

Synthese und Kristallstruktur eines $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -Diphosphaazulens sowie dreier 1-Phospha-1,6a-dihydropentalene

Synthesis and Crystal Structure of a $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -Diphosphaazulene and of Three 1-Phospha-1,6a-dihydropentalenes

Jürgen Silberzahn, Hans Pritzkow und Hans Peter Latscha*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Z. Naturforsch. **46b**, 197–201 (1991); eingegangen am 15. Juni 1990

Phosphororganische Azulene und Dihydropentalenes, Synthesis, Crystal Structure

The reaction of acetylene-bis(phosphonous-bisdimethylamide) (**1**) with tetraphenyl-cyclopentadienone (**2**) yields a 1-phospha-1,6a-dihydropentalene (**4**), which can be sulfurized with CS_2 to give the 1-thio-compound **5**, and oxidized with H_2O_2 to give the 1-oxo-compound **6**.

With dimethyl-acetylenedicarboxylate (**7**) an amazingly stable $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -diphosphaazulene (**8**) is generated, which reacts further with **7** to yield a $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -diphosphaazulene (**9**).

The preparation of the new molecules **4**, **5**, **6**, **9** and the crystal structures of **5** and **9** are reported.

Im Rahmen unserer Arbeiten über phosphororganische Verbindungen haben wir Umsetzungen mit dem Synthesebaustein Acetylen-bis(phosphonigsäure-bisdimethylamid) (**1**) [1] durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, daß das Reaktionsverhalten von **1** nicht durch die C,C-Dreifachbindung, sondern in besonderem Maße durch den nucleophilen Charakter der dreibindigen Phosphor-Atome bestimmt wird. So reagiert **1** z. B. mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) (**2**) nicht wie zunächst erwartet in einer Diels-Alder-Reaktion zu **3**, sondern es kommt zu einem nucleophilen Angriff des dreibindigen Phosphors in **1** auf die aktivierte Doppelbindung in **2** mit anschließender Umlagerung und Ringschluß zu **4** (Abb. 1).

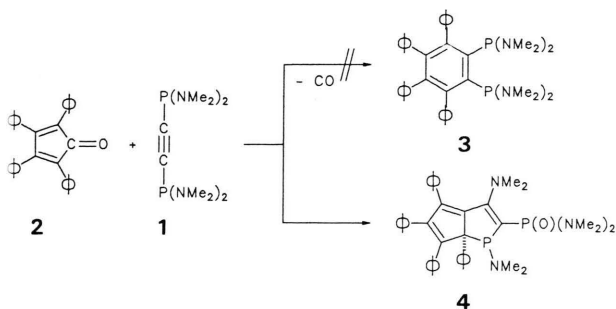


Abb. 1. Reaktionsverhalten von Acetylen-bis(phosphonigsäure-bisdimethylamid) (**1**).

Durch Umsetzung mit CS_2 bzw. H_2O_2 ließ sich das als amorphes Pulver erhaltene 1,3-Bis(dimethylamino)-4,5,6,6a-tetraphenyl-1-phospha-1,6a-dihydropentalen-2-phosphonsäure-bis(dimethylamid) (**4**) in die entsprechende 1-Thio-Verbindung **5**, bzw. 1-Oxo-Verbindung **6** überführen (Abb. 2).

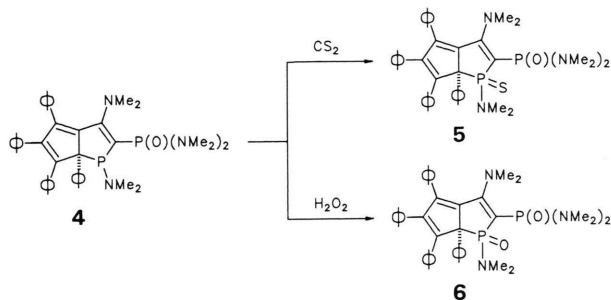


Abb. 2. Reaktionen des 1-Phospha-1,6a-dihydropentalens (**4**).

Die beiden Derivate **5** und **6** fallen kristallin an. Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Konstitution der 1-Thio-Verbindung **5** bestimmt und damit auch die der beiden Reaktionsprodukte **4** und **6** abgeleitet werden. Abb. 3 zeigt, daß das Ringsystem des Moleküls **5** nicht planar, sondern gefaltet ist.

Der Synthesebaustein Acetylen-bis(phosphonigsäure-bisdimethylamid) (**1**) reagiert auch mit anderen Molekülen, die aktivierte C,C-Mehrfachbindungen besitzen, unter nucleophilem Angriff und anschließendem Ringschluß. Durch Umsetzung mit dem Acetylendicarbonsäure-dimethyl-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. Latscha.

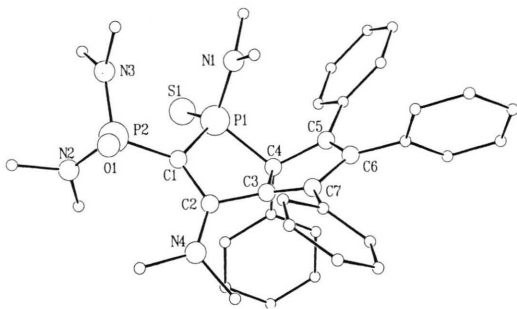


Abb. 3. Molekülstruktur des 1-Thio-1-phospha-1,6a-dihydropentalens (5).

ester (7) erhielten wir so ein $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -Diphosphapentalen (8) [2].

Ähnlich wie einige carbocyclische Pentalene [3, 4, 5] ließ sich auch 8 durch Umsetzung mit dem elektronenarmen Alkin 7 in einer [2+2]-Cycloaddition mit anschließender Ringöffnung in das entsprechende 1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-2,3,5,6,7,8-hexakis(methoxycarbonyl)- $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -diphosphaazulen (9) überführen (Abb. 4).

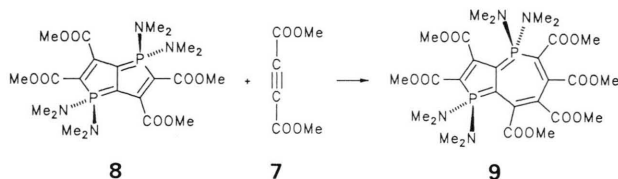


Abb. 4. Darstellung von $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -Diphosphaazulen (9).

Sowohl das Diphosphapentalen 8, als auch das Diphosphaazulen 9 besitzen aufgrund des „push-pull-Effekts“ der elektronenschiebenden Dimethylaminogruppen und der elektronenziehenden Estergruppen eine erstaunliche Stabilität gegenüber Wasser und Luftsauerstoff. Die π -Elektronen der beiden Verbindungen sind durch die Ausbildung ylidischer Strukturen nicht gleichmäßig über die Ringsysteme verteilt. Abb. 5 zeigt die Molekülstruktur des $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -Diphosphaazulens 9. Während sich durch den Fünfring annähernd eine Ebene legen läßt (Abweichungen zur besten Ebene $\pm 0,06 \text{ \AA}$), ist der Siebenring entlang der Linie P4 C7 abgeknickt. Der Winkel zwischen den Ebenen durch P4, C5, C6, C7 (max. Abweichung $\pm 0,10 \text{ \AA}$) und durch P4, C7, C8, C9, C10 (max. Abweichung $\pm 0,08 \text{ \AA}$) beträgt 41° .

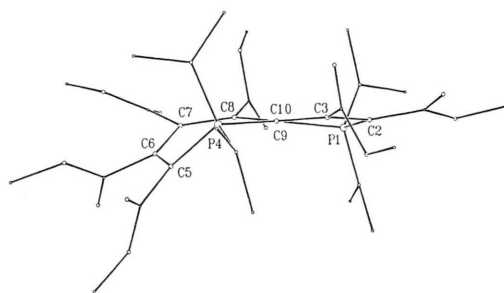
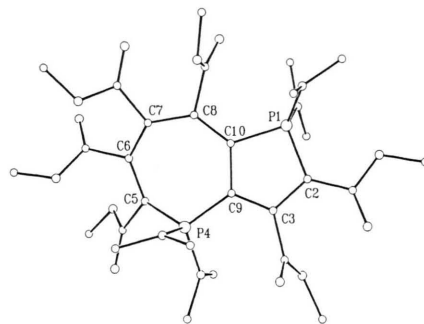


Abb. 5. Molekülstruktur des $1(\lambda^5),4(\lambda^5)$ -Diphosphaazulens (9) von oben und von der Seite (in Richtung der Achse C9–C10) gesehen.

Experimentelles

Darstellung von 1,3-Bis(dimethylamino)-4,5,6,6a-tetraphenyl-1-phospha-1,6a-dihydropentalen-2-phosphonsäure-bis(dimethylamid) (4)

17,3 g (0,045 mol) Tetracyclon 2 und 13,1 g (0,05 mol) Acetylen-bis(phosphonigsäure-bisdimethylamid) (1) [1] werden in 150 ml Benzol gelöst und 30 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der dunkelbraune Rückstand mehrmals mit Ether aufgekocht. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,0 g (42% d. Th.); Schmp.: $170-173^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2,22-2,90$ (m, 24H); 6,80–7,52 (m, 20H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 36,01-42,22$ (m); 91,80–162,79 (m, d, s der Ringgerüst-C und Aromaten-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , rel. ext. H_3PO_4): $\delta = 29,86$ (d); 96,52 (d); $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 104,4 \text{ Hz}$. MS (70 eV, 170°C): $m/e = 646$ (32%, M^+). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, P).

Darstellung von 1,3-Bis(dimethylamino)-1-thio-4,5,6,6a-tetraphenyl-1-phospha-1,6a-dihydropentalen-2-phosphonsäure-bis(dimethylamid) (5)

2,0 g (0,0031 mol) **4** werden mit 50 ml CS_2 versetzt und 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren der orangeroten Lösung vom gebildeten zähen Rückstand und Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein orangerotes Öl, das beim Abkühlen kristallisiert. Das tiefgelbe Kristallpulver wird mit kaltem CS_2 und mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Beim langsamen Eindampfen der CS_2 -Lösung erhält man **5** in Form gelber Kristalle.

Ausbeute: 0,8 g (40% d. Th.); Schmp.: 184–186 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2,52–3,42 (m, 24 H); 6,80–7,91 (m, 20 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 36,40–43,49 (m); 94,52–161,83 (m, d, s der Ringgerüst-C und Aromaten-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , rel. ext. H_3PO_4): δ = 24,25 (d); 73,02 (d); $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 36,4 Hz. MS (70 eV, 200 °C): m/e = 678 (100%, M^+). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, P, S).

Darstellung von 1,3-Bis(dimethylamino)-1-oxo-4,5,6,6a-tetraphenyl-1-phospha-1,6a-dihydropentalen-2-phosphonsäure-bis(dimethylamid) (6)

Zu einer Lösung von 3,3 g (0,0051 mol) **4** in 200 ml Aceton werden 200 ml 35-proz. H_2O_2 auf einmal hinzugegeben. Die gelbe Reaktionslösung erwärmt sich dabei leicht und es scheiden sich farblose Kristallfitter ab. Nach 5 min Rühren wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und das weiße Kristallpulver im Vakuum bei 80 °C getrocknet.

Ausbeute: 2,9 g (86% d. Th.); Schmp.: 238–241 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2,59–2,79 (m, 24 H); 7,00–8,03 (m, 20 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 36,18–42,29 (m); 93,88–162,85 (m, d, s der Ringgerüst-C und Aromaten-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , rel. ext. H_3PO_4): δ = 24,77 (d); 36,97 (d); $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 32,0 Hz. MS (70 eV, 200 °C): m/e = 662 (100%, M^+). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, P).

Darstellung von 1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-2,3,5,6,7,8-hexakis(methoxycarbonyl)-1(λ^5),4(λ^5)-diphosphaazulen (9)

2,95 g (0,0054 mol) 1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-2,3,5,6,7,8-tetrakis(methoxycarbonyl)-1(λ^5),4(λ^5)-diphosphapentalen **8** [2] und 1,5 g (0,01 mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**7**)

werden in 20 ml Xylol gelöst und 2 h unter Rückfluß gekocht. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene tiefviolette Rückstand wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 gelöst und säulenchromatographisch getrennt (Al_2O_3 neutral, Aktivität 1, Laufmittel: Essigester/Hexan, 10:1). Beim langsamen Eindampfen der Lösung erhält man **9** in Form tiefvioletter Kristalle.

Ausbeute: 0,7 g (19% d. Th.); Schmp.: 190–192 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2,55 (d, 12 H); 2,65 (d, 12 H); $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ = 10,6 Hz; δ = 3,48 (s, 3 H); 3,50 (s, 3 H); 3,55 (s, 3 H); 3,66 (s, 3 H); 3,69 (s, 3 H); 3,79 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 37,58 (s); 37,67 (s); 50,37 (s); 51,02 (s); 51,45 (s); 52,10 (s); 52,27 (s); 52,70 (s); 71,0–171,2 (m, d, s der Ringgerüst-C und Carbonyl-C). $^{31}\text{P-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , rel. ext. H_3PO_4): δ = 49,94 (d); 63,80 (d); $^3J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ = 44,7 Hz. MS (70 eV, 200 °C): m/e = 688 (58%, M^+). Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, P).

Röntgenstrukturanalyse von 5 und 9: [6]

5: $\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{OP}_2\text{S}$, M = 678,8, Raumgruppe $\text{C}2/c$, a = 26,155(15), b = 17,466(8), c = 20,266(12) Å, β = 126,69(3)°, Z = 8, V = 7424,5 Å³, d_{calc} = 1,22 g cm⁻³. Intensitätsmessung: Syntex R3-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Wyckoffscan, θ_{max} = 22°, hkl -Bereich: –26,0 – 22,18, 21, 5183 gemessene Reflexe, davon 3683 unabhängige, beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], keine Absorptionskorrektur, Kristallgröße 0,3·0,3·0,4 mm, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 1,7 cm⁻¹.

Strukturbestimmung: Direkte Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Methylgruppen und Phenylringe mit Wasserstoffatomen als starre Gruppen verfeinert, 418 Variable, R = 0,046, R_w = 0,060, w = 4,0/(($\sigma(F)$)² + 0,0004· F^2), Restelektronendichte 0,3 e Å⁻³.

9: $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$, M = 688,6, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, a = 11,350(11), b = 13,078(12), c = 13,188(12) Å, α = 113,15(7), β = 107,45(7), γ = 96,45(8)°, Z = 2, V = 1657,2 Å³, d_{calc} = 1,38 g cm⁻³. Intensitätsmessung: Siemens-Stoe AED2-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -scan, θ_{max} = 25°, hkl -Bereich: –13, –15,0 – 13,15, 15, 5850 gemessene Reflexe, davon 3502 unabhängige, beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur, Kristallgröße 0,4·0,8·0,7 mm, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 1,5 cm⁻¹.

Strukturbestimmung: Direkte Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Methylgruppen mit Wasserstoffatomen als starre Gruppen verfeinert, 459 Variable, R = 0,050, R_w = 0,055, w = 1,6/

Tab. I. Atomparameter für **5**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\bar{u}$
P 1	0,13463(4)	0,86107(5)	0,17317(5)	0,039
S 1	0,04368(4)	0,87556(6)	0,11779(6)	0,057
P 2	0,13435(4)	0,81271(5)	0,02524(5)	0,046
C 1	0,16234(13)	0,87255(16)	0,11170(17)	0,037
C 2	0,21126(14)	0,92796(17)	0,14760(18)	0,038
C 3	0,23740(13)	0,93837(16)	0,23417(18)	0,037
C 4	0,18683(13)	0,93901(17)	0,24768(18)	0,040
C 5	0,22360(14)	0,91920(17)	0,33779(18)	0,041
C 6	0,28689(14)	0,91910(18)	0,37194(18)	0,043
C 7	0,29601(14)	0,92951(16)	0,30678(17)	0,038
O 1	0,18893(11)	0,78982(14)	0,02547(14)	0,064
N 1	0,15997(12)	0,77811(15)	0,22229(16)	0,049
C 8	0,1265(2)	0,7365(2)	0,2486(3)	0,072
C 9	0,22414(17)	0,7492(2)	0,2586(2)	0,066
N 2	0,07743(14)	0,85723(19)	−0,05772(16)	0,066
C 10	0,0537(3)	0,8227(4)	−0,1372(3)	0,125
C 11	0,04927(19)	0,9301(2)	−0,0625(3)	0,077
N 3	0,10131(14)	0,73513(17)	0,02896(18)	0,064
C 12	0,0340(2)	0,7270(3)	−0,0068(3)	0,103
C 13	0,1373(3)	0,6654(3)	0,0647(3)	0,103
N 4	0,23466(12)	0,96880(14)	0,11505(15)	0,045
C 14	0,21456(18)	0,9608(2)	0,0307(2)	0,061
C 15	0,27831(17)	1,0328(2)	0,1596(2)	0,063
C 16	0,12427(11)	1,04817(12)	0,14556(11)	0,056
C 17	0,10657(11)	1,12503(12)	0,12818(11)	0,068
C 18	0,12405(11)	1,17563(12)	0,19176(11)	0,075
C 19	0,15924(11)	1,14935(12)	0,27273(11)	0,074
C 20	0,17693(11)	1,07248(12)	0,29011(11)	0,061
C 21	0,15945(11)	1,02189(12)	0,22653(11)	0,045
C 22	0,12649(9)	0,92000(12)	0,33333(11)	0,052
C 23	0,09286(9)	0,89722(12)	0,36345(11)	0,063
C 24	0,12276(9)	0,85268(12)	0,43452(11)	0,066
C 25	0,18628(9)	0,83092(12)	0,47549(11)	0,061
C 26	0,21991(9)	0,85369(12)	0,44537(11)	0,050
C 27	0,19002(9)	0,89823(12)	0,37430(11)	0,045
C 28	0,38257(11)	0,84582(13)	0,48333(15)	0,063
C 29	0,43146(11)	0,83334(13)	0,56644(15)	0,095
C 30	0,43894(11)	0,88265(13)	0,62581(15)	0,122
C 31	0,39755(11)	0,94444(13)	0,60208(15)	0,109
C 32	0,34867(11)	0,95693(13)	0,51898(15)	0,073
C 33	0,34118(11)	0,90762(13)	0,45960(15)	0,050
C 34	0,36232(8)	0,88109(11)	0,26555(11)	0,044
C 35	0,41806(8)	0,88280(11)	0,27100(11)	0,056
C 36	0,46898(8)	0,92894(11)	0,32973(11)	0,065
C 37	0,46417(8)	0,97336(11)	0,38302(11)	0,061
C 38	0,40843(8)	0,97164(11)	0,37757(11)	0,049
C 39	0,35751(8)	0,92551(11)	0,31884(11)	0,038

 $\bar{u}$ ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten u-Tensors.Tab. II. Atomparameter für **9**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\bar{u}$
P 1	0,26514(9)	0,45492(8)	0,23580(9)	0,032
C 2	0,1114(3)	0,4731(3)	0,2121(3)	0,037
C 3	0,0360(3)	0,3851(3)	0,2213(3)	0,033
P 4	0,02075(9)	0,19928(8)	0,27187(8)	0,030
C 5	0,1352(3)	0,1720(3)	0,3761(3)	0,031
C 6	0,2419(3)	0,1376(3)	0,3554(3)	0,032
C 7	0,3042(3)	0,1559(3)	0,2844(3)	0,032
C 8	0,3057(3)	0,2459(3)	0,2483(3)	0,029
C 9	0,0951(3)	0,3050(3)	0,2453(3)	0,031
C 10	0,2256(3)	0,3188(3)	0,2438(3)	0,030
N 1	0,3696(3)	0,5619(3)	0,3582(3)	0,045
C 11	0,3291(5)	0,6301(5)	0,4535(4)	0,071
C 12	0,5086(4)	0,5827(5)	0,3983(6)	0,088
N 2	0,3221(3)	0,4438(3)	0,1318(3)	0,042
C 13	0,2492(5)	0,3492(4)	0,0128(4)	0,063
C 14	0,3893(6)	0,5451(5)	0,1300(6)	0,085
N 3	−0,0477(3)	0,0779(3)	0,1492(3)	0,039
C 19	−0,0759(5)	−0,0319(4)	0,1542(4)	0,060
C 20	−0,1207(4)	0,0748(4)	0,0353(4)	0,057
N 4	−0,0862(3)	0,2495(3)	0,3234(3)	0,036
C 21	−0,0404(4)	0,3466(4)	0,4435(4)	0,051
C 22	−0,2165(4)	0,1805(4)	0,2826(4)	0,054
C 15	0,0627(4)	0,5525(3)	0,1729(4)	0,042
O 1	−0,0487(3)	0,5527(3)	0,1366(3)	0,064
O 2	0,1567(3)	0,6324(2)	0,1801(3)	0,053
C 16	0,1135(5)	0,7100(4)	0,1340(5)	0,071
C 17	−0,1022(4)	0,3838(4)	0,2011(4)	0,038
O 3	−0,1918(3)	0,3146(3)	0,1141(3)	0,051
O 4	−0,1113(2)	0,4741(2)	0,2893(2)	0,045
C 18	−0,2371(4)	0,4946(4)	0,2670(5)	0,069
C 23	0,0966(4)	0,1578(3)	0,4678(4)	0,041
O 5	−0,0114(3)	0,1194(3)	0,4556(3)	0,059
O 6	0,1974(3)	0,1972(2)	0,5716(2)	0,052
C 24	0,1676(6)	0,1774(5)	0,6626(4)	0,088
C 25	0,3014(4)	0,0743(3)	0,4237(3)	0,037
O 7	0,4119(3)	0,1036(3)	0,4891(3)	0,053
O 8	0,2153(3)	−0,0179(2)	0,4030(2)	0,044
C 26	0,2601(5)	−0,0856(4)	0,4631(5)	0,068
C 27	0,3938(4)	0,0827(4)	0,2593(4)	0,041
O 9	0,4979(3)	0,1148(3)	0,2604(4)	0,080
O 10	0,3448(2)	−0,0261(2)	0,2339(2)	0,045
C 28	0,4310(5)	−0,1004(4)	0,2265(5)	0,071
C 29	0,4124(4)	0,2633(3)	0,2051(4)	0,036
O 11	0,5102(3)	0,3370(3)	0,2596(3)	0,054
O 12	0,3782(3)	0,1833(3)	0,0917(2)	0,056
C 30	0,4767(5)	0,1812(6)	0,0423(5)	0,091

P1–S1	1,947(1)	P2–N3	1,633(4)	C4–C21	1,557(4)
P1–C1	1,788(5)	C1–C2	1,411(4)	C5–C6	1,360(5)
P1–C4	1,880(3)	C2–C3	1,465(5)	C5–C27	1,493(5)
P1–N1	1,656(3)	C2–N4	1,342(5)	C6–C7	1,487(6)
P2–C1	1,779(3)	C3–C4	1,502(6)	C6–C33	1,483(3)
P2–O1	1,480(3)	C3–C7	1,358(3)	C7–C39	1,477(5)
P2–N2	1,630(3)	C4–C5	1,510(4)		
C4–P1–S1	114,8(1)	C7–C3–C2	134,5(3)	C6–C5–C4	108,5(3)
C4–P1–C1	94,4(2)	C7–C3–C4	110,5(3)	C7–C6–C5	109,9(2)
C2–C1–P1	109,8(2)	C3–C4–P1	98,3(2)	C6–C7–C3	107,5(3)
C3–C2–C1	109,5(3)	C5–C4–P1	115,9(2)		
C4–C3–C2	112,8(2)	C5–C4–C3	103,0(2)		

Tab. III. Abstände (Å) und Winkel (°) für **5**.

P1–C2	1,739(4)	C3–C17	1,507(6)	C6–C7	1,404(7)
P1–C10	1,838(4)	P4–C5	1,767(4)	C6–C25	1,517(7)
P1–N1	1,634(2)	P4–C9	1,744(5)	C7–C8	1,433(6)
P1–N2	1,648(4)	P4–N3	1,641(3)	C7–C27	1,493(6)
C2–C3	1,421(6)	P4–N4	1,640(4)	C8–C10	1,395(6)
C2–C15	1,425(7)	C5–C6	1,402(6)	C8–C29	1,515(6)
C3–C9	1,393(6)	C5–C23	1,472(7)	C9–C10	1,480(5)
C10–P1–C2	94,1(2)	C7–C6–C5	130,0(4)	C10–C9–P4	124,4(3)
C3–C2–P1	109,1(3)	C8–C7–C6	127,6(3)	C8–C10–P1	125,5(3)
C9–C3–C2	117,3(3)	C10–C8–C7	131,7(3)	C9–C10–P1	106,1(2)
C9–P4–C5	110,0(1)	P4–C9–C3	123,1(3)	C9–C10–C8	128,4(3)
C6–C5–P4	121,3(3)	C10–C9–C3	112,6(3)		

Tab. IV. Abstände (Å) und Winkel (°) für **9**.

($\sigma(\text{F})^2 + 0,0004 \cdot \text{F}^2$), Restelektronendichte 0,5 e Å⁻³.

Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX-76 und SHELXS-86 [7] durchgeführt.

Die Atomparameter für **5** und **9** sowie die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. I bis Tab. IV zusammengefaßt.

[1] W. Kuchen und K. Koch, Z. Anorg. Allg. Chem. **394**, 74 (1972).

[2] J. Silberzahn, H. Pritzkow und H. P. Latscha, Angew. Chem. **102**, 815 (1990); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **29**, 799 (1990).

[3] K. Hafner, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 222 (1980).

[4] K. Hafner, H. Diehl und H. U. Süss, Angew. Chem. **88**, 121 (1976).

[5] E. LeGoff, Am. Soc. **84**, 3975 (1962).

[6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54813, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge 1976; SHELXS-86, Univ. Göttingen (1986).