängen und -winkel in **13**. Die Standardabweichungen betragen:  $\pm 0.6$  pm für die P-O- und  $\pm 1.0-1.5$  pm für die C-C-Abstände, sowie  $\pm 0.4-0.9^\circ$  für die CCC-Winkel

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [ $^\circ$ ]			
P-O(1)	162.8	O(1)-P-O(2)	113.8	O(1)-P-C(7)	104.1
P-O(2)	146.7	O(1)-P-C(6)	94.9	O(2)-P-C(7)	111.9
P-C(6)	191.4	O(2)-P-C(6)	118.6	C(6)-P-C(7)	111.5
C(5)-C(5)	160.0	C(5)-C(6)-P	98.2	C(4)-C(5)-C(6)	125.9
C(5)-C(1)	149.5	C(4)-C(5)-C(1)	98.5	C(6)-C(5)-C(1)	103.3
C(5)-C(4)	156.1	C(31)-C(5)-C(1)	110.4	C(5)-C(4)-C(3)	110.1
C(4)-C(3)	136.0	C(4)-C(3)-C(2)	109.7	C(3)-C(2)-C(1)	104.8
C(3)-C(2)	151.4	C(2)-C(1)-C(5)	116.3	C(2)-C(1)-O(1)	126.6
C(2)-C(1)	134.3	C(5)-C(1)-O(1)	116.3	C(1)-O(1)-P	112.3
C(1)-O(1)	136.9				
P-C(7)	179.2	P-C(7)-C(8)	118.4	P-C(7)-C(12)	120.9
C(7)-C(8)	140.4	C(8)-C(7)-C(12)	120.4		
C(8)-C(9)	139.9	C(7)-C(8)-C(9)	119.4		
C(9)-C(10)	135.8	C(8)-C(9)-C(10)	119.6		
C(10)-C(11)	138.8	C(9)-C(10)-C(11)	122.0		
C(11)-C(12)	139.2	C(10)-C(11)-C(12)	119.8		
C(12)-C(7)	140.3	C(11)-C(12)-C(9)	118.8		
C(2)-C(13)	148.1	C(1)-C(2)-C(13)	126.3	C(3)-C(2)-C(13)	128.7
C(13)-C(14)	137.9	C(18)-C(13)-C(14)	120.0	C(14)-C(13)-C(2)	122.0
C(14)-C(15)	140.1	C(13)-C(14)-C(15)	119.4		
C(15)-C(16)	135.4	C(14)-C(15)-C(16)	120.3		
C(16)-C(17)	137.9	C(15)-C(16)-C(17)	120.5		
C(17)-C(18)	138.3	C(16)-C(17)-C(18)	120.0		
C(18)-C(13)	138.6	C(17)-C(18)-C(13)	119.7		
C(3)-C(19)	148.0	C(2)-C(3)-C(19)	117.8	C(23)-C(24)-C(19)	119.9
C(19)-C(20)	140.8	C(4)-C(3)-C(19)	127.8	C(20)-C(19)-C(3)	117.1
C(20)-C(21)	139.7	C(24)-C(19)-C(20)	120.5	C(24)-C(19)-C(3)	122.4
C(21)-C(22)	137.1	C(19)-C(20)-C(21)	118.4		
C(22)-C(23)	137.3	C(20)-C(21)-C(22)	120.5		
C(23)-C(24)	139.4	C(21)-C(22)-C(23)	121.0		
C(24)-C(19)	137.8	C(22)-C(23)-C(24)	119.8		
C(4)-C(25)	148.9	C(3)-C(4)-C(25)	123.8	C(5)-C(4)-C(25)	124.5
C(25)-C(26)	138.5	C(30)-C(25)-C(26)	120.0	C(30)-C(25)-C(4)	119.5
C(26)-C(27)	139.2	C(25)-C(26)-C(27)	119.9	C(26)-C(25)-C(4)	120.5
C(27)-C(28)	136.8	C(26)-C(27)-C(28)	120.1		
C(28)-C(29)	138.1	C(27)-C(28)-C(29)	121.4		
C(29)-C(30)	140.4	C(28)-C(29)-C(30)	119.3		
C(30)-C(25)	140.8	C(29)-C(30)-C(25)	119.3		
C(5)-C(31)	156.0	C(4)-C(5)-C(31)	104.4	C(6)-C(5)-C(31)	112.9
C(31)-C(32)	140.5	C(36)-C(31)-C(32)	119.1	C(32)-C(31)-C(5)	120.4
C(32)-C(33)	139.4	C(31)-C(32)-C(33)	119.4	C(36)-C(31)-C(5)	120.5
C(33)-C(34)	138.2	C(32)-C(33)-C(34)	121.4		
C(34)-C(35)	139.5	C(33)-C(34)-C(35)	119.1		
C(35)-C(36)	138.2	C(34)-C(35)-C(36)	120.6		
C(36)-C(31)	140.2	C(35)-C(36)-C(31)	120.5		
C(6)-C(37)	155.5	C(5)-C(6)-C(37)	114.6	P-C(6)-C(37)	112.0
C(37)-C(38)	140.5	C(42)-C(37)-C(38)	118.6	C(42)-C(37)-C(6)	123.9
C(38)-C(39)	139.7	C(37)-C(38)-C(39)	119.6	C(38)-C(37)-C(6)	117.5
C(39)-C(40)	136.0	C(38)-C(39)-C(40)	121.0		
C(40)-C(41)	136.2	C(39)-C(40)-C(41)	120.8		
C(41)-C(42)	141.4	C(40)-C(41)-C(42)	119.9		
C(42)-C(37)	139.6	C(41)-C(42)-C(37)	120.1		
C(6)-C(43)	156.3	C(5)-C(6)-C(43)	115.5	P-C(6)-C(43)	105.4
C(43)-C(44)	138.9	C(48)-C(43)-C(44)	121.5	C(48)-C(43)-C(6)	114.9
C(44)-C(45)	141.9	C(43)-C(44)-C(45)	118.9	C(44)-C(43)-C(6)	123.5
C(45)-C(46)	137.1	C(44)-C(45)-C(46)	119.3	C(37)-C(6)-C(43)	110.2
C(46)-C(47)	138.8	C(45)-C(46)-C(47)	121.4		
C(47)-C(48)	139.4	C(46)-C(47)-C(48)	120.2		
C(48)-C(43)	139.6	C(47)-C(48)-C(43)	118.7		

Startsatz mit den besten Gütekriterien lieferte alle Schweratome außer einem Kohlenstoff, welcher einer anschließenden Fouriersynthese entnommen wurde. Nach der üblichen isotropen Verfeinerung mit einem Block-diagonal-Least-squares-Programm<sup>30)</sup> wurden die Wasserstoffatome in einer Differenz-Fouriersynthese lokalisiert. Die abschließenden Verfeinerungszyklen (Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop, 1856 Reflexe mit  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ , Einheitsgewichte) konvergierten bei  $R = 0.0363$ . Die abschließenden Atomparameter der schweren Atome stehen in Tab. 2, die der H-Atome in Tab. 3. Bindungslängen und -winkel findet man in Tab. 4. Die nicht angegebenen C/H-Abstände liegen bei  $95 - 106 \pm 4$  pm.

*Lösung und Verfeinerung*<sup>28)</sup> der Struktur von **13**: Die Struktur wurde mit MULTAN 74<sup>29)</sup> auf der Basis von  $140 E's > 1.73$  mit 1997 Phasenbeziehungen gelöst. Der Startsatz mit höchstem ABSFOM-Wert lieferte ein Fragment von 21 Atomen. Nach zwei weiteren Fouriersynthesen konnten insgesamt 42 Atome sicher lokalisiert werden. Sie wurden unter Dämpfung ihrer Shifts in zwei Zyklen verfeinert; in zwei  $\Delta F$ -Synthesen wurden dann auch die übrigen Atome gefunden. Mit 1382 Reflexen ( $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ ) wurde die Struktur zunächst isotrop, später anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden an geeigneter Stelle berechnet<sup>31)</sup> und in zwei abschließenden Block-diagonal-Least-squares-Zyklen mit dem isotropen Temperaturfaktor ihrer Bindungspartner in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Das Gewichtssystem dieser Zyklen war  $1/w = 1/\sigma$ . Konvergenz war erreicht bei  $R = 0.0453$ ,  $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2} = 0.0428$ . Die abschließenden Atomparameter der schweren Atome stehen in Tab. 5, Bindungslängen und -winkel in Tab. 6.

- 1) 24. Mittelteil.: *D. Danion, B. Arnold und M. Regitz*, *Angew. Chem.* **93**, 118 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 113 (1981).
- 2) Zusammenfassung: *M. Regitz und G. Maas*, *Topics Curr. Chem.* **97**, 71 (1981).
- 3) *M. Regitz*, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 222 (1975).
- 4) *H. Eckes und M. Regitz*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 447.
- 5) *M. Regitz und H. Eckes*, *Chem. Ber.* **113**, 3303 (1980).
- 6) *M. Regitz und H. Eckes*, *Tetrahedron* **37**, 1039 (1981).
- 7) *M. Regitz, H. Scherer, W. Illger und H. Eckes*, *Angew. Chem.* **85**, 1115 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 1010 (1973).
- 8) *M. Regitz, W. Illger und G. Maas*, *Chem. Ber.* **111**, 705 (1978).
- 9) *M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschütz und H. Eckes*, *Chem. Ber.* **104**, 2177 (1971).
- 10) *R. Gompper, A. Studeneer und W. Elser*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1019.
- 11) *R. Gompper und U. Wolf*, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1388.
- 12) *C. Jutz, I. Rommel, I. Lengyel und J. Feeney*, *Tetrahedron* **22**, 1809 (1966); dort vermutete man allerdings noch [2 + 2]-Cycloaddition zwischen Tropon und Diphenylketen.
- 13) *C. K. Johnson*, ORTEP-Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA) 1965.
- 14) *L. H. Sharpen und V. W. Laurie*, *J. Chem. Phys.* **43**, 2765 (1965).
- 15) *H. L. Ammon, G. L. Wheeler und I. Agranat*, *Tetrahedron* **29**, 2695 (1973).
- 16) *P. M. Bailey, B. E. Mann, J. D. Brown und P. M. Maitlis*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 238.
- 17) *G. Mandel und J. Donohue*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **29**, 710 (1973).
- 18) *R. E. Chang und S. H. Bauer*, *J. Phys. Chem.* **75**, 1685 (1971).
- 19) *W. Bauer, J. Daub, G. Maas, M. Michna, K. M. Rapp und J. J. Stezowski*, *Chem. Ber.* **115**, 99 (1982), sowie dort zitierte Literatur.
- 20) *J. Stegemann und H. J. Lindner*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 2161 (1979); **36**, 2363 (1980).
- 21) *R. E. Dario und A. Tulinsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4583 (1966).
- 22) Strukturwinkel  $\alpha$ : Winkel zwischen der Ebene durch C(26)–C(20)–C(21) und der besten Ebene durch C(25)–C(26)–C(22)–C(21); Strukturwinkel  $\beta$ : Winkel zwischen den besten Ebenen durch C(25)–C(26)–C(22)–C(21) und C(25)–C(24)–C(23)–C(22).
- 23) *E. L. Eliel*, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 302, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 24) *J. Jager*, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **147**, 89 (1978).

- <sup>25)</sup> *G. Maas* und *R. Hoge*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1028.
- <sup>26)</sup> *G. O. Schenk* in *A. Schönberg*, Präparative organische Photochemie, S. 210, Springer Verlag, Berlin 1958.
- <sup>27)</sup> *L. Horner, H. Hoffmann, G. Klahre, V. G. Toscano* und *H. Ertel*, Chem. Ber. **94**, 1987 (1961).
- <sup>28)</sup> Die Rechnungen wurden auf einer Anlage TR 440 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Kaiserslautern durchgeführt.
- <sup>29)</sup> *P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain* und *J.-P. Declerq*, MULTAN 74, University of York, York (England) 1974.
- <sup>30)</sup> *M. W. Bartlett*, BLKS – A Crystallographic Block-Diagonal-Least-Squares-Program, ETH-Zürich (Schweiz) 1972.
- <sup>31)</sup> Das benutzte Programm war CALCA aus dem Programmsystem X-RAY 72, *J. M. Stewart, S. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson* und *R. Hall*, University of Maryland (USA) 1972.

[219/81]