

Acyl- und Alkylidenphosphane. XXXII [1, 2]

Di-*cyclo*-hexoyl- und Diadamant-1-oylphosphan —
Keto-Enol-Tautomerie und Struktur

G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz und M. Westerhausen

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1991.

Inhaltsübersicht. Aus Lithium-dihydrogenphosphid · DME¹⁾ [12] und *cyclo*-Hexoyl- bzw. Adamant-1-oyl-chlorid im Molverhältnis 3:2 zugängliches Lithium-di-*cyclo*-hexoylphosphid · DME und -diadamant-1-oylphosphid · 2 THF¹⁾ reagieren mit 85proz. Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt zu Di-*cyclo*-hexoyl- (**1b**) und Diadamant-1-oylphosphan (**1c**). Die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts zwischen 203 und 343 K sowie thermodynamische Daten zur Bildung des Enol-Isomers ($\Delta H^0 = -4,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = -9,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) wurden NMR-spektroskopisch an einer 2 M Lösung des bei +20 °C flüssigen Di-*cyclo*-Hexoyl-Derivates **1b** in *d*₈-Toluol ermittelt und mit Werten von 1,3-Diketonen verglichen.

Das farblose, sich aus Benzol in dünnen Plättchen abscheidende Enol-Tautomer des Diadamant-1-oylphosphans (**E-1c**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c {a = 722,2(2); b = 1 085,5(4); c = 2 434,8(5) pm; $\beta = 96,43(2)^\circ$ bei $-100 \pm 3^\circ \text{C}$; Z = 4}. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ($R_w = 0,033$) weist das Molekül in beiden Hälften des Enolrings nahezu identische Bindungslängen und -winkel auf (P—C 179/180; C—O 130/129; C—C(Adamant-1-yl) 152/153 pm; C—P—C 99°; P—C—O 124°/124°; P—C—C 120°/120°; C—C—O 116°/116°). Die Geometrie der sehr starken, aber vermutlich asymmetrischen O · · H · · O-Brücke wird diskutiert (O—H 120/130; O · · O 245 pm).

Acyl- and Alkylidenephosphines. XXXII

Di-*cyclo*-hexoyl- and Diadamant-1-oylphosphine — Keto-Enol Tautomerism and Structure

Abstract. Lithium dihydrogenphosphide · DME¹⁾ [12] and *cyclo*-hexoyl or adamant-1-oyl chloride react in a molar ratio of 3:2 to give lithium di-*cyclo*-hexoylphosphide · DME and the corresponding diadamant-1-oylphosphide · 2 THF¹⁾ resp. Treatment of these two compounds with 85% tetrafluoroboric acid · diethylether adduct yields di-*cyclo*-hexoyl- (**1b**) and diadamant-1-oylphosphine (**1c**). In nmr spectroscopic studies of a 2 M solution of the liquid di-*cyclo*-hexoyl derivative **1b** over a range of 203 to 343 K, a strong temperature dependence of the keto-enol equilibrium is found; thermodynamic data characteristic for the formation of the enol tautomer ($\Delta H^0 = -4.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^0 = -9.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) are compared with those of 1,3-diketones.

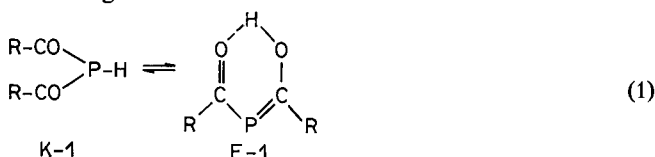
The enol tautomer of diadamant-1-oylphosphine (**E-1c**) as obtained from a benzene solution in thin colourless plates, crystallizes in the monoclinic space group P2₁/c {a = 722.2(2); b = 1 085.5(4); c = 2 434.8(5) pm; $\beta = 96.43(2)^\circ$ at $-100 \pm 3^\circ \text{C}$; Z = 4}. An X-ray structure analysis ($R_w = 0.033$) shows bond lengths and angles to be almost identical within the enolic system (P—C 179/180; C—O 130/129; C—C(adamant-1-yl) 152/153 pm; C—P—C 99°; P—C—O 124°/124°; P—C—C 120°/120°; C—C—O 116°/116°). The geometry of the very strong, but probably asymmetric O · · H · · O bridge is discussed (O—H 120/130; O · · O 245 pm).

Key words: Diacylphosphines; Di-*cyclo*-hexoylphosphine; Diadamant-1-oylphosphine; keto-enol tautomerism; NMR-parameters, thermodynamic data; X-ray structure determination; very short O · · H · · O bridge

¹⁾ 1,2-Dimethoxyethan (DME); Tetrahydrofuran (THF); Tetramethylsilan (TMS); Lösungsmittel (L.M.).

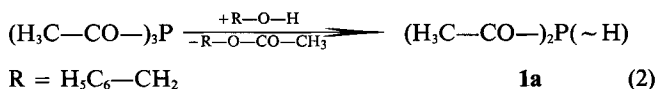
Einleitung

1972 wurde in einem Vortragsreferat über die Acetyl-Derivate des Phosphorwasserstoffs [3] erstmals die Synthese eines Diacylphosphans der Zusammensetzung $(R-CO-)_2P(\sim H)$ (**1**) beschrieben und auf die unerwartete, den 1,3-Diketonen analoge Keto-Enol-Tautomerie dieser Verbindungsklasse hingewiesen (Gl. (1)). Inzwischen ließen sich nicht nur die homologen, chemisch sehr ähnlichen Diacylarsane in die Untersuchungen einbeziehen [1, 4], sondern auch unterschiedliche Darstellungsmethoden ausarbeiten. Sie sind im folgenden kurz zusammengestellt:

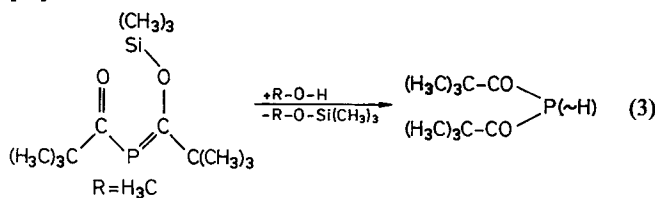


a: H_3C ; **b:** $H_{11}C_6$ (*cyclo*-Hexyl); **c:** $H_{15}C_{10}$ (Adamant-1-yl)

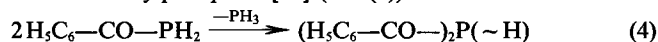
1. Die bereits angesprochene Diacetyl-Verbindung **1a** [3, 5] entsteht bei der Umsetzung des aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und Acetylchlorid bzw. -bromid über Zwischenstufen zugänglichen Triacetylphosphans [6] mit Alkoholen (Gl. (2)). Die Reaktion versagt beim Tris(2,2-dimethylpropionyl)- [7] und Tribenzoylphosphan sowie dessen Derivaten [8].



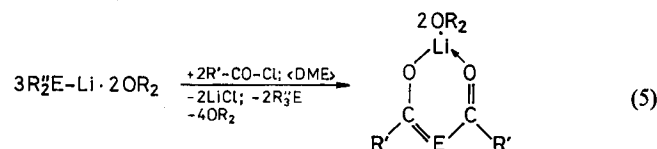
2. Die Substitution von zwei Trimethylsilyl-Gruppen im Tris(trimethylsilyl)phosphan durch 2,2-Dimethylpropionyl-Reste führt über die isolierbare Zwischenstufe der [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]trimethylsilyl-Verbindung bei 60 bis 70 °C mit guter Ausbeute zum [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]-2,2-dimethylpropionylphosphan [7]. Mit Alkoholen läßt sich dann die dritte, an Sauerstoff gebundene Trimethylsilyl-Gruppe gegen Wasserstoff austauschen (Gl. (3)) [9, 10]. Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan entsteht auch bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)phosphan und dem entsprechenden Acylhalogenid im Molverhältnis 1 : 2. Eine bei falscher Reaktionsführung verstärkte Dismutierung der Verbindung in Triacylphosphan und Phosphorwasserstoff oder eine Decarbonylierung kann die Ausbeute jedoch stark herabsetzen [10].



3. Nach *Liotta* und Mitarb. setzt sich Kalium-dihydrogenphosphid in Gegenwart des Komplexbildners 18-Krone-6 mit Alkyl- oder Arylbenzoaten in Benzol zu Kalium-benzoylphosphid um. Die anschließende Reaktion mit beispielsweise Trifluoressigsäure führt zum Monobenzoylphosphan; diese Verbindung dismutiert bei Zimmertemperatur langsam in Phosphorwasserstoff und Dibenzoylphosphan [11] (Gl. (4)).

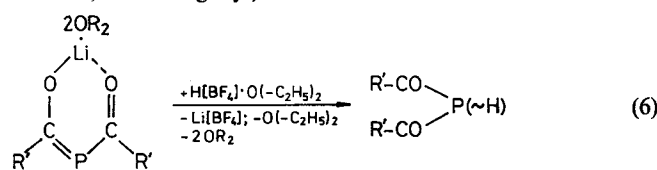


4. Während die bisher aufgeführten Methoden nur zur Darstellung einzelner Derivate geeignet sind, hat sich die in unserem Arbeitskreis entwickelte Synthese von Diacylphosphanen und -arsanen aus Lithium-dihydrogenphosphid $\cdot 2OR_2$ [12] bzw. -bis(trimethylsilyl)phosphid $\cdot 2OR_2$ sowie dem homologen Lithium-dihydrogenarsenid $\cdot 2OR_2$ ($2OR_2 = 2THF$; DME) [1, 13] und Acylhalogenid im Molverhältnis 3 : 2 als allgemein anwendbar erwiesen (Gl. (5)). Die neben Phosphor- bzw. Arsenwasserstoff oder Tris(trimethylsilyl)phosphan zunächst gebildeten Lithium-diacylphosphide $\cdot 2OR_2$ und -arsenide $\cdot 2OR_2$ können isoliert und strukturell charakterisiert werden [13, 14]; die nachfolgende Umsetzung mit Protonendonatoren wie Trifluoroessigsäure oder vorteilhafter 85proz. Tetrafluoroborsäure \cdot Diethylether-Addukt ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute die gesuchten Diacyl-Verbindungen [1, 2] (Gl. (6)).



$E = P$; $R' = \text{Organyl}$; $R'' = H, (H_3C)_3Si$;

$E = As$; $R' = \text{Organyl}$; $R'' = H$



Kürzlich haben wir über die auf diesem Wege zugänglichen Verbindungen Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan und -arsan berichtet [1]; *Märkl* und *Sejпка* [4] gelang vor einiger Zeit in ähnlicher Weise die Darstellung der Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoyl)-Derivate.

Auf der Suche nach Diacylphosphanen, die zum einen für ein genaueres Studium des Keto-Enol-Gleichgewichtes [5, 10] und zum anderen für eine Strukturanalyse vor allem der $O \cdots H \cdots O$ -Brücke mit Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten geeignet sind, haben wir nach der zuletzt beschriebenen Methode weitere Derivate synthetisiert [1, 15] und die Di-*cyclo*-hexoyl- (**1b**) sowie die Diadamant-1-oyl-Verbindung **1c** für die nachfolgenden Untersuchungen ausgewählt.

Synthese und Charakterisierung

Entsprechend der bereits publizierten Synthese des Lithium-dibenzoylphosphids \cdot DME [14] wurden *cyclo*-Hexoyl- und Adamant-1-oylchlorid mit Lithium-dihydrogenphosphid \cdot DME [12] in 1,2-Dimethoxyethan bei $-35^\circ C$ umgesetzt (Gl. (5); $R' = \textit{cyclo}$ -Hexyl; Adamant-1-yl). Nach Entfernen des gebildeten Phosphorwasserstoffs und des Lösungsmittels bei $+20^\circ C$ im Vakuum bleiben die entsprechenden Lithium-diacylphosphide mit Lithiumchlorid vermischt als gelbe Festkörper zurück; die ^{31}P -NMR-spektroskopische Charakterisierung und Folgereaktionen können ohne weitere Auftrennung oder Reinigung durchgeführt werden. Man nimmt das Di-*cyclo*-hexoyl-Derivat mit 1,2-Dimethoxyethan, das in

Tabelle 1 Charakteristische Daten der Lithium-diacylphosphide (R—CO—)₂P ~ Li · 2OR₂
Chemische Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstante J (Hz); int. Standard TMS¹⁾

Subst. R	2OR ₂	L.M. ¹⁾	Farbe des Festkörpers	δ (³¹ P)	Subst. R	2OR ₂	L.M.	Farbe des Festkörpers	δ (³¹ P)	Lit.
H ₃ C ^{a)}	DME	THF ^{b)}	gelb	71,0	(H ₃ C) ₃ C	DME	DME	gelb	44,8	
H ₃ C—CH ₂ ^{c)}	DME	DME	orange	63,8		DME	C ₆ D ₆ ^{e)}		52,6	[10]
	DME	D ₃ C—CN ^{b)}		67,7	H ₁₅ C ₁₀ ^{b)}	2THF	THF	gelb	44,9	
H ₃ C ₆ —CH ₂ ^{d)}	DME	DME	gelborange	68,3	H ₅ C ₆	DME	DME	orangerot	64,0	
	DME	C ₆ D ₆		72,8	4-Cl-H ₄ C ₆	DME	DME	orange	63,9	
(H ₃ C—) ₂ CH ^{e)}	DME	DME	orange	61,2	2,4,6-(H ₃ C—) ₃ C ₆ H ₂ ^{f)}	DME	DME	gelb	86,4	[1]
H ₁₁ C ₆ ^{f)}	DME	DME	gelb	60,0	2,4,6-[(H ₃ C) ₃ C—] ₃ C ₆ H ₂	2THF	C ₆ D ₆	gelb	122,0	[16]

^{a)} ¹H-NMR-Spektrum (L.M. d₃-Acetonitril): H₃C—CO δ = 2,01; ³J_{P—H} = 9,5; H₃C(DME) δ = 3,30; H₂C(DME) 3,47. ^{b)} Die Möglichkeit eines Ligandenaustausches am Lithiumatom und damit einhergehende Änderungen der Molekülgröße haben wir nicht untersucht. ^{c)} ¹H-NMR-Sp. (L.M. d₃-Acetonitril): H₃C—CH₂, Spinsystem A₃B₂X; H₃C δ = 1,03; H₂C δ = 2,28; ³J_{H—H} = 8,0; ³J_{P—H} = 7,2; ⁴J_{P—H} < 1; Simulation mit Hilfe des Programmsystems LAOKOON III,2 [17]; H₃C(DME) δ = 3,30; H₂C(DME) = 3,48; ^{d)} ¹H-NMR-Sp. (L.M. d₆-Benzol/DME): H₂C—CO δ = 4,00; ³J_{P—H} = 8,1; H₅C₆ (Multiplett) δ = 7,25 bis 7,68; ^{e)} ¹H-NMR-Sp. (L.M. d₃-Acetonitril): H₃C—CH δ = 0,98; HC δ = 2,41; ³J_{H—H} = 6,7; ^{f)} *cyclo*-Hexyl; ^{g)} unter Zusatz von wenig 1,2-Dimethoxyethan; ^{h)} Adamant-1-yl; ⁱ⁾ ¹H-NMR-Sp. (L.M. d₆-Benzol): H₁₅C₁₀ und H₂C—C(THF) δ = 1,11 bis 2,39; H₂C—O(THF) δ = 3,61 bis 3,83; ^{j)} ¹H-NMR-Sp. (L.M. d₆-Benzol): HC(Aren) δ = 6,88; o-CH₃ δ = 2,27; p-CH₃ δ = 2,77; H₃C(DME) δ = 3,25; H₂C(DME) δ = 3,34; ^{k)} ¹H-NMR-Sp. (L.M. d₆-Benzol): HC(Aren) δ = 7,62; o-C(CH₃)₃ δ = 1,82; p-C(CH₃)₃ δ = 1,43; H₂C—C(THF) δ = 1,62; H₂C—O(THF) δ = 3,71

diesem Solvens schwerlösliche Diadamant-1-oyl-Derivat mit Tetrahydrofuran auf, wobei der Chelatligand DME gegen 2THF ausgetauscht wird. Mit chem. Verschiebungen von 60,0 und 44,9 ppm liegen die ³¹P-NMR-Signale beider Verbindungen in dem für Diacylphosphide charakteristischen Bereich.

Weitere, im Rahmen dieser Arbeit über Lithium-diacylphosphide synthetisierte Derivate sind unter Angabe des komplex an Lithium gebundenen Ethers, der Farbe des Festkörpers und des δ (³¹P)-Wertes in Tab. 1 zusammengestellt. Überraschenderweise findet man einen deutlichen, in der Reihe der Alkyl- und Aryl-Verbindungen jedoch gegenläufigen Einfluß der Größe des Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoffatom auf die chemische Verschiebung der ³¹P-Resonanz. So verlagert sich das Signal einerseits von +71,0 im Lithium-diacetyl- nach +44,9 ppm im Lithium-diadamant-1-oylphosphid · 2THF hochfeld, während andererseits mit +64,0 im Dibenzoyl-Derivat und +122,0 ppm im Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoyl)-Derivat eine Wanderung zu tiefem Feld beobachtet wird. Auch die ³¹P-Resonanzen des enoltautomereren Bis(2,4,6-tri-*tert*-methylbenzoyl)- und Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylbenzoyl)phosphans sind mit δ -Werten von 88,9 [1] und 123,4 ppm [4] gegenüber anderen Diacylphosphanen [1] stark tieffeldverschoben. Aufgrund noch fehlender Röntgenstrukturanalysen vor allem an den substituierten Dibenzoyl-Verbindungen (s. jedoch [1, 9]) steht eine Erklärung dieser ungewöhnlichen NMR-Parameter noch aus.

Die keto-/enoltautomereren Diacylphosphane und ihre zugehörigen Metall-Derivate sollten mit geeigneten Edukten wechselseitig ineinander überführbar sein. Die Umwandlung in das Metall-Derivat wurde unseres Wissens bisher nur einmal am Beispiel der Umsetzung von Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid [10] beschrieben, mit detaillierten Untersuchungen zur Rückreaktion lange Zeit nicht be-

gonnen. Nach anfänglichen Versuchen unseres Arbeitskreises, Diacylphosphane aus Lithium-diacylphosphiden · 2OR₂ und Trifluoressigsäure bei –30 bis –40 °C darzustellen, erwies sich dann aber in 1,2-Dimethoxyethan gelöstes 85proz. Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt für den Metall-Wasserstoff-Austausch als besonders geeignet. Die Ansätze werden in der üblichen Weise aufgearbeitet, der nach Abdestillieren aller flüchtigen Anteile bei +20 °C im Vakuum verbleibende Rückstand mit *n*-Pentan eluiert und das Solvens wiederum vorsichtig entfernt. Das bei Zimmertemperatur noch flüssige Di-*cyclo*-hexoylphosphan (**1b**) fällt als hellgelbes, im Kühlschrank kristallisierendes Öl an. Aus Benzol scheidet sich das in Acetonitril schwer lösliche Diadamant-1-oylphosphan (**1c**) in farblosen Plättchen ab; nach Aussage der NMR-Spektren liegt in benzolischer Lösung nur das Enol-Tautomer **E-1c** vor.

Untersuchungen zum Keto-Enol-Gleichgewicht

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Keto-Enol-Gleichgewicht der Diacylphosphane **1** (Gl. (1)) wurde vor einiger Zeit am Beispiel des Bis(2,2-dimethylpropionyl)-Derivates eingehender untersucht [10]. In der von 1,3-Diketonen her bekannten Weise nimmt der Gehalt an polarem Keto-Tautomer **K-1** mit steigender Dielektrizitätskonstanten des Solvens zu. Über die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur ist mit Ausnahme von orientierenden Versuchen an der thermisch unbeständigen Diacetyl-Verbindung **1a** [5] nichts bekannt. Wir haben deshalb an einer 2 M Lösung des bei Zimmertemperatur flüssigen Di-*cyclo*-hexoylphosphans (**1b**) das Molverhältnis von Keto- und Enol-Tautomer zwischen –70 und +70 °C über die Intensität der ¹H-

NMR-Signale von P—H- und O··H··O-Gruppe bestimmt. Mit Hilfe der Beziehungen

$$K_e = \frac{c_{\text{Enol-Tautomer}}}{c_{\text{Keto-Tautomer}}}; \quad \Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_e;$$

$$\ln K_e = -\frac{\Delta H^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

sind die charakteristischen thermodynamischen Daten der Enolisierungsreaktion zugänglich (Abb. 1); in Tab. 2 werden sie den an verschiedenen 1,3-Diketonen ermittelten Werten gegenübergestellt. Die Reaktionsenthalpien ΔH^0 unterscheiden sich in beiden Verbindungsklassen um etwa das Doppelte bis Vierfache. Offensichtlich trägt die Umwandlung einer schwachen P—H- in eine starke O—H-Bindung, die noch dazu Bestandteil einer sehr kurzen und fast symmetrischen O··H··O-Brücke ist, wesentlich zum Energiegewinn bei. Weitergehende Aussagen sind jedoch vor allem in Anbetracht nicht bekannter Lösungsenthalpien für Keto- und Enol-Tautomer, sicherlich unterschiedlicher Mesomerie-Energien in beiden enolischen Systemen und der bisher geringen Zahl von Messungen an Diacylphosphanen nicht möglich. Auch auf die Diskussion der Reaktionsentropie ΔS^0 müssen wir aus ähnlichen Gründen verzichten.

Röntgenstrukturanalyse am Diadamant-1-oylphosphan (1c)

Kristalldaten, Meßtechnik und Strukturbestimmung. Diadamant-1-oylphosphan (1c) kristallisiert beim langsamen Abkühlen einer bei +50 °C gesättigten benzolischen Lösung auf Zim-

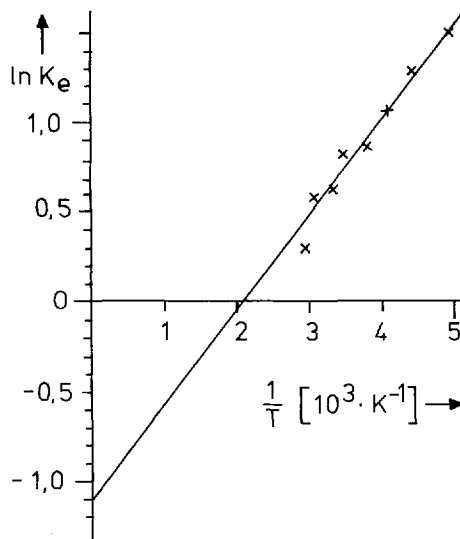


Abb.1 Abhängigkeit des Keto-Enol-Gleichgewichts von der Temperatur.

2 M Lösung des Di-cyclo-hexoylphosphans (1b) in d₈-Toluol

Temp. T (K)	proz. Gehalt an Keto-Tautomer	ln K _e	Temp. T (K)	proz. Gehalt an Keto-Tautomer	ln K _e
203	18,2	1,50	283	30,6	0,82
223	21,5	1,29	303	34,6	0,64
243	25,5	1,07	323	36,0	0,58
263	29,6	0,87	343	42,6	0,30

Tabelle 2 Reaktionsenthalpie ΔH^0 (kJ · mol⁻¹) und -entropie ΔS^0 (J · mol⁻¹ · K⁻¹) für die Enolisierung des Di-cyclo-hexoylphosphans (1b) im Vergleich mit den Werten verschiedener 1,3-Diketone

Verbindung	L.M. ¹⁾	ΔH^0	ΔS^0	Lit.	Verbindung	L.M.	ΔH^0	ΔS^0	Lit.
(H ₁₁ C ₆ -CO-) ₂ PH	d ₈ -Toluol	-4,3	-9,2		(H ₃ C-CO-) ₂ CHCl	-	-24,8	-59,0	[19]
						-	-19,2	-39,7	[20]
					(H ₃ C-CO-) ₂ CH-CH ₃	-	-5,6	-23,6	[19]
(H ₃ C-CO-) ₂ CH ₂	-	-11,3		[18]		-	-5,4	-25,5	[20]
	-	-11,9	-27,9	[19]	(H ₃ C-CO-) ₂ CH-CH ₂ -C ₆ H ₅	-	-10,5	-35,1	[20]
	-	-11,7	-30,5	[20]	(H ₃ C-CO-) ₂ CH-C ₃ H ₅	-	-8,8	-30,5	[20]
	-	-10,0	-21,8	[21]	[(H ₃ C) ₃ C-CO-] ₂ CH ₂	-	-20,5	-34,3	[22]
	cyclo-Hexan	-7,5	-5,9	[21]	(H ₃ C ₆ -CO-) ₂ CH ₂	CCl ₄	-13,4	-14,2	[20]
	-	-11,7	-26,8	[22]					
(H ₃ C-CO-) ₂ CD ₂	-	-10,5	-21,8	[23]					

Tabelle 3 Kristalldaten des enolautomeren Diadamant-1-oylphosphans (E-1c) bei -100 ± 3 °C

C₂₂H₃₁O₂P; monoklin, Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14 [24a]); Z = 4; Raumerfüllung nach Kitaigorodskii [24b] 72%^{a)}; Schmp. 192 · 194 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon)

a = 722,2(2) pm	b = 1 085,5(4) pm	c = 2 434,8(5) pm	β = 96,43(2)°
V = 1 896,5 · 10 ⁻³⁰ m ³	d _{ber} = 1,256 g · cm ⁻³	F(000) = 776	M = 358,44

^{a)} Der Berechnung liegen die in Tab. 6 angegebenen mittleren Bindungslängen, C—H-Abstände von 108 pm und folgende Werte für die intermolekularen Radien zugrunde: P 185; C 180; O 150; H 120 pm [24c]

mertemperatur in quadratischen, dünnen, aber für eine Röntgenstrukturanalyse dennoch geeigneten Plättchen. Weißenberg-Äquinklinations- und Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigen die Symmetrie $2/m$; die systematischen Auslöschungen ($h0l: l = 2n + 1; 0k0: k = 2n + 1$) weisen eindeutig auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14 [24a]) hin. Die mit den Positionen von 18 Reflexen ($19^\circ < 2\theta < 26^\circ$) am Vierkreisdiffraktometer bei $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ ermittelten und verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Eine Berechnung der Raumerfüllung über Volumeninkremente [24b] führt zu vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Einzelheiten zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung können Tab. 4 entnommen werden. In Tab. 5 sind die Lage- sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter zusammengestellt; Abstände und Winkel finden sich in den Tab. 6 und 7.

Tabelle 4 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

Vierkreisdiffraktometer P2, der Firma SYNTEX, Cupertino (USA); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator; ω -Abtastung, Abtastbreite 2°), minimale Abtastgeschwindigkeit $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; Kontrolle von Intensität und Orientierung durch je zwei Messungen in einem Intervall von 98 Reflexen; Aufbereitung der Daten und Ermittlung der Struktur mit den Programmsystemen MULTAN77^{b)} [24d] und X-RAY 76 [24e]; keine Absorptionskorrektur; Atomformfaktoren für die neutralen Atome C, O und P nach Cromer und Mann [24f], für H nach Stewart, Davidson und Simpson [24g]; jeweils mehrere Verfeinerungszyklen mit vollständiger Matrix^{c)} und anschließender Differenz-Fouriersynthese; Minimalisierung der Funktion $\sum w(F_o - |F_c|)^2$; Gewichtung nach dem statistischen Fehler der Messung

Kristallgestalt und ungefähre -abmessungen (mm)	dünnes Plättchen; $0,3 \times 0,3 \times 0,1$
Meßbereich und -temperatur	$3,3^\circ \leq 2\theta \leq 50,1^\circ$; $-100 \pm 3^\circ\text{C}$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 8; 0 \leq k \leq 12$; $-28 \leq l \leq 28$
linearer Absorptionskoeffizient μ_{ber} [24h]	$1,52 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$
symmetrieeunabhängige Reflexe	3359
Meßwerte mit $\{F_o \leq 4\sigma(F_o)\}$	1648 ^{d)}
R bzw. R_w -Wert ^{e)}	0,043; 0,033
max. Restelektronendichte	$0,4 \cdot 10^{30} \text{ e} \cdot \text{m}^{-3}$

^{a)} Messung des Untergrundes mit einer der Meßzeit entsprechenden Dauer; ^{b)} Startsatz mit 279 Reflexen. ^{c)} Die Verfeinerung nur der schwereren Atome mit isotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R-Wert von 0,138. ^{d)} Diese Werte wurden bei den Verfeinerungen nicht berücksichtigt. ^{e)} $R_w = \sum (\sqrt{w} |F_o - |F_c||) / \sum (\sqrt{w} \cdot F_o)$

Molekül- und Kristallstruktur. Abb. 2 zeigt ein Molekülmodell des enolautomeren Diadamant-1-oylphosphans (**E-1c**) in stereoskopischer Darstellung. Wie von entsprechenden Untersuchungen am Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan [9, 10] her zu erwarten war, ist auch hier das in Lösung vorherrschende Isomer auskristallisiert. Aufgrund seiner allgemeinen Lage in der Elementarzelle weist das Molekül im Gegensatz zu anderen, bis-

her strukturell charakterisierten Enol-Tautomeren – dem soeben angesprochenen Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphan [9] sowie den kürzlich untersuchten, zueinander isotypen Verbindungen Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphan und -arsan [1] mit den im Festkörper ermittelten Punktsymmetrien $mm2$ und 2 – kein kristallographisch vorgegebenes Symmetrieelement auf. Innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleiche Bindungslängen und -winkel in beiden Molekülhälften sowie die gleichsinnige Verdrehung der beiden Adamant-1-yl-Substituenten gegen die Ebene des Enolringes lassen aber für die weitere Diskussion die Annahme der Punktsymmetrie 2 zu.

Die Molekülsymmetrie wurde auch bei der Numerierung der Atome beachtet, so daß mit Ausnahme der Bezeichnungen P und H1 die auf das Elementsymbol folgende Ziffer die Zugehörigkeit des Atoms zur jeweiligen Molekülhälfte ($n = 1$ oder 2) festlegt. Die in den Adamant-1-yl-Resten zweistellige Benennung berücksichtigt die interne Dreizähligkeit dieses Substituenten. Wasserstoff- und zugehörige Kohlenstoffatome unterscheiden sich durch eine zusätzliche Laufzahl.

Der sechsgliedrige Enolring ist im Bereich der Schweratome bei vernachlässigbaren Abweichungen von der Ausgleichsebene planar (Tab. 7); die Kohlenstoffatome C11 und C21 der Adamant-1-yl-Substituenten sind jedoch mit $-5,3$ und $-3,8$ pm deutlich aus dieser Ebene herausgerückt. Die $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücke läßt sich nur unter den bei Röntgenstrukturanalysen üblichen, großen Vorbehalten diskutieren, zumal die Position dieses Wasserstoffatoms (H1) lediglich einer Differenz-Fouriersynthese entnommen, nicht aber verfeinert werden konnte (vgl. Tab. 5). Man findet es 24 pm oberhalb der $\text{O} \cdots \text{O}$ -Verbindungsline und 6 pm über der Ausgleichsebene des Enolringes. Auf die mit 120 und 130 pm unterschiedlichen Bindungslängen O1—H1 und O2—H1 sowie eine hieraus abzuleitende Asymmetrie in der $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Brücke sei besonders hingewiesen. Mit diesem Befund steht der zu 244,7 pm bestimmte intramolekulare $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand (Biß) nicht in Widerspruch; er ordnet sich vielmehr am oberen Ende des Bereiches von 235 bis 245 pm ein, der von Emsley [25] für sehr starke, aber gegebenenfalls noch asymmetrische Wasserstoffbrücken vorgegeben wird. Ein klärendes Neutronenbeugungsexperiment scheiterte bislang an der ungeeigneten Kristallform (Tab. 4).

Die mit 178,9 und 179,8 bzw. 129,7 und 128,6 pm in beiden Molekülhälften nahezu identischen P—C- und C—O-Abstände (Tab. 6) gleichen den bereits an den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen des enolautomeren Bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphans zu 180,1 und 179,6 bzw. 129,2 und 129,3 pm ermittelten Werten [9]. Auch die Winkel an den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen sind in beiden Verbindungen so ähnlich, daß die seinerzeit geführte Diskussion über die gegenseitige Abhängigkeit der Molekülparameter im Enolring am Diadamant-1-oylphosphan (**E-1c**) nochmals be-

Tabelle 5 Lage- und Auslenkungsparameter für die Atome der asymmetrischen Einheit.

Die Numerierung der Atome ist im Text erläutert oder Abb. 2 zu entnehmen. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} (10^{-22} m^2) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$; aus diesen Werten wurden nach *Hamilton* [24i] die Debye-Waller-Faktoren B (10^{-20} m^2) der schwereren Atome berechnet

Atom	X/a · 10 ⁴	Y/b · 10 ⁴	Z/c · 10 ⁴	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	B
P	2605(2)	2469(2)	2917(1)	3,64(10)	3,24(10)	3,03(9)	-1,24(10)	0,87(7)	-0,88(9)	2,71(7)
C1	775(7)	1611(5)	3177(2)	2,4(4)	1,8(3)	3,4(4)	-0,4(3)	-0,2(3)	-0,1(3)	2,3(2)
O1	-67(5)	682(3)	2925(1)	3,7(3)	2,9(2)	3,2(2)	-1,2(2)	1,3(2)	-0,9(2)	2,8(2)
C11	33(8)	2001(5)	3709(2)	2,9(4)	1,8(3)	1,9(3)	-0,1(3)	-0,2(3)	0,1(3)	2,2(2)
C12	1465(9)	2795(6)	4087(2)	3,9(5)	3,4(5)	2,6(4)	-0,4(4)	0,2(3)	0,0(4)	2,4(3)
C13	-1760(9)	2759(6)	3550(2)	3,4(4)	2,7(4)	2,4(4)	0,3(4)	0,0(3)	0,4(4)	2,2(2)
C14	-464(10)	852(6)	4043(2)	4,0(5)	2,2(4)	2,6(4)	0,2(4)	-0,4(4)	0,0(3)	2,5(3)
C15	573(9)	3194(5)	4610(2)	3,3(4)	2,5(4)	2,9(4)	0,0(4)	-0,9(3)	-0,5(3)	2,7(3)
C16	-2611(9)	3168(6)	4074(3)	2,9(4)	3,5(4)	3,6(4)	1,7(4)	0,4(3)	-0,2(4)	2,8(3)
C17	-1333(9)	1276(6)	4568(2)	4,3(5)	2,6(4)	2,5(4)	0,2(4)	0,8(4)	0,8(3)	2,5(3)
C18	-1187(10)	3945(6)	4438(3)	5,2(5)	2,6(4)	2,8(4)	0,6(4)	0,5(4)	-0,3(4)	2,9(3)
C19	-3113(9)	2025(6)	4397(3)	3,5(5)	3,7(5)	3,0(4)	0,1(4)	0,3(4)	-0,2(4)	3,0(3)
C110	85(10)	2052(6)	4931(3)	4,7(5)	2,7(4)	2,3(4)	1,0(4)	-0,5(4)	0,2(3)	2,8(3)
C2	2736(8)	1647(5)	2281(2)	3,4(4)	1,8(4)	3,1(4)	-0,2(3)	0,1(3)	0,3(3)	2,5(3)
O2	1762(5)	685(3)	2137(1)	4,1(3)	2,8(3)	3,6(2)	-0,7(2)	1,5(2)	-0,9(2)	3,0(2)
C21	4139(7)	2033(5)	1890(2)	2,7(4)	2,1(4)	2,3(4)	0,0(3)	0,4(3)	-0,5(3)	2,2(2)
C22	4872(10)	3355(6)	1994(3)	3,8(5)	2,1(4)	2,9(4)	0,5(4)	-0,1(4)	-0,5(3)	2,3(2)
C23	5799(9)	1117(6)	1974(3)	2,4(4)	3,0(4)	4,0(5)	-0,2(4)	0,0(3)	0,3(4)	2,4(2)
C24	3237(9)	1934(6)	1280(2)	2,8(4)	3,0(4)	3,2(4)	-0,2(4)	-0,3(3)	-0,2(3)	2,5(2)
C25	6319(9)	3658(6)	1588(2)	4,3(5)	1,9(4)	4,1(5)	-1,6(4)	1,1(4)	-0,6(3)	2,9(3)
C26	7226(9)	1435(6)	1570(2)	2,0(4)	3,3(4)	4,7(5)	0,9(4)	0,7(4)	0,1(3)	2,9(3)
C27	4680(8)	2231(5)	878(2)	3,2(4)	3,6(4)	2,3(4)	0,5(4)	0,0(3)	0,2(3)	2,5(2)
C28	7944(9)	2751(6)	1679(3)	1,9(4)	5,2(5)	3,6(4)	-0,9(4)	-0,4(3)	0,2(4)	3,0(3)
C29	6316(10)	1346(6)	971(3)	4,6(5)	3,0(5)	3,2(4)	-1,4(4)	1,0(4)	-0,7(4)	2,7(3)
C210	5409(10)	3566(6)	989(3)	3,9(5)	3,3(5)	3,2(4)	0,8(4)	0,8(4)	0,8(3)	2,8(3)

Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B	Atom	X/a · 10 ³	Y/b · 10 ³	Z/c · 10 ³	B
H121	275(8)	219(5)	422(2)	5,8(21)	H221	389(7)	394(4)	192(2)	2,0(15)
H122	166(7)	342(4)	388(2)	2,1(19)	H222	551(6)	336(3)	238(2)	2,1(13)
H131	-145(6)	345(4)	333(2)	2,2(15)	H231	649(7)	119(4)	242(2)	3,5(17)
H132	-268(6)	225(4)	330(2)	1,7(15)	H232	532(8)	28(5)	190(2)	4,4(21)
H141	-142(7)	39(4)	379(2)	2,1(16)	H241	271(7)	112(5)	120(2)	3,2(19)
H142	64(6)	37(4)	417(2)	2,6(16)	H242	218(7)	254(5)	120(2)	3,4(18)
H151	148(6)	368(4)	483(2)	2,8(14)	H251	667(6)	454(4)	166(2)	2,0(15)
H161	-370(9)	364(5)	397(2)	5,6(24)	H261	829(7)	90(4)	163(2)	2,1(16)
H171	-166(6)	57(4)	478(2)	2,6(14)	H271	398(6)	218(4)	46(2)	2,2(14)
H181	-184(7)	416(5)	482(2)	3,9(17)	H281	902(8)	299(5)	142(2)	4,9(20)
H182	-88(7)	464(5)	424(2)	2,7(18)	H282	860(6)	284(4)	205(2)	2,2(16)
H191	-371(7)	233(5)	476(2)	4,3(18)	H291	733(8)	158(5)	67(2)	4,8(19)
H192	-400(7)	158(4)	414(2)	2,0(16)	H292	591(6)	59(4)	89(2)	2,2(15)
H1101	121(7)	159(4)	507(2)	2,4(16)	H2101	433(7)	410(4)	92(2)	2,2(17)
H1102	-33(7)	234(5)	530(2)	3,0(16)	H2102	627(7)	370(4)	67(2)	3,0(16)
H1 ^a)	69	48	252	6					

^a) Lediglich die Lageparameter und der Debye-Waller-Faktor B des Wasserstoffatoms H1 in der O · · · H · · · O-Brücke konnten nicht verfeinert werden. Die Position ergab sich aus der Differenz-Fouriersynthese; der Faktor B wurde geschätzt

stättigt wird. Nur der Winkel am Phosphoratom P ist mit $99,1^\circ$ um etwa $1,5^\circ$ größer, so daß sich bei ansonsten gleicher Molekülgeometrie der intramolekulare O · · · O-Abstand (Biß) von 240 bzw. 243 pm auf 244,7 pm verlängert. Auch die kürzlich durchgeführte Röntgenstrukturanalyse am Enol-Tautomeren des Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-

phosphans [1] lieferte sehr ähnliche Ergebnisse. Allerdings sind die Werte für die P—C- und C—O-Bindungslänge sowie den C—O—H-Winkel aus bisher nicht bekannten Gründen mit 177,2 und 126,1 pm bzw. 99° etwas kleiner. Ein C—P—C-Winkel von $98,2^\circ$ hat in dieser Struktur einen O · · · O-Abstand von 243,2 pm zur Folge.

Tabelle 6 Charakteristische Bindungslängen (pm) und -winkel ($^{\circ}$) sowie Torsionswinkel ($^{\circ}$) im enolautomeren Diadamant-1-oylphosphan (**E-1c**)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatengenauigkeit (Tab. 5) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 3). Zur Mittelung wurden die Werte aller chemisch äquivalenten Molekülparameter herangezogen. Nur einige C—C-Winkel aus den beiden Adamant-1-yl-Substituenten sind aufgeführt, die fehlenden streuen geringfügig zwischen $108,0^{\circ}$ und $110,6^{\circ}$. Die C—H-Abstände variieren zwischen 87 und 115 pm, die C—C—H- und H—C—H-Winkel zwischen 103° und 115° bzw. 100° und 116° . Das Vorzeichen des Torsionswinkels A—B—C—D ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch Drehen im Uhrzeigersinn mit der Bindung C—D zur Deckung gebracht wird [24j]

a) Bindungslängen

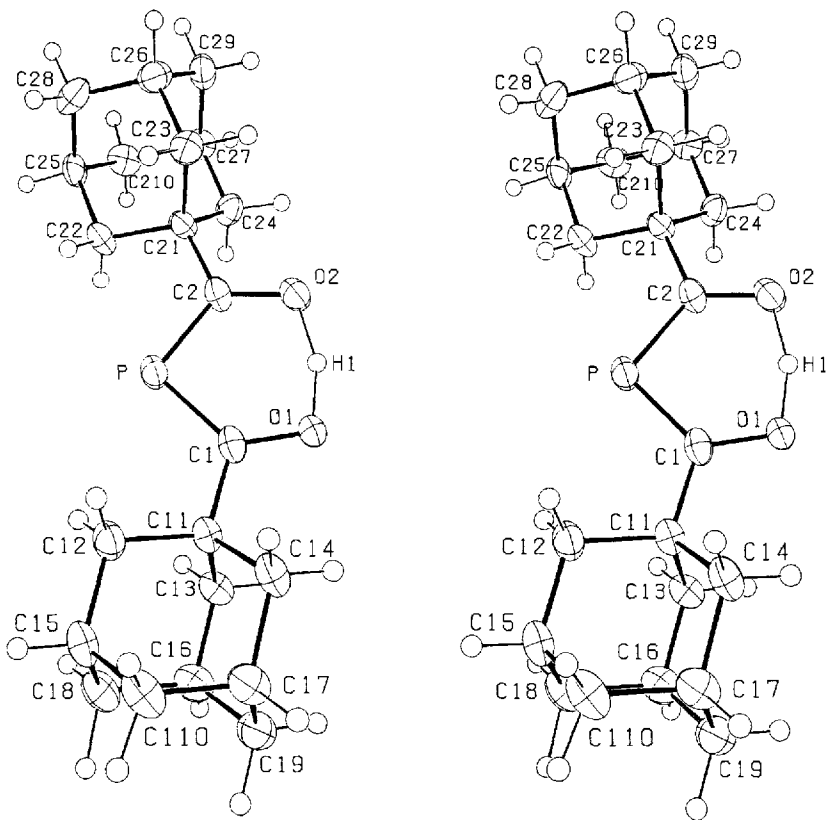
	n = 1	n = 2	M.W.	n = 1	n = 2	M.W.	n = 1	n = 2		
P—Cn	178,9(6)	179,8(6)	179	Cn1—Cn2	156,4(8)	154,1(8)	154	Cn5—Cn8	152,8(9)	152,9(9)
Cn—On	129,7(6)	128,6(7)	129	Cn1—Cn3	154,6(8)	155,3(8)		Cn5—Cn10	152,8(9)	153,3(9)
On—H1	120	130		Cn1—Cn4	155,4(8)	155,7(7)		Cn6—Cn8	153,3(9)	153,3(9)
Cn—Cn1	151,5(8)	152,6(8)	152	Cn2—Cn5	155,2(9)	155,1(10)		Cn6—Cn9	153,4(9)	153,5(9)
O1···O2	244,7(5)			Cn3—Cn6	154,1(9)	154,2(9)		Cn7—Cn9	153,8(9)	152,0(9)
				Cn4—Cn7	155,5(9)	154,2(9)		Cn7—Cn10	152,8(9)	155,5(9)

b) Bindungswinkel

	n = 1	n = 2	M.W.	n = 1	n = 2	M.W.
C1—P—C2	99,1(3)		99	O1—H1—O2		157
P—Cn—On	124,3(4)	123,9(4)	124	Cn—Cn1—Cn2	112,5(5)	113,1(5)
P—Cn—Cn1	120,2(4)	120,3(4)	120	Cn—Cn1—Cn3	107,6(4)	107,4(4)
Cn1—Cn—On	115,5(5)	115,7(4)	116	Cn—Cn1—Cn4	110,4(4)	110,0(4)
Cn—On—H1	107	107	107	Cn2—Cn1—Cn3	109,5(4)	109,2(5)

c) Torsionswinkel

C2—P—C1—O1	+0,1	C1—P—C2—O2	-3,7	C2—P—C1—C11	-176,2	C1—P—C2—C21	+179,9
P—C1—C11—C12	-22,7	P—C2—C21—C22	-18,8	O1—C1—C11—C12	+160,7	O2—C2—C21—C22	+164,5

**Abb. 2** Molekülmodell des enolautomeren Diadamant-1-oylphosphans (**E-1c**) in stereoskopischer Darstellung

In der mit dem Zeichenprogramm OR TEP II [24 k] erstellten Abbildung sind die Auslenkungsellipsoide der schwereren Atome auf 50% skaliert; die Größe der Wasserstoffatome wurde willkürlich gewählt

Tabelle 7 Entfernung (pm) charakteristischer Atome von der Ausgleichsebene des Enolrings

Die Ausgleichsebene wird mit den Positionen der durch einen Stern (*) gekennzeichneten Atome festgelegt.

P*	+1,0	C1*	+0,7	C2*	-2,6	O1*	-1,4	O2*	+2,3
H1	+6	C11	-5,3	C21	-3,8	C12	+45,1	C22	-47,4

In Abb. 3 ist die Partialkonformation des Moleküls an den Cn—Cn1-Bindungen schematisch dargestellt; der Enolring und die beiden Adamant-1-yl-Substituenten sind mit Torsionswinkeln P—Cn—Cn1—Cn2 von $-22,7^\circ$ bzw. $-18,8^\circ$ (Tab. 6c) synperiplanar angeordnet, so daß sich die sterischen Wechselwirkungen P ··· Cn2 (307; 308 pm) und On ··· Cn4 (278; 280 pm) ausgleichen.

Abbildung 4 zeigt die Anordnung von Molekülen des enolautomeren Diadamant-1-oylphosphans (**E-1c**) in der Elementarzelle. Auf die Wiedergabe der für die Strukturdiskussion unbedeutenden intermolekularen Kontakte wurde verzichtet.

Präparativer Teil

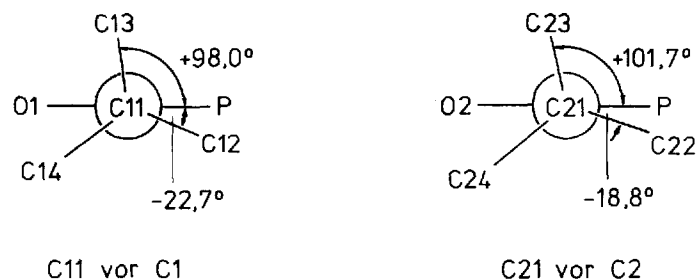
Sämtliche Arbeiten wurden unter nachgereinigtem (BTS-Katalysator [26], Phosphor(V)-oxid) Argon als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel haben wir zunächst entweder (Ether) mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon oder (Kohlenwasserstoffe) mit Natriumdraht vorgetrocknet, dann über Lithiumalanat destilliert und anschließend mit Argon gesättigt. Bei den NMR-Spektren stehen positive δ -Werte für Tieffeldverschiebungen.

Di-cyclo-hexoylphosphan (1b)

Darstellung. Zu einer auf -35°C gekühlten Lösung von 15,5 g (0,106 mol) *cyclo*-Hexoylchlorid in 50 ml 1,2-Dimethoxyethan tropft man langsam unter Rühren 20,7 g (0,159 mol) Lithiumdihydrogenphosphid · DME [12] in 200 ml des gleichen Solvens. Nach Erwärmen des Ansatzes auf Zimmertemperatur wird noch einige Stunden gerührt, zur Entfernung des gebildeten Phosphorwasserstoffs im Vakuum etwas eingengt und filtriert. Man versetzt dann das Filtrat vorsichtig unter Rühren mit 10,1 g (0,053 mol) 85proz. Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt, destilliert alle bei $+20^\circ\text{C}$ flüchtigen Anteile im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit *n*-Pentan auf. Nach Filtration und erneutem Abdestillieren des Solvens im Vakuum bleibt Di-cyclo-hexoylphosphan (**1b**) zurück. Ausbeute 9,9 g (0,039 mol); 74%.

Charakterisierung. Hellgelbes, kurz unterhalb Zimmertemperatur kristallisierendes, oxydationempfindliches Öl.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$; C 65,8 (ber. 66,12); H 8,98 (9,12)%.



NMR-Daten: ^1H (L.M. d_6 -Benzol; int. Stand. TMS 1): $\text{H}_{11}, \text{C}_6$ $\delta = 1,13$ bis $2,61$ (breites Multiplett); **E-1b**: $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ 19,2; $^3\text{J}_{\text{P}-\text{C}-\text{O}-\text{H}} = 3,7$; **K-1b**: $\text{H}-\text{P}$ 5,15 ppm; $^1\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 242,5$ Hz. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (L.M. und int. Stand. d_6 -Benzol) **E-1b**: $\text{C} \cdots \text{O}$ $\delta = 244,7$; $^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 89,7$; 1-C 54,2; $^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 28,4$; **K-1b**: $\text{C}=\text{O}$ 217,3; $^1\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 43,0$; 1-C 56,2 ppm; $^2\text{J}_{\text{P}-\text{C}} = 24,7$ Hz; weitere Linien des *cyclo*-Hexyl-Substituenten im Bereich von 26 bis 32 ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (L.M. d_6 -Benzol, ext. Stand. 85proz. H_3PO_4) **E-1b**: $\delta = 60,3$; **K-1b**: $\delta = -10,4$ ppm.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Ionisierungsenergie 70 eV. Quellentemperatur 310 K, Direkteinlaß): M^+ 254(7,1); 142(3,6); 128(25,0); 111(35,1); 83(100,0); 69(8,5); 68(16,6); 55(67,7); 41(38,6); 39(15,5); 32(5,2).

IR-Spektrum (cm^{-1} ; kapillar zwischen KBr-Scheiben; sehr stark (vs), stark (s), mittelstark (m), schwach (w), Schulter (sh)): 3320 w, 2935 vs, 2855 vs, 2800 sh, 2670 w, 2335 w, 1795 w, 1735 sh, 1707 vs, 1670 vs, 1500 s, 1453 vs, 1361 s, 1352 m, 1310 m, 1290 m, 1268 m, 1239 m, 1211 s, 1180 sh, 1165 s, 1140 vs, 1079 sh, 1055 s, 1026 m, 965 vs, 919 m, 890 m, 848 w, 800 m, 759 m, 722 w, 530 w, 428 w.

Diadamant-1-oylphosphan (1c)

Darstellung. Man setzt in der zuvor beschriebenen Weise 3,73 g (18,8 mmol) Adamant-1-oylchlorid mit 3,67 g (28,2 mmol) Lithiumdihydrogenphosphid · DME um, destilliert aber nach beendeter Reaktion das Lösungsmittel zusammen mit gebildetem Phosphorwasserstoff bei $+20^\circ\text{C}$ im Vakuum vollständig ab und nimmt den gelben Rückstand mit 50 ml Tetrahydrofuran auf. Dabei wandelt sich das in 1,2-Dimethoxyethan schwerlösliche DME-Addukt unter Austausch des Liganden in lösliches Lithiumdiadamant-1-oylphosphid · 2THF um. Nach Abfiltrieren des Lithiumchlorids versetzt man die Lösung bei Zimmertemperatur vorsichtig mit 1,79 g (9,4 mmol) 85proz. Tetrafluoroborsäure · Diethylether-Addukt, destilliert nochmals alle bei $+20^\circ\text{C}$ flüchtigen Anteile im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit 15 ml *n*-Pentan auf. Nach Filtration und erneutem vorsichtigen Abdestillieren des Solvens bleibt Diadamant-1-oylphosphan als nahezu farbloser Festkörper zurück. Ausbeute: 3,2 g (9,1 mmol): 97%.

Charakterisierung. Schmp. 192 bis 194°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon); nach Umkristallisieren aus Benzol ($+50/+20^\circ\text{C}$) farblose, oxydationempfindliche Plättchen; schwerlöslich in Acetonitril. Die Verbindung liegt in benzolischer Lösung als Enol-Tautomer **E-1c** vor.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{P}$; C 73,4 (ber. 73,7); H 8,81 (8,66)%.

NMR-Daten des Enol-Tautomeren **E-1c**: ^1H (L.M. d_6 -Benzol, int. Stand. TMS): $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ $\delta = 19,7$; $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 3,3$ Hz; Adamant-1-yl: $\text{H}-\text{C}$ 1,97; H_2C 2,12 u. 1,69 ppm (ohne Feinstruktur). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (L.M. und int. Stand. d_6 -Benzol): $\text{C} \cdots \text{O}$

Abb. 3 Ausrichtung der beiden Adamant-1-yl-Substituenten zur Ebene des Enolrings
Der Darstellung liegen die in Tab. 6c aufgeführten Torsionswinkel an den Bindungen C11—C1 und C21—C2 zugrunde

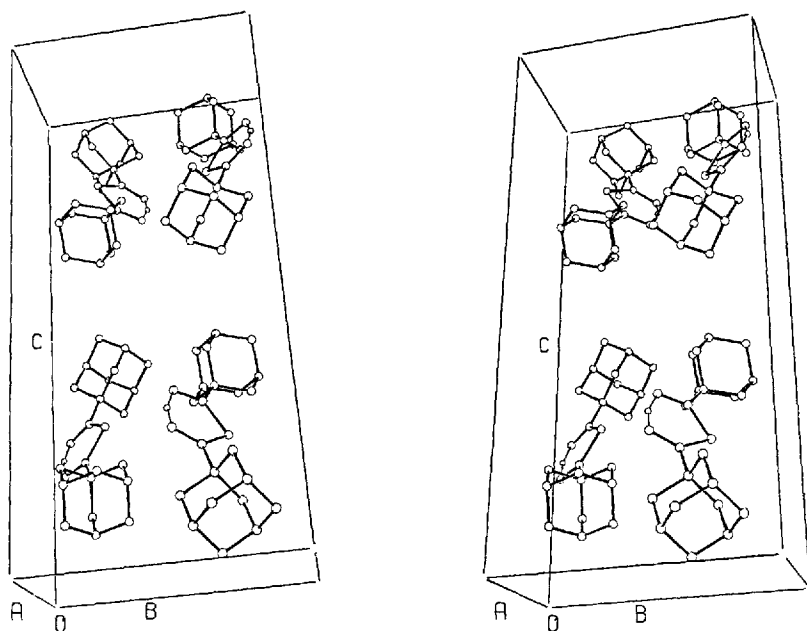


Abb. 4 Anordnung von Molekülen des enol-tautomeren Diadamant-1-oylphosphans (E-1c) in der Elementarzelle [24k]

Die Wasserstoffatome aus den Adamant-1-yl-Substituenten haben wir nicht eingezeichnet

$\delta = 248,1$; $^1J_{P-C} = 95,2$; Adamant-1-yl: C—CO 49,2; $^2J_{P-C} = 20,1$; CH₂ 40,6; $^3J_{P-C} = 10,1$; CH 29,5; $^4J_{P-C} < 1,0$; CH₂ 37,6 ppm; $^5J_{P-C} < 1,0$ Hz. $^{31}P\{^1H\}$ (L.M. d₆-Benzol; ext. Stand. 85proz. H₃PO₄): $\delta = 50,9$; (L.M. cyclo-Hexan): 49,8 ppm.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum (Ionisierungsenergie 70 eV, Quellentemperatur 450 K, Direkteinlaß): M⁺ 358(3,1); 181(5,4); 163(5,4); 135(100,0); 79(12,7); 28(24,2).

IR-Spektrum (cm⁻¹; KBr-Preßling): 3430 w, 2900 vs, 2850 vs, 2670 w, 2650 w, 1693 m, 1470 m, 1451 s, 1366 w, 1342 m, 1315 w, 1288 w, 1261 w, 1187 m, 1151 m, 1102 m, 1045 w, 986 s, 967 w, 954 m, 921 m, 876 w, 822 w, 801 w, 763 w, 720 w, 678 w, 584 w, 446 w, 420 w.

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (BMFT) unter dem Kennzeichen 03-BE1STU-0 sowie durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, 53 Bonn—Bad Godesberg gefördert. Die Berechnungen zur Röntgenstrukturanalyse führten wir an den Anlagen CYBER 174 und CRAY 2 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart durch. Dem Fonds der Chemischen Industrie, 6000 Frankfurt a. M. und der Firma Hoechst AG, 6230 Frankfurt a. M./Höchst danken wir für die großzügige Unterstützung, Herrn Prof. Dr. M. Hauser, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, für wertvolle Diskussionen.

Literatur

- [1] XXXI. Mitteilung: G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz, M. Westerhausen: Z. anorg. allg. Chem. **605** (1991) 7
- [2] Vorbericht: G. Becker, W. Becker, W. Uhl, M. Westerhausen: 20. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Poster 2.48, Heidelberg, 1985
- [3] G. Becker: Allg. Prakt. Chem. **23** (1972) 71
- [4] G. Märkl, H. Sejpka: Tetrahedron Lett. **27** (1986) 1771
- [5] G. Becker: Z. anorg. allg. Chem. **480** (1981) 38
- [6] G. Becker: Z. anorg. allg. Chem. **480** (1981) 21
- [7] G. Becker: Z. anorg. allg. Chem. **430** (1977) 66
- [8] E. Plazek, R. Tyka: Roczn. Chem. **33** (1959) 549; C.A. **53** (1959) 21750c; R. Tyka, E. Plazek: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **9** (1961) 577; C.A. **60** (1964) 4182a
- [9] G. Becker, H. P. Beck: Z. anorg. allg. Chem. **430** (1977) 77
- [10] G. Becker, M. Rössler, G. Uhl: Z. anorg. allg. Chem. **495** (1982) 73
- [11] C. L. Liotta, M. L. McLaughlin, B. A. O'Brien: Tetrahedron Lett. **25** (1984) 1249
- [12] H. Schäfer, G. Fritz, W. Hölderich: Z. anorg. allg. Chem. **428** (1977) 222; M. Baudler, K. Glinka: Inorg. Synth. **27** (1990) 228
- [13] G. Becker, H.-D. Hausen, M. Schmidt, W. Schwarz, W. Uhl, M. Westerhausen, M. Birkhahn, W. Massa: in Vorbereitung
- [14] G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa, W. Uhl: Angew. Chem. **92** (1980) 756; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. **19** (1980) 741
- [15] G. Becker, M. Westerhausen: teilweise unveröffentlicht
- [16] G. Becker, W. Becker, M. Westerhausen: in Vorbereitung
- [17] D. F. Detar: Computer Programs for Chemistry, Bd. 1, New York: Benjamin 1968, S. 40
- [18] L. W. Reeves: Can. J. Chem. **35** (1957) 1351
- [19] J. L. Burdett, M. T. Rogers: J. Phys. Chem. **70** (1966) 939
- [20] G. Allen, R. A. Dwek: J. Chem. Soc. **B** **1966**, 161
- [21] D. W. Thompson, A. L. Allred: J. Phys. Chem. **75** (1971) 433
- [22] A. I. Kol'tsov, G. M. Kheifets: Russ. Chem. Rev. **40** (1971) 773
- [23] A. I. Kol'tsov, B. A. Ershov: J. Org. Chem. USSR **11** (1975) 440
- [24] a) Th. Hahn (Hrsg.): International Tables for Crystallography, Bd. A Space-Group Symmetry, 2. Aufl., Dordrecht (NL): Reidel Publ. Comp. 1984. b) A. I. Kitaigorodskii: Organic Chemical Crystallography, New York: Consultants Bureau 1961; c) J. E. Huheey: Inorganic Chemistry,

3. Aufl., Cambridge: Harper Int. 1983, S. 258; d) *P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson*: MULTAN77, York (GB): Department of Physics, University of York 1977; e) *J. M. Stewart* (Hrsg.): The X-Ray System – Version of 1976, Technical Report TR-446; College Park (Maryland, USA); Computer Science Center, University of Maryland 1976; f) *D. T. Cromer, J. B. Mann*: Acta Crystallogr. A **24** (1968) 321; g) *R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson*: J. Chem. Phys. **42** (1965) 3175; h) *J. A. Ibers, W. C. Hamilton* (Hrsgg.): International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. IV, Birmingham (GB): Kynoch Press 1974, S. 47; i) *W. C. Hamilton*: Acta Crystallogr. **12** (1959) 609; j) *R. S. Cahn, Sir C. Ingold, V. Prelog*: Angew. Chem. **78** (1966) 413; k) *C.-K. Johnson*: OR TEP II: A FORT-

RAN Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (ORNL-5138), Oak Ridge (Tennessee, USA): Oak Ridge National Laboratory 1976
[25] *J. Emsley*: Struct. Bonding (Berlin) **57** (1984) 147; s. auch: *J. Emsley*: Chem. Soc. Rev. **9** (1980) 91
[26] *M. Schütze*: Angew. Chem. **70** (1958) 697

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. G. Becker
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
W-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen), Bundesrepublik Deutschland