

Chem. Ber. 119, 535–542 (1986)

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 44<sup>1)</sup>**Zur Kenntnis silylierter Bismethylenphosphorane**  
**R–P[=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

Rolf Appel\*, Elisabeth Gaitzsch, Karl-Heinz Dunker und Falk Knoch

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 1. Juli 1985

Über die Darstellung, Eigenschaften und physikalischen Daten von 8 Bismethylenphosphoranen des Typs R–P[=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3a–e**, **4–6**) wird berichtet. Die durch propellerartige Anordnung der Methylenreste bedingte Chiralität der Bismethylenphosphorane im Kristall läßt sich in Lösung nach Einführung eines zweiten Chiralitätszentrums erst ab –100°C NMR-spektroskopisch nachweisen. Von allen acht Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

**Low Coordinated Phosphorus Compounds, 44<sup>1)</sup>****Silylated Bismethylenphosphoranes R–P[=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>**

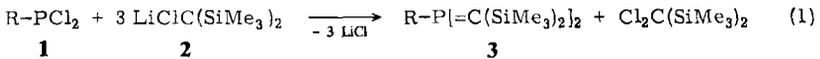
Preparations, properties, and physical dates of eight bismethylenephosphoranes R–P[=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**3a–e**, **4–6**) are described. The chirality of the crystallized bismethylenephosphoranes is caused by the propeller-like arrangement of the methylene groups. This can be proved by NMR spectroscopy in solution only below –100°C by combination of the phosphorane with a second chiral center. X-ray structure analyses of all eight compounds are presented.

Niecke<sup>2)</sup> und Scherer<sup>3)</sup> berichteten 1974 erstmals über Verbindungen mit pentavalentem Phosphor der Koordinationszahl 3. Durch Reaktion von Amino-iminophosphanen mit Aziden oder Schwefel erhielten sie Phosphorane, in denen zwei der Heteroatome durch Doppelbindungen an Phosphor gebunden sind. Versuche zur Synthese von reinen Kohlenstoffanaloga dieser Substanzklasse, den Organylbismethylenphosphoranen, scheiterten zunächst an der Instabilität des Bindungsgerüsts, das leicht zum Phosphiran<sup>4)</sup> cyclisiert.

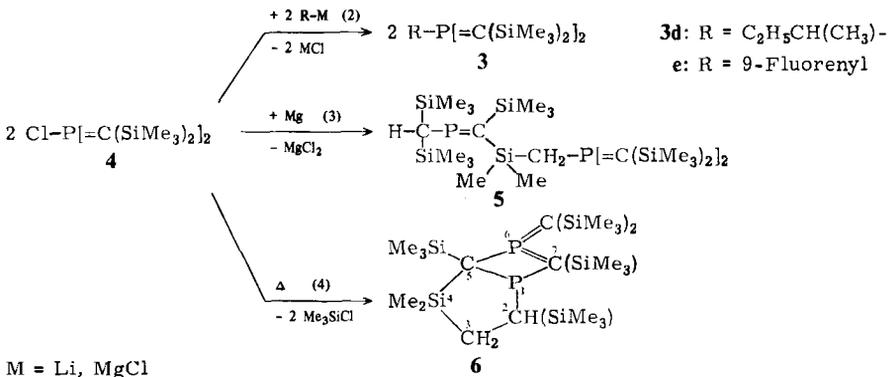
Wie wir bereits berichteten<sup>5)</sup>, läßt sich die reduktive Umlagerung zum Dreiring bei vollständiger Substitution der beiden Methylen-C-Atome durch Trimethylsilylgruppen verhindern. Die Synthese der gesuchten Verbindungen gelingt durch Reaktion von Dichlorphosphoranen mit Lithium-chlorbis(trimethylsilyl)methanid bei –110°C nach Gl. (1)<sup>5)</sup>.

Setzt man anstelle eines Dichlorphosphans Phosphortrichlorid in die Synthese ein, so bleibt die Reaktion bei [Chlorbis(trimethylsilyl)methyl]bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan stehen, das durch Thermolyse in das chlor-

substituierte Bismethylenphosphoran umgewandelt werden kann. Eine wesentlich bessere Synthese dieser Verbindung beruht auf der Umsetzung von methoxysubstituiertem Bismethylenphosphoran mit Bortrichlorid<sup>5c)</sup>. Auf diese Weise erhältliches **4** ist eine wertvolle Ausgangsverbindung für weitere Bismethylenphosphorane, die daraus mit metallierten Verbindungen nach Gl. (2) erhältlich sind<sup>6)</sup>. Kupplungsversuche von **4** mit Magnesium führten nicht zum erhofften P–P-verknüpften Bisphosphoran, stattdessen entsteht das Methylenphosphanbismethylenphosphoran **5**<sup>7)</sup>. Beim längeren Erhitzen von **4** auf 140°C erfolgt Abspaltung von Chlortrimethylsilan zum Bicyclus **6**, dessen Struktur durch eine Röntgenbeugungsanalyse gesichert ist.



1,3	a	b	c	d
R	Me <sub>2</sub> N	PhS	Ph <sub>2</sub> CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-



Die hier beschriebenen Bismethylenphosphorane sind kristalline, orangefarbene bis rote Verbindungen. Sie entfärben sich an Luft je nach sterischer Abschirmung des reaktiven Zentrums durch den Drittsubstituenten mehr oder weniger schnell. So ist 9-Fluorenylbismethylenphosphoran z. B. unempfindlich gegenüber Luft-sauerstoff. Mit Methanol erfolgt Reaktion an nur einer Doppelbindung, wobei der Methylen-Kohlenstoff protoniert wird und der Methoxy-Rest zum Phosphoratom wandert. Typische Ylen-Ylid-Reaktionen wie Br<sub>2</sub>-Addition, Diels-Alder- oder Wittig-Reaktionen konnten von uns nicht beobachtet werden. Daher wurden die Strukturvorschläge durch Röntgenbeugungsanalysen gesichert.

Die Längen der PC-Bindungen bewegen sich innerhalb der Grenzen 162 pm beim P–Cl-substituierten **4** und 170 pm beim Diphenylmethyl-substituierten **3c**. Der Einfluß der Substituenten R wirkt sich auf den C=P=C-Winkel in dem Sinne aus, daß dieser durch elektronegative Substituenten wie Cl-, Me<sub>2</sub>N- und RS- entsprechend der VSEPR-Theorie aufgeweitet wird (Tab. 1).

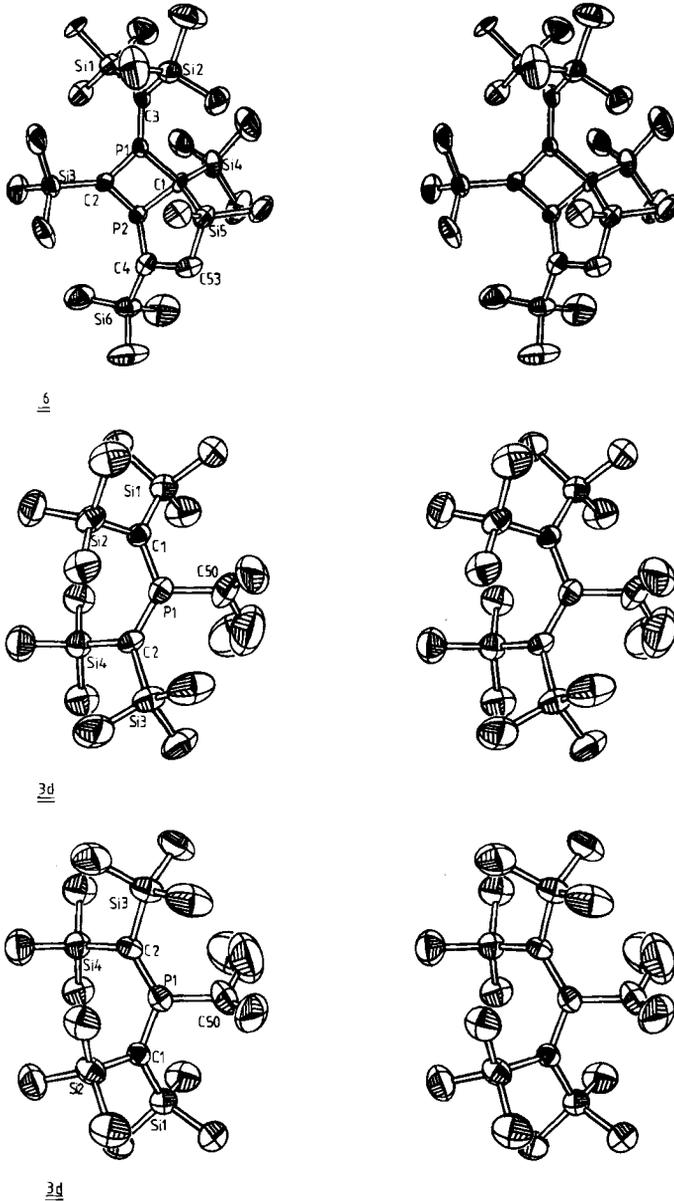


Abb. 1. Stereobilder (ohne H-Atome) von **6** und **3d** (beide Enantiomere)

Die Bismethylenphosphorane **3–6** kristallisieren in zentrosymmetrischen oder in nicht-zentrosymmetrischen nicht-enantiomorphen Raumgruppen. Sie sind chiral, da jede Bis(trimethylsilyl)methylengruppe um einen für die Verbindung typischen Winkel aus der  $R-P(=C)_2$ -Ebene herausgedreht ist. Dadurch erhalten die

Moleküle eine Konformationschiralität, die man sich – ähnlich der rechts- bzw. linksdrehenden Schraube beim Hexahelicen<sup>8)</sup> – als rechts- bzw. linksgängigen Propeller vorstellen muß. Bei Auslenkung der C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ebene im Uhrzeigersinn erhält der Anstellwinkel ein positives, bei entgegengesetzter Auslenkung ein negatives Vorzeichen (Abb. 2).

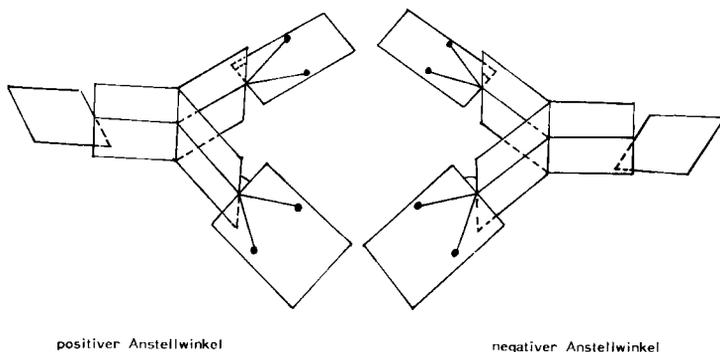


Abb. 2. Rechts- bzw. linksgängiger „Propeller“

Tab. 1. Signifikante Bindungslängen und Winkel der Bismethylenphosphorane

Verb.	Raumgruppe	$d(\text{P}=\text{C})$ [pm]	Anstellwinkel	Öffnungswinkel $-\text{P} \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	nicht bindender Abstand $\text{P} \begin{array}{c} \text{C} \\ \vdots \\ \text{C} \end{array}$ [pm]
3a	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	164/165 (1)	38°/50° (1)	131°(1)	299 (1)
3b	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	164/165 (1)	42°/48° (1)	132° (1)	300 (1)
3c	<i>Cc</i>	169/170 (3)	40°/41° (2)	127° (2)	285 (3)
3d	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	165/167 (1)	42°/43° (1)	128° (1)	297 (1)
3e	<i>Pbca</i>	165/167 (1)	40°/41° (1)	130° (1)	301 (1)
4	<i>Pbca</i>	162/164 (1)	37°/41° (1)	137° (1)	303 (1)
5	<i>P1̄</i>	166/166 (1)	43°/43° (1)	128° (1)	298 (1)
6	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	165/167 (1)	67° (1)	136° (1)	308 (1)

Tab. 2. Theoretisch mögliche Stereoisomere von 3d

	Konfiguration von C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )–	Anstellwinkel des Propellers
Enantiomerenpaar I	<i>R</i>	positiv
	<i>S</i>	negativ
Enantiomerenpaar II	<i>S</i>	positiv
	<i>R</i>	negativ

Um zu klären, ob die Chiralität der Bismethylenphosphorane auch in Lösung beobachtet werden kann, haben wir über den racemischen *sec*-Butylrest  $C_2H_5CH(CH_3)$  ein zweites chirales Zentrum in das Molekül eingeführt (**3d**). Theoretisch könnten vier Stereoisomere entstehen, zwei Enantiomerenpaare, die zueinander diastereomer sind und damit  $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch erkennbar sind.

Die Röntgenstrukturanalyse der orangefarbenen Kristalle von **3d** zeigte jedoch nur ein Enantiomerenpaar. Kristalle des zweiten Enantiomerenpaares konnten bisher nicht erhalten werden (vgl. Abb. 1).

Das bei Raumtemperatur aufgenommene  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt in Übereinstimmung mit dem Befund der Röntgenbeugungsanalyse nur ein Singulett bei 199 ppm. Ab  $-90^\circ C$  zeigen sich im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum aber zwei Dubletts bei 84.02 ( $J = 48.8$  Hz) und 76.14 ppm ( $J = 37.16$  Hz), die für unterschiedliche Methylenkohlenstoffe sprechen. Auch im bei  $-100^\circ C$  aufgenommenen  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum läßt sich zunächst nur eine Verbreiterung des Singuletts erkennen, das schließlich bei  $-116^\circ C$  in zwei Singuletts bei 199.94 und 204.9 ppm getrennt ist. Das Integrationsverhältnis der beiden Diastereomeren zueinander beträgt 4:1. Friert man die Probe in flüssigem  $N_2$  ein und mißt erneut während des Auftauens, so ändert sich das Integrationsverhältnis nicht.

In dem kristallisierten, röntgenographisch untersuchten Diastereomeren von **3d** ist ein Enantiomeres durch den *R*-konfigurierten, das zweite durch den *S*-konfigurierten *s*Bu-Rest substituiert. Die Aufspaltung der Signale läßt sich daher nur erklären, wenn man eine Beweglichkeit der  $C(SiMe_3)_2$ -Gruppen annimmt, die den Drehsinn der Propellerflügel ändert. Diese Rotations- oder Schwingungsbewegung um die  $P=C$ -Bindungsebenen ist in Lösung bei Raumtemperatur zu schnell für die NMR-Zeitskala. Die hierfür erforderliche Energie ist so gering, daß erst unterhalb von  $-100^\circ C$  die Geschwindigkeit der Bewegung so stark verlangsamt wird, daß die beiden Diastereomeren im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum als unterschiedliche Spezies wahrgenommen werden können. In Übereinstimmung damit zeigt ein bei  $+60^\circ C$  gemessenes  $^{13}C$ -NMR-Spektrum nur noch ein Dublett für die ylidischen Kohlenstoffatome bei 82.66 ppm ( $J = 37.99$  Hz).

Der zur Erzeugung von Diastereomeren eingeführte *s*Bu-Rest erwies sich als eine für die NMR-Spektroskopie geeignete Sonde zur Erkennung der Konformationschiralität der Bismethylenphosphorane. Mit einem sterisch anspruchsvolleren Drittsubstituenten, der die unterschiedliche Einstellung der Propellerflügel in Lösung besser fixiert als der hier gewählte *s*Bu-Rest, könnte die Trennung und Isolierung beider Diastereomeren gelingen.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. —  $^{31}P$ -NMR: Varian CFT 20-Spektrometer, 85proz.  $H_3PO_4$  extern. —  $^1H$ -NMR: Varian EM 360. — Bruker WH 90-Spektrometer, TMS

int. —  $^{13}\text{C}$ -NMR: Varian FT 80 A-Spektrometer, TMS int. — Einheitlich gelten für Tiefeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. Alle NMR-Spektren wurden protonen-entkoppelt aufgenommen. — Massenspektren: LKB 9000 S-Spektrometer. — Mikroanalyse: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn. Bismethylenphosphorane **3a**, **b**, **d** und **4** siehe Literatur<sup>5b</sup>.

*Bis[bis(trimethylsilyl)methylen](diphenylmethyl)phosphoran (3c)*: In einem Gemisch aus 200 ml Tetrahydrofuran, 20 ml Ether und 20 ml Pentan werden 20.6 g (90 mmol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan gelöst. Nach Kühlen auf  $-110^\circ\text{C}$  wurden unter Rühren 56.25 ml einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in *n*-Hexan (90 mmol) zugetropft, und 3.5 h wird bei  $-110^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 8.07 g (0.03 mol) Dichlorphosphan **1c** in 15 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 30 min zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches im Wasserstrahlpumpenvak. wird der Rückstand in 50 ml Pentan aufgenommen. Es wird vom ausgefallenen Lithiumchlorid abfiltriert und nach erneutem Einengen des Filtrats aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 10 g (65%), Schmp.  $144^\circ\text{C}$ . —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 179.1$  (s). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 79.2$  (d,  $J = 41.0$  Hz;  $\text{P}=\text{C}$ ), 86.9 (d, 45.9 Hz;  $\text{P}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{PSi}_4$  (514.6) Ber. C 63.02 H 9.13 P 6.02 Si 21.82  
Gef. C 62.85 H 9.18 P 5.93 Si 20.00  
Molmasse 514 (MS)

*Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]-9-fluorenylphosphoran (3e)*: siehe Literatur<sup>6</sup>.

*Bis[bis(trimethylsilyl)methylen][2,2-dimethyl-3,5,5-tris(trimethylsilyl)-4-phospha-2-sila-3-pentenyl]phosphoran (5)*: Die Lösung von 11.5 g (30 mmol) **4** in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit 0.72 g (30 mmol) Magnesiumspänen versetzt. Man läßt bis zur völligen Auflösung des Metalls rühren. Dabei erwärmt sich die Lösung schwach. Nach Zugabe von 1 ml Chloroform zieht man die Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt den Rückstand in 50 ml Pentan auf. Man filtriert ab und engt die Lösung auf 25 ml ein. Der Rückstand wird auf  $-186^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Kristallisation beginnt bei  $-100^\circ\text{C}$  nach längerem Stehenlassen der Probe. Ausb. 11.6 g (56%), Schmp.  $67^\circ\text{C}$ . —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 177.7$  (d,  $^4J = 2.3$  Hz;  $\text{C}=\text{P}=\text{C}$ ), 413.7 (d,  $^4J = 2.3$  Hz;  $-\text{P}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{P}_2\text{Si}_8$  (695.8) Ber. C 48.41 H 10.25 P 8.78 Si 32.38  
Gef. C 48.67 H 10.67 P 8.99 Si 31.70  
Molmasse 680 (kryoskop. in Benzol)

*6-[Bis(trimethylsilyl)methylen]-4,4-dimethyl-2,5,7-tris(trimethylsilyl)-1 $\lambda^3$ ,6 $\lambda^3$ -diphospha-4-silabicyclo[3.2.0]hept-6-en (6)*: 5.0 g (13 mmol) **4** werden 2 h auf  $145^\circ\text{C}$  erhitzt. Das entstandene Chlortrimethylsilan wird im Ölpumpenvak. abgezogen. Der Rückstand wird aus 15 ml absol. Dichlormethan umkristallisiert. Orangefarbene bis gelbe Nadeln, Ausb. 1.6 g (45%), Schmp.  $142^\circ\text{C}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). —  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AB-System,  $\delta_A = 15.68$  (d,  $J_{\text{PCP}} = 89.0$  Hz),  $\delta_B = 138.81$  (d,  $J_{\text{PCP}} = 89.0$  Hz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Auswahl):  $\delta = 23.17$  (dd,  $J_{\text{PC}} = 53.8$ ,  $J_{\text{PC}} = 10.4$  Hz; CTms), 23.43 (dd,  $J_{\text{PCC}} = 6.8$ ,  $J_{\text{PCSiC}} = 2.6$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 56.59 (d,  $J_{\text{PC}} = 5.9$  Hz; CHTms), 63.32 (dd,  $J_{\text{PC}} = 35.8$ ,  $J_{\text{PCPC}} = 12.2$  Hz;  $=\text{CTms}_2$ ), 138.86 (dd,  $J_{\text{PC}} = 53.0$ ,  $J_{\text{PC}} = 29.5$  Hz;  $=\text{CTms}$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{P}_2\text{Si}_6$  (549.1) Ber. C 48.12 H 9.91 P 11.28 Gef. C 47.60 H 9.85 P 11.20  
Molmasse 548 (MS), 554.3 (kryoskop. in Cyclohexan)

*Röntgenstrukturanalysen*<sup>9</sup>: Automatisches Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt,  $\omega$ -Scan mit  $2.0-29.3^\circ/\text{min}$ , Reflexbreite  $1.2^\circ$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), an-

isotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome; die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppe in die Verfeinerung einbezogen. Isotrope Wasserstoffatome, Wichtung der letzten Verfeinerung ( $R_w$ ) mit  $1/\sigma^2$ .

**Röntgenstrukturdaten von 3a:** Säulen, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewonnen, Einkristall mit den Maßen  $0.3 \cdot 0.2 \cdot 0.2$  mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 52^\circ$ , 11042 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 7832, Reflexe davon 4017 mit  $F > 4\sigma(F)$  „beobachtet“. Monokline Symmetrie,  $a = 1682.1(4)$ ,  $b = 1715.2(6)$ ,  $c = 2059.7(11)$  pm,  $\beta = 118.37(3)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ .  $V = 5228.8(35) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d = 1.06$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z = 8$ ),  $R = 0.070$ ,  $R_w = 0.051$ , 481 verfeinerte Parameter.

**Röntgenstrukturdaten von 3b:** Säulen, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewonnen, Einkristall  $0.4 \cdot 0.2 \cdot 0.2$  mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ , 7873 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 5009 Reflexe, davon 3114 mit  $F > 4\sigma(F)$  „beobachtet“. Monokline Symmetrie,  $a = 1182.4(4)$ ,  $b = 1424.4(5)$ ,  $c = 1701.9(6)$  pm,  $\beta = 94.85(3)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ .  $V = 2856.1(17) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d = 1.06$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z = 4$ ),  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.043$ , 271 verfeinerte Parameter.

**Röntgenstrukturdaten von 3c:** Quader, aus THF/Pentan/Ether gewonnen, Einkristall  $0.4 \times 0.3 \times 0.3$  mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 45^\circ$ , 8935 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 6561 Reflexe, davon 2578 mit  $F > 4\sigma(F)$  „beobachtet“. Monokline Symmetrie,  $a = 3189.4(8)$ ,  $b = 1745.0(6)$ ,  $c = 2645.9(7)$  pm,  $\beta = 138.57(2)^\circ$ , Raumgruppe  $Cc$ .  $V = 9744.0(54) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d = 1.05$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z = 12$ ),  $R = R_w = 0.093$ , 388 verfeinerte Parameter. (Da keine ausreichende Anzahl Reflexe vermessen werden konnte, wurden nur P- und Si-Atome anisotrop verfeinert.)

**Röntgenstrukturdaten von 3d:** Platten, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewonnen, Einkristall  $0.4 \cdot 0.4 \cdot 0.1$  mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 52^\circ$ , 8354 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 5313 Reflexe, davon 3009 mit  $F > 4\sigma(F)$  „beobachtet“. Monokline Symmetrie,  $a = 1057.7(6)$ ,  $b = 2333.7(18)$ ,  $c = 1138.4(7)$  pm,  $\beta = 104.05(5)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ .  $V = 2725.9(33) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d = 0.99$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z = 4$ ),  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.046$ , 256 verfeinerte Parameter.

**Röntgenstrukturdaten von 3e:** siehe Lit.<sup>6)</sup>

**Röntgenstrukturdaten von 4:** Säulen, aus THF/Hexan/Ether gewonnen, Einkristall  $0.3 \cdot 0.2 \cdot 0.2$  mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ , 5935 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 4344 Reflexe, davon 1393 mit  $F > 5\sigma(F)$  „beobachtet“. Orthorhombische Symmetrie,  $a = 1342.7(2)$ ,  $b = 1750.4(4)$ ,  $c = 2099.6(4)$  pm, Raumgruppe  $Pbca$ .  $V = 4934.8(17) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d = 1.03$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z = 8$ ),  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.040$ , 217 verfeinerte Parameter.

**Röntgenstrukturdaten von 5:** Prismen, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewonnen, Einkristall  $0.3 \cdot 0.15 \cdot 0.1$  mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 36^\circ$ , 3613 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 3171 Reflexe, davon 2571 mit  $F > 4\sigma(F)$  „beobachtet“. Triklone Symmetrie,  $a = 985.6(2)$ ,  $b = 1224.9(3)$ ,  $c = 2048.1(5)$  pm,  $\alpha = 92.38(2)^\circ$ ,  $\beta = 102.38(2)^\circ$ ,  $\gamma = 108.08(2)^\circ$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ .  $V = 2291.2(10) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d = 1.01$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z = 2$ ),  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.035$ , 419 verfeinerte Parameter.

**Röntgenstrukturdaten von 6:** Nadeln, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewonnen, Einkristall  $0.5 \cdot 0.1 \cdot 0.1$  mm. Winkelbereich  $3^\circ < 2\Theta < 43^\circ$ , 11650 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz 6943 Reflexe, davon 4308 mit  $F > 6\sigma(F)$  „beobachtet“. Monokline Symmetrie,  $a = 2126.9(12)$ ,

$b = 2268.5(9)$ ,  $c = 1561.4(5)$  pm,  $\beta = 110.61(3)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ .  $V = 7051.5(53) \cdot 10^6$  cm<sup>3</sup>,  $d = 1.03$  g/cm<sup>3</sup> ( $Z = 8$ ),  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.065$ , 652 verfeinerte Parameter.

- 
- <sup>1)</sup> 43. Mitteil.: R. Appel, C. Casser und F. Knoch, *Organomet. Chem.*, im Druck.  
<sup>2)</sup> E. Niecke und W. Flick, *Angew. Chem.* **86**, 128 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 134 (1974).  
<sup>3)</sup> O. J. Scherer und N. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 899 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 811 (1974).  
<sup>4)</sup> E. Niecke, W. Schöller und D. A. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **93**, 119 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 131 (1981).  
<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **94**, 76 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 80 (1982). — <sup>5b)</sup> R. Appel und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **23**, 2017 (1982). — <sup>5c)</sup> R. Appel, K. H. Dunker, E. Gaitzsch und T. Gaitzsch, *Z. Chem.* **24**, 384 (1984).  
<sup>6)</sup> R. Appel, E. Gaitzsch und F. Knoch, *Angew. Chem.* **97**, 574 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 589 (1985).  
<sup>7)</sup> T. Gaitzsch, Dissertation, Univ. Bonn 1985.  
<sup>8)</sup> C. de Rango, G. Tsoucaris, J. P. Declercq, G. Germain und J. P. Putzlys, *Cryst. Struct. Commun.* **2**, 189 (1973).  
<sup>9)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51498, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[148/85]