Z. anorg. allg. Chem. 485, 23–35 (1982) J. A. Barth, Leipzig

Acyl- und Alkylidenphosphane. XIX [1]

Molekül- und Kristallstruktur des 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetans

Von G. Becker, W. Massa, O. Mundt und R. Schmidt

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Inhaltsübersicht. Das bei der Synthese des (E)-(Dimethylamino)methyliden-phenylphosphans **1a** als Nebenprodukt gebildete 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan **2a** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den bei der Meßtemperatur von -65 ± 5 °C bestimmten Gitterkonstanten: a = 1004(1); b = 1018(3); c = 1873(2) pm; β = 105,15(8)°; Z = 4. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (R_g = 3,5%) ordnen sich die Phenylgruppen oberhalb, die Dimethylamino-Gruppen unterhalb des mit 153° an der P1—P2-Achse gefalteten 1,3-Diphosphetan-Rings an; durch unterschiedliche Drehung der Substituenten weicht aber das Molekül stark von der Punktsymmetrie mm2 ab. Die mit 187 bis 191 pm langen endocyclischen Pn—C1n-Abstände (n = 1 oder 2) weisen auf einen gespannten Ring hin; in Lösung zerfällt **2a** wieder teilweise in das Monomere **1a**. Weitere charakteristische mittlere Bindungsabstände und -winkel sind: Pn—C4n (Phenyl) 184; C—N 146 pm; P1—C1n—P2 93°; C11—Pn—C12 84° und Pn—C1n—Nn 116°.

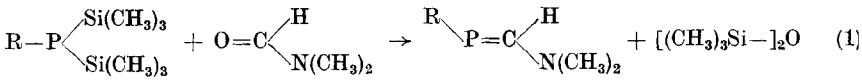
Acyl and Alkylidenephosphines. XIX. Molecular and Crystal Structure of 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetane

Abstract. 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetane **2a** which is isolated as a by-product in the synthesis of (E)-(dimethylamino)methylidene-phenylphosphine **1a** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$. The dimensions of the unit cell determined at -65 ± 5 °C are: a = 1004(1); b = 1018(3); c = 1873(2) pm; β = 105.15(8)°; Z = 4. As it is shown by a low temperature X-ray structure determination (R_g = 3.5%) the phenyl groups are placed above and the dimethylamino groups below the folded 1,3-diphosphetane ring; the molecule with its differently twisted substituents, however, deviates considerably from point symmetry mm2. The dihedral angle between the P1—C1n—P2 planes (n = 1 or 2) is found to be 153°. The relatively long Pn—C1n bond distances (187 to 191 pm) indicate a strained ring system; in solution **2a** decomposes to some extent and forms monomeric **1a** again. Further characteristic average bond distances and angles are: Pn—C4n (phenyl) 184; C—N 146 pm; P1—C1n—P2 93°; C11—Pn—C12 84° and Pn—C1n—Nn 116°.

Einleitung

Alkyl- oder Aryl-bis(trimethylsilyl)phosphane reagieren mit Dimethylformamid unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan zu den (E)-isomeren Alkyl- und Aryl-(dimethylamino)methylidenphosphanen **1** (1) [2, 3]. Nach neueren Untersuchungen werden diese Umsetzungen durch wenig festes Natriumhydroxid stark beschleunigt [3]. Erst kürzlich gelang Oehme u. Mitarb. eine weitere Synthese des

Mesityl- und Phenyl-Derivats (R = C_9H_{11}; C_6H_5) aus primären Arylphosphanen und den Methylacetalen von N,N-Dialkylacylamiden; primäre Alkylphosphane setzen sich jedoch nicht in der gewünschten Weise um [4].

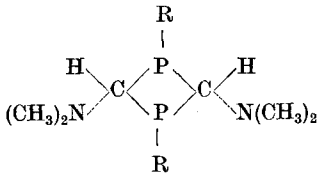


(1)

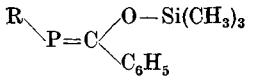
1

R = Alkyl, Aryl; **1a**: R = C_6H_5

Trotz ungenügender Abschirmung der P=C-Gruppe durch sterisch anspruchslosere Substituenten am Phosphor und Methyliden-Kohlenstoffatom sind die Alkyl- und Aryl-(dimethylamino)methylidenphosphane **1** thermisch wesentlich beständiger als die ebenfalls von uns [5; s. auch 6] untersuchten, vergleichbaren Alkyl- und Aryl-[1-(trimethylsiloxy)-1-(phenyl)methyliden]phosphane **3**. Wir führen diese erhöhte Stabilität auf eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom



2

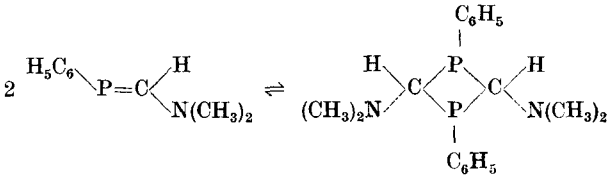


3

R = Alkyl, Aryl

mit dem (3p−2p)π-System der P=C-Bindung zurück, die über die gehinderte Rotation der Dimethylamino-Gruppe NMR-spektroskopisch leicht nachgewiesen werden kann. Bei Verbindungen mit kleineren Substituenten am Phosphoratom beobachtet man allerdings auch hier das Auftreten der Dimeren **2**. So konnte das zunächst nach (1) gebildete, jedoch sehr unbeständige (Dimethylamino)methyliden-methylphosphan (R = CH_3) bisher nur über das charakteristische ^{1}H-NMR-Signal der =C−H-Gruppe nachgewiesen werden; nach der Aufarbeitung des Ansatzes isoliert man lediglich das bei +20°C flüssige 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-dimethyl-1,3-diphosphetan [3].

Bei der Darstellung des entsprechenden Phenyl-Derivates **1a** (1) sammeln sich in den Destillationsrückständen wechselnde Mengen des Dimeren 2,4-Bis-(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan **2a**. Die Verbindung wurde zunächst aus Cyclopentan (+20°C/−30°C) umkristallisiert, dann durch Sublimation im Vakuum weiter gereinigt und anschließend eingehend charakterisiert [2]. Beim Aufbewahren der NMR-Proben zeigte sich aber, daß **2a** in Deuterochloroform-Lösung nicht stabil ist und langsam im Laufe von Wochen wieder teilweise zu (E)-(Dimethylamino)methyliden-phenylphosphan **1a** zerfällt. Da ein nach mehreren Monaten bei +20°C aufgenommenes ^{1}H-NMR-Spektrum unverändert ein Verhältnis von Monomerem **1a** zu Dimerem **2a** wie 0,3:1,0 zeigt, hat sich



(2)

1a **2a**

offenbar der Gleichgewichtswert eingestellt (2). Mit dieser Beobachtung stimmt überein, daß bei der von OEHME u. Mitarb. publizierten Synthese von **1a** [4] auch Verbindung **2a** verstärkt auftritt, sich aber nicht isolieren läßt. Offenbar bildet sich während der Destillation rasch das Monomere **1a** zurück, wobei die im Ansatz vorhandene p-Toluolsulfonsäure den Zerfall zusätzlich beschleunigen dürfte.

Im Unterschied zu den diskutierten Verbindungen zeichnen sich die aus Alkyl- bzw. Aryl-bis-(trimethylsilyl)phosphanen und Carbonsäureimidchloriden [7], Isocyaniddichloriden [8, 9] und Carbodiimiden [10] zugänglichen [1-(Trimethylsilylamino)alkyliden]phosphane sowie die 1,3-Benzazaphosphole [11] durch eine höhere thermische Stabilität aus. Die Bildung von Dimeren konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

Nach der Synthese der thermisch zum Teil instabilen Alkylidenphosphane mit isolierter P=C-Bindung [3, 12—14] sind nun auch Diphosphetane und Diphosphetene leichter zugänglich [9, 14—17]. Wir haben uns bereits bei den Dimeren der Alkyl- bzw. Aryl-[1-(trimethylsiloxy)-1-(phenyl)methyliden]phosphane **3** um eine Strukturaufklärung mit NMR-spektroskopischen Methoden bemüht [5; s. auch 6]; letztlich kann aber die Frage nach der Bildung von 1,2- oder 1,3-Diphosphetanen, nach dem Erhalt der Konfiguration bei der [2+2]-Cyclodimerisation und damit nach der Anordnung der Substituenten am Ring nur über Röntgenstrukturanalysen sicher entschieden werden. In Fortführung bereits begonnener Arbeiten [14] berichten wir hier über die Molekül- und Kristallstruktur des 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetans **2a**.

Kristalldaten und Meßtechnik

Beim vorsichtigen Sublimieren im Vakuum scheidet sich Verbindung **2a** in wohlausgebildeten, stäbchenförmigen Kristallen ab; mitgerissenes oder gebildetes monomeres (E)-(Dimethylamino)-methyliden-phenylphosphan **1a** wird durch längeres Evakuieren bei +20°C entfernt. Der zur Mes-

Tabelle 1 Kristalldaten bei -65 ± 5 °C

Monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; Z = 4; Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [18]: 73%[a]); Schmp.: +63°C	
a = 1004(1) pm	β = 105,15(8)°
b = 1018(3) pm	V = 1848 · 10^6 pm^3
c = 1873(2) pm	

[a]) Der Berechnung liegen folgende Werte für die intermolekularen Radien und Bindungslängen (pm) zugrunde: C 180; H 117; N 157; P 185; C—C 139; C—H 104; C—N 146; C—P 184 bzw. 190.

Tabelle 2 Angaben zur Messung

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft
MoKα-Strahlung; Graphitmonochromator
gem. Bereich des reziproken Raumes: vier Oktanten; hkl mit $k \geq 0$ zwischen $4° \leq 2\Theta \leq 50°$
Meßtemperatur: -65 ± 5 °C
ω-Scan; Scan-Breite 2,1° mit einer Dispersion von 0,30 zur Berücksichtigung der α_1/α_2 Aufspaltung; variable Meßzeit mit einer oberen Grenze von 60 sec
Messung des Untergrunds im ersten und letzten Sechstel der Scanbreite
2 Standardreflexe zur Kontrolle der Intensität bei einer Periode von etwa 60, 2 Standardreflexe zur Kontrolle der Orientierung bei einer Periode von 250 Reflexen

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit
Die Bezifferung der Atome wird im Text erläutert. Die anisotropen Temperaturfaktoren wurden nach HAMILTON [19c] in die isotropen B-Werte umgerechnet.

	x	y	z	B(10^4 pm^2)		x	y	z	B(10^4 pm^2)
P1	0,71721(7)	0,20385(8)	0,04887(4)	2,24(4)	P2	0,95371(7)	0,23122(8)	0,15987(4)	2,27(4)
C11	0,8309(3)	0,3429(3)	0,0950(1)	2,33(15)	C12	0,8759(3)	0,0989(3)	0,0923(2)	2,32(15)
N1	0,7577(2)	0,4354(2)	0,1310(1)	2,52(13)	N2	0,8590(2)	−0,0295(3)	0,1213(1)	3,01(15)
C21	0,8507(4)	0,5254(4)	0,1804(2)	3,55(20)	C22	0,7789(4)	−0,0282(5)	0,1762(2)	3,85(22)
C31	0,6554(4)	0,5078(4)	0,0752(2)	3,51(21)	C32	0,7964(4)	−0,1184(4)	0,0607(2)	4,24(24)
C41	0,7165(3)	0,2140(3)	−0,0493(1)	2,24(14)	C42	1,1213(3)	0,2596(3)	0,1405(1)	2,32(14)
C51	0,8334(3)	0,2332(3)	−0,0752(2)	2,88(16)	C52	1,1687(3)	0,3846(3)	0,1311(2)	2,87(18)
C61	0,8240(4)	0,2340(4)	−0,1504(2)	3,44(19)	C62	1,3017(3)	0,4043(4)	0,1242(2)	3,44(19)
C71	0,6975(4)	0,2157(4)	−0,2010(2)	3,74(19)	C72	1,3882(3)	0,2982(4)	0,1261(2)	3,63(19)
C81	0,5812(4)	0,1991(4)	−0,1764(2)	4,12(20)	C82	1,3426(3)	0,1745(4)	0,1349(2)	3,53(20)
C91	0,5903(3)	0,1977(3)	−0,1012(2)	2,97(17)	C92	1,2101(3)	0,1537(4)	0,1423(2)	3,10(18)
H11	0,874(3)	0,385(3)	0,060(2)	2,5(6)	H12	0,929(3)	0,095(3)	0,057(1)	2,1(6)
H211	0,796(3)	0,582(3)	0,204(2)	3,9(8)	H221	0,676(4)	0,008(4)	0,152(2)	5,0(9)
H212	0,906(3)	0,583(3)	0,151(2)	3,9(8)	H222	0,781(3)	−0,111(4)	0,194(2)	3,6(8)
H213	0,917(3)	0,473(3)	0,217(2)	3,2(7)	H223	0,818(3)	0,025(3)	0,218(2)	3,6(8)
H311	0,604(3)	0,559(3)	0,099(2)	3,9(8)	H321	0,697(3)	−0,085(3)	0,032(2)	4,4(8)
H312	0,700(3)	0,559(3)	0,043(2)	4,2(8)	H322	0,855(3)	−0,119(3)	0,026(2)	4,7(9)
H313	0,596(3)	0,447(4)	0,043(2)	4,2(8)	H323	0,798(3)	−0,202(4)	0,078(2)	4,6(9)
H51	0,922(3)	0,251(3)	−0,041(2)	3,4(6)	H52	1,109(3)	0,463(3)	0,129(2)	3,3(7)
H61	0,897(3)	0,243(3)	−0,165(2)	3,6(8)	H62	1,333(3)	0,497(3)	0,117(2)	3,5(7)
H71	0,694(3)	0,218(3)	−0,251(2)	4,0(7)	H72	1,477(3)	0,312(3)	0,122(2)	4,3(8)
H81	0,496(3)	0,186(3)	−0,210(2)	5,0(9)	H82	1,401(3)	0,099(3)	0,135(1)	2,4(6)
H91	0,510(3)	0,176(3)	−0,087(1)	1,9(6)	H92	1,181(3)	0,064(3)	0,146(2)	2,6(7)

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit der Ausnahme der Wasserstoffatome
Von den Parametern U_{ij} (pm^2) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \cdots + 2U_{23}k \cdot l \cdot b^*c^*)]$ sind die 10^{-2}fachen Werte aufgeführt.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	2,50(4)	3,53(5)	2,53(4)	−0,04(4)	0,77(3)	0,06(4)
C11	2,8(1)	3,9(2)	2,2(2)	0,0(1)	0,8(1)	0,1(1)
N1	3,0(1)	3,3(2)	3,1(1)	0,6(1)	0,6(1)	−0,4(1)
C21	4,2(2)	4,5(2)	4,5(2)	0,3(2)	0,6(2)	−1,1(2)
C31	3,9(2)	4,6(2)	4,6(2)	0,8(2)	0,6(2)	−0,1(2)
C41	3,1(1)	2,5(2)	2,8(1)	0,1(1)	0,6(1)	0,1(1)
C51	3,4(2)	4,4(2)	3,2(2)	0,0(2)	1,1(1)	0,0(2)
C61	5,0(2)	4,5(2)	4,2(2)	−0,3(2)	2,3(2)	0,2(2)
C71	6,7(2)	5,3(2)	2,3(2)	−0,4(2)	1,2(2)	−0,1(2)
C81	5,0(2)	6,8(3)	3,1(2)	−0,9(2)	−0,3(2)	0,0(2)
C91	3,3(2)	4,5(2)	3,3(2)	−0,5(2)	0,7(1)	0,3(2)
P2	2,55(4)	3,46(5)	2,61(4)	0,03(4)	0,67(3)	0,18(4)
C12	2,4(2)	3,6(2)	2,8(2)	−0,2(1)	0,7(1)	0,4(1)
N2	3,8(2)	3,5(2)	4,0(2)	−0,2(1)	0,8(1)	0,6(1)
C22	5,4(2)	5,2(3)	4,0(2)	−1,3(2)	0,9(2)	1,6(2)
C32	6,0(3)	3,6(2)	6,4(3)	−0,7(2)	1,3(2)	−0,4(2)
C42	2,5(1)	4,0(2)	2,1(1)	−0,2(1)	0,3(1)	−0,2(1)
C52	3,2(2)	3,5(2)	4,3(2)	0,1(1)	1,1(1)	0,1(2)
C62	3,8(2)	4,6(2)	4,9(2)	−1,0(2)	1,4(2)	0,1(2)
C72	2,8(2)	6,8(3)	4,5(2)	−0,4(2)	1,5(1)	0,1(2)
C82	3,1(2)	5,7(3)	4,8(2)	1,1(2)	1,1(2)	−0,5(2)
C92	3,5(2)	4,0(2)	4,1(2)	−0,2(2)	0,6(1)	−0,3(2)

sung verwendete, senkrecht zur b-Achse gekürzte Kristall hatte die ungefähren Abmessungen von 0,38 · 0,30 · 0,18 mm. Buerger-Präzessions- und Weißenberg-Äquiinklinationsaufnahmen wiesen mit den Auslöschungen (h0l: l = 2n+1; 0k0: k = 2n+1) auf die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ hin. Die mit den genauen Positionen von 7 intensiven Reflexen bei der Meßtemperatur von -65 ± 5 °C verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Messung finden sich in Tab. 2; eine Zersetzung des Kristalls während der Sammlung des Datensatzes wurde nicht beobachtet. Wegen der fast quaderförmigen Kristallgestalt und eines linearen Absorptionskoeffizienten von ($\mu = 1{,}92$ cm^{-1}) haben wir auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Nach der Lp-Korrektur und der Mittelung aller mehrfach gemessenen Reflexe [19a] blieben 3267 symmetrieunabhängige F_0-Werte. 978 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben [$F_0 < 2\sigma(F_0)$], wurden als unbeobachtet eingestuft und blieben — ebenso wie 10 weitere, durch Störungen im Kühlsystem offensichtlich stark verfälschte Reflexe — bei den Verfeinerungszyklen unberücksichtigt.

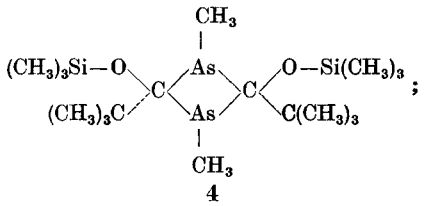
Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programmsystems MULTAN [19b] bestimmt. Die Verfeinerung der gefundenen Atomlagen und der isotropen Temperaturfaktoren mit dem Programmsystem SHELX [20] endete bei einem konventionellen R-Wert von 0,099. Nach Einführung der anisotropen Werte fiel er auf 0,086. Einer jetzt gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Positionen aller Wasserstoffatome entnommen werden. Die Verfeinerungen ihrer Ortskoordinaten und der individuellen isotropen Temperaturfaktoren konvergierten zu sinnvollen Werten. Die C—H-Abstände liegen zwischen 85 und 108 pm, die N—C—H- und H—C—H-Winkel der Methylreste zwischen 105° und 114° sowie die C—C—H-Winkel der Phenylsubstituenten zwischen 117° und 122°. Mit Ausnahme der für die Wasserstoffatome der Methingruppen berechneten Parameter wurde auf die Wiedergabe dieser Einzelwerte verzichtet. Im letzten Stadium der Verfeinerung, die auch die Parameter der Wasserstoffatome berücksichtigte, wurden die F_0-Werte mit der Funktion $w = 1/[\sigma(F_0)]^2$ gewichtet. Nach dem letzten Zyklus betrug der gewogene R-Wert $R_g = \{\Sigma[(|F_0| - |F_c|)^2 \cdot w]/\Sigma(F_0^2 \cdot w)\}^{1/2}$ 0,035 für die beobachteten Reflexe allein, 0,041 für den gesamten Datensatz. Eine abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ e/pm^3.

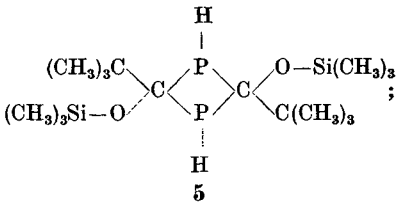
In Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten F_c-Werten liegen diese Daten sowie die Atomformfaktorkurven der neutralen Atome P, N, C und H von CROMER und MANN [21] zugrunde.

Molekül- und Kristallstruktur

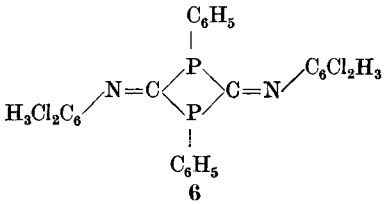
Abb. 1 gibt ein 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan-Molekül in stereoskopischer Darstellung wieder. Sieht man von der unterschiedlichen konformativen Ausrichtung der Substituenten am viergliedrigen Ring zunächst ab, so besitzt dieses Phosphan die Punktsymmetrie mm2 (C_{2v}). Mit den Phenylresten oberhalb und den Dimethylamino-Gruppen unterhalb der von den Phosphor- und Kohlenstoffatomen des Rings definierten Ebene A (Tab. 5) zeigt sich die (E)-Konfiguration, die bereits in der monomeren Ausgangsverbindung **1a** vorhanden war. Eine ähnliche Anordnung der Substituenten beobachtet man auch beim 2,4-Di(*tert*-butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetan **4** [23], während das ebenfalls von uns isolierte 2,4-Di(*tert*-butyl)-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diphosphetan **5** [14] sowie das von APPEL u. Mitarb. untersuchte und in [9] erwähnte 2,4-Bis(2′,5′-dichlorphenylimino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan **6** [24] ein Inversionszentrum besitzen. Inzwischen konnte auch die



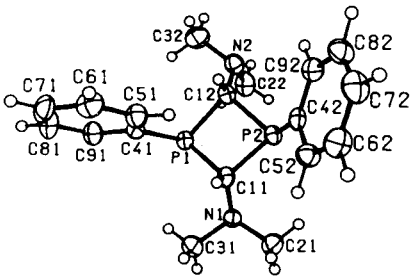
4



5



6



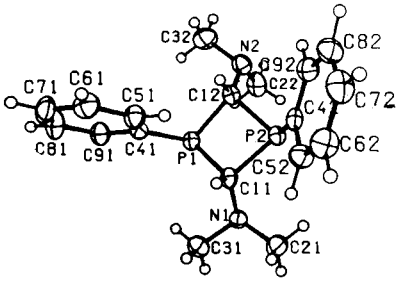


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan-Moleküls. Die Zeichnung wurde mit dem Zeichenprogramm ORTEP [22] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome enthalten 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Radius der Wasserstoffatome beträgt willkürlich 10 pm.

Tabelle 5 Entfernung (pm) der Atome von den Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Flächennormalen
Die Ausgleichsebenen werden durch die jeweils in der ersten Zeile aufgeführten Atome festgelegt.

a) Ebene A (Vierring)

P1	−15,0	P2	−15,4	C11	15,4	C12	15,0
N1	−80,4	N2	−62,5	C41	141,0	C42	140,4
C21	−77,5	C31	−55,0	C22	−206,8	C32	−25,5

b) Ebene B

N1	0,6	C11	−1,2	C12	1,3	N2	−0,7
H11	−0,5	H12	1,7	P1	138,3	P2	−134,7
C21	−122,2	C31	116,1	C22	−2,1	C32	112,8

c) Ebene C

C41	0,2	P1	−0,3	P2	0,3	C42	−0,2
C11	125,8	C12	−126,9	C51	−1,9	C91	−1,1
C52	116,8	C92	−120,6				

d) Ebene D (Phenylring 1)

C41	−0,7	C51	0,4	C61	0,3	C71	−0,8	C81	0,6	C91	0,2
P1	−7,9	H51	6,5	H61	−2,4	H71	0,2	H81	−0,9	H91	−9,2

e) Ebene E (Phenylring 2)

C42	−0,2	C52	0,3	C62	−0,2	C72	−0,1	C82	0,2	C92	−0,1
P2	−17,8	H52	0,4	H62	1,1	H72	−1,6	H82	2,6	H92	5,2

f) Winkel zwischen den Flächennormalen

A−B 90,0°; A−C 88,7°; A−D 86,8°; A−E 53,0°; B−C 88,8°; D−E 86,5°

[2+2]-Cyclodimerisation von Alkylidenphosphanen zu 1,2-Diphosphetanen [17, 25; s. auch 6] sicher nachgewiesen werden. Gründe für das Auftreten einer Vielzahl von unterschiedlichen Strukturen sind noch nicht bekannt. Die bisher zugänglichen Befunde bestätigen aber die Hypothese, daß bei der Dimerisation zumindest die Konfiguration des Monomeren erhalten bleibt.

Unter Beachtung einer angenäherten C_2-Symmetrie des Moleküls haben wir in Abb. 1 einander entsprechende Atome in analoger Weise gekennzeichnet. Über die letzte Ziffer werden die Phosphor-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome der jeweili-

Tabelle 6 Bindungslängen (pm) und -winkel (°)
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen nur die Koordinatenungenauigkeit (Tab. 3), nicht den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die Mittelwerte (M.W.) berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe.

	n = 1	n = 2	M.W.		n = 1	n = 2	M.W.
Pn–C11	188,1(3)	187,2(3)	189	Pn–C4n	183,9(3)	183,4(3)	184
Pn–C12	191,4(3)	187,3(3)		C4n–C5n	139,6(4)	138,6(5)	139
				C5n–C6n	138,7(5)	139,0(5)	
C1n–Nn	146,3(4)	144,2(4)	146	C6n–C7n	138,5(4)	138,1(5)	
Nn–C2n	145,4(4)	146,2(5)		C7n–C8n	137,4(5)	136,5(6)	
Nn–C3n	145,9(4)	145,9(5)		C8n–C9n	138,8(5)	138,9(5)	
C1n–H1n	97(3)	96(3)	97	C9n–C4n	139,1(3)	139,4(5)	
C11–Pn–C12	83,5(1)	84,9(1)	84	C1n–Nn–C2n	112,4(2)	113,4(3)	111
C11–Pn–C4n	105,1(1)	105,0(1)	104	C1n–Nn–C3n	109,8(2)	109,7(3)	
C12–Pn–C4n	104,0(1)	102,8(1)		C2n–Nn–C3n	110,6(3)	110,4(3)	
P1–C1n–P2	93,4(1)	92,3(1)	93	Pn–C4n–C5n	124,8(2)	122,2(2)	121
P1–C1n–Nn	112,2(2)	119,9(2)	116	Pn–C4n–C9n	117,1(2)	119,2(2)	
P2–C1n–Nn	114,6(2)	117,8(2)		C9n–C4n–C5n	118,0(3)	118,3(3)	120
H1n–C1n–P1	110(2)	106(2)	109	C4n–C5n–C6n	120,9(3)	121,0(3)	
H1n–C1n–P2	112(2)	107(2)		C5n–C6n–C7n	120,1(3)	119,8(3)	
H1n–C1n–Nn	113(2)	112(2)	113	C6n–C7n–C8n	119,6(3)	119,7(3)	
				C7n–C8n–C9n	120,4(3)	120,9(3)	
				C8n–C9n–C4n	121,0(3)	120,2(3)	

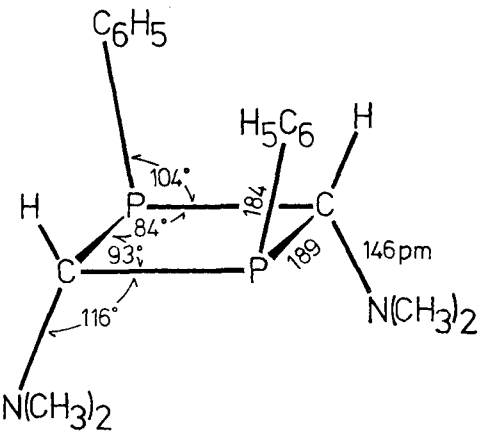


Abb. 2 Charakteristische Bindungslängen und -winkel im 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetan-Molekül

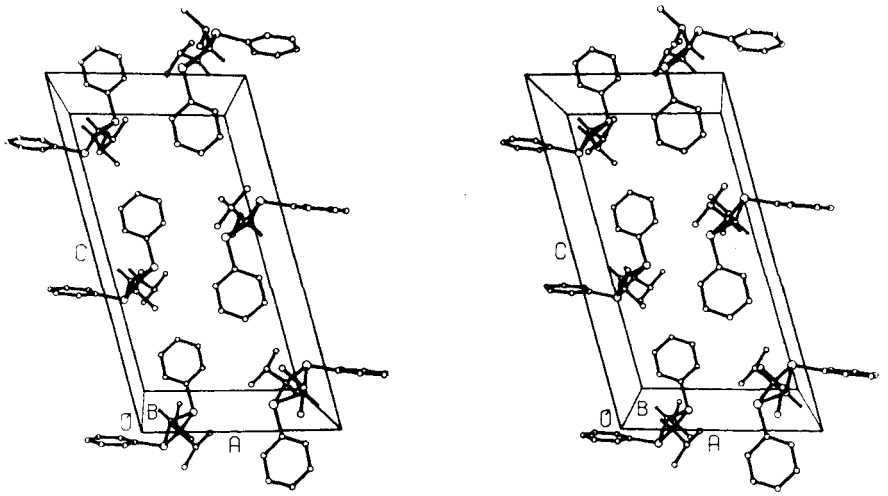


Abb. 3 Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht haben wir nicht nur die zur Elementarzelle gehörenden vier, sondern insgesamt sechs Moleküle eingezeichnet und nur die Wasserstoffatome H1n wiedergegeben

Tabelle 7 Charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm)
Die Tabelle enthält nur Abstände, die kürzer als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien sind. In b) gehört das jeweils zuerst genannte Atom zur asymmetrischen Einheit; das zweite wurde durch die angegebene Symmetrieoperation erzeugt.

a) intramolekular

P1—P2	273	H12—H92	266
C11—C12	253	H12—H322	233
P1—N1	279	H212—H52	249
P1—N2	292	H221—P1	288
P2—N1	282	H223—P2	287
P2—N2	285	P1—C51	288
C11—C41	295	P1—C91	277
H11—C41	284	P2—C52	283
C11—C42	294	P2—C92	279
H11—C42	284	H11—C21	273
C12—C41	296	H11—H212	260
H12—C41	278	H11—C31	261
C12—C42	290	H11—H312	245
H12—C42	272	H12—C32	256
H11—H51	247		
H11—H52	251		
H12—H51	241		

b) intermolekular

x−1 y z			−x+2 −y −z		
P1—H72	326		C51—H92	329	
N1—H72	305		C61—H92	303	
C31—C72	374		C71—H92	316	
C31—H72	296		C81—H82	312	
			C91—H82	309	
x y+1 z			C32—C51	384	
C31—C32	409		C32—H51	325	
			C32—C82	361	
−x+2 y−1/2 −z+1/2			C32—C92	380	
P2—C21	376				
P2—H211	343		x −y+1/2 z+1/2		
C22—C21	402		P2—H61	348	
C22—C52	362		P2—H71	348	
			N1—H71	291	
−x+1 −y −z			C21—C71	389	
C22—H91	331				
C32—H91	329		x+1 −y+1/2 z+1/2		
			C62—H81	334	
−x+2 −y+1 −z			C72—H71	333	
C41—H62	320		C72—H81	298	
C51—H62	321		C82—H81	324	
C61—H52	315				
C61—H62	331		−x+1 −y+1 −z		
C81—H62	333		C31—C31	362	
C91—H62	324				

c) van-der-Waals-Radien (pm) [26]
P 185; N 155; C 170; H 145; CH_3 200

gen Molekülhälfte (n = 1 oder 2) zugeordnet. Bei den Phenyl- und Methingruppen ist die Numerierung von Kohlenstoff- und zugehörigem Wasserstoffatom gleich; bei den Methylgruppen unterscheidet sie sich in einer zusätzlichen Laufzahl. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 6 zusammengestellt; die Mittelwerte sind in Abb. 2 eingezeichnet. Intra- und intermolekulare Kontakte finden sich in Tab. 7.

Wie im bereits publizierten 1,3-Diphosphetan **5** [14] beobachtet man auch in der hier untersuchten Verbindung **2a** endocyclische Pn—C1n Abstände, die mit 187 bis 191 pm gegenüber dem Standardwert von 185 pm [27] verlängert sind. Trotz unterschiedlicher Konfiguration dissoziieren beide Phosphane in Lösung zumindest teilweise wieder in die Alkylidenphosphane [13]. Auch das ähnliche 1,3-Diarsetan **4** [23] mit ebenfalls langen endocyclischen As—C-Abständen bildet oberhalb des Schmelzpunktes Methyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan zurück [28]. Mögliche Gründe für diese Vergrößerungen von Bindungsabständen, die offenbar den leichten Zerfall in die Monomeren begünstigen, haben wir bereits früher diskutiert [14]. Bemerkenswerterweise unterscheiden sich die intramolekularen P—P-Abstände von **2a** und **5** mit 273 bzw. 275 pm nur geringfügig. Wahrscheinlich liegt in diesem Kontakt, der gegenüber der Summe der van-der-Waals-Radien (Tab. 7c) um den Faktor 0,74 verkürzt ist, eine wesentliche Ursache für die Instabilität der viergliedrigen Ringe. Die Kohlenstoffatome C11 und C12 hingegen nähern sich infolge der noch zu beschreibenden Faltung des Rings auf den kürzeren Abstand von 253 pm; der entsprechende Wert in **5** beträgt 262 pm [14]. Auch bei sorgfältiger Durchsicht der in Tab. 7a zusammengestellten Daten finden sich mit Ausnahme einiger noch zu diskutierender, allerdings verhältnismäßig langer Kontakte zwischen Wasserstoffatomen (H11—H51 247; H11—H52 251; H12—H51 241; H12—H92 266 pm) keine kurzen intramolekularen Abstände, die auf starke sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten hinweisen.

In Übereinstimmung mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen [2] erlaubt die in Abb. 1 gezeigte Konfiguration des Moleküls eine freie Drehbarkeit der Substituenten um die exocyclischen Pn—C4n- und C1n—Nn-Bindungen. Ihre unterschiedliche konformative Ausrichtung im Kristall dürfte auf intermolekulare Wechselwirkungen (Tab. 7b) zurückzuführen sein, deren Einfluß auf die Bindungs- (Tab. 6) und Torsionswinkel (Tab. 8) nur schwer zu fassen ist.

Die Flächennormalen beider Phenylgruppen stehen mit 86,5° (Tab. 5f) nahezu senkrecht zueinander, so daß das Wasserstoffatom H51 vom ersten Phenylring auf die Ebene des zweiten hinweist (Abb. 1). Bezogen auf den Vektor des freien Elektronenpaars am Phosphoratom nimmt der Arylrest an P1 die synperiplanare, der andere die synclinale Konformation [29] ein. Dieselbe Anordnung von 1,3-cisständigen Paaren wurde auch beim Tetrakis(pentafluorphenyl)tetraphosphetan [30] gefunden. In der Regel begegnen viergliedrige Iso- und Heterocyclen ohne Inversionszentrum der Torsionsspannung (Pitzer-Spannung) durch Faltung des Rings [31]. Deshalb weicht auch **2a** starken Wechselwirkungen zwischen den

Tabelle 8 Beschreibung der Molekülkonformation durch die Torsionswinkel φ
Das Vorzeichen eines Winkels φ(A—B—C—D) ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A—B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit C—D zur Deckung gebracht wird.

φ(C12—P1—C11—P2)	−18,3°	φ(C11—P2—C12—P1)	−18,3°
φ(P1—C11—P2—C12)	+18,7°	φ(P2—C12—P1—C11)	+18,3°
φ(P1—C11—N1—C21)	+167,0°	φ(P2—C12—N2—C22)	+55,7°
φ(P2—C11—N1—C21)	+62,1°	φ(P1—C12—N2—C22)	−55,1°
φ(H11—C11—N1—C21)	−67,4°	φ(H12—C12—N2—C22)	+179,7°
φ(H11—C11—N1—C31)	+56,2°	φ(H12—C12—N2—C32)	−56,3°
φ(P2—C11—P1—C41)	−121,0°	φ(P1—C11—P2—C42)	+120,6°
φ(P2—C12—P1—C41)	+122,2°	φ(P1—C12—P2—C42)	−122,5°
φ(C11—P1—C41—C51)	+45,1°	φ(C12—P2—C42—C52)	+132,0°
φ(C12—P1—C41—C51)	−41,8°	φ(C11—P2—C42—C52)	+44,0°

Wasserstoffatomen H11 bzw. H12 und den Phenyl-Substituenten (Tab. 7a) durch Abknicken des Vierrings auf 154,9° an der C11—C12-Achse aus; der Betrag des Ringtorsionswinkels φ(P—C—P—C) ist im Mittel von 0° auf 18,4° vergrößert.

Die mit −67,4° und 179,7° (Tab. 8) voneinander abweichenden Diederwinkel φ(H11—C11—N1—C21) und φ(H12—C12—N2—C22) charakterisieren die unterschiedliche Ausrichtung der Dimethylamino-Gruppen. Bei der ersten ordnet sich der Vektor des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom N1, bei der zweiten die N2—C22-Bindung transoid zur jeweiligen C1n—H1n-Bindung an. Durch die damit verbundene Drehung um die C12—N2-Achse liegt die Methylgruppe von C22 unter der mit den Atomen C1n und Pn festgelegten Ringebene A; mit 2,1 pm ist C22 nur geringfügig aus der Ausgleichsebene B herausgerückt (Tab. 5). Einer zu starken Wechselwirkung zwischen den Atomen H221 und P1 (288 pm) bzw. H223 und P2 (287 pm; Tab. 7a) kann durch Aufweitung der Winkel P1—C12—N2 und P2—C12—N2 auf 119,9° bzw. 117,8° (Tab. 6) sowie durch die bereits erwähnte Ringdeformation, die in äquivalenter Darstellung auch als Faltung an der P1—P2-Achse auf 153,0° zu beschreiben ist, ausgewichen werden.

Die C—C- und C—N- sowie die exocyclischen P—C-Abstände zu den Phenyl-Substituenten weichen im Mittel mit 139, 146 und 184 pm nicht von Standardwerten [32—34] ab. Wie im Triphenylphosphan [34] und in dem von uns untersuchten 1,2-Bis(2′,2′-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan [35] wird auch hier der Phenylring 1 in Richtung auf den Vektor des freien Elektronenpaares am Phosphoratom P1 weggedrückt, so daß sich die Winkel P1—C41—C51 und P1—C41—C91 mit 124,8° und 117,1° deutlich voneinander unterscheiden. Die Innenwinkel an den Kohlenstoffatomen der 1,3-Diphosphetane **2a** und **5** sind mit 93,4° und 92,3° bzw. 92,7° [14] gleich; die entsprechenden Winkel an den Phosphoratomen nehmen in **2a** auf Grund der Ringdeformation mit 83,5° und 84,9° kleinere Werte an (Tab. 6).

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält ein Molekül mit chiraler Konformation; die Symmetrieoperationen der Raumgruppe $P2_1/c$ erzeugen hieraus zwei enantiomorphe Paare. Wie die in Tab. 7b aufgeführten intermolekularen Abstände zeigen, treten nur Kontakte unter Beteiligung von Methyl- und Phenylgruppen auf. Dies deutet ebenso wie die leichte Sublimierbarkeit auf das Fehlen starker intermolekularer Kräfte hin. Das den beobachteten Kontakten zwischen

Phenylgruppen zugrundeliegende Packungsprinzip einer Verzahnung von jeweils einem Wasserstoffatom mit der „kraterähnlichen" Vertiefung eines anderen aromatischen Ringes wurde bereits beim Biphenylen [36] beschrieben.

NMR-Spektren

Anhand der bekannten Molekülstrukturen kann nun auch die in den 1,3-Diphosphetanen **2a** und **5** unterschiedliche Feinstruktur analoger NMR-Signale kommentiert werden. Trotz der Anwesenheit von zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratomen ist in **5** die bei einer chem. Verschiebung von (δ = 6,03 ppm) auftretende ^{1}H-Resonanz des Wasserstoffatoms der P—H-Gruppe nur zu einem Dublett ($^1J_{PH}$ = 195,0 Hz) aufgespalten [13], während man in **2a** für die ^{13}C-{^{1}H}-Resonanz der ebenfalls an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome C41 und C42 der Phenylgruppen das für ein AA'X-Spinsystem zu erwartende Pseudotriplett [37] beobachtet (Tab. 9).

Tabelle 9 ^{13}C-NMR-Daten des 2,4-Bis(dimethylamino)-1,3-diphenyl-1,3-diphosphetans **2a** im Vergleich mit Werten aus (Dimethylamino)methyliden-phenylphosphan **1a** [2] und Triphenylphosphan [43]
Die Zuordnung der unter **2a** und **1a** aufgeführten Signale ergibt sich aus den ^{1}H-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektren und steht im Einklang mit den am Triphenylphosphan beobachteten Werten.

	2a[a]) $\delta/\lvert J_{PC} + J_{P'C}\rvert$[b])	**1a** δ/J_{PC}	$(C_6H_5)_3P$ δ/J_{PC}
C_6H_5 P—C	141,0/ 20,2	143,6/38,5	137,7/11,4
o-C	130,6/ 18,1	132,3/15,2	134,2/19,5
m-C	128,2/ 6,3	128,4/ 6,2	128,9/ 7,0
p-C	128,1/<0,5	125,8/ 1,0	129,1/—
	δ/J_{PC}	δ/J_{PC}	
P—**C**—P	62,5/<0,5	—/—	
$(CH_3)_2N$	44,1/ 9,5	44,2/10,0[c])	
P=**C**	—/—	187,5/48,0	

[a]) Meßfrequenz 75,46 MHz; [b]) Pseudotriplett; [c]) bei einer Meßtemperatur von +80°C.

Nach KARPLUS und CONROY [38] zeigt die $^3J_{H-C-C-H}$-Kopplungskonstante eine starke Abhängigkeit vom Diederwinkel; bei Werten um 90° durchläuft die Kurve ein ausgeprägtes Minimum. Verschiedene Autoren wiesen die Gültigkeit dieser Beziehung auch bei der Kopplung anderer Kerne nach [39]; so publizierten THIEM und MEYER [40] kürzlich entsprechende Untersuchungen über die Winkelabhängigkeit der $^3J_{PIV-C-C-C}$-Daten. Allerdings mußten QUIN u. Mitarb. [41] bei der Interpretation der an 2-Norbornylphosphanen ermittelten $^3J_{PIII-C-C-C}$-Kopplungskonstanten auch negative Werte zulassen; die Kurve zeigt dann bei 105° ein ausgeprägtes Minimum.

Da in **5** auf Grund des planaren Vierrings die durch die Atome P—C—P und C—P—H festgelegten Ebenen mit 83° nahezu senkrecht aufeinander stehen, nimmt in Übereinstimmung mit den geschilderten Ergebnissen die

$^3J_{P^{III}_C_P^{III}_H}$-Kopplungskonstante einen so kleinen Wert an, daß nur noch die $^1J_{P^{III}_H}$-Kopplung von 195,0 Hz zum benachbarten Phosphoratom beobachtet wird [13].

Die in **2a** vorhandene $^3J_{P^{III}_C_P^{III}_C}$-Kopplung zeigt sich im Auftreten eines mit (δ = 141,0 ppm) zu tiefem Feld verschobenen Pseudotripletts der an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome C41 und C42 (Tab. 9). Allerdings kann dem ^{13}C-{^1H}-NMR-Spektrum nicht der $^3J_{P^{III}_C_P^{III}_C}$-, sondern lediglich der $|^1J_{P^{III}_C} + {}^3J_{P^{III}_C_P^{III}_C}|$-Wert direkt entnommen werden [37]. Im Unterschied zu **5** sind hier die analogen Diederwinkel φ(P—C—P—C4n) mit einem mittleren Betrag von 121,6° (Tab. 8) wesentlich größer. Da sich in Lösung die Faltung des Rings nur geringfügig ändern dürfte, fällt dieser Wert bei Gültigkeit einer der Karplus-Conroy-Kurve ähnlichen, aber an weiteren Beispielen noch abzusichernden Beziehung in einem Bereich, der wieder mit ansteigenden $^3J_{P^{III}_C_P^{III}_C}$-Kopplungskonstanten korreliert.

Bei beiden 1,3-Diphosphetanen **2a** und **5** muß aber auf die Möglichkeit einer zusätzlichen Kopplung, die durch den intramolekularen P—P-Kontakt übertragen werden könnte, oder eine verstärkte Vermittlung über die beiden P—C—P-Fragmente des Vierrings hingewiesen werden. Das Auftreten von Pseudotripletts für die Kohlenstoffatome in o- und m-Stellung der Phenylringe und die damit verbundene Beobachtbarkeit der $^4J_{P^{III}_C_P^{III}_C_C}$- oder gar der $^5J_{P^{III}_C_P^{III}_C_C_C}$-Kopplung deutet diese Möglichkeit an. Eine weitere Klärung der zugrunde liegenden Kopplungsmechanismen erhoffen wir uns von kürzlich begonnenen Untersuchungen an 1,3-Diphosphetanen wie **6** mit vermutlich planarem Vierring [42].

Die Berechnungen wurden an der Anlage Telefunken TR440 des Rechenzentrums der Universität Marburg durchgeführt. Wir danken Herrn H. Domnick von der Universität Karlsruhe für die Aufnahme, Herrn Dr. S. Berger von der Universität Marburg für seine Hilfe bei der Diskussion der NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn-Bad Godesberg für die Bereitstellung von Personal- (O. M.) und Sachmitteln, sowie dem Fonds der Chemie für gewährte Unterstützung.

Literatur

[1] XVIII. Mitteilung: G. Becker, Z. anorg. allg. Chem. **480**, 38 (1981).
[2] G. Becker u. O. Mundt, Z. anorg. allg. Chem. **462**, 130 (1980).
[3] G. Becker, W. Uhl u. H.-J. Wessely, Z. anorg. allg. Chem. **479**, 41 (1981).
[4] H. Oehme, E. Leissring u. H. Meyer, Tetrahedron Lett. **21**, 1141 (1980).
[5] G. Becker, G. Eichler u. W. Uhl, unveröffentlicht.
[6] E. Fluck in M. Grayson u. E. J. Griffith (Hrsg.): Topics in Phosphorus Chemistry **10**, 193 (1980).
[7] K. Issleib, H. Schmidt u. H. Meyer, J. Organomet. Chem. **160**, 47 (1978).
[8] R. Appel, V. Barth, F. Knoll u. I. Ruppert, Angew. Chem. **91**, 936 (1979).
[9] R. Appel u. B. Laubach, Tetrahedron Lett. **21**, 2497 (1980).
[10] K. Issleib, H. Schmidt u. H. Meyer, J. Organomet. Chem. **192**, 33 (1980).
[11] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme u. H. Meyer, Tetrahedron Lett. **1978**, 441.
[12] G. Becker, G. Gresser u. W. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **463**, 144 (1980).
[13] G. Becker, M. Rössler u. W. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **473**, 7 (1981).

[14] G. Becker u. W. Uhl, Z. anorg. allg. Chem. **475**, 35 (1981).
[15] G. Becker u. G. Uhl, unveröffentlicht.
[16] R. Appel u. V. Barth, Tetrahedron Lett. **21**, 1923 (1980).
[17] R. Appel, V. Barth, M. Halstenberg, G. Huttner u. J. v. Seyerl, Angew. Chem. **91**, 935 (1979).
[18] A. I. Kitaigorodskii, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961.
[19] a) U. Müller, R. Schmidt u. W. Massa, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979; b) P. Main, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, New York 1980; c) W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).
[20] G. M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
[21] D. T. Cromer u. J. B. Mann, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
[22] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
[23] G. Becker u. G. Gutekunst, Z. anorg. allg. Chem. **470**, 157 (1980).
[24] R. Appel u. M. Halstenberg, unveröffentlicht; s. auch: R. Appel, F. Knoll u. I. Ruppert, Angew. Chem. **93**, 771 (1981).
[25] G. Becker, M. Birkhahn, W. Massa u. W. Uhl, unveröffentlicht.
[26] J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, S. 184, Harper and Row Publ., New York 1972.
[27] D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam 1974.
[28] G. Becker u. G. Gutekunst, Z. anorg. allg. Chem. **470**, 144 (1980).
[29] R. S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog, Angew. Chem. **78**, 413 (1966).
[30] F. Sanz u. J. J. Daly, J. Chem. Soc. **A 1971**, 1083.
[31] F. A. Cotton u. B. A. Frenz, Tetrahedron **30**, 1587 (1974); R. M. Moriarty, Topics Stereochem. **8**, 271 (1974).
[32] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 3, S. 276, The Kynoch Press, Birmingham 1968.
[33] J. J. Daly, J. Chem. Soc. **A 1966**, 428 und frühere Arbeiten.
[34] J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1964**, 3799.
[35] G. Becker, O. Mundt u. M. Rössler, Z. anorg. allg. Chem. **468**, 55 (1980).
[36] J. Waser u. C.-S. Lu, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2035 (1944).
[37] R. K. Harris, Canad. J. Chem. **42**, 2275 (1964); E. G. Finer u. R. K. Harris, Mol. Phys. **12**, 457 (1967).
[38] H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 113, Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
[39] A. A. Bothner-By u. R. H. Cox, J. Phys. Chem. **73**, 1830 (1969); R. U. Lemieux, T. L. Nagabhushan u. B. Paul, Canad. J. Chem. **50**, 773 (1972); s. auch: J. Schraml u. J. M. Bellama in F. C. Nachod, J. J. Zuckerman u. E. W. Randall (Hrsg.): Determination of Organic Structures by Physical Methods **6**, 203 (1976); N. K. Wilson u. J. B. Stothers, Topics Stereochem. **8**, 1 (1974).
[40] J. Thiem u. B. Meyer, Org. Magn. Resonance **11**, 50 (1978).
[41] L. D. Quin, M. J. Gallagher, G. T. Cunkle u. D. B. Chesnut, J. Amer. Chem. Soc. **102**, 3136 (1980).
[42] G. Becker u. H.-J. Wessely, unveröffentlicht.
[43] L. F. Wuyts, D. F. van de Vondel u. G. P. van der Kelen, J. Organomet. Chem. **129**, 163 (1977); s. auch: G. M. Bodner u. M. Gaul, J. Organomet. Chem. **101**, 63 (1975).

Bei der Redaktion eingegangen am 9. März 1981.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. Gerd Becker, Dr. Werner Massa, Dr. Otto Mundt und cand. chem. Roland Schmidt, Fachbereich Chemie d. Philipps-Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg