

Ursachen einer unerwarteten Rotationsbehinderung in phosphinosubstituierten Phosphor-Yliden $R_3P = C(PR_2)_2$. Kristallstruktur von $(C_6H_5)_3P = C[P(C_6H_5)_2]_2$

Hubert Schmidbaur*, Ulrich Deschler und Beatrix Milewski-Mahrla

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 16. Juli 1982

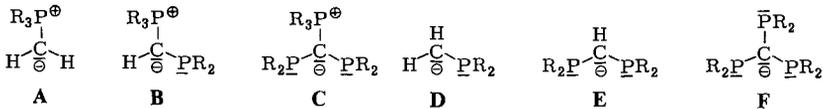
Die ^{31}P -NMR-Spektren der Ylide $(C_6H_5)_3P = C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**1**) und $(C_6H_5)_2PCH_2(C_6H_5)_2P = C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**2**) sowie der Alkali-phosphoniumbisylyde Na^{\oplus} und $K^{\oplus} [(C_6H_5)_2PCH^{\ominus}](C_6H_5)_2P = C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**3** bzw. **4**) sind stark temperaturabhängig. Oberhalb ca. $+50^{\circ}C$ sind in den Solventien Toluol oder Chloroform (**1**, **2**) bzw. Tetrahydrofuran (**3**, **4**) die P-Atome der $(C_6H_5)_2P$ -Gruppen an der Ylid-Funktion chemisch äquivalent, während sie bei ca. $-50^{\circ}C$ in ihren Werten für die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten drastisch verschieden sind. Das Phänomen wird durch eine Bevorzugung von unsymmetrischen Rotameren (z. B. **1b**) deutet. Die Röntgenbeugungsanalyse von **1** bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme auch für den kristallinen Zustand. Das Molekül besitzt ein fast planares $P = CP_2$ -Gerüst, und die freien Elektronenpaare der beiden dreiwertigen P-Atome an der Ylid-Funktion besitzen in dieser $P = CP_2$ -Ebene ihre Vorzugsrichtung. Die Aktivierungsenergie der Rotation um die $P - C$ -Einfachbindung beträgt für **1**–**3** ca. $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Origin of the Unexpected Restricted Rotation in Phosphino-substituted Phosphorus Ylides $R_3P = C(PR_2)_2$. Crystal Structure of $(C_6H_5)_3P = C[P(C_6H_5)_2]_2$

The ^{31}P NMR spectra of the ylides $(C_6H_5)_3P = C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**1**) and $(C_6H_5)_2PCH_2(C_6H_5)_2P = C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**2**) as well as of the alkali phosphoniumbisylydes Na^{\oplus} and $K^{\oplus} [(C_6H_5)_2PCH^{\ominus}](C_6H_5)_2P = C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**3** and **4**, respectively) are strongly temperature dependent. Above $+50^{\circ}C$, in toluene, chloroform (**1**, **2**) or tetrahydrofuran solvent (**3**, **4**), the phosphorus atoms of the $(C_6H_5)_2P$ groups attached to the ylidic function are chemically equivalent while at $-50^{\circ}C$ they differ drastically both in their chemical shifts and in their coupling constants. The phenomenon is explained on the basis of a preference of unsymmetrical rotamers (e. g. **1b**). This model is proven to be valid also in the crystalline state by a single crystal X-ray diffraction analysis of compound **1**. The molecule has an almost planar $P = CP_2$ skeleton, with the lone pairs of electrons of the trivalent phosphorus atoms having their preferred orientation in this $P = CP_2$ plane. The activation energy for the hindered rotation around the $P - C$ single bond amounts to no less than $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Einführung von Phosphino-Substituenten $R_2P -$ an der Carbanionfunktion eines Phosphor-Ylids ergibt eine Häufung funktioneller Struktureinheiten, die in vieler Hinsicht von Interesse ist (**A**, **B**, **C**). Sehr unterschiedliche, aber miteinander in Wechselwirkung stehende nucleophile Zentren konkurrieren auf engstem Raum um potentielle Reaktionspartner und können zu recht verschiedenen Produkten führen. Diese Fest-

stellung trifft zu nicht nur für die klassischen Ylid-Reaktionen mit Carbonylverbindungen oder Alkylhalogeniden, sondern auch für die Komplexbildung mit elektrophilen Metall- oder Metalloid-Komponenten.



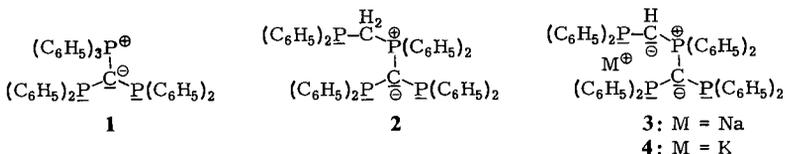
Verbindungen der Typen **B** oder **C** wurden recht spät und nur sporadisch untersucht. Wichtige Beiträge zu Synthese, Reaktivität und physikalisch-chemischer Charakterisierung gehen zurück auf die Arbeitsgruppen um *Issleib*¹⁾ und *Appel*²⁾ sowie auf Arbeiten in den hiesigen Laboratorien^{3,4)}.

Das Phänomen der phosphinosubstituierten Carbanionen ist überdies involviert bei Studien metallierter tertiärer Phosphane und Di- oder Triphosphinomethane, wie sie durch die Struktureinheiten **D**–**F** repräsentiert werden.

Komplexe des Anions **E** gewinnen derzeit ebenfalls rasch an Interesse^{4–9)}.

Beim weiteren Studium^{3k)} von Verbindungen des Typs **C** sind wir auf das Phänomen der NMR-spektroskopischen Nichtäquivalenz der Phosphoratome der beiden PR_2 -Gruppen gestoßen, das bisher nicht beobachtet worden war^{1,3,4)}. Wir beschreiben hier – getrennt von den synthetischen Arbeiten^{3k)} – die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen zu dieser Problematik.

Als Modellverbindungen wurden die Stammverbindung **1**¹⁾, das $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2$ -substituierte Homologe **2**^{3k)} und dessen Natrium-Derivat **3**^{3k)} ausgewählt.



Die Temperaturabhängigkeit der ³¹P-NMR-Spektren des Bis(diphenylphosphino)methylids **2**

Temperaturabhängige Phänomene in $\text{R}_3\text{P}=\text{C}(\text{PR}_2)_2$ -Verbindungen wurden zuerst am (Diphenylphosphinomethyl)diphenylphosphonium[bis(diphenylphosphino)methylid] (**2**) gefunden. Die Substanz zeigt in einem Lösungsmittelgemisch aus $[\text{D}_6]$ Toluol und Tetrahydrofuran nur oberhalb von $+50^\circ\text{C}$ ein ³¹P-NMR-Spektrum, das sich nach erster Ordnung über ein AMX_2 -System erklären läßt und das die erwartete Äquivalenz der beiden Phosphino-P-Atome andeutet (X_2 -Teil). Abb. 1a zeigt dieses Spektrum, Abb. 1a' das mit einem geeigneten Parametersatz simulierte Signalmuster (Tab. 1). Beim Abkühlen der Probe tritt im Bereich um Raumtemperatur ein Kollaps der meisten Signale ein, unterhalb -50°C aber ist die Neuverschärfung zum Muster eines AMXY -Spinsystems abgeschlossen. Ein neuer Parametersatz (Tab. 1) ermöglicht auch die Simulation dieses Spektrums (Abb. 1e, 1e'), und durch Einsatz geeigneter Rechenpro-

gramme kann für den Übergangsbereich ebenfalls eine gute Reproduktion der Spektren erzielt werden (vgl. übrige Teile der Abb. 1).

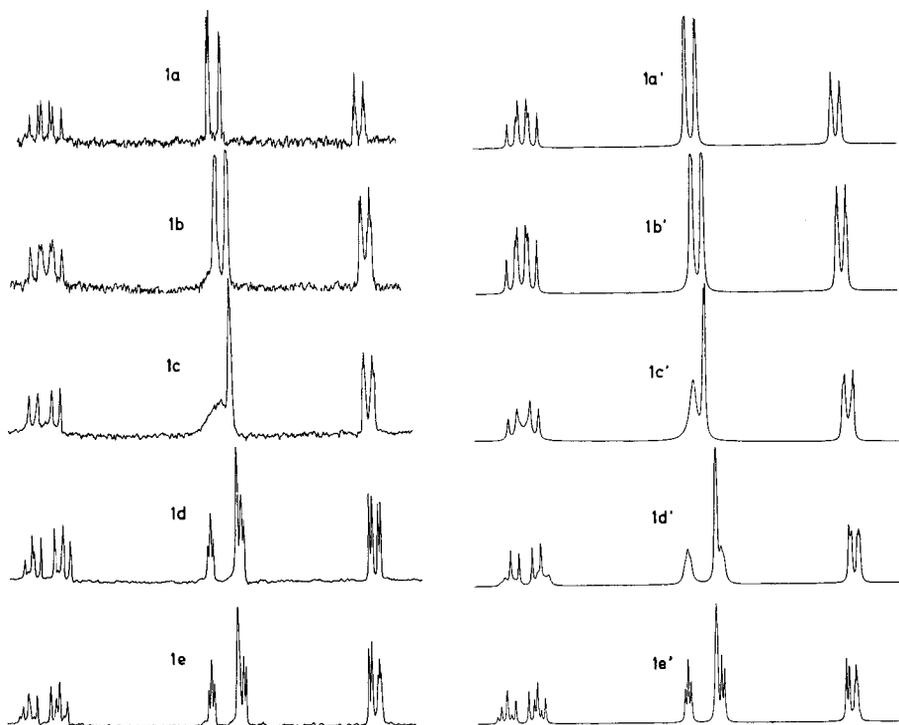


Abb. 1. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren des Ylids **2** (in $[D_8]$ Toluol/Tetrahydrofuran) in Abhängigkeit von der Temperatur: a) $+70^\circ C$, b) $+35^\circ C$, c) $0^\circ C$, d) $-40^\circ C$, e) $-80^\circ C$. Abb. 1a'–1e' geben die computersimulierten Spektren wieder

Die Auswertung des Arrhenius-Plots k vs. $1/\tau$ ergibt für den Prozeß, der zur scheinbaren Äquilibrierung der beiden $(C_6H_5)_2P$ -Gruppen führt, eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 50.9 \pm 4.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Untersuchung der Spektren nach Abb. 1a'–1e' zeigt, daß die P-Atome P_A und P_M vom beobachteten dynamischen Prozeß kaum betroffen sind, da ihre δ -Werte sich fast nicht ändern. Lediglich die Kopplungen zu P_X und P_Y sind (notgedrungen) temperaturabhängig, aber deren Mittelwert ergibt mit guter Übereinstimmung den im Hochtemperaturspektrum gemessenen Betrag für $J(AX) = J(AX')$ bzw. $J(MX) = J(MX')$.

Es war denkbar, daß die sich andeutende Nichtäquivalenz der Phosphino-P-Atome ($XY \rightleftharpoons XX'$) durch gehinderte Rotation um die $P=C$ -Bindung hervorgerufen ist. Das Onium-Zentrum (P_M) trägt zwei Phenylgruppen und den $(C_6H_5)_2PCH_2$ -Rest und könnte bei geeigneter Konformation eine verschiedene chemische Umgebung für P_X und P_Y erzeugen. Um diese Erklärung auszuschließen, wurde auf das Homologe **1** zurückgegriffen, in dem P_M ausschließlich Phenylgruppen trägt.

Die Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren des Bis(diphenylphosphino)methylids **1**

Aus Abb. 2 wird sofort offenbar, daß sich für **1** das bei **2** gefundene Phänomen unverändert wiederfindet. Auch die für die Simulation eruierten Parametersätze entsprechen sich für **1** und **2** weitgehend (Tab. 1).

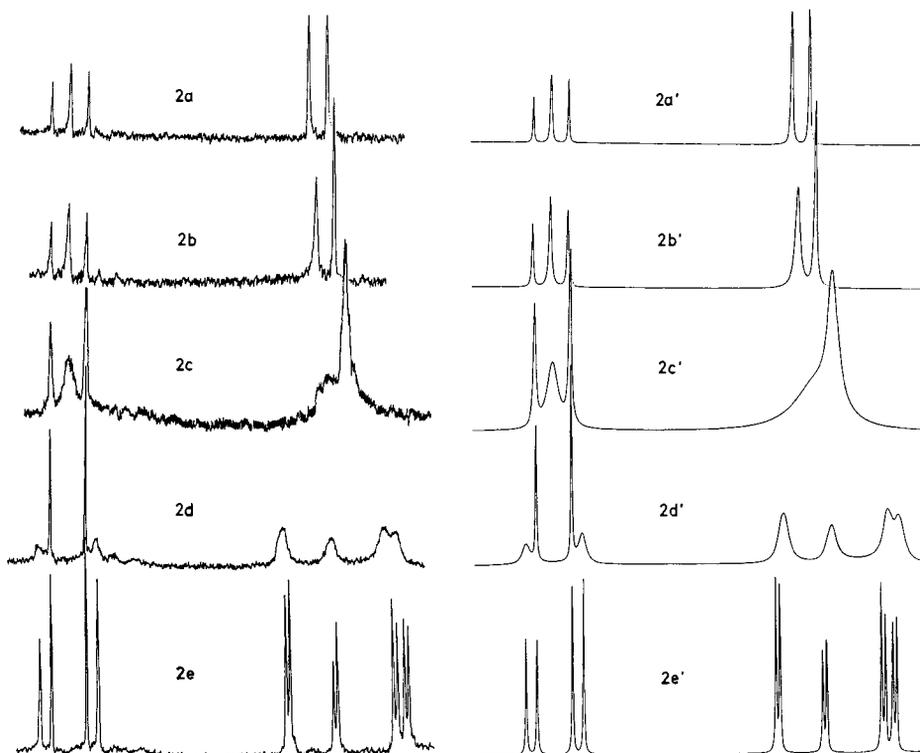


Abb. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Ylids **1** (in CDCl_3) in Abhängigkeit von der Temperatur: a) $+70^\circ\text{C}$, b) $+35^\circ\text{C}$, c) 0°C , d) -35°C , e) -60°C . Abb. 2a'–2e' geben die computersimulierten Spektren wieder

Die Aktivierungsenergien ΔG^\ddagger sind ebenfalls für **1** und **2** nur wenig verschieden.

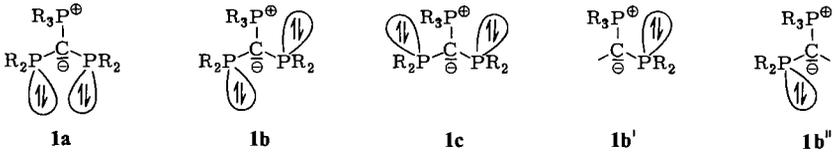
$$1: \Delta G^\ddagger = 48.8 \pm 4.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2: \Delta G^\ddagger = 50.9 \pm 4.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Da die Beibehaltung der P-P-Kopplungen über den ganzen Temperaturbereich einen intermolekularen Substituentenaustausch und eine Abdissoziation von Substituenten ausschließt, verbleibt für die Deutung der Spektren nur eine unerwartet hohe Barriere für die Rotation der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppen um die P–C-Einfachbindungen. Für den ener-

gearmen Grundzustand ist dabei eine unsymmetrische Anordnung wie in Formel **1b** anzunehmen, während Formeln **1a** und **1c** energiereiche Rotamere mit Symmetrieebenen darstellen (Schema 1).

Schema 1



Formel **1b** macht nicht sofort verständlich, warum in diesem Rotameren sich die Kopplungskonstanten $J(MX)$ und $J(MY)$, die immerhin zu 171.1 und -40.8 Hz für **2** (173.4 und -42.7 Hz für **1**) gefunden werden, sich derart drastisch unterscheiden. Eine Betrachtung über die Orientierung des jeweiligen freien Elektronenpaars an P_X und P_Y relativ zum „Kopplungsweg“ $P=C-P$ läßt jedoch einen fundamentalen Unterschied erkennen: Es gelten die in Formel **1b** gezeichneten Anordnungen im Sinne einer *cis*- und *trans*-Orientierung (**1b'** und **1b''**).

Es ist bekannt, daß $^nJ(P,P)$ auf derartige Veränderungen außerordentlich sensitiv sein kann, so daß zur Interpretation keine Zusatzannahmen erforderlich sind¹⁰⁻¹³.

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Parameter der Verbindungen **1-4**. Die Werte wurden der Endfassung der computersimulierten Spektren entnommen (**1-3**). **4** hat ähnliche Daten wie **3**, die Spektren wurden aber nicht mehr simuliert (δ gegen ext. H_3PO_4)

Solvens	$CDCl_3$	$[D_8]Toluol/THF$		$[D_8]Toluol/THF$		$[D_6]Benzol/THF$	
Formel und Bezeichnung der Kerne	$\begin{matrix} Ph_3P_M \\ \\ Ph_2P_X-C-P_YPh_2 \end{matrix}$ 1	$\begin{matrix} Ph_2P_AH_2C-P_MPh_2 \\ \\ Ph_2P_X-C-P_YPh_2 \end{matrix}$ 2		$\begin{matrix} Ph_2P_AHC-P_MPh_2 \\ \\ Na^+ Ph_2P_X-C-P_YPh_2 \end{matrix}$ 3		$\begin{matrix} Ph_2P_AHC-P_MPh_2 \\ \\ K^+ Ph_2P_X-C-P_YPh_2 \end{matrix}$ 4	
Temperatur	$70^\circ C$	$-60^\circ C$	$+70^\circ C$	$-80^\circ C$	$+80^\circ C$	$-40^\circ C$	$35^\circ C$
Chem. Verschiebung [ppm]							
δP_A	—	—	-26.68	-24.37	-16.67	-18.68	-14.2 (dt)
δP_M	27.83	29.16	24.92	29.82	37.69	37.60	35.3 (dt)
δP_X	2.39	4.17	-2.93	0.52	3.18	7.45	3.6 (br)
δP_Y	2.39	-7.16	-2.93	-2.54	3.18	-5.78	3.6 (br)
Kopplungskonstante [Hz]							
$J(P_A P_M)$	—	—	51.9	51.9	106.8	122.1	(nicht exakt entnehmbar)
$J(P_A P_X)$	—	—	9.2	18.3	0	0	
$J(P_A P_Y)$	—	—	9.2	0.0	0	0	
$J(P_M P_X)$	68.1	173.4	70.1	171.1	73.2	167.8	vgl. 3
$J(P_M P_Y)$	68.1	-42.7	70.2	-40.8	73.2	-40.3	
$J(P_X P_Y)$	0	15.3	0	18.3	0	14.8	
Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger [kJ · mol ⁻¹]	48.8 ± 4.0		50.9 ± 4.1		56.8 ± 2.8		—

Die Kristall- und Molekülstruktur des Ylids 1

Zur Absicherung der aus den NMR-Spektren abgeleiteten Geometrie des energiearmen Rotameren (Formel 1b für Verbindung 1) wurde an Einkristallen von 1 eine Röntgenbeugungsanalyse ausgeführt. Die Verbindung kristallisiert in hellgelben Quadrern, deren Zellparameter im Experimentaltel angegeben sind.

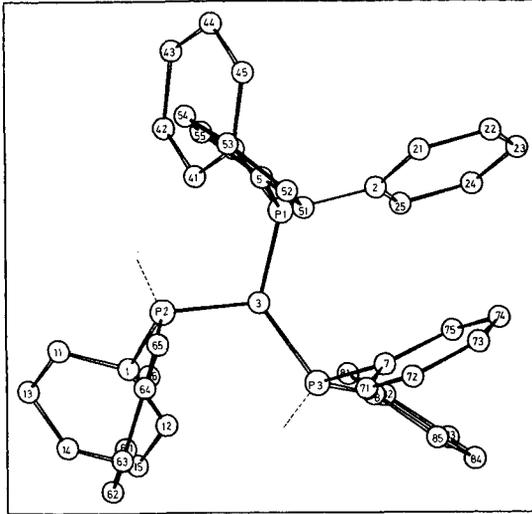


Abb. 3. Molekülstruktur von Ylid 1 nach der Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse: Projektion auf die Ebene der Phosphoratome mit Atomnumerierung. Die freien Elektronenpaare an den $(C_6H_5)_2P$ -Phosphoratomen wurden nach der fiktiven vierten Tetraederecke ausgerichtet (----- Richtung der freien Elektronenpaare)

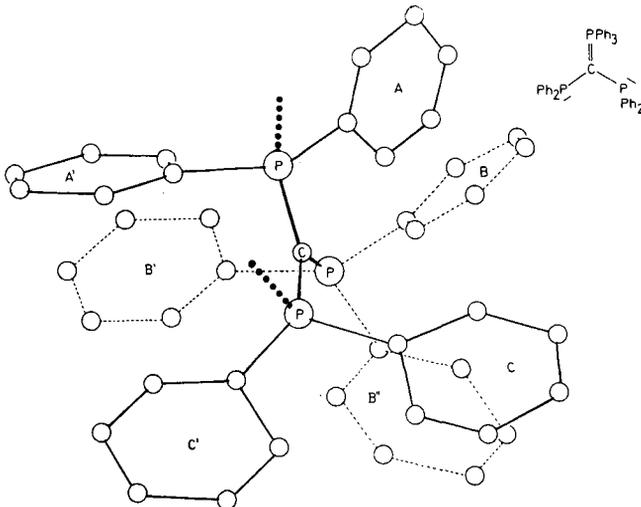


Abb. 4. Eine weitere Projektion (auf die yz -Ebene) der Molekülstruktur des Ylids 1, die die Staffelung der Phenylreste erkennen läßt (Ringe ABC bzw. A'B'C' und B''). deutet wieder die gedachte Orientierung der freien Elektronenpaare an

Das Ergebnis der Strukturlösung ist in den Tab. 2 und 3 sowie in Abb. 3 und 4 zusammengestellt. Das CP_3 -Gerüst ist in **1** nahezu planar konfiguriert und die beiden $(C_6H_5)_2P$ -Gruppen befinden sich in einer Rotameren-Einstellung, wie sie aus den spektroskopischen Daten vorhergesagt worden ist (Abb. 3, 4). Die beiden freien Elektronenpaare an den Phosphino-P-Atomen kommen damit in die CP_3 -Ebene zu liegen, wo sie jeweils zwischen zwei Phenylringe der benachbarten $P(C_6H_5)_{2/3}$ -Gruppe gerichtet sind. Eine der drei Phenylgruppen der $(C_6H_5)_3P$ -Einheit ist damit ebenfalls so orientiert, daß sie zwischen die beiden Phenylreste der nächsten $P(C_6H_5)_2$ -Gruppe weist.

Da die Diagramme keine extreme sterische Behinderung der $P(C_6H_5)_2$ -Gruppen erkennen lassen, ist es erstaunlich, daß die P – C-Rotation trotzdem eines Energieaufwands von ca. $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bedarf. Aus der Kristallstruktur wäre eine solche Barriere nicht zu erwarten, zumal alle P – C-Abstände nicht signifikant von Standardwerten abweichen. Es scheint somit die Annahme plausibel, daß zu einem geringen, aber keineswegs vernachlässigbaren *sterischen* Effekt hier auch eine *elektronische* Komponente von Bedeutung ist. Diese läßt sich in der Weise anschaulich machen, daß man wie Schema 1 die relative Anordnung des p_z -Orbitals des sp^2 -konfigurierten Ylid-C-Atoms und der Stellung der freien Elektronenpaare an P_X und P_Y herausstellt. Es wird erkenntlich, daß nur in dieser Stellung (**1b**) sich die genannten Orbitale maximal ausweichen und, mit anderen Worten ausgedrückt, antibindende Wechselwirkungen auf ein Minimum reduziert sind. Auch die elektrostatische Wechselwirkung der Onium-Ladung an P_M und der $\oplus P<$ -Dipole von P_X und P_Y dürfte im Rotameren **1b** besonders günstig sein.

Weitere Einzelheiten der Struktur von **1**, insbesondere Bindungslängen und -winkel, sind der Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2. Wichtigste Abstände [pm] und Winkel [Grad] in der Kristallstruktur des Ylids $(C_6H_5)_3P=C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**1**)

P1-C3	172.0(4)	P1-C3-P2	107.43(23)	C2-P1-C3	114.6(2)
P1-C4	181.6(4)	P1-C3-P3	128.82(25)	C2-P1-C4	100.8(2)
P1-C5	181.5(5)	P2-C3-P3	119.40(24)	C2-P1-C5	106.7(2)
P1-C2	181.7(4)		355.64	C3-P1-C4	114.1(2)
P2-C3	179.4(4)			C3-P1-C5	112.7(2)
P2-C6	183.1(5)			C4-P1-C5	106.9(2)
P2-C1	183.5(4)			C1-P2-C3	107.6(2)
P3-C3	179.5(4)	C3-P1	172.0(4)	C1-P2-C6	101.6(2)
P3-C8	183.0(5)	C3-P2	179.4(4)	C3-P2-C6	106.8(2)
P3-C7	184.1(4)	C3-P3	179.5(4)	C7-P3-C3	109.5(2)
				C3-P3-C8	108.9(2)
				C7-P3-C8	102.6(2)

Die Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektren des Natrium-Komplexes **3**

Überraschend zeigten die ^{31}P -NMR-Spektren von Lösungen des Natrium-Komplexes **3** fast das gleiche Verhalten wie **1** und **2**. Der ΔG^\ddagger -Wert der behinderten P – C-Rotation in **3** ist zwar höher als der von **1** und **2**, jedoch ist der Unterschied keineswegs dramatisch (Tab. 1).

Wir schließen daraus, daß eine Erweiterung des Ylid-Systems auf die $R_3P=C(PR_2)_2$ -Einheit nur wenig Einfluß hat und daß die Alkalimetall-Koordination zum Ylid-Anion

von **3** in Donorsolventien weitgehend entkoppelt ist. Erst im festen Zustand und bei Abwesenheit von Donor-Solvens treten starke Metall-Carbanion-Kontakte auf^{3d,e,14}.

Der *Kalium-Komplex 4* zeigt prinzipiell die gleichen Phänomene wie **3** (Tab. 1). Er wurde nicht mehr im Detail studiert.

Diskussion

Nach den experimentellen Ergebnissen steht außer Zweifel, daß Verbindungen vom Typ $R_3P=C(PR_2)_2$ im Grundzustand in Lösung und im festen Zustand in unsymmetrischen Strukturen nach dem Modell **1b** vorliegen. Die dort nicht äquivalenten R_2P -Substituenten lassen sich aber über einen Prozeß, der nur ca. $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ca. $12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) Aktivierungsenergie benötigt, äquilibrieren. Wegen des recht niedrigen Energiebetrages wird vorerst angenommen, daß der genannte Prozeß $\mathbf{1a} \rightleftharpoons \mathbf{1b} \rightleftharpoons \mathbf{1c}$ eine Rotation um die P–C-Bindung sein sollte. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß eine Inversion des pyramidalen R_2P -Phosphoratoms prinzipiell zum gleichen Phänomen führen würde. Da jedoch Inversionen tertiärer Phosphane generell wesentlich höhere Energiebarrieren zu überwinden haben, wird diese Erklärung als weniger wahrscheinlich ausgeklammert. Bedeutsamstes Phänomen in der genannten Substanzklasse ist daher die ungewöhnliche Grundzustandsgeometrie, deren Implikationen durch theoretische Berechnungen weiter studiert werden sollen.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main. Den Herren Professor Dr. G. Binsch und Dr. D. S. Stephenson schulden wir Dank für die Überlassung von Rechenprogrammen und die Anleitung bei deren Einsatz. Herrn J. Riede danken wir für die Erstellung des Datensatzes bei der Röntgenbeugungsanalyse.

Experimenteller Teil

Substanzen: Das Ylid $(C_6H_5)_3P=C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**1**) wurde nach Literaturangaben hergestellt¹⁾. Die Synthese von $(C_6H_5)_2PCH_2(C_6H_5)_2P=C[P(C_6H_5)_2]_2$ (**2**) ist ebenso wie die der Alkali-phosphoniumbisylide **3** und **4** in Lit.^{3k)} beschrieben. Die Präparate müssen zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Schutzgas gehandhabt werden.

NMR-Spektren: Die ³¹P-NMR-Spektren wurden in 5-mm-Quarzrohren mit einer Standardkapselle (85proz. wäßrige H_3PO_4) in deuterierten Lösungsmitteln vermessen. Alle Spektren waren protonen-rauschentkoppelt. Gerät: Bruker XL 90, 36.44 MHz.

Spektrensimulation: Ein Teil der Spektren, vor allem diejenigen der Grenztemperaturen konnten am Computer des Bruker XL 90-Spektrometers simuliert werden. Für den Bereich der mittleren Geschwindigkeiten um den Koaleszenzpunkt, aber auch für die Grenztemperaturen wurden zusätzlich am Großrechner des *Leibniz-Rechenzentrums* Simulationen durchgeführt. Zur Verwendung kam das Programm DNMR 5/QCPE, Bandzahl 10, Seite 365 (1978) nach G. Binsch und D. S. Stephenson, Universität München.

Röntgenbeugungsanalyse von **1***)

Kristalldaten: $(C_6H_5)_3PC[P(C_6H_5)_2]_2$, $C_{43}H_{35}P_3$ (644.7), Kristallgröße $0.1 \times 0.2 \times 0.25 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14), $Z = 4$, $a = 984.2(3)$, $b = 1832.0(5)$, $c = 2026.5(5) \text{ [pm]}$, $\beta = 113.2(2)^\circ$, $V = 3358.4 \times 10^6 \text{ [pm}^3]$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50236, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2₁) wurden unter Kühlung (ca. -20°C) 5800 unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) vermessen (Mo- K_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator). Davon wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur 4158 Strukturaktoren mit $F_o \geq 3.0\sigma(F_o)$ zur Lösung der Struktur mit direkten Methoden (MULTAN) herangezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte für 205 Parameter gegen $R_1 = 0.071$ bzw. $R_w = 0.063$. Dabei wurden die Parameter der H-Atome konstant gehalten, die 3 Phosphoratome und ein Kohlenstoffatom anisotrop verfeinert. Für alle Rechnungen wurden Atomformfaktoren gemäß den Internationalen Tabellen verwendet.

Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten und B -Werte der Temperaturfaktoren (ohne Wasserstoffatome). Die Temperaturfaktoren B entsprechen der Form $\exp[-B \sin^2\theta/\lambda^2]$ bzw. $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^*{}^2 + B_{22}k^2b^*{}^2 + B_{33}l^2c^*{}^2 + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Kristallstruktur des Ylids 1

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B		
P1	0.70712(12)	0.22259(6)	0.26982(6)		C6	0.3528(5)	0.3337(2)	0.1279(2)	1.96(8)		
P2	0.55456(13)	0.33556(6)	0.17372(6)		C61	0.2729(5)	0.3549(2)	0.0569(2)	2.60(9)		
P3	0.52861(13)	0.18176(6)	0.10518(6)		C62	0.1195(6)	0.3562(3)	0.0286(3)	3.4(1)		
C5	0.6167(5)	0.2428(2)	0.1801(2)		C63	0.0445(6)	0.3349(3)	0.0703(3)	3.5(1)		
C1	0.6076(4)	0.3819(2)	0.1066(2)	1.77(8)	C64	0.1208(6)	0.3135(3)	0.1401(3)	3.4(1)		
C11	0.6420(5)	0.4560(2)	0.1180(2)	2.41(8)	C65	0.2744(5)	0.3129(2)	0.1697(2)	2.7(1)		
C12	0.6138(5)	0.3489(2)	0.0465(2)	2.32(8)	C7	0.4543(4)	0.1026(2)	0.1370(2)	1.76(8)		
C13	0.6831(5)	0.4946(2)	0.0699(2)	2.92(9)	C71	0.3067(5)	0.1070(2)	0.1276(2)	2.26(8)		
C14	0.6908(5)	0.4609(2)	0.0104(2)	2.72(9)	C72	0.2379(5)	0.0511(2)	0.1493(2)	2.77(9)		
C15	0.6548(5)	0.3875(2)	-0.0013(2)	2.55(9)	C73	0.3156(5)	-0.0107(3)	0.1803(3)	2.95(9)		
C2	0.7967(4)	0.1338(2)	0.2882(2)	1.61(7)	C74	0.4652(5)	-0.0157(2)	0.1898(2)	2.65(9)		
C21	0.7725(5)	0.0829(2)	0.3327(2)	2.36(8)	C75	0.5323(5)	0.0388(2)	0.1674(2)	2.15(8)		
C22	0.8510(5)	0.0173(2)	0.3479(2)	2.72(9)	C8	0.6698(4)	0.1404(2)	0.0804(2)	1.70(7)		
C23	0.9545(5)	0.0040(2)	0.3189(2)	2.94(9)	C81	0.7967(5)	0.1785(2)	0.0869(2)	2.19(8)		
C24	0.9796(5)	0.0549(2)	0.2751(2)	2.86(9)	C82	0.8899(5)	0.1528(2)	0.0594(2)	2.68(9)		
C25	0.9016(5)	0.1202(2)	0.2598(2)	2.21(8)	C83	0.8560(5)	0.0884(2)	0.0159(2)	2.65(9)		
C4	0.8630(4)	0.2819(2)	0.3172(2)	1.75(7)	C84	0.7304(5)	0.0499(2)	0.0089(2)	2.46(9)		
C41	0.9177(5)	0.3300(2)	0.2805(2)	2.40(9)	C85	0.6384(5)	0.0756(2)	0.0402(2)	2.35(8)		
C42	1.0438(5)	0.3705(3)	0.3177(3)	3.26(9)							
C43	1.1146(5)	0.3636(3)	0.3915(3)	3.3(1)							
C44	1.0640(5)	0.3156(3)	0.4277(2)	3.2(1)							
C45	0.9382(5)	0.2741(2)	0.3915(2)	2.6(1)	P1	2.13(5)	1.18(4)	1.34(5)	0.05(4)	0.64(4)	0.03(4)
C5	0.5862(4)	0.2259(2)	0.3181(2)	1.76(8)	P2	2.25(5)	1.25(5)	1.85(5)	0.19(4)	0.84(4)	0.23(4)
C51	0.4737(5)	0.1741(2)	0.3004(2)	2.26(8)	P3	2.23(5)	1.32(4)	1.44(4)	-0.16(4)	0.69(4)	-0.13(4)
C52	0.3672(5)	0.1779(2)	0.3294(2)	2.79(9)	C3	2.5(2)	1.1(2)	1.7(2)	0.3(2)	1.0(2)	0.0(1)
C53	0.3720(5)	0.2358(3)	0.3765(2)	3.27(1)							
C54	0.4811(5)	0.2862(3)	0.3928(2)	3.05(9)							
C55	0.5893(5)	0.2827(2)	0.3643(2)	2.31(8)							

- 1) ^{1a}) K. Issleib und R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. **699**, 40 (1966). – ^{1b}) K. Issleib und H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. **312**, 456 (1970). – ^{1c}) R. K. Harris, J. R. Woplin, K. Issleib und R. Lindner, J. Magn. Reson. **7**, 291 (1972).
- 2) ^{2a}) R. Appel und G. Erbeling, Tetrahedron Lett. **1978**, 2689. – ^{2b}) R. Appel, M. Wander und F. Knoll, Chem. Ber. **112**, 1093 (1979).
- 3) ^{3a}) H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968). – ^{3b}) H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **104**, 150 (1971). – ^{3c}) H. Schmidbaur und B. Rambow, unveröffentlicht; Zulassungsarbeit B. Rambow, Univ. Würzburg 1970. – ^{3d}) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser und B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber. **114**, 608 (1981). – ^{3e}) H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber. **115**, 3290 (1982). – ^{3f}) H. Schmidbaur und T. Costa, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 677 (1982). – ^{3g}) H. Schmidbaur, U. Deschler und D. Seyferth, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 950 (1982). – ^{3h}) H. Schmidbaur, U. Deschler und B. Milewski-Mahrla, Angew. Chem. **93**, 598 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 586 (1981). – ³ⁱ) M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 456 (1976). – ^{3j}) H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, Chem. Ber. **112**, 510 (1979); Angew. Chem. **89**, 428 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 417 (1977). – ^{3k}) H. Schmidbaur und U. Deschler, Chem. Ber. **116**, 1386 (1983), vorstehend.

- 4) ^{4a)} H. H. Karsch, Chem. Ber. **115**, 1956 (1982). – ^{4b)} H. H. Karsch, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 284 (1982).
- 5) ^{5a)} H. Schmidbaur, J. R. Mandl, J. M. Bassett, G. Blaschke und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 433 (1981). – ^{5b)} J. M. Bassett, J. R. Mandl und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **113**, 1145 (1980). – ^{5c)} H. Schmidbaur und S. Schnatterer, unveröffentlicht; Diplomarbeit S. Schnatterer, Techn. Univ. München 1982.
- 6) C. E. Briant, K. P. Hall und D. M. P. Mingos, J. Organomet. Chem. **229**, C 5 (1982); J. W. A. van der Velden, F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, P. T. Beurskens, J. M. M. Smits und W. P. Bosman, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **100**, 148 (1981); J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens und J. M. M. Smits, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 1162.
- 7) J. Browning, G. W. Bushnell und K. R. Dixon, J. Organomet. Chem. **198**, C 11 (1980); S. Al-Jibori und B. L. Shaw, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 286.
- 8) K. Issleib, H. P. Albicht und H. Winkelmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **388**, 89 (1972).
- 9) A. Camus, N. Marsich, G. Nardin und L. Randaccio, J. Organomet. Chem. **60** C 39 (1973).
- 10) ^{10a)} J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, Chem. Commun. **1968**, 1469. – ^{10b)} J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J. P. Robert, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 40. – ^{10c)} J. P. Albrand, D. Gagnaire, M. Picard und J. P. Robert, Tetrahedron Lett. **1970**, 4593.
- 11) H. Goldwhite und D. G. Rowsell, Chem. Commun. **1968**, 1665.
- 12) G. Mavel, J. Chim. Phys. **65**, 1692 (1968).
- 13) M.-P. Simonnin, R.-M. Leguan und F. W. Wehrli, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1204.
- 14) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert, Chem. Ber. **113**, 902 (1980).

[226/82]