

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 49<sup>1)</sup>

## Zur Kenntnis der 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadiene

Rolf Appel\*, Christoph Porz und Falk Knoch

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

Eingegangen am 18. März 1986

Phosphaketen **2** reagiert mit den 1,2-Bis(trimethylsilyl)diphosphanen **3a–c** zu bindungsstabilen Tetraphospha-1,5-hexadienen **5a–c**. Vertreter dieser Stoffklasse mit Trimethylsilyloxy-Gruppen in 2- und 5-Stellung existierten bisher nicht. Von **5a** und **5b** konnte jeweils ein Diastereomeres isoliert werden. Die Molekülstruktur von *meso*-**5b** wurde röntgenographisch bestimmt. Eine Isomerisierung der untersuchten reinen Diastereomeren wurde nicht beobachtet. Der nicht stereoselektive Verlauf der Synthesereaktion wird begründet.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 49<sup>1)</sup>

### On 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadienes

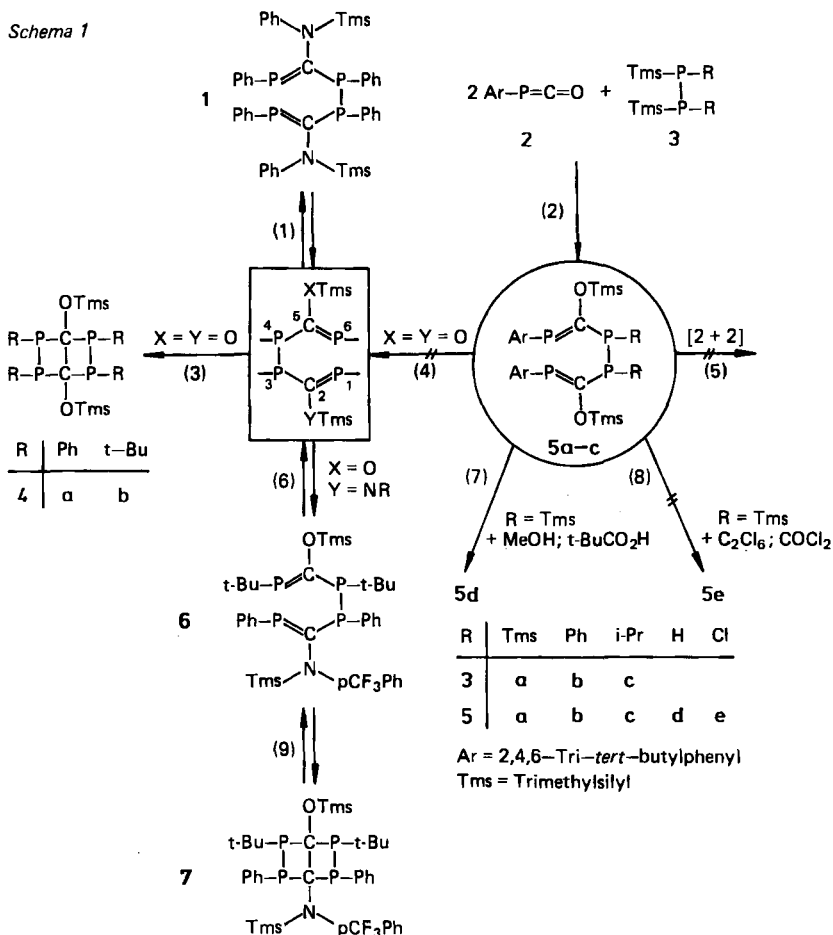
Reactions of phosphaketene **2** with 1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphanes **3a–c** yield valence-stable tetraphospha-1,5-hexadienes **5a–c**. Representatives of the tetraphospha-hexadiene species with trimethylsilyloxy groups in position 2 and 5 did not exist before. One diastereomer of **5a** and one of **5b** could be isolated. The molecular structure of *meso*-**5b** was determined by X-ray analysis. An isomerization of the examined pure diastereomers was not observed. The non-stereo selective run of the reactions is discussed.

Seit der Entdeckung der 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadiene<sup>2,3)</sup> beschäftigen wir uns mit dem Einfluß der Substituenten auf die pericyclischen Reaktionen dieser neuen Stoffklasse. Wir konnten zeigen<sup>4–6)</sup>, wie die Substituenten an den C-Atomen 2 und 5 den weiteren Reaktionsablauf lenken (Schema 1). Das Hexadien **1** mit Amino-Substituenten reagiert ausschließlich im Sinne einer reversiblen, degenerierten [3.3]-sigmatropen Verschiebung (Gl. 1). Hexadiene mit Sauerstoff-Substituenten konnten bisher nicht in Substanz gefaßt werden, da sie einer irreversiblen [2 + 2]-Cycloadditionsreaktion zu den 2,3,5,6-Tetraphosphabicyclo-[2.2.0]hexanen **4a, b** unterliegen (Gl. 3). Das an den C-Atomen gemischt substituierte Hexadien **6** steht über [2 + 2]-Cycloaddition und Retro-Cycloaddition mit dem Bicyclus **7** im Gleichgewicht (Gl. 9) und zeigt konkurrierend dazu das Phänomen der „Cope-Umlagerung“, die auch in diesem Fall entartet ist (Gl. 6). Wir erklären die direktive Wirkung der Substituenten an den Positionen 2 und 5 des Hexadiengerüsts damit, daß sie die Übergangszustände für die [3.3]-sigmatrope Verschiebung („Cope-Umlagerung“) und die [2 + 2]-Cycloaddition unterschiedlich stark stabilisieren bzw. destabilisieren<sup>6)</sup>.

### Synthese und Eigenschaften der neuen Tetraphospha-hexadiene 5a-d

Die trimethylsilyloxy-substituierten Hexadiene 5a-c wurden aus den 1,2-Bis-(trimethylsilyl)diphosphanen 3a-c durch Reaktion mit Tri-*tert*-butylphenylphosphaketen 2 dargestellt (Gl. 2). Dabei machten wir uns den ausgeprägt elektrophilen Charakter des Phosphaketen-Kohlenstoffatoms<sup>7)</sup> zu Nutze. Seit der Isolierung des ersten stabilen Phosphaketens 2<sup>8)</sup> erweist sich 2 immer mehr als idealer Baustein für die Synthese stabiler ungesättigter PCP-Sequenzen<sup>9-11)</sup>. Die 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Reste in 1- und 6-Stellung verhindern eine intramolekulare Cyclisierung der Hexadiene 5a-c wahrscheinlich aus sterischen Gründen (Gl. 5). Der normalerweise zum Bicyclus dirigierende elektronische Effekt der Trimethylsilyloxy-Gruppen wird durch die anspruchsvolle Raumerfüllung der neuen Moleküle kompensiert. Cope-Umlagerungen an trimethylsilyloxy-substituierten Tetraphospha-hexadienen waren nicht zu erwarten. Versuche, in 5a-c durch Tempern in Substanz oder in Lösung eine pericyclische Reaktion herbeizuführen, scheiterten.

Schema 1



**5a–c** sind die ersten bei Raumtemperatur bindungsstabilen Tetraphospha-hexadiene.

Neben Valenzisomerisierung und sigmatroper Verschiebung untersuchten wir die Konfigurationsstabilität der Verbindungen **5a–c**. Alle bisher von uns synthetisierten diastereomeren 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadiene zeigen eine ungewöhnlich niedrige Aktivierungsenergie für die Isomerisierungen des Diphosphans<sup>3–6</sup>. Die *meso*-Form der Verbindung **1** wandelt sich oberhalb  $-70^{\circ}\text{C}$  in das Racemat um. In gleicher Weise existiert bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen den beiden Diastereomeren der Verbindung **6**. Im Gegensatz dazu ist die *meso*-Form des Tetraphospha-hexadiens **5b** bei Raumtemperatur in Kohlenstoffdisulfid konfigurationsstabil. Die *meso*-Anordnung ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abb. 1). Die temperaturabhängigen <sup>31</sup>P-NMR-Messungen erlauben zum Isomerisierungsverhalten der aus Benzol gewachsenen Kristalle des Hexadiens **5c** keine Aussage. Eindeutig nachgewiesen wiederum ist die Konfigurationsstabilität der aus Toluol/Acetonitril gefällten Kristalle des Hexadiens **5a** bei Raumtemperatur in Toluol. Eine zusätzliche Besonderheit der Verbindung **5a** ist die Substitution der Phosphoratome 3 und 4 durch Trimethylsilyl-Gruppen. Von H-aciden Verbindungen werden die Trimethylsilyl-Gruppen glatt gegen Wasserstoffatome ausgetauscht (Gl. 7), und man erhält das Hexadien **5d**. Die Chlorierungsreaktion (Gl. 8) zu **5e** gelang bisher nicht.

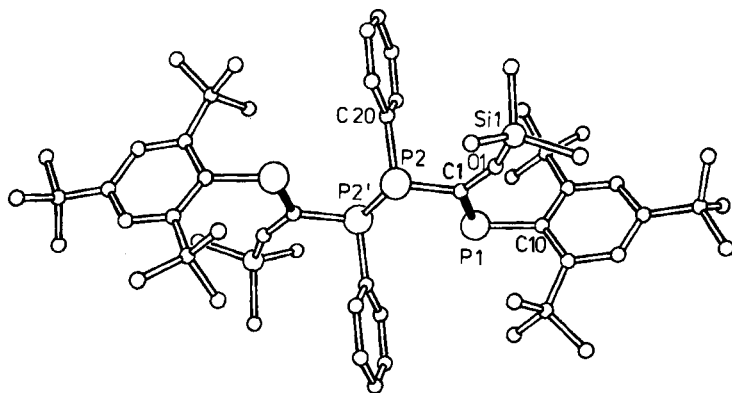


Abb. 1. Molekülstruktur von **5b** ohne H-Atome<sup>12)</sup>

Tab. 1. Ausgewählte Abstände und Winkel in **5b** (Standardabweichungen in Klammern)

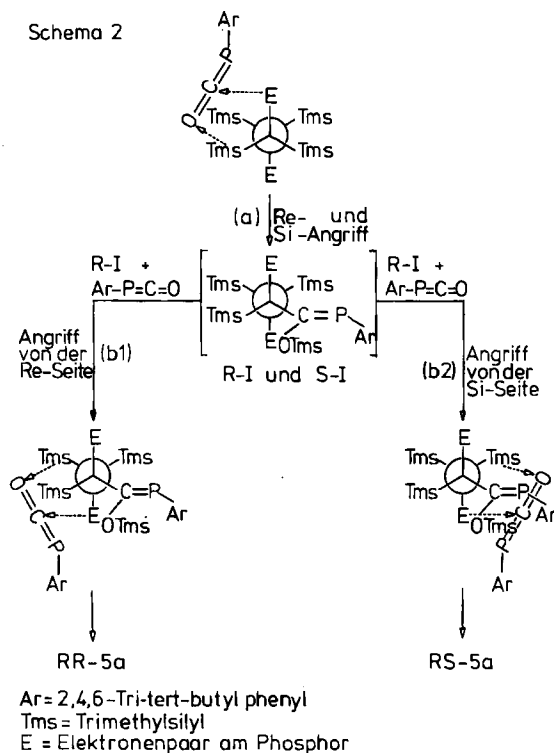
Abstände (pm)				Winkel ( $^{\circ}$ )			
P1–C1	167.2(4)	P2–C1	185.7(4)	C10P1C1	101.5(2)	C1O1Si1	152.2(3)
P1–C10	186.1(4)	P2–C20	184.8(4)	P1C1P2	123.3(2)	C1P2P2'	99.6(1)
O1–C1	135.8(4)	P2–P2'	222.7(2)	P1C1O1	123.2(3)	C1P2C20	98.2(2)
O1–Si1	160.6(3)			P2C1O1	113.4(3)	P2'P2C20	100.8(1)

Ausgewählte Abstände und Winkel für eine Molekülhälfte enthält Tab. 1. Die Werte für die andere Molekülhälfte sind aufgrund eines kristallographisch bedingten Inversionszentrums mit den angegebenen identisch.

Das Molekülbild zeigt die *meso*-Form mit *trans*-Anordnung an der P–P-Bindung. Die PC-Doppelbindungen sind *E,E*-konfiguriert.

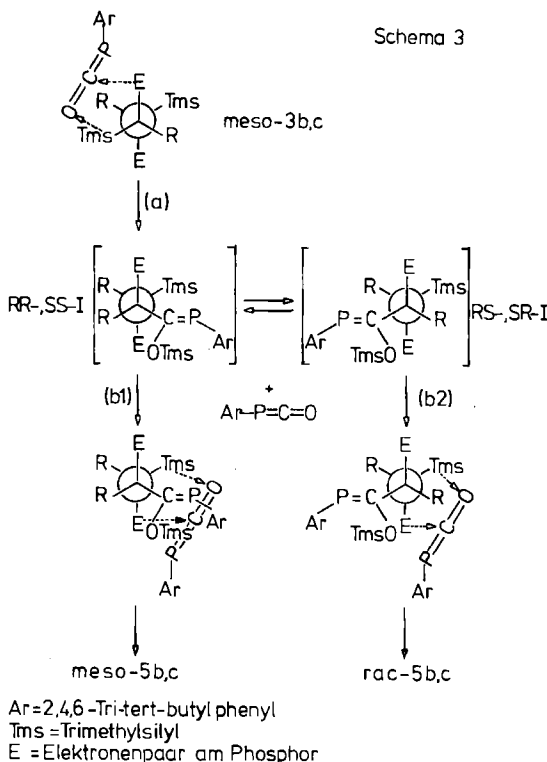
### Stereochemischer Verlauf der Reaktion von 2 mit 3a–c

Bei der doppelten Addition von Phosphaketen 2 an die Diphosphane 3a–c entstehen die Tetraphospha-1,5-hexadiene als Diastereomere, wobei in allen Fällen ein Isomeres im Überschuß entsteht. Dabei handelt es sich bei 5b nachweislich um die *meso*-Form (Molekülstruktur, Abb. 1).



Im Falle des persilylierten, prochiralen Diphosphans 3a ergibt sich die Konfiguration des Produktes 5a zwanglos aus dem Reaktionsweg (Schema 2). Die Addition des ersten Moleküls Phosphaketen 2 an 3a erfolgt ohne Seitendifferenzierung (Gl. a) und führt zu einer racemischen Zwischenstufe I. Die Addition des zweiten Moleküls 2 an I erfolgt ebenso ohne Seitendifferenzierung. Die Produktverteilung — ein Diastereomer entsteht in großem Überschuß — kann kinetisch damit erklärt werden, daß die Zweitaddition (Gl. b) zu diastereomeren Übergangszuständen mit unterschiedlichen Energieinhalten führt. Ausgehend von R-I erhält man bei einem Angriff von der Re-Seite (Gl. b1) RR-5a, bei einem Angriff

von der Si-Seite (Gl. b2) *RS-5a* (Schema 2). Im Falle der 1,2-disilylierten Diphosphane **3b** und **3c** erwartet man einen stereoselektiven Reaktionsverlauf (Schema 3).



Alle bisher bekannten 1,2-Bisaryl(bzw. alkyl)-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphane liegen nur in einer der beiden möglichen stereoisomeren Formen vor. Dabei dürfte es sich im Hinblick auf die Raumerfüllung der Trimethylsilyl-Gruppen um die *meso*-Form in der *trans*-Konformation handeln<sup>14</sup>. Ein Angriff des freien Elektronenpaares am Phosphor auf das Kohlenstoffatom eines Phosphaketen-Moleküls führt zur Inversion der Konfiguration am Phosphor. (Für den Mechanismus der Wanderung der Trimethylsilyl-Gruppe zum Sauerstoff kann man einen stufenweisen und einen synchronen Mechanismus diskutieren, von denen wir den letzteren favorisieren.) Wenn beide Phosphoratome eines symmetrisch ungleich substituierten 1,2-Bis(trimethylsilyl)diphosphans bei der Addition von Phosphaketen **2** unter Inversion ihrer Konfiguration reagieren, sollte die gesamte Reaktion unter Retention der Konfiguration am Diphosphan ablaufen. D. h., ausgehend vom *meso*-Edukt sollte ausschließlich *meso*-Produkt entstehen (Gl. b1), und umgekehrt sollte racemisches Edukt ausschließlich racemisches Produkt liefern (Gl. b2). Die Experimente bestätigen die Erwartungen in eine stereoselektive Reaktion nicht. Wir nehmen an, daß die Diphosphangerüste auf der Stufe der Monoaddition **I** isomerisieren, denn im Falle des Produktes **5b** können wir eine Diphosphanumwandlung ausschließen (Schema 3).

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

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter Argon in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Tetraisopropyltetracyclophosphan<sup>15)</sup> und die 1,2-Bis(trimethylsilyl)diphosphane **3a**<sup>16)</sup> und **3b**<sup>14)</sup> wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. — NMR-Spektren: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: Varian FT 80A und Varian CFT 20, 32,4 und 32,2 MHz, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.; <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR: Varian EM 360 und EM 390, 60 und 90 MHz, TMS intern. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. — Massenspektren: LKB 9000 S. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

*1,2-Diisopropyl-1,2-bis(trimethylsilyl)diphosphan (3c)*: 2,05 g (7,0 mmol) Tetraisopropyltetracyclophosphan werden zusammen mit 0,20 g (28 mmol) Lithiumpulver in 50 ml Tetrahydrofuran einen Tag unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht 1,2-Diisopropyl-1-lithiodiphosphan. — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -43,4 (PH), -98,0 (PLi), AB-Spektrum mit <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 250 Hz. — Das Lithiodiphosphan wird in situ mit 0,90 g (14 mmol) n-Butyllithium (15proz. Hexanlösung) umgesetzt und die Lösung 0,5 h gerührt. Bei 0°C tropft man unter Rühren 3,3 g (30 mmol) Chlortrimethylsilan zu und läßt auf Raumtemp. kommen. Das Lösungsmittel wird entfernt und der flüssige Rückstand fraktioniert im Hochvakuum destilliert. Dabei liefert die Fraktion bei 65–70°C/10<sup>-4</sup> Torr verunreinigtes **3c** in geringer Ausb. (500 mg). — <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -94,6 (s). Die Zugehörigkeit dieses Signals zu **3c** wurde durch Derivatisierung mit **2** zu **5c** bewiesen: Das s bei -94,6 verschwindet, während die Signale der Phosphorverunreinigungen bleiben.

*1,6-Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-2,5-bis(trimethylsilyloxy)-3,4-bis(trimethylsilyl)-1,3,4,6-tetraphospha-1,5-hexadien (5a)*: Zu einer Lösung von 0,55 g (1,8 mmol) **2** in 20 ml Toluol tropft man bei -20°C langsam 0,32 g (0,90 mmol) **3a** in 10 ml Toluol und rührt 4 h bei -20°C. Anschließend versetzt man mit 35 ml -20°C kaltem Acetonitril und läßt bei -20°C im Eisschrank auskristallisieren. Die weiß- bis schwach gelbfarbenen Nadeln werden abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Ausb. 200 mg (25%), Zers.-P. 165°C. Reines Diastereomeres **5a**: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -67,5 (P–P), 178,6 (P=C), AA'XX'-Spektrum, soweit aufgelöst: AA'-Teil: -68,9, -67,7, -67,2, -66,1, XX'-Teil: 177,2, 178,4, 178,9, 180,0. Zweites Diastereomeres **5a** in der Reaktionslösung: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (Toluol/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -75,2 (P–P), 167,3 (P=C), AA'XX'-Spektrum, soweit aufgelöst: AA'-Teil: -76,5, -75,2, -73,8, XX'-Teil: 166,0, 167,3, 167,4, 168,7. — <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0,2 (s, 18H, OSiCH<sub>3</sub>), 0,9 (p(t), 18H, SiCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>PSiCH</sub> = <sup>4</sup>J<sub>PPSiCH</sub> = 3 Hz), 1,5 (s, 18H, p-t-Bu), 1,85 (s, 4H, Ar-H).

C<sub>50</sub>H<sub>94</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (963,5) Ber. C 62,36 H 9,77 P 12,88 Gef. C 62,21 H 9,65 P 12,60

*Acidolyse von 5a zu 5d*: Eine Lösung von 100 mg (0,10 mmol) **5a** in 5 ml Benzol wird bei 0°C mit einigen Tropfen (Überschuß) Methanol bzw. Pivalinsäure versetzt. Die beiden Diastereomeren von **5d** wurden spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen. Erstes Diastereomeres: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -70,5 (P–P), 183,5 (P=C), AA'XX'-Spektrum, soweit aufgelöst: AA'-Teil: -73,4, -70,7, -70,4, -67,6, XX'-Teil 180,6, 183,4, 183,6, 186,5. Zweites Diastereomeres: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -69,2 (P–P), 182,4 (P=C), AA'XX'-Spektrum, soweit aufgelöst: AA'-Teil: -71,7, -69,4, -68,9, -66,6, XX'-Teil: 179,8, 182,1, 182,7, 185,0.

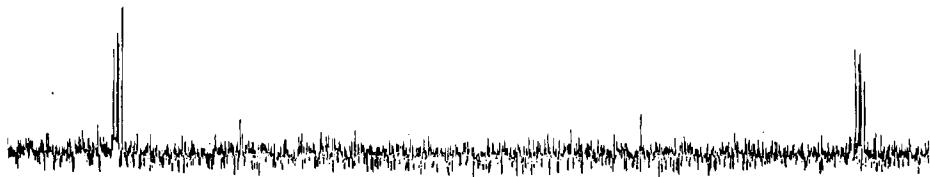


Abb. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol/ $\text{C}_6\text{D}_6/20^\circ\text{C}$ ) von diastereomerenreinem **5a**

**3,4-Diphenyl-1,6-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-2,5-bis(trimethylsilyloxy)-1,3,4,6-tetra-phospha-1,5-hexadien (5b):** Zu einer Lösung von 1.8 g (5.9 mmol) **2** in 50 ml Toluol tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **3b** in 15 ml Toluol. Die Reaktionslösung verfärbt sich von orange nach gelb und wird trübe. Die gelbe Suspension läßt man durch ca. 12 h Rühren auf Raumtemp. kommen. Der weiße kristallisierte Niederschlag wird abgefrittet, dreimal mit jeweils 5 ml n-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.73 g (66%), Schmp.  $245^\circ\text{C}$ . Die Kristalle sind wenig hydrolyse- und oxidationsempfindlich und thermisch sehr stabil. Das Lösungsmittel der Wahl ist Kohlenstoffdisulfid. Durch fraktioniertes Umkristallisieren aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzol, kann reines *meso*-**5b** isoliert werden. Aus Mesitylen erhält man lösungsmittelfreie Kristalle, die röntgenographisch untersucht wurden (Abb. 1). *meso*-**5b**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -13.1$  (P–P), 177.3 (P=C), AA'XX'-Spektrum mit  $^1J_{\text{PP}} = 132.1$ ,  $^2J_{\text{PCP}} = 156.4$ ,  $^3J_{\text{PCPP}} = 6.5$ ,  $^5J_{\text{PCPPCP}} = 37.2$  Hz. *rac*-**5b**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.0$  (P–P), 172.1 (P=C), AA'XX'-Spektrum, soweit aufgelöst: AA'-Teil:  $-3.2$ ,  $-0.2$ ,  $-0.3$ ,  $3.3$ , XX'-Teil: 169.4, 172.4, 172.9, 174.7. –  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR ( $\text{CS}_2$ ):  $\delta = -0.25$  (s, 18 H, OSiCH<sub>3</sub>), 1.0 (s, 18 H, *p*-*t*-Bu), 1.2 (s, 36 H, *o*-*t*-Bu), 7.1 (s, 4 H, Ar-H), 7.3 (m, 6 H, *m*- und *p*-Ph-H), 8.05 (m, 4 H, *o*-Ph-H). – MS (70 eV/ $220^\circ\text{C}$ ), Auswahl:  $m/z = 970$  ( $\text{M}^+$ ), 955 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 913 ( $\text{M}^+ - t\text{-Bu}$ ), 725 ( $\text{M}^+ - \text{Ar}$ , 100%), 276 ( $\text{PAr}^+$ ), 57 (*t*-Bu<sup>+</sup>).

$\text{C}_{36}\text{H}_{86}\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_2$  (971.3) Ber. C 69.27 H 8.87 P 12.77 Si 5.79 O 3.30  
Gef. C 68.89 H 8.86 P 12.50 Si 6.28 O 3.47

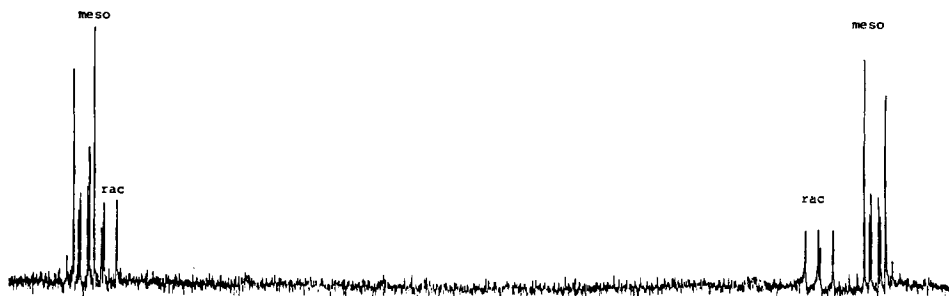


Abb. 3.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CS}_2/[\text{D}_8]\text{Toluol}/-80^\circ\text{C}$ ): *meso*-**5b** + *rac*-**5b**

**3,4-Diisopropyl-1,6-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-2,5-bis(trimethylsilyloxy)-1,3,4,6-tetra-phospha-1,5-hexadien (5c):** Zu einer Lösung von 0.93 g (3.0 mmol) **2** in 15 ml Toluol tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 h 0.45 g (1.5 mmol) Rohprodukt **3c** (siehe Darstellung) in 5 ml Toluol. Man rührt weitere 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$ . Der weiße kristalline Niederschlag wird abgefrittet, aus Benzol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 500 mg (37%), Schmp.  $145^\circ\text{C}$ . – Erstes Diastereomeres **5c**:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CS}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.9$  (P–P), 186.9

(P=C), A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum: <sup>2</sup>J<sub>PCP</sub> = <sup>3</sup>J<sub>PPCP</sub> = 88.7 Hz. Zweites Diastereomeres **5c**: <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CS<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 6.2 (P-P), 180.5 (P=C), A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum: <sup>2</sup>J<sub>PCP</sub> = <sup>3</sup>J<sub>PPCP</sub> = 68.0 Hz. - <sup>1</sup>H{<sup>31</sup>P}-NMR (CS<sub>2</sub>): δ = -0.15 (s, 18H, OSiCH<sub>3</sub>), 1.1-1.7 (m, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 1.3 (s, 18H, *p-t*-Bu), 1.5 (s, 36H, *o-t*-Bu), 2.0-2.8 (m, 2H, CH), 7.3 (s, 2H, Ar-H).

C<sub>50</sub>H<sub>90</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Si<sub>2</sub> (903.3) Ber. C 66.50 H 10.00 P 13.7 Si 6.20 O 3.6  
Gef. C 66.56 H 9.89 P 13.7 Si 6.33 O 5.2

## CAS-Registry-Nummern

**2**: 87174-25-2 / **3a**: 55793-24-3 / **3b**: 51470-91-8 / **3c**: 103348-99-8 / *meso-5a*: 103366-76-3 / *rac-5a*: 103349-07-1 / *meso-5b*: 103349-00-4 / *rac-5b*: 103349-01-5 / *meso-5c*: 103349-02-6 / *rac-5c*: 103349-03-7 / *meso-5d*: 103349-04-8 / *rac-5d*: 103349-05-9 / Tetraisopropyltetracyclophosphan: 55019-76-6 / 1,2-Diisopropyl-1-lithiodiphosphan: 103349-06-0

- <sup>1</sup> 48. Mitteilung: R. Appel, V. Winkhaus und F. Knoch, Chem. Ber. **119**, 2466 (1986).
- <sup>2</sup> R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Ruppert, Angew. Chem. **91**, 936 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 873 (1979).
- <sup>3</sup> R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, Chem. Ber. **115**, 1617 (1982).
- <sup>4</sup> R. Appel, V. Barth, H. Kunze, B. Laubach, W. Paulen und F. Knoll in Phosphorus Chemistry, Proceedings of the 1981 International Conference (L. D. Quinn, J. G. Verkade), ACS Symposium Series, S. 395, J. Am. Chem. Soc., Washington, D.C. 1981.
- <sup>5</sup> R. Appel, J. Hünerbein, F. Knoch, S. Korte, U. Kündgen, W. Paulen und R. Zimmermann, Phosphorus Sulfur **18**, 19 (1983).
- <sup>6</sup> R. Appel, V. Barth, B. Brück, J. Hünerbein, F. Knoch und W. Paulen, Nova Acta Leopold. **59**, 39 (1985).
- <sup>7</sup> R. Appel und W. Paulen, Tetrahedron Lett. **24**, 2639 (1983).
- <sup>8</sup> R. Appel, W. Paulen, Angew. Chem. **95**, 807 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 785 (1983).
- <sup>9</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>10</sup> R. Appel, P. Fölling, F. Knoch und W. Schuhn, Tetrahedron Lett., im Druck.
- <sup>11</sup> R. Appel, P. Fölling, B. Josten, W. Schuhn, H. V. Wenzel und F. Knoch, Z. Anorg. Allg. Chem., in Vorbereitung.
- <sup>12</sup> Röntgenstrukturdaten von **5b**<sup>13</sup>: Monoklin, *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 1103.9(3), *b* = 1883.2(6), *c* = 1482.9(5) pm, *V* = 3011.7(18) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, ρ<sub>ber.</sub> = 1.06 g/cm<sup>3</sup>, *Z* = 2. Die Struktur wurde nach Direkten Methoden (SHELXTL) aus 5302 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt (3382 Reflexe mit *F* > 4σ(*F*), „beobachtet“, 339 verfeinerte Parameter) und bis *R* = 0.066 (*R*<sub>w</sub> = 0.055) verfeinert. Die *tert*-Butylgruppe in *p*-Stellung ist fehlgeordnet.
- <sup>13</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **5b** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51835, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>14</sup> M. Baudler, M. Hallab, A. Zarkadas und E. Tolls, Chem. Ber. **106**, 3962 (1973).
- <sup>15</sup> Henderson jr., M. Epstein und F. C. Seichter, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2462 (1963).
- <sup>16</sup> H. Schumann, L. Rösch und W. Schmidt-Fritsch, Chem.-Ztg. **101**, 3 (1977).

[60/86]