

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 48<sup>1)</sup>

## Synthese von 1-Phosphaallenen

Rolf Appel\*, Volker Winkhaus und Falk Knoch

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

Eingegangen am 19. Februar 1986

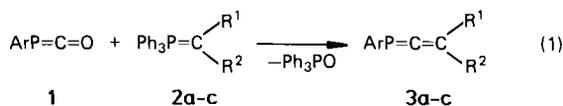
Durch Wittig-Reaktion des Phosphaketens **1** mit den Yliden **2b, c** wurden zwei neue 1-Phosphaallene **3b, c** erhalten. Versuche, 1-Phosphaallene durch Disiloxan-Abspaltung aus dem Additionsprodukt von Keten **5** an Disilylphosphane zu gewinnen, führten mit dem Disilylphenylphosphan **4b** zum dimeren 1-Phosphaallen **9**, dessen Struktur röntgenographisch ermittelt wurde.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 48<sup>1)</sup>

## Synthesis of 1-Phosphaallenes

Two new 1-phosphaallenes **3b, c** were obtained by Wittig reaction of the phosphaketene **1** with the ylides **2b, c**. Attempts to synthesize 1-phosphaallenes via an elimination of disiloxane from the addition product of ketene **5** and disilylphosphane **4b** resulted in the formation of the dimeric 1-phosphaallene **9**. Its structure was proved by X-ray analysis.

Unter den niederkoordinierten Phosphor-Verbindungen wurde die Verbindungsklasse der Phosphacumulene  $RP=C=X$  ( $X = O^{2,3}$ ,  $NR^{4,5}$ ,  $PR^{6-8}$ ,  $S^9$ ) kürzlich durch die Synthese des 1-Phosphaallens **3a**<sup>5,8)</sup> um ein weiteres Homologes ( $X = CPh_2$ ) erweitert. Mit dem von uns bereits beschriebenen Wittig-analogen Verfahren zur Darstellung von **3a**<sup>8)</sup> konnten nun zusätzlich zwei weitere Vertreter **3b, c** der 1-Phosphaallene erhalten werden (Gl. 1).



2,3	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	Ar = 2, 4, 6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
R <sup>1</sup>	Ph	H	H	
R <sup>2</sup>	Ph	Ph	CO <sub>2</sub> Et	

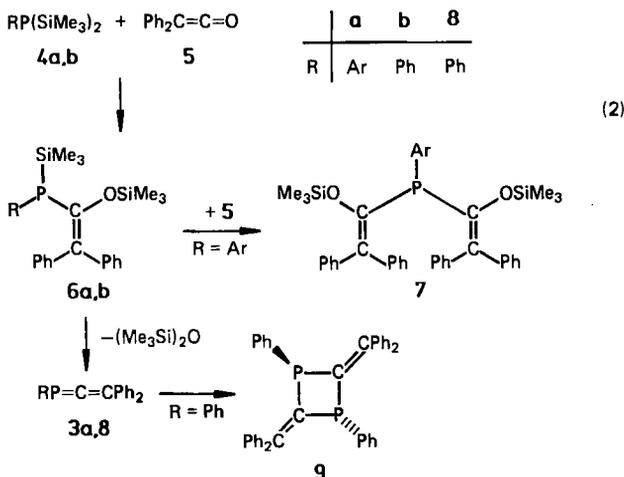
Die farblosen, luftstabilen kristallisierten Verbindungen **3b, c** sind erwartungsgemäß optisch inaktiv, da ihre Synthese nicht stereoselektiv verläuft. Ihre spektroskopischen Daten weichen nur unwesentlich vom bekannten Phosphaallen **3a**

ab (Tab. 1). Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen bei ca.  $\delta = 70$  lassen sich in die Reihe der bisher isolierten Phosphacumulene  $\text{ArP}=\text{C}=\text{X}$  einordnen, deren Werte mit steigender Elektronegativität von X hochfeldverschoben erscheinen [ $\text{X}(\delta)$ : PAr(141), NPh(-106), O(-207); Ar = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl]. **3b**, **c** wie auch **3a** weisen im IR-Spektrum keine charakteristische Bande für cumulierte Doppelbindungen auf.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **3a–c**. Aufnahmebedingungen im Exp. Teil

	$^{31}\text{P}$ -NMR (ppm (Hz))		$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm (Hz))	
	$J_{\text{P}=\text{C}=\text{CH}}$		$J_{\text{P}=\text{C}}$	$J_{\text{P}=\text{C}=\text{C}}$
<b>3a</b>	72 (s)		238 (26, d)	128 (6, d)
<b>b</b>	76 (27, d)		239 (25, d)	113 (10, d)
<b>c</b>	71 (26, d)		244 (24, d)	104 (13, d)

Als Nebenprodukt wird **3a** gelegentlich bei der Reaktion des Disilylphosphans **4a** mit dem Keten **5** beobachtet (Gl. 2).



Ar = 2, 4, 6-Tri-*tert*-butylphenyl

**6a** und **8** spektroskopisch nicht nachweisbar

Hauptprodukt dieser in Pentan bei Zusatz geringer Mengen Hexamethylphosphorsäuretriamid durchgeführten Umsetzungen ist jedoch das Phosphapentadien **7**. Es entsteht auch, wenn **5** im Überschuss eingesetzt wird. Offensichtlich verläuft die Disiloxanabspaltung am spektroskopisch nicht faßbaren Phosphapropen **6a** erheblich langsamer als die erneute Addition an das Keten.

Unser Interesse richtete sich weiter auf die Darstellung des am P-Atom weniger abgeschirmten 1-Phenyl-1-phosphaallens. Wir versuchten, es in Analogie zur Methode von *Kolodiazhnyi*<sup>4)</sup> durch NaOH-katalysierte Disiloxanabspaltung am isolierten Phosphapropen **6b** zu gewinnen (Gl. 2).

Dabei wurden gelbe nadelförmige Kristalle erhalten, die spektroskopisch und röntgenographisch (Abb. 1) als Dimere des 1-Phosphaallens **8** identifiziert werden konnten. Sie dürften durch Dimerisierung des spektroskopisch in der Reaktionslösung nicht nachweisbaren Phosphaallens **8** entstanden sein, dessen ausgeprägte Dimerisierungsneigung im Gegensatz zu den monomer stabilen Phosphaallenen **3a–c** auf die geringe sterische Abschirmung am P-Atom zurückzuführen ist.

Wie die Röntgenstruktur von **9** zeigt (Abb. 1), erfolgt die Dimerisierung von **8** über eine [2 + 2]-Cycloaddition unter Kopf-Schwanz-Verknüpfung der PC-Doppelbindungen. Derartige Cyclisierungsreaktionen wurden bereits mehrfach sowohl an isolierten<sup>10,11)</sup> wie an cumulierten<sup>12–14a,b)</sup> PC-Doppelbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor beobachtet. Der Vierring des Diphosphetans **9** ist annähernd eben. Seine Phosphorsubstituenten befinden sich bezüglich der Ringebene in *trans*-Stellung. Diese Eigenschaften des neuen Vertreters aus der Reihe der dimeren Phosphacumulene stehen in Einklang mit den bereits röntgenographisch untersuchten Dimeren der Spezies  $RP=C=NR$ <sup>13)</sup> und  $RP=C=O$ <sup>14a)</sup>.

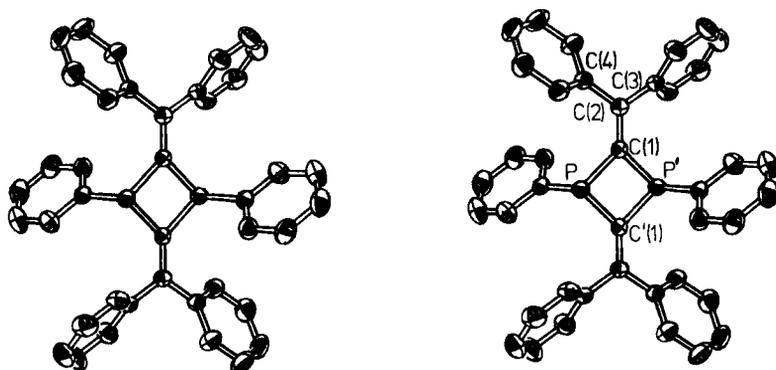


Abb. 1. Struktur und Atomnumerierung von **9**

Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel von **9**. Standardabweichungen in Klammern

Bindungsabstände (pm)		Bindungswinkel (°)	
C(1)–P	183.4 (2)	C(1)–P–C'(1)	83.2 (1)
C'(1)–P	184.1 (2)	P–C(1)–P'	96.8 (1)
C(5)–P	183.6 (2)	C(2)–C(1)–P'	130.5 (1)
C(1)–C(2)	134.2 (3)	C(2)–C(1)–P	132.6 (2)
C(2)–C(3)	149.4 (3)	C(1)–P–C(5)	104.4 (1)
		C(1)–C(2)–C(3)	121.0 (2)
		C(3)–C(2)–C(4)	116.2 (2)

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

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. **1**<sup>3</sup>, **2c**<sup>15</sup>, **4a**<sup>16</sup>, **b**<sup>17</sup>, **5**<sup>18,19</sup> wurden nach der Literatur dargestellt. — NMR-Spektren: <sup>31</sup>P-NMR: Varian CFT 20, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.; <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WH 90, FT 80 A, TMS int., <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 390, Varian EM 360, TMS int. Für Hochfeld (Tiefeld)-Verschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich negative (positive) Vorzeichen. — IR: Perkin-Elmer Typ 457. — MS: AE I MS 50 mit Datenverarbeitung (Direkteinlaß), LKB 9000 S. — Mikroanalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

(Phenylethylenylden) (2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphan = 3-Phenyl-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1-phosphaallen (**3b**)

a) *Herstellung des Ylids 2b*: Zu einer Suspension von 3.89 g (10 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid in 25 ml Benzol werden bei 15°C unter Rühren 6.56 ml (10.5 mmol) einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Es entsteht eine rote LiCl-haltige Lösung von Benzyltriphenylphosphan.

b) *Umsetzung zum Phosphaallen*: 3.04 g (10 mmol) **1** werden in 25 ml Toluol gelöst. Anschließend wird die Ylid-Lösung a) bei 15°C unter Rühren zugetropft. Die orangefarbene Reaktionslösung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann eingengt. Der Rückstand wird bei Raumtemp. über eine 15 × 4 cm-Silicagelsäule bei einer Schichtdicke von ca. 0.4 cm mit *n*-Hexan als Laufmittel chromatographiert. Die Produktfraktion ( $R_F = 0.52$ ) erscheint zusammen mit einem gelben Nebenprodukt. Dieses kann durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan entfernt werden. Man erhält farblose Kristalle, Ausb. 1.1 g (29%), Schmp. 118°C. — <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 75.6 (d,  $J_{PCCH} = 27$  Hz). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 31.3 (s, *p-t*Bu CH<sub>3</sub>), 33.4 (d,  $J_{CCCCP} = 7$  Hz, *o-t*Bu CH<sub>3</sub>), 34.9 (s, *p-t*Bu CCH<sub>3</sub>), 38.1 (s, *o-t*Bu CCH<sub>3</sub>), 112.9 (d,  $J_{CCP} = 10$ , C=C=P), 122.1 (d,  $J_{CCCCP} = 1$ , Ar C-3, -5), 127.7 (s, Ph C-4), 128.1 (d,  $J_{CCCCP} = 1$ , Ph C-2, -6), 128.4 (s, Ph C-3, -5), 130.6 (d,  $J_{CP} = 65$ , Ar C-1), 133.8 (d,  $J_{CCP} = 11$ , Ph C-1), 149.8 (s, Ar C-4), 153.8 (d,  $J_{CCP} = 3$ , Ar C-2, -6), 239.3 (d,  $J_{CP} = 25$ , C=C=P). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.65 (s, 18H, *o-t*Bu), 6.67 (d,  $J_{HCCP} = 27$  Hz, 1H, HC=C=P), 7.29 (s, 5H, Ph), 7.45 (d,  $J_{HCCCCP} = 1$ , 2H, Ar *m*-H). — MS (70 eV, 105°C):  $m/z = 378$  (11%, M<sup>+</sup>), 363 (8, M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>), 321 (88, M<sup>+</sup> - *t*Bu), 57 (100, *t*Bu<sup>+</sup>).

C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>P (378.5) Ber. C 82.49 H 9.32 P 8.18 Gef. C 82.94 H 8.86 P 8.24

3-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphiniden)propensäure-ethylester = 3-(Ethoxycarbonyl)-1-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1-phosphaallen (**3c**): Zur Lösung von 3.04 g (10 mmol) **1** in 35 ml Toluol tropft man bei 0°C unter Rühren 3.48 g (10 mmol) **2c** gelöst in 25 ml Toluol und 4 ml Dichlormethan. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingengt und der Rückstand 4mal mit je 15 ml *n*-Hexan extrahiert. Das nach Einengen der gesammelten Lösungen i. Vak. zurückbleibende gelbe Öl wird auf eine 15 × 5 cm-Silicagelsäule gegeben und mit Toluol eluiert. Das Produkt erscheint dicht hinter einer gelben Frontphase und kann aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. Es fällt in Form farbloser Kristalle an ( $R_F = 0.64$ ). Ausb. 0.90 g (24%), Schmp. 93°C. — <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 71.4 (d,  $J_{PCCH} = 26$  Hz). — <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1 (s, CH<sub>3</sub>), 31.3 (s, *p-t*Bu CH<sub>3</sub>), 33.2 (d,  $J_{CCCCP} = 7$  Hz, *o-t*Bu CH<sub>3</sub>), 34.9 (s, *p-t*Bu CCH<sub>3</sub>), 38.0 (s, *o-t*Bu CCH<sub>3</sub>), 60.9 (s, CH<sub>2</sub>), 104.3 (d,  $J_{CCP} = 13$ , C=C=P), 122.4 (d,  $J_{CCCCP} = 2$ , Ar C-3, -5), 126.0 (d,  $J_{CP} = 59$ , Ar C-1), 150.5 (s, Ar C-4), 154.1 (d,  $J_{CCP} = 4$ , Ar C-2, -6), 165.1 (d,  $J_{CCCCP} = 15$ , C=O), 243.8 (d,  $J_{CP} = 24$ , C=C=P). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.19 (t,  $J_{HCCCH} = 7$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, *p-t*Bu), 1.58 (s, 18H, *o-t*Bu), 4.05 (q,  $J_{HCCCH} = 7$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 5.96 (d,  $J_{HCCP} = 26$ , 1H, PCCH), 7.47 (d,  $J_{HCCCCP} = 2$ , 2H, Ar 3-, 5-H). — IR (KBr): 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O). — MS (70 eV, 85°C):

$m/z = 374$  (16%,  $M^+$ ), 359 (2,  $M^+ - CH_3$ ), 345 (28,  $M^+ - Et$ ), 317 (47,  $M^+ - tBu$ ), 57 (100,  $tBu^+$ ).

$C_{23}H_{35}O_2P$  (374.5) Ber. C 73.76 H 9.41 P 8.27 Gef. C 73.55 H 9.53 P 8.27

*Bis[2,2-diphenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethenyl](2,4,6-tri-tert-butylphenyl)phosphan = 1,1,5,5-Tetraphenyl-3-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-2,4-bis(trimethylsilyloxy)-3-phospha-1,4-pentadien (7)*: Zur Lösung von 4.22 g (10 mmol) **4a** und 0.3 ml Hexamethylphosphorsäure-triämid in 13 ml Toluol werden bei Raumtemp. unter Rühren 3.88 g (20 mmol) **5** getropft. Man rührt noch 24 h. Die Reaktionslösung färbt sich zunächst rot, dann grün. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und erneutem Lösen des öligen Rückstandes in 2.5 ml Diethylether kristallisiert das Produkt langsam aus. Die Kristalle werden abgesaugt und noch 2mal durch Lösen in je 7 ml Diethylether und langsames Einengen der Lösung und Kühlung auf  $-20^\circ C$  umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle, Ausb. 3.7 g (45%), Schmp.  $175-180^\circ C$ . —  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.8$  (s). —  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.3$  (s,  $SiCH_3$ ), 31.4–39.5 (m,  $tBu$ ), 125.6–156.4 (m, Ph Ar). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -0.05$  (s, 18H,  $SiCH_3$ ), 1.32 (s, 9H,  $p-tBu$ ), 1.65 (s, 18H,  $o-tBu$ ), 6.95–7.34 (m, Ph), 7.65 (d,  $J_{HCCP} = 3$  Hz, 2H, Ar  $m-H$ ). — MS (50 eV,  $170^\circ C$ ):  $m/z = 810$  (8%,  $M^+$ ), 795 (1,  $M^+ - CH_3$ ), 753 (1,  $M^+ - tBu$ ), 737 (1,  $M^+ - Si(CH_3)_3$ ), 565 (2,  $M^+ - Ar$ ), 73 (100,  $Si(CH_3)_3^+$ ), 57 (30,  $tBu^+$ ).

$C_{52}H_{67}O_2PSi_2$  (811.2) Ber. C 76.99 H 8.32 P 3.82 Gef. C 76.97 H 8.27 P 3.83

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ) von **9**

atom	x	y	z	$U_{eq}$
P(1)	3979(1)	1104(1)	617(1)	31(1)*
C(1)	5362(3)	269(2)	-848(2)	29(1)*
C(2)	5855(3)	567(2)	-1769(2)	30(1)*
C(15)	6309(4)	-691(2)	-4056(2)	46(1)*
C(14)	7497(5)	-1471(3)	-5052(2)	65(1)*
C(13)	9509(5)	-1838(2)	-4840(2)	67(1)*
C(12)	10338(4)	-1439(2)	-3648(2)	55(1)*
C(11)	9151(4)	-665(2)	-2654(2)	41(1)*
C(10)	7121(3)	-285(2)	-2846(2)	32(1)*
C(25)	3352(4)	2322(2)	-1311(2)	43(1)*
C(24)	2943(4)	3483(2)	-1263(2)	53(1)*
C(23)	4490(5)	4120(2)	-1649(2)	60(1)*
C(22)	6439(5)	3592(2)	-2093(3)	63(1)*
C(21)	6848(4)	2440(2)	-2151(2)	47(1)*
C(20)	5330(4)	1791(2)	-1741(2)	33(1)*
C(35)	5509(4)	3238(2)	2830(2)	45(1)*
C(34)	7015(5)	4226(2)	3622(2)	59(1)*
C(33)	9074(4)	4411(2)	3229(2)	57(1)*
C(32)	9635(4)	3606(2)	2041(2)	50(1)*
C(31)	8141(4)	2607(2)	1253(2)	41(1)*
C(30)	6050(4)	2406(2)	1628(2)	33(1)*

\* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalised  $U_{ij}^2$  tensor

[2,2-Diphenyl-1-(trimethylsilyloxy)ethenyl]phenyl(trimethylsilyl)phosphan = 1,3,3-Triphenyl-1-(trimethylsilyl)-2-(trimethylsilyloxy)-1-phospha-2-propen (**6b**): Zur Lösung von 25.4 g (0.10 mol) **4b** in 180 ml Toluol werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  langsam unter Rühren 19.4 g (0.10 mol) **5** in 100 ml Toluol getropft. Die gelbe Ketenlösung entfärbt sich. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand bei  $35^{\circ}\text{C}$  in 60 ml Pentan gelöst. Nach Abkühlung auf  $-20^{\circ}\text{C}$  wird das farblose kristallisierte Produkt abgesaugt. Ausb. 34.5 g (77%), Schmp.  $95^{\circ}\text{C}$ . —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -51.0$  (s). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0$  (s, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.3 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 126–152 (m, Ph). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.00$  (s, 9H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.40 (d,  $J_{\text{HCSiP}} = 5$  Hz, 9H, PSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.4–7.8 (m, 15H, Ph). — MS (70 eV,  $100^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z = 448$  (64%,  $\text{M}^+$ ), 433 (2,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 375 (33,  $\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 359 (5,  $\text{M}^+ - \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 73 (100, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{OPSi}_2$  (448.7) Ber. C 69.60 H 7.41 P 6.90 Gef. C 69.56 H 7.20 P 6.72

2,4-Bis(diphenylmethylen)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan (**9**): Man gibt in einen Kolben, dessen Wände mit einer erkalteten NaOH-Schmelze überzogen sind, eine Lösung von 4.48 g (10 mmol) **6b** in 5 ml Tetrahydrofuran. Nach 4 d Stehenlassen bei Raumtemp. haben sich gelbe Nadeln gebildet. Diese werden vom Lösungsmittel abgetrennt und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (42%), Schmp.  $248^{\circ}\text{C}$ . —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 63.0$  (s). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 94.6$ – $140.7$  (m, Ph, C=CPh<sub>2</sub>), 151.77 (t,  $J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz, PCP). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.60$  (s, br., 30H, Ph). — MS ( $180^{\circ}\text{C}$ , 70 eV):  $m/z = 572.1821$  (100%) ( $\text{M}^+$  ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{P}_2$  572.1822), 286 (12,  $\text{M}^+/2$ ).

Röntgenstrukturanalyse<sup>20)</sup> von **9**: Geeignete Kristalle wurden aus einer bei  $60^{\circ}\text{C}$  gesättigten Lösung von **9** in Chloroform durch Abkühlen im Dewargefäß gewonnen. Es wurde ein etwa  $0.6 \times 0.2 \times 0.2$  mm<sup>3</sup> großer Kristall vermessen. **9** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 602.8$  (2),  $b = 1183.6$  (5),  $c = 1207.7$  (4) pm,  $\alpha = 117.19^{\circ}$  (3),  $\beta = 90.62^{\circ}$  (2),  $\gamma = 94.46^{\circ}$  (3),  $V = 763.1$  (5)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_r = 1.25$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ .

Im Bereich  $3^{\circ} < 2\Theta < 54^{\circ}$  wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m) 4772 Reflexe vermessen (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Elementarzelle wurde mit 16 Reflexen verfeinert ( $\omega$ -Scan mit 2.0 bis  $29.3^{\circ}/\text{min}$ , Reflexbreite  $1.2^{\circ}$ ). Bei einem asymmetrischen Datensatz von 3328 Reflexen wurden 2706 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$  beobachtet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL) gelöst (Atomkoordinaten in Tab. 3) und eine anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome durchgeführt. Die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Die Wichtung der letzten Verfeinerung erfolgte mit  $1/\sigma^2$ . Der  $R$ -Wert konvergierte bei Verfeinerung von 190 Parametern gegen 0.050 ( $R_w = 0.042$ ).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 87174-75-2 / **2b**: 16721-45-2 / **2c**: 1099-45-2 / **3a**: 91425-16-0 / **3b**: 102150-16-3 / **3c**: 102150-15-2 / **4a**: 87174-74-1 / **4b**: 24103-44-4 / **5**: 525-06-4 / **6b**: 102150-12-9 / **7**: 102150-13-0 / **9**: 102150-14-1 / Benzyltriphenylphosphoniumchlorid: 1100-88-5

<sup>1)</sup> 47. Mitteilung: R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn und F. Knoch, Tetrahedron Lett. (eingereicht).

<sup>2)</sup> R. Appel und W. Paulen, Tetrahedron Lett. **24**, 2639 (1983).

<sup>3)</sup> R. Appel und W. Paulen, Angew. Chem. **95**, 807 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 785 (1983).

<sup>4)</sup> O. I. Kolodiazhnyi, Tetrahedron Lett. **23**, 4933 (1982).

<sup>5)</sup> M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Shibayama und N. Inamoto, Tetrahedron Lett. **25**, 1809 (1984).

<sup>6)</sup> M. Yoshifuji, K. Toyota und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 689.

- <sup>7)</sup> H. H. Karsch, H. U. Reisacher und G. Müller, *Angew. Chem.* **96**, 619 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 618 (1984).
- <sup>8)</sup> R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus und F. Knoch, *Angew. Chem.* **96**, 620 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 619 (1984).
- <sup>9)</sup> R. Appel, P. Fölling, L. Krieger, M. Siray und F. Knoch, *Angew. Chem.* **96**, 981 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 970 (1984).
- <sup>10)</sup> G. Becker und W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475**, 35 (1981).
- <sup>11)</sup> R. Appel, C. Casser und F. Knoch, *Chem. Ber.* **117**, 2693 (1984).
- <sup>12)</sup> R. Appel und B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* **21**, 2497 (1980).
- <sup>13)</sup> B. Laubach, Diplomarbeit, Univ. Bonn 1980.
- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> P. Fölling, geplante Dissertation, Univ. Bonn. — <sup>14b)</sup> G. Becker, H. Riffel, W. Uhl und H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534**, 31 (1986).
- <sup>15)</sup> O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **40**, 1242 (1957).
- <sup>16)</sup> W. Paulen, Dissertation, Univ. Bonn 1984.
- <sup>17)</sup> R. Appel und K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* **112**, 61 (1976).
- <sup>18)</sup> *Org. Synth., Coll. Vol.* **3**, 356 (1955).
- <sup>19)</sup> H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 1619 (1911).
- <sup>20)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 802, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[37/86]