

176. 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-butadien

von Hubert Schmidbaur*, Klaus Dziwok, Gabriele Reber¹⁾ und Gerhard Müller¹⁾

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching

(4.VIII.87)

2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-butadiene

A method for synthesis of the title compound is described, using the readily available 2,3-bis(diphenylphosphino)-1,3-butadiene (**1**) as the starting material. For the protection of the diene system, **1** is first converted into the 1,4-dibromo- and 1,4-dichloro derivatives **2a** and **b**, respectively, by addition of Br₂ or Cl₂, respectively. The structure of **2b** has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The molecule has a centrosymmetrical (*E*)-configuration. Reduction of the phosphinoyl groups by HSiCl₃ (to give the bis(diphenylphosphino) compound **3**), followed by removal of the Cl-atoms using Zn powder, affords the bis(diphenylphosphino)butadiene **4**. Compounds **3** and **4** give quaternary phosphonium salts **5** and **6**, respectively, on addition of CH₃OSO₂F or CH₃I. The sulfur analogue of **1** is formed on treatment of **4** with elemental sulfur.

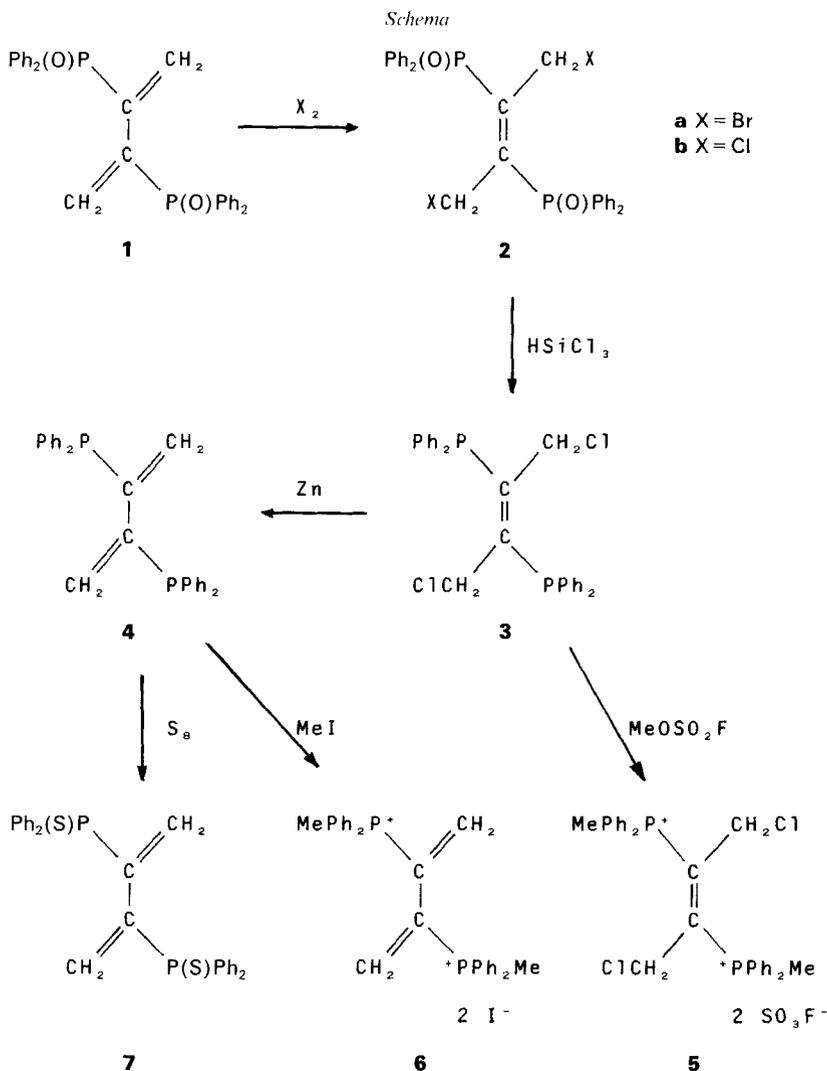
Einführung. – Phosphan-Liganden mit den unterschiedlichsten Bindungsgerüsten spielen in vielen Bereichen der Koordinationschemie eine herausragende Rolle. Daneben sind tertiäre Phosphane mit funktionellen Gruppen wichtige Substrate für weitere Umsetzungen in der organischen und element-organischen Chemie. Vor diesem Hintergrund ist es erstaunlich, dass Phosphane mit Butadien-Gerüst bisher nahezu ohne Beachtung geblieben sind, obwohl gerade solche Baueinheiten vielfältige synthetische Möglichkeiten bieten sollten. Es sei in diesem Zusammenhang nur auf die (Co)polymerisation, die *Diels-Alder*-Reaktion oder die Komplex-Bildung an den P-Atomen und am Olefin-Teil hingewiesen. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass die mangelnde Beschäftigung mit Phosphino-butadienen schlichtweg in dem schlechten Zugang zu solchen Verbindungen begründet war.

Als es kürzlich gelang, aus billigen und in grösseren Mengen verfügbaren Ausgangsstoffen auf einfachem Wege 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-butadien (**1**; *Schema*) in guten Ausbeuten herzustellen [1], schien nun auch ein Weg zum zugehörigen ditertiären Phosphin eröffnet. Wir berichten hier über die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Untersuchungen [2].

Direkte Reduktionsversuche und Schutzgruppen. – Das ditertiäre Bis(phosphin-oxid) **1** wird aus 2-Butin-1,4-diol und Ph₂PCl erhalten. Mechanistisch gesehen ist es dabei das Produkt zweier (2,3)-sigmatroper Umlagerungen einer Phosphinigsäure-ester-Vorstufe [1] [2].

Auf der Suche nach Wegen zum entsprechenden Phosphan wurden zunächst direkte Reduktionsverfahren erprobt. Es zeigte sich aber, dass weder mit HSiCl₃ [3] noch mit

¹⁾ Röntgenstrukturanalyse.



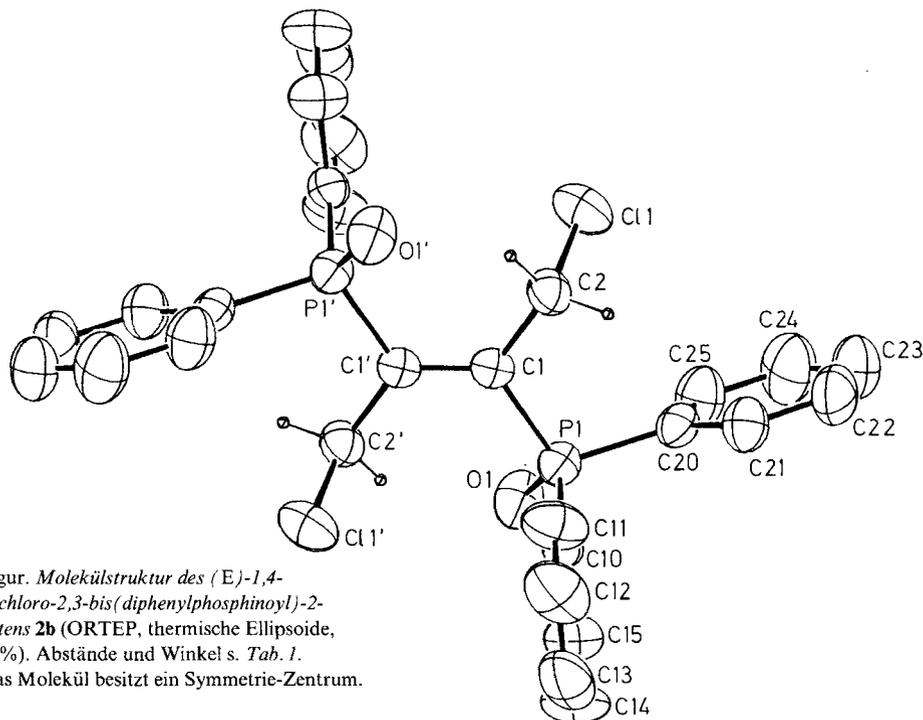
LiAlH_4 [4] eine selektive (P=O)-Reduktion zu erreichen ist. In beiden Fällen kommt es zu tiefereifenden Veränderungen auch im Butadien-Gerüst, die nicht weiter verfolgt wurden. Es musste daher zunächst das Dien-Gerüst geschützt werden. Hierzu wurde, nachdem Versuche nach dem Konzept der *Diels-Alder*-Addition ebenfalls fehlgeschlagen waren, die *Halogenierung* gewählt, die sich als vorläufig vorteilhafteste reversible Schutzmethode erwies.

Die Addition von 1 mol-equiv. Br_2 an **1** gelingt in Benzol oder CHCl_3 als Lösungsmittel in guten Ausbeuten. Der Reaktionsverlauf kann leicht an der raschen Entfärbung verfolgt werden. Ein Überschuss Br_2 wird unter Standardbedingungen nicht mehr addiert. Demgegenüber muss die *Chlorierung* von **1** in wässrigem EtOH durchgeführt werden.

Spektroskopische Untersuchungen und eine Röntgenstrukturanalyse (von **2b**, s. u.) haben übereinstimmend nachgewiesen, dass die Halogenierungsprodukte **2a** und **2b** die 1,4-Dihalogen-Derivate sind. Es wurden weder 1,2-Dihalogen-Isomere noch höher halogenierte Produkte gefunden.

Eine Addition von I_2 an **1** gelingt nicht. Im Lichte der Problemstellung war es dann weiter sehr aufschlussreich, dass beim Versuch eines Cl/I-Austausches in **2b** mit NaI sofort die Freisetzung von elementarem Iod und die Rückbildung von **1** beobachtet wurde. Damit war bereits gezeigt, dass die Halogen-Addition an **1** umkehrbar war, Halogen also als Schutzgruppe geeignet war (*Schema*).

Röntgenstrukturanalyse von 2b. – Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in der *Figur* dargestellt. Es ist erkennbar, dass das Chlorierungsprodukt von **1** ein in der (*E*)-Form vorliegendes 2-Buten-Gerüst besitzt, das an C(2) und C(3) die Phosphinoyl-



Figur. Molekülstruktur des (*E*)-1,4-Dichloro-2,3-bis(diphenylphosphinoyl)-2-butens **2b** (ORTEP, thermische Ellipsoide, 50%). Abstände und Winkel s. Tab. 1. Das Molekül besitzt ein Symmetrie-Zentrum.

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in der Molekülstruktur von **2b**. (Standardabweichungen in Klammern. Zur Atomnummerierung vgl. die *Figur*.)

Cl(1)–C(2)	1,798(3)	Cl(1)–C(2)–C(1)	110,7(2)
C(2)–C(1)	1,510(3)	C(2)–C(1)–P(1)	116,0(1)
C(1)–C(1')	1,342(4)	C(1)–P(1)–C(10)	104,0(1)
P(1)–C(1)	1,843(2)	C(1)–P(1)–C(20)	107,8(1)
P(1)–C(10)	1,800(2)	C(1)–P(1)–O(1)	113,3(1)
P(1)–C(20)	1,801(2)	O(1)–P(1)–C(10)	113,4(1)
P(1)–O(1)	1,485(2)	O(1)–P(1)–C(20)	110,7(1)
		C(10)–P(1)–C(20)	107,1(1)

Gruppen und an C(1) und C(4) die Halogen-Atome trägt. Die Mitte der olefinischen Doppelbindung stellt ein kristallographisches Inversionszentrum dar. Abstände und Winkel des Moleküls lassen im übrigen keine Besonderheiten erkennen (*Tab. 1*). Das Resultat dieser Strukturanalyse ist jedoch insofern bedeutungsvoll, als es nachträglich die Revision [1] der zunächst falschen Strukturangaben [5] für das Produkt der Umsetzung von 2-Butin-1,4-diol mit Ph_2PCI bestätigt. Weiter gibt das Strukturbild einen Hinweis darauf, dass bei **1** und seinen Folgeprodukten jeweils mit der *s-trans*-Konfiguration gerechnet werden muss, was für das Reaktionsverhalten entsprechende Konsequenzen hat.

Reduktion und Enthalogenerung. – Die Reduktion der (P=O)-Bindungen in **2b** gelingt durch mehrstündiges Kochen mit HSiCl_3 in Toluol. Hierbei werden weder die noch verbliebene (C=C)-Bindung noch die Halogen-Substituenten angegriffen. Die Ausbeuten an **3** sind jedoch nicht immer befriedigend und lagen bei den wiederholten Versuchen selten über 50% (Maximum: 68%).

Das Bis(diphenylphosphin) **3** kann mit Zn-Pulver in Benzol/Eisessig zur gesuchten Titelverbindung **4** enthalogeneriert werden. Diese Methode ist der schon angedeuteten Reaktion mit Iodid vorzuziehen, da bei letzterer P-Oxidation zu erwarten ist. Die Ausbeuten sind mit über 50% akzeptabel (*Schema*).

Derivatisierungen. – Sowohl die Dichlor-Verbindung **3** als auch das reduzierte Endprodukt **4** können erschöpfend quartärisiert werden. Während im letzteren Fall CH_3I als Methylierungsmittel ausreicht, wird für **3** mit Vorteil $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{F}$ eingesetzt. Die bei diesen Umsetzungen in guten Ausbeuten gebildeten Phosphonium-Salze **5** und **6** sind mit den üblichen analytischen Methoden leicht charakterisierbar. Sie sind wichtige Vorstufen für die entsprechenden Ylide.

Von **4** wurde durch Umsetzung mit S_8 die Bis(thiophosphinoyl)-Verbindung hergestellt. Sie entspricht in ihren Eigenschaften und spektroskopischen Daten dem Oxid **1**.

Die hier vorgestellten Verbindungen stellen neue Ligand-Systeme für Metalle aus vielen Bereichen des Periodensystems dar. Bei chelatisierender Koordination an die P-Atome in **4** oder an die O- und S-Atome in **1** bzw. **7** wird das Butadien-Gerüst von der *s-trans*- in die *s-cis*-Konfiguration umorientiert und so auch für die Dien-Reaktionen z. B. vom Typ der *Diels-Alder*-Addition prädestiniert. Mit dem Studium solcher Reaktionen sind wir beschäftigt.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm)* vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Hoechst AG*. Knapsack und Frankfurt. Der *Wacker-Chemie*, Burghausen, danken wir für wertvolle Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Arbeiten wurden zum Abschluss von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 ausgeführt. Lsgm. und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Geräte: *Jeol PMX 60*, *Jeol FX 60* und *Bruker XL 90* (NMR), *Perkin Elmer 577* (IR) und *Varian MAT 311 A* (MS).

(E)-1,4-Dibromo-2,3-bis(diphenylphosphinoyl)-2-buten (**2a**). *s-trans*-2,3-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,3-butadien (1,0 g, 2,2 mmol) [1] wird in 50 ml Benzol durch Erwärmen gelöst und mit 0,113 ml Br_2 (2,2 mmol) in 20 ml Benzol versetzt. Es bildet sich ein farbloser voluminöser Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, mit etwas Benzol gewaschen und i. V. getrocknet: 1,1 g (81%) **2a**. Schmp. 207°. IR (KBr): 1180 (PO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,70 (Virtualdublett ($A_2A'2XX'$), $J = 16,4$, 2 CH_2Br); 7,4–8,2 (*m*, 4 C_6H_5). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 29,4 (*t* (AXX'),

$J = 21,5$, CH_2Br); 128,5 (t (AXX'), $J = 12,7$, C(3)); 130,5 (AXX' , $J = 124,0$, C(1)); 132,4 (AXX' , $J = 9,8$, C(2)); 132,6 (s , C(4)); 150,3 (AXX' , $J = 104,5$, CP). ^1H -gekoppelt: 29,4 (tt , $^1J(\text{C},\text{H}) = 155,8$, CH_2Br). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 31,83 (s). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (614,26): C 54,70, H 3,91, Br 26,02; gef.: C 54,10, H 3,98, Br 25,95.

(*E*)-1,4-Dichloro-2,3-bis(diphenylphosphino)-2-buten (**2b**). Butadien **1** (5,13 g, 11,3 mmol) wird in einer Mischung von 30 ml EtOH und 5 ml H_2O gelöst. In diese Mischung wird bis zum Abklingen der exothermen Reaktion langsam Cl_2 -Gas eingeleitet (ca. 5 h). Nach Abziehen der Lsgm. i. V. wird der Rückstand mit wenig EtOH aufgeköcht, abfiltriert und i. V. getrocknet: 3,6 g (61%) **2b**. Schmp. 232°. IR (KBr): 1180 (PO). ^1H -NMR (CDCl_3): 4,75 ($A_2A'2XX'$, $J = 16,4$, 2 CH_2Cl); 7,4–8,2 (m , 4 C_6H_5). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 41,3 (AXX' , $J = 21,5$, CH_2Cl); 128,3 (AXX' , $J = 11,7$, C(3)); 130,6 (AXX' , $J = 123,0$, C(1)); 132,2 (AXX' , $J = 9,8$, C(2)); 132,5 (s , C(4)); 150,7 (AXX' , $J = 103,5$, CP). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 31,92 (s). EI-MS (70 eV): 523 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (525,35): C 64,0, H 4,57, Cl 13,51; gef.: C 63,9, H 4,63, Cl 13,12.

(*E*)-1,4-Dichloro-2,3-bis(diphenylphosphino)-2-buten (**3**). Buten **2b** (2,0 g, 3,81 mmol) wird in 40 ml Toluol suspendiert, mit 5 ml HSiCl_3 (49,5 mmol, Überschuss) versetzt und bis zur Auflösung unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird solange verdünnte wässr. NaOH zugesetzt, bis sich der zunächst entstehende Niederschlag wieder auflöst. Die org. Phase wird abgetrennt, 3mal mit H_2O gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Das Solvens wird dann abgezogen, der Rückstand mit wenig EtOH aufgeköcht, abfiltriert und i. V. getrocknet: 1,2 g (68,3%) **3**. Schmp. 161° (Zers.). ^1H -NMR (CDCl_3): 4,48 ($A_2A'2XX'$, $J = 2,5$, 2 CH_2Cl); 7,1–7,7 (m , 4 C_6H_5). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 43,4 (AXX' , $J = 38,1$, CH_2Cl); 128,5 (AXX' , $J = 6,8$, C(3)); 129,1 (s , C(4)); 133,9 (AXX' , $J = 20,5$, C(2)); C(1) ist von C(2) verdeckt; 150,9 (AXX' , $J = 55,7$, CP). ^{31}P -NMR (CDCl_3): – 5,70 (s). EI-MS (70 eV): 492 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{P}_2$ (493,35): C 68,2, H 4,87, Cl 14,38; gef.: C 68,0, H 5,04, Cl 14,20.

s-trans-2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,3-butadien (**4**). Buten **3** (430 mg, 0,87 mmol) wird in einer Mischung aus 30 ml Benzol und 5 ml Eisessig gelöst, mit 1,0 g Zn-Staub (Überschuss) versetzt und mehrere h gerührt. Die Benzol-Phase wird vom Niederschlag abgezogen und der Niederschlag mit H_2O und Benzol ausgeschüttelt. Anschliessend wird die dabei gewonnene Benzol-Phase abgetrennt und i. V. eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig MeOH aufgeköcht, filtriert und i. V. getrocknet: 200 mg (54,3%) **4**. Schmp. 115°. ^1H -NMR (CDCl_3): 4,9, 6,2 ($AA'BB'XX'$, $J = 8,0$, 9,0, 2 CH_2); 7,35 (s , 4 C_6H_5). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 125,8 (AXX' , $J = 22,5$, CH_2); 128,3 (AXX' , $J = 7,8$, C(3)); 128,7 (s , C(4)); 134,1 (AXX' , $J = 18,5$, C(2)); 135,3 (AXX' , $J = 7,8$, C(1)); 148,1 (AXX' , $J = 72,3$, CP). ^1H -gekoppelt: 125,8 (tt , $^1J(\text{C},\text{H}) = 159,7$). ^{31}P -NMR (CDCl_3): – 6,58 (s). EI-MS (70 eV): 422 (M^+). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{P}_2$ (422,45): C 79,60, H 5,74; gef.: C 78,48, H 5,62.

[(*E*)-3-Chloro-1-(chloromethyl)-2-(methyl-diphenylphosphonio)prop-1-enyl](methyl)(diphenyl)phosphonium-bis(fluorosulfat) (**5**). Buten **3** (450 mg, 0,913 mmol) wird in 15 ml CH_2Cl_2 bei -79° mit 1 ml Fluoroschwefelsäuremethylester (Überschuss) versetzt und 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. V. getrocknet: 520 mg (79%) **5**. Schmp. 177°. IR (KBr): 1440, 1110 (CH_3). ^1H -NMR (CF_3COOH): 2,63 ($A_3A'3XX'$, $J = 12$, 2 CH_3); 4,0 ($A_2A'2XX'$, $J = 16$, 2 CH_2Cl); 7,2–7,8 (m , 4 C_6H_5). ^{13}C -NMR ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CD}_3\text{NO}_2$): 11,9 (AXX' , $J = 87,9$, CH_3); 44,2 (AXX' , $J = 20,5$, CH_2Cl); 117,7 (AXX' , $J = 110,3$, C(1)); 132,5 (AXX' , $J = 13,7$, C(2)); 135,0 (AXX' , $J = 9,8$, C(3)); 138,1 (s , C(4)); 145,8 (AXX' , $J = 91,8$, CP). ^{31}P -NMR (CF_3COOH): 24,13 (s). Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_2$ (721,53): C 49,94, H 4,16; gef.: C 49,04, H 4,16.

(Methyl)[*s*-trans-1-methylidene-2-(methyl-diphenylphosphonio)prop-2-enyl](diphenyl)phosphonium-diiodid (**6**). Butadien **4** (200 mg, 0,473 mmol) wird in 0,5 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1 ml MeI (Überschuss) versetzt. Nach mehrstündigem Rühren wird der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. V. getrocknet: 140 mg (42%) **6**. Schmp. 253°. IR (KBr): 1440, 1110 (CH_3). ^1H -NMR (CF_3COOH): 2,85 ($A_3A'3XX'$, $J = 12,5$, 2 CH_3); 7,05, 7,15 ($AA'BB'XX'$, $J = 20$, 7,6, 2 CH_2); 7,8–8,1 (d , 4 C_6H_5). ^{13}C -NMR ($\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CD}_3\text{NO}_2$): 8,8 (AXX' , $J = 65,4$, CH_3); 117,8 (AXX' , $J = 92,8$, C(1)); 132,3 (AXX' , $J = 12,7$, C(2)); 134,9 (AXX' , $J = 9,8$, C(3)); 137,6 (s , C(4)); 147,6 (AXX' , $J = 12,7$, CH_2). ^{31}P -NMR (CF_3COOH): 24,7 (s). Anal. ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{I}_2\text{P}_2$ (706,33): C 51,01, H 4,28; gef.: C 49,70, H 4,27.

s-trans-2,3-Bis(diphenylthiophosphino)-1,3-butadien (**7**). Butadien **4** (241 mg, 0,57 mmol) und 36,6 mg S_8 (1,14 mmol) werden in 15 ml THF gelöst und 2 d bei RT. gerührt. Anschliessend wird das Lsgm. i. V. abgezogen: 277 mg (100%) **7**. Schmp. 175°. IR (KBr): 630 (PS). ^1H -NMR (CDCl_3): 5,55, 6,60 ($AA'BB'XX'$, $J = 20$, 42, 2 CH_2); 7,3–8,2 (m , 4 C_6H_5). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 128,3 (AXX' , $J = 12,7$, C(3)); 131,5 (AXX' , $J = 102,5$, C(1)); 131,5 (s , C(4)); 132,2 (AXX' , $J = 10,7$, C(2)); 135,0 (AXX' , $J = 13,7$, CH_2); 137,0 (AXX' , $J = 82,0$, CP). ^1H -gekoppelt: 135,0 (tt , $^1J(\text{C},\text{H}) = 162,1$). ^{31}P -NMR (CDCl_3): 46,1 (s). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{P}_2\text{S}_2$ (486,56): C 69,12, H 4,97; gef.: C 68,90, H 5,02.

Röntgenstrukturanalyse von **2b**. Die Substanz ($\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2$, $M_r = 525,36$) kristallisiert aus heissem EtOH in monoklinen Stäbchen, $a = 6,006(1)$, $b = 18,707(2)$, $c = 11,903(1)$ Å, $\beta = 101,25(1)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $V = 1311,7$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1,330$ gcm⁻³ für $Z = 2$ bei 22° . $F(000) = 544$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3,9$ cm⁻¹. Auf einem Vierkreis-Dif-

fraktometer *Enraf-Nonius CAD4*, wurden die integrierten Intensitäten von 2604 Reflexen gemessen (θ - 2θ scan, $\Delta\omega = 0,8 + 0,35 \tan\theta$, Scan-Geschwindigkeit $1-10^\circ \text{ min}^{-1}$, *hkl*-Bereich +8, +22, ± 15 , $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,594 \text{ \AA}^{-1}$, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator). Der Intensitätsverlauf dreier, periodisch gemessener Monitorreflexe (420, 093, 068) ergab eine Abnahme von nur 0,2% während der Messzeit. Von 2291 singulären Reflexen wurden 1744 als beobachtet eingestuft ($F_0 \geq 4,0\sigma(F_0)$). Die Struktur wurde mit *Patterson*-Methoden gelöst (SHELXS-86). Alle H-Atome wurden gefunden. Die Koordinaten aller Schweratome wurden anisotrop, die der H-Atome isotrop verfeinert; $R = 0,033$, $R_w = 0,029$ für 202 verfeinerte Parameter ($w = 1/(\sigma^2(F_0) + kF_0^2)$). Die letzte Differenz-*Fourier*-Synthese ergab Maxima und Minima der Restelektronendichte von $+0,24/-0,21 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Angaben zu Messmethodik, Datenreduktion und Verfeinerung, sowie die Quellen der verwendeten Streukurven und benützten Programme finden sich in [6]. Vollständige Parameter- und Strukturfaktorenlisten wurden hinterlegt²⁾ (vgl. auch *Tab. 2*).

Tab.2. *Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter der Nicht-H-Atome in 2b.* ($U_{\text{eq}} = (U_1 U_2 U_3)^{1/3}$, wo U_1 , U_2 und U_3 die Eigenwerte der U_{ij} -Matrix bedeuten. Standardabweichungen in Klammern.)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cl(1)	-0,2018(1)	0,6512(1)	0,4431(1)	0,073
P(1)	-0,0007(1)	0,4887(1)	0,3102(1)	0,040
O(1)	0,2458(2)	0,4894(1)	0,3082(1)	0,051
C(1)	-0,0640(3)	0,5121(1)	0,4511(2)	0,034
C(2)	-0,2715(4)	0,5580(1)	0,4493(2)	0,047
C(10)	-0,1307(4)	0,4025(1)	0,2789(2)	0,043
C(11)	-0,3112(5)	0,3787(2)	0,3233(3)	0,064
C(12)	-0,4040(6)	0,3115(2)	0,2973(4)	0,076
C(13)	-0,3168(8)	0,2680(2)	0,2274(4)	0,078
C(14)	-0,1390(10)	0,2905(2)	0,1818(4)	0,085
C(15)	-0,0434(6)	0,3579(2)	0,2062(3)	0,071
C(20)	-0,1515(4)	0,5505(1)	0,2065(2)	0,042
C(21)	-0,3766(5)	0,5429(2)	0,1530(2)	0,055
C(22)	-0,4752(6)	0,5931(2)	0,0726(2)	0,067
C(23)	-0,3516(6)	0,6496(2)	0,0451(3)	0,074
C(24)	-0,1286(6)	0,6571(2)	0,0977(3)	0,079
C(25)	-0,0278(6)	0,6082(2)	0,1777(2)	0,063

REFERENCES

- [1] T. Pollok, H. Schmidbaur, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1085.
- [2] K. Dziwok, Diplomarbeit, Techn. Univ. München, 1987.
- [3] H. Fritzsche, U. Hasserodt, F. Korte, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 171.
- [4] T. Imamoto, T. Takeyama, T. Kusumoto, *Chem. Lett.* **1985**, 1491.
- [5] R. C. Müller, US Patent 3299015, 1967.
- [6] H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 976.

²⁾ Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein Leopoldshafen 2. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CDS 52 626, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.