

## Struktur und NMR-Spektren des (*R,R/S,S*)-1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(2,2-dimethylpropyl)diphosphan-1,2-dioxids

Helmut Quast<sup>\*a</sup>, Manfred Heuschmann<sup>a</sup>, Wolfgang von der Saal<sup>a</sup>,  
Wolfgang Buchner<sup>b</sup>, Karl Peters<sup>c</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>\*c</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>  
Am Hubland, D-8700 Würzburg,

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>b</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg, und

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>c</sup>,  
Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 20. Juli 1981

Die Titelverbindung **4** entstand stereoselektiv aus *tert*-Butyldichlorphosphan (**2**) und 2,2-Dimethylpropylmagnesiumchlorid (**3**) nach Oxidation des Reaktionsprodukts mit Wasserstoffperoxid. Das Diphosphan (*R,R/S,S*)-**7b** ist sehr wahrscheinlich eine Zwischenstufe dieser Reaktionsfolge. Die NMR-Spektren von **4** (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) wurden teilweise analysiert und mit denen des Phosphanoxids **5**, des Diphosphans (*R,R/S,S*)-**7a** und der diastereomeren Diphosphandisulfide **8a** verglichen. Die Titelverbindung **4** kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe *Fdd* 2 (Nr. 43) mit 8 Molekülen pro Elementarzelle und besitzt die (*R,R/S,S*)-Konfiguration. Im Kristall zeigt **4** eine annähernd ekliptische Konformation, in der das *P*-Sauerstoffatom und die *P*-*tert*-Butylgruppe sich fast genau gegenüber stehen. Dieser Unterschied zu Diphosphandisulfiden mit gestaffelter Konformation und *anti*-ständigen Schwefelatomen läßt sich auf die Abstoßung zwischen den *P*-*tert*-Butylgruppen zurückführen.

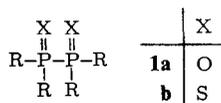
### Structure and NMR Spectra of (*R,R/S,S*)-1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-bis(2,2-dimethylpropyl)diphosphane 1,2-Dioxide

The title compound **4** was formed stereoselectively from *tert*-butyldichlorophosphane (**2**) and 2,2-dimethylpropylmagnesium chloride (**3**) after oxidation of the reaction product with hydrogen peroxide. Most probably the diphosphane (*R,R/S,S*)-**7b** is an intermediate in the reaction sequence. The NMR spectra (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) of **4** were partially assigned and compared to those of phosphane oxide **5**, diphosphane (*R,R/S,S*)-**7a** and diastereomeric diphosphane disulfides **8a**. The title compound **4** possesses the (*R,R/S,S*)-configuration and crystallizes orthorhombically in the acentric space group *Fdd* 2 (No. 43) with eight molecules per cell. In the crystal **4** assumes an approximately eclipsed conformation with the *P*-oxygen atom and the *P*-*tert*-butyl group essentially diametrically opposed. This difference to diphosphane disulfides, which assume a staggered conformation with the sulfur atoms in *anti*-position, is attributed to the repulsion between the *P*-*tert*-butyl groups.

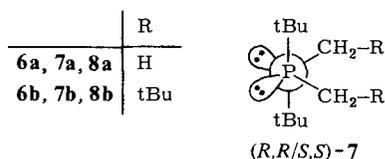
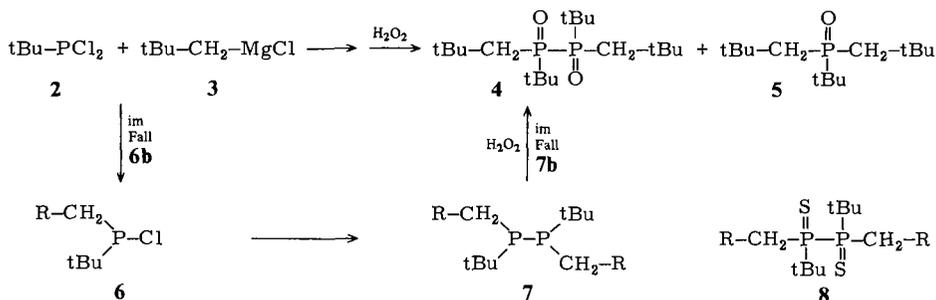
Über Diphosphandioxide **1a** ist wenig bekannt. Das einfachste organosubstituierte Diphosphandioxid, nämlich Tetramethyldiphosphandioxid, ist noch nicht einmal eindeutig gesichert<sup>1)</sup>. Diphosphandioxide entstehen bei der kontrollierten Oxidation von Diphosphanen oder Diphos-

phanmonoxiden<sup>2,3</sup>), bei der Reaktion von Diarylchlorphosphanen mit tertiären Aminen in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff<sup>2</sup>), bei der reduktiven Kupplung von Phosphonylchloriden mit Natrium/Naphthalin<sup>2</sup>), Lithiumsiliciden<sup>2</sup>) oder Bis(trimethylsilyl)sulfat<sup>4</sup>) und durch reduktive, entacylierende Kupplung aus (Trifluoracetyl)diorganylphosphanoxiden mit Tris(triphenylphosphan)rhodiumchlorid<sup>5</sup>). Ihre P – P-Bindung wird leicht durch Oxidationsmittel und in alkalischer Lösung gespalten<sup>2</sup>). Bei einigen Diphosphandioxiden wurde eine akarizide Wirkung nachgewiesen<sup>6</sup>).

Die Struktur der Diphosphandioxide wurde bisher nicht untersucht. Durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten wir jetzt die Konfiguration und die Strukturparameter eines Tetraalkyldiphosphandioxids sowie seine Konformation im Kristall. Wir berichten hier darüber sowie über einige NMR-spektroskopische Ergebnisse.



Im Zusammenhang mit der Synthese eines stabilen Phosphiranoxids<sup>7</sup>) haben wir sterisch gehinderte Phosphanoxide dargestellt. Bei der Reaktion von *tert*-Butyldichlorphosphan (**2**) mit 2,2-Dimethylpropylmagnesiumchlorid (**3**) isolierten wir nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid neben dem erwarteten Phosphanoxid **5** bis zu 46% des sterisch einheitlichen Diphosphandioxids **4**. Es entsteht höchstwahrscheinlich aus dem Diphosphan **7b**. Da Phosphane stereospezifisch unter Retention oxidiert werden<sup>8</sup>), dürfte von **7b** nur ein Diastereomeres vorgelegen haben. Die diastereoselektive Knüpfung der P – P-Bindung eines Diphosphans wurde erstmals bei der Kupplung von **6a** mit Natrium zu **7a** beobachtet<sup>9</sup>). **7b** entsteht wahrscheinlich auf analoge Weise aus **6b**.



Ähnliche P – P-Kupplungen durch Grignard-Reagenzien fand man bei der „anormalen“ Grignard-Reaktion von Trichlorphosphansulfid und Thiophosphonyldichloriden<sup>10</sup>), bei der Umsetzung von Phosphonyldichloriden mit sterisch abgeschirmten Grignard-Reagenzien<sup>11</sup>) und bei der Bildung von Tetramesityldiphosphan aus Trichlorphosphan und Mesitylmagnesiumchlorid<sup>12</sup>).

Das Diphosphandioxid **4** zeigt eine ungewöhnlich niedrige Reaktivität<sup>2a)</sup> gegen überschüssiges Wasserstoffperoxid und reagiert nicht mit Natriummethanolat in siedendem Methanol, auch nicht in 12 Stunden. Das dürfte auf die Abschirmung der P–P-Bindung durch die großen Alkylgruppen zurückzuführen sein.

### NMR-Spektren des Diphosphandioxids **4**

Im Gegensatz zu Diphosphanen<sup>13,14)</sup> und Diphosphandisulfiden<sup>14)</sup> sind Diphosphandioxide NMR-spektroskopisch noch nicht eingehender untersucht worden. Daher waren die NMR-Spektren von **4** von besonderem Interesse. Die Protonen und die beiden Phosphoratome von **4** bilden ein außerordentlich komplexes Spin-System. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß selbst sein bei 500 MHz aufgenommenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht vollständig interpretiert werden konnte<sup>15)</sup>. Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **4** weisen auf einen verhältnismäßig kleinen Betrag der P–P'-Kopplungskonstanten hin. So zeigte die *tert*-Butylgruppe am Phosphoratom im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zusätzlich zum Dublett der Aufspaltung  $|N_{HP}| = |{}^3J_{HP} + {}^4J_{HP'}| = 15.5$  Hz eine breite Struktur mit einem Minimum in der Mitte. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **4** ließ sich durch einen Vergleich mit den entsprechenden Werten des Phosphanoxids **5** sichern (Tab. 1). Dieser zeigte zugleich, daß das zweite Phosphoratom P' die chemischen Verschiebungen nicht wesentlich beeinflusst.

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum fand man für beide an ein Phosphoratom gebundenen Kohlenstoffatome, das quartäre Kohlenstoffatom und die Methylengruppe, jeweils das typische Fünf-Linien-Muster<sup>16)</sup>. Zwar war bei beiden eine der äußeren schwachen Linien von einer stärkeren des anderen Fünf-Linien-Spektrums überdeckt, doch bestätigte die Analyse der Daten unsere Zuordnung, wie eine Spektrensimulation bewies. Die gleichen Kohlenstoffatome gaben im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum Anlaß zu Satelliten in Form der Überlagerung der AB-Teile zweier ABX-Spektren, von denen nur die inneren Linien beobachtet werden konnten. Da  $J_{PP'}$  nicht aus einem weiteren Experiment zugänglich war, führten die vorliegenden experimentellen Daten zu einer Situation, die von Harris<sup>16)</sup> als „Fall 2a“ bei der Analyse von NMR-Spektren symmetrischer Diphosphan-Derivate definiert worden war. Die Analyse ergab die in der Tab. 1 angegebenen Kopplungskonstanten  $J_{CP}$  und  $|J_{PP'}|$ . Die Zuordnung zu  ${}^1J_{CP}$  und  ${}^2J_{CP}$  bleibt offen. Wir vermuten aber, daß wie bei Diphosphandisulfiden<sup>16)</sup>  ${}^1J_{CP}$  größer als  ${}^2J_{CP}$  ist.  $|J_{PP'}|$  ergibt sich übereinstimmend aus den Spektren der *beiden* betrachteten <sup>13</sup>C-Isotopomeren von **4**.  ${}^1J_{CP}$  und  ${}^2J_{CP}$  haben das gleiche Vorzeichen. Es erscheint ausgeschlossen, daß ein Paar oder beide Paare dieser Kopplungskonstanten negativ sein könnten. Das Vorzeichen von  $J_{PP'}$  wurde durch ein nur qualitatives Experiment auf der Grundlage der *McFarlane-Rycroft-Methode*<sup>17)</sup> bestimmt und war danach negativ bezogen auf das Vorzeichen von  $({}^3J_{HP} + {}^4J_{HP'})$ .

Da das *Dineopentyl*diphosphan **7b** und das davon abgeleitete Disulfid **8b** noch nicht beschrieben sind, lag es nahe, die entsprechenden *Dimethyl*diphosphan-Derivate **7a** und **8a** für einen Vergleich mit **4** heranzuziehen (Tab. 1). Methyl- und Neopentylgruppen besitzen nämlich in der Nähe der Gerüstatome, an die sie gebunden sind, eine ähnliche Raumerfüllung<sup>18)</sup>. Nicht unerwartet zeigen die chemischen Verschiebungen und Spinparameter der beiden  $\lambda^5$ -Diphosphan-Derivate **4** und **8a** größere Ähnlichkeit un-

Tab. 1. NMR-Daten der Diphosphan-Derivate **4** in  $[D_6]Aceton$  ( $^1H$ ,  $^{31}P$ ) bzw.  $[D]$ Chloroform ( $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ), **7a** und **8a** in Benzol sowie des Phosphanoxids **5** in  $[D]$ Chloroform. Phosphorkopplungskonstanten [Hz]  $J_{HP}$ ,  $J_{CP}$  und  $J_{PP}$  stehen in eckigen, die Summen zweier Phosphorkopplungskonstanten [Hz]  $|N_{HP}| = |J_{HP} + J_{HP}|$  und  $|N_{CP}| = |J_{CP} + J_{CP}|$  in runden Klammern. Die Zuordnung der  $^{13}C$ -NMR-Signale von **4** wurde durch ein „Off-resonance“-entkoppeltes Spektrum gesichert

Verb.	$^1H$ -NMR ( $\delta$ -Werte)		$^{13}C$ -NMR ( $\delta$ -Werte)		$^{31}P$ -NMR ( $\delta$ -Werte)	
	P-CH	C- <i>t</i> Bu	quart. C	P- <i>t</i> Bu	quart. C	C- <i>t</i> Bu
<b>4</b>	2.13	1.22	38.3	24.5	33.1	31.6
	(2.18) (4.06)	[37.4, 11.8]	[50.2, 11.6]	(5.1)	(5.9)	60.9
	$J_{AB} = 15.96$					[-32.5] 59.1 <sup>a)</sup>
<b>5</b> <sup>7)</sup>	1.51	1.21	33.6	24.5	32.5	31.8
	[6.6] [9.8]	[58.8]	[65.5]	[4.4]	[4.4]	52.2
	$J_{AB} = 15.4$					
<b>(R,R/S,S)-7a</b>	1.02	Lit. <sup>14)</sup>	28.43	28.71	Lit. <sup>16)</sup>	-31.8 <sup>9)</sup> , -30.30 <sup>13)</sup>
	[1.5, 6.6]	[11.1, 1.6]	(0.8)	(21.3)		-32.3 [-290] <sup>14)</sup>
	0.90	Lit. <sup>16)</sup>				-31.26 [-294] <sup>16)</sup>
	(8.2)	(12.6)				
<b>8a</b> <sup>b)</sup>	1.77	Lit. <sup>14)</sup>	41.10	27.27	Lit. <sup>16)</sup>	58.9 [-109] <sup>14)</sup>
	(-4.5)	[41.5, 11.5]	[36, 6]	(2)		63.55 <sup>16)</sup>
	1.667	Lit. <sup>19)</sup>				[-118] <sup>19)</sup>
	[-11.9, 7.4]	[18.3, 0.0]				
<b>8a</b> <sup>c)</sup>	1.86	Lit. <sup>14)</sup>				53.6 [-103] <sup>14)</sup>
	(-5.3)	(17.5)				

a) In  $[D_6]Aceton$  gemessen. — b) Diastereomeres mit Schmp. 115.5–116.5 °C<sup>19)</sup>, vgl. Lit.<sup>16)</sup>. — c) Zweites Diastereomeres. Die Konfiguration der diastereomeren Diphosphandisulfide **8a** ist noch unbekannt<sup>13,14)</sup>.

tereinander als mit denen des  $\lambda^3$ -Diphosphans **7a** (Tab. 1). Während sich jedoch die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome von **4** und **8a** kaum unterscheiden, beträgt die PP'-Kopplung im Diphosphandioxid **4** nur  $-32.5$  Hz gegenüber  $-103$  bis  $-118$  Hz in den diastereomeren Diphosphandisulfiden **8a**. Es bleibt abzuwarten, ob dieser Unterschied ganz allgemein zwischen Diphosphandioxiden und -disulfiden anzutreffen ist.

### Röntgenstrukturbestimmung des Diphosphandioxids **4**\*)

Da alle NMR-Spektren von **4** nur in achiralen Medien gemessen worden waren, ließ sich nicht entscheiden, ob **4** die (*R,S/S,R*)-Konfiguration (*meso*) oder die (racemische) (*R,R/S,S*)-Konfiguration besaß. Zur Klärung dieser Frage und zur Bestimmung der Strukturparameter führten wir eine Röntgenstrukturbestimmung von **4** durch. Anders als bei den kristallographisch gut untersuchten Diphosphandisulfiden<sup>20</sup> kennt man nämlich bei Diphosphandioxiden noch keine Strukturparameter.

Das Diphosphandioxid **4**,  $C_{18}H_{40}O_2P_2$ , kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe *Fdd* 2 (Nr. 43) mit den Gitterkonstanten  $a = 2011.0(5)$ ,  $b = 2068.8(5)$  und  $c = 1075.5(3)$  pm und ist ein Racemat, von dem das (*S,S*)-Enantiomere in den Abb. 1, 2 und 3 dargestellt ist. Die Elementarzelle enthält  $Z = 8$  Formeleinheiten ( $d_{R0} = 1.040$  g  $\cdot$  cm<sup>-3</sup>). Die asymmetrische Einheit dieser Zelle enthält also ein halbes Molekül. Die Atomparameter sind in Tab. 2 angegeben. Die Bezeichnung der Atome kann Abb. 1 entnommen werden.

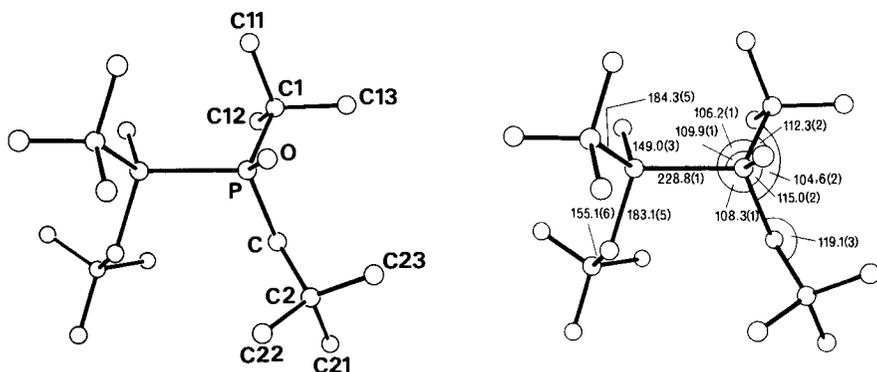


Abb. 1. Struktur des (*S,S*)-Enantiomeren des Diphosphandioxids **4** mit der Benennung der Atome (links; vgl. Tab. 2) und den wichtigsten Abständen und Winkeln (rechts)

Im Kristall liegt das Diphosphandioxid **4** in einer annähernd ekliptischen Konformation vor, die durchschnittlich nur um  $15^\circ$  gegenüber der idealen ekliptischen Anordnung verdreht ist (Abb. 2). Der relativ große Torsionswinkel  $C-P-P'-C'$  zwischen den Methylengruppen resultiert aus dem verkleinerten Tetraederwinkel  $C-P-C1$  und den vergrößerten Tetraederwinkeln zwischen den Alkylgruppen und dem Sauerstoff-

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50055, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

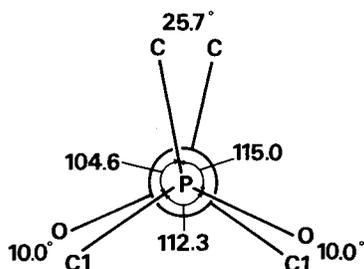


Abb. 2. Schematische Projektion des (*S,S*)-Enantiomeren des Diphosphandioxids **4** entlang der P – P'-Bindung mit Torsionswinkeln und Tetraederwinkeln. Benennung der Atome wie in Abb. 1

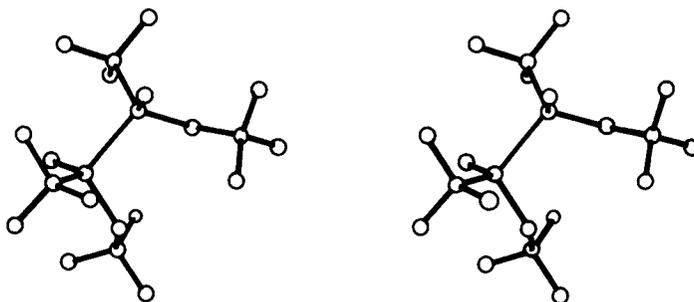


Abb. 3. Stereo paar des (*S,S*)-Enantiomeren des Diphosphandioxids **4**

Tab. 2. Ortsparameter;  $U_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren in  $\text{pm}^2 \cdot 10^{-2}$  (Standardabweichungen). Die  $U_{ij}$  sind definiert für  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^*)]$

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P	0.19312(4)	0.25068(5)	0.3156(2)	3.94(3)	4.82(3)	4.95(4)	-0.31(4)	0.02(6)	0.08(5)
O	0.1686 (1)	0.3128 (1)	0.3688(3)	5.2 (1)	6.3 (2)	7.0 (2)	-1.6 (1)	0.1 (1)	0.9 (1)
C	0.1643 (2)	0.2330 (2)	0.1578(4)	5.4 (2)	4.3 (2)	6.1 (2)	-0.4 (2)	-0.9 (2)	3.8 (2)
C(1)	0.1667 (2)	0.1803 (2)	0.4083(4)	5.7 (2)	6.7 (3)	6.1 (3)	0.3 (2)	1.0 (2)	-1.8 (2)
C(11)	0.1906 (2)	0.1163 (2)	0.3535(5)	8.1 (3)	5.1 (2)	7.6 (3)	0.8 (2)	0.1 (3)	-1.5 (2)
C(12)	0.1924 (3)	0.1871 (3)	0.5412(5)	9.8 (4)	8.3 (4)	5.7 (3)	1.3 (3)	1.5 (3)	-1.6 (3)
C(13)	0.0901 (3)	0.1821 (4)	0.4116(7)	5.7 (3)	12.7 (5)	10.7 (5)	0.7 (4)	1.8 (3)	-3.0 (3)
C(2)	0.1286 (2)	0.2868 (2)	0.0828(5)	8.0 (3)	5.6 (2)	7.6 (3)	-0.8 (2)	-3.3 (3)	1.2 (2)
C(21)	0.1082 (5)	0.2579 (3)	-0.0426(7)	14.3 (7)	8.4 (4)	8.2 (4)	-0.5 (3)	-4.3 (5)	-1.4 (5)
C(22)	0.1754 (4)	0.3440 (2)	0.0596(7)	12.6 (5)	5.4 (2)	8.5 (4)	1.0 (3)	-3.9 (4)	0.5 (3)
C(23)	0.0664 (4)	0.3088 (5)	0.1466(9)	7.8 (4)	12.0 (6)	13.4 (7)	-1.3 (5)	-3.9 (4)	4.0 (4)

atom. Man kann die gefundene Konformation von **4** durch Deformation der gestaffelten Konformation mit *anti*-ständigen Sauerstoffatomen ableiten. Eine solche Konformation mit *anti*-ständigen Schwefelatomen besitzen Diphosphandisulfide im Kristall<sup>20)</sup> und auch in Lösung<sup>21)</sup>. Als Ursache für die starke Verdrillung der entsprechenden Konformation bei **4** kommt wohl nur die Abstoßung zwischen den *P-tert*-Butylgruppen in Frage. Die Deformation einer gestaffelten Konformation mit *gauche*-ständigen freien Elektronenpaaren<sup>13,14,22)</sup> zu einer quasi-ekliptischen Konformation wurde auch beim Tetracyclohexyldiphosphan gefunden und auf sterische Effekte zurückgeführt<sup>23)</sup>. Packungseffekte im Kristallgitter lassen sich zwar nicht ausschließen, kommen aber wohl kaum als primäre Ursache der gefundenen quasi-ekliptischen Konformation in Betracht. Der P – P'-Atomabstand in **4** ist mit 229 pm deutlich größer als in den mei-

sten Diphosphanen<sup>24)</sup> und Diphosphandisulfiden<sup>20)</sup> (ca. 222 pm). Die Winkel zwischen den Alkylgruppen und dem Sauerstoffatom sind aufgeweitet und als Folge davon die Winkel C–P–C1 und P'–P–C1 verkleinert. Diese Abweichung von der idealen Tetraedersymmetrie der Phosphorsubstituenten findet man auch bei Phosphanoxiden<sup>25)</sup> und Diphosphandisulfiden<sup>20)</sup>. Der ungewöhnlich große Valenzwinkel P–C–C2 (119°) ist ein Indiz für die Abstoßung zwischen den *P*- und *C*-*tert*-Butylgruppen.

Aus der (*R,R/S,S*)-Konfiguration von **4** und der Stereospezifität der Wasserstoffperoxid-Oxidation von  $\sigma^3, \lambda^3$ -Phosphorverbindungen<sup>8)</sup> resultiert die (*R,R/S,S*)-Konfiguration der Diphosphanvorstufe **7b** von **4**. Das Diphosphan (*R,R/S,S*)-**7b** dürfte damit in der gleichen Konformation mit *anti*-ständigen *tert*-Butylgruppen und *gauche*-ständigen freien Elektronenpaaren<sup>13,14,22)</sup> wie (*R,R/S,S*)-**7a** vorliegen. Die besondere Stabilität dieser Anordnung ist wohl auch der Grund für die stereoselektive Bildung der P–P-Bindung von (*R,R/S,S*)-**7b** durch reduktive Kupplung von **6b**.

Wir danken Frau Professor *M. Baudler*, Köln, für wertvolle Hinweise und Herrn Dr. *V. Formáček*, Bruker-Physik, Karlsruhe, für ein 500-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen: Lit.<sup>7)</sup> Das Diphosphandioxid **4** wurde nach Lit.<sup>7)</sup> hergestellt und aus Benzol kristallisiert.

Ein farbloser, würfelförmiger Kristall mit der Kantenlänge von ungefähr 0.3 mm wurde auf einem Syntex P1-Vierkreisdiffraktometer optisch zentriert. Auf der Basis von 15 Reflexen konnten die Orientierungsmatrix und die Zellparameter bestimmt werden. Die Intensitäten von 1352 Reflexen *hkl* wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (Mo- $K_{\alpha}$ , Graphitmonochromator) mit einem Scanbereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 24.0 Grad · min<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Reflexintensität gemessen. Im Bereich von  $3.0^{\circ} \leq 2\theta \leq 55.0^{\circ}$  wurden 1077 Reflexe *hkl* mit  $I > 1.96\sigma(I)$  erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Rechner Eclipse S 250 am MPI-Festkörperforschung in Stuttgart. Mit Hilfe des Programms MULTAN<sup>26)</sup> ließen sich die Vorzeichen von 85 Strukturparametern und damit fast alle P, O, C-Positionen des Molekülgerüsts festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab schließlich  $R = 0.035$  (H-Atome isotrop).

<sup>1)</sup> *R. Appel* und *R. Milker*, Chem. Ber. **110**, 3201 (1977).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *L. Maier*, in *L. Maier* und *G. M. Kosolapoff*, Organic Phosphorus Compounds, 1. Aufl., Bd. 1, S. 334, Wiley-Interscience, New York 1972; – <sup>2b)</sup> ebenda, S. 325.

<sup>3)</sup> *T. Emoto*, *R. Okazaki* und *N. Inamoto*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 898 (1973).

<sup>4)</sup> *A. N. Pudovik*, *G. V. Romanov* und *T. Ya. Stepanova*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1979**, 2644 [Chem. Abstr. **92**, 129022n (1980)].

<sup>5)</sup> *G. Frey*, *H. Lesiecki*, *E. Lindner* und *G. Vordermaier*, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).

<sup>6)</sup> *M and T International B. V.* (Erf. *E. L. Sukman*), D.O.S. 2609254 (30. Sept. 1976) [Chem. Abstr. **85**, P 187798m (1976)].

<sup>7)</sup> *H. Quast* und *M. Heuschmann*, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 977.

<sup>8)</sup> *M. J. Gallagher* und *I. D. Jenkins*, in *E. L. Eliel* und *N. L. Allinger*, Topics in Stereochemistry, Bd. 3, S. 1, Wiley, New York 1970; *H. R. Hays* und *D. J. Peterson*, in *G. M. Kosolapoff* und *L. Maier*, Organic Phosphorus Compounds, 1. Aufl., Bd. 3, S. 343, Wiley, New York 1972.

<sup>9)</sup> *O. J. Scherer* und *W. Gick*, Chem. Ber. **103**, 71 (1970).

- 10) *M. I. Kabachnik* und *E. S. Shepeleva*, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1949**, 56 [Chem. Abstr. **43**, 5739e (1949)]; *L. Maier*, in *L. Maier* und *G. M. Kosolapoff*, *Organic Phosphorus Compounds*, 1. Aufl., Bd. 1, S. 326, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 11) *A. D. Brown jr.* und *G. M. Kosolapoff*, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 839.
- 12) *B. I. Stepanov*, *E. N. Karpova* und *A. I. Bokanov*, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 1544 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 113056g (1969)].
- 13) *A. A. M. Ali*, *G. Bocelli*, *R. K. Harris* und *M. Fild*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 638, und dort zitierte Literatur.
- 14) *H. C. E. McFarlane*, *W. McFarlane* und *J. A. Nash*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 240, und dort zitierte Literatur.
- 15) Die vollständige Interpretation des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **4** wird zur Zeit versucht, *G. Hägele* und *H. Quast*, in Vorbereitung.
- 16) *S. Aime*, *R. K. Harris*, *E. M. McVicker* und *M. Fild*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2144.
- 17) *W. McFarlane* und *D. S. Rycroft*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1974**, 377.
- 18) *C. A. Kingsbury*, *J. Chem. Educ.* **56**, 431 (1979).
- 19) *G. Hägele*, *R. K. Harris* und *J. M. Nichols*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 79.
- 20) *J. D. Lee*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3209 (1970); *J. D. Lee* und *G. W. Goodacre*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **27**, 302 (1971); **26**, 507 (1970); **25**, 2127 (1969).
- 21) *O. Exner*, *L. Almasi* und *L. Paskucz*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **38**, 677 (1973); *G. P. McQuillan* und *I. A. Oxtton*, *Spectrochim. Acta, Part A* **34**, 33 (1978).
- 22) Zur *gauche*-Konformation von Diphosphan-Derivaten in der Gasphase siehe *M. Klessinger* und *P. Rademacher*, *Angew. Chem.* **91**, 885 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 826 (1979); *H. Bock* und *B. Solouki*, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981).
- 23) *R. Richter*, *J. Kaiser*, *J. Sieler*, *H. Hartung* und *C. Peter*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 1892 (1977).
- 24) *I. F. Lutsenko* und *M. V. Proskurnina*, *Russ. Chem. Rev.* **47**, 880 (1978).
- 25) *W. J. Seifert*, *O. Schaffer* und *K. Dimroth*, *Angew. Chem.* **88**, 229 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 238 (1976); *Mazhar-ul-Haque* und *C. N. Caughlan*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 1101; *T. S. Cameron* und *B. Dahlèn*, ebenda **1975**, 1737; *F. Allen*, *O. Kennard*, *L. Nassimbeni*, *R. Shepherd* und *S. Warren*, ebenda **1974**, 1530; *G. Bernardinelli* und *R. Gerdil*, *Cryst. Struct. Commun.* **8**, 921 (1979); *G. Ruban* und *V. Zabel*, ebenda **5**, 671 (1976).
- 26) *G. Germain*, *P. Main* und *M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).

[270/81]