

5,8,9-Tri-*tert*-butyltetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonaphosphan\*

VON KARL-FRIEDRICH TEBBE UND MAGDA FEHÉR

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 17. April 1986; angenommen am 13. Februar 1987)

**Abstract.**  $C_{12}H_{27}P_9$ ,  $M_r = 450 \cdot 11$ , monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 11 \cdot 304 (2)$ ,  $b = 11 \cdot 055 (2)$ ,  $c = 17 \cdot 880 (5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91 \cdot 84 (2)^\circ$ ,  $V = 2233 \cdot 2 \text{ \AA}^3$ ,  $D_m = 1 \cdot 32$ ,  $D_x = 1 \cdot 339 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0 \cdot 71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0 \cdot 6784 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 936$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $R_F = 0 \cdot 031$  for 3357 reflections ( $|F_o| > 0$ ). The P atoms form a skeleton analogous to that of delta-cyclane. Within the  $P_9$  unit the bond lengths and bond angles vary over wide ranges [ $2 \cdot 172 \leq d(\text{P-P}) \leq 2 \cdot 231 \text{ \AA}$ ,  $\phi(\text{P-P-P}) \simeq 60^\circ$ ,  $88 \cdot 79 \leq \phi(\text{P-P-P}) \leq 109 \cdot 28^\circ$ ]. The geometric parameters of the substituents are quite normal [ $d(\text{P-C}) = 1 \cdot 895 (10)$ ,  $d(\text{C-C}) = 1 \cdot 524 (7)$ ,  $d(\text{C-H}) = 0 \cdot 96 (4) \text{ \AA}$ ,  $100 \cdot 56 \leq \phi(\text{P-P-C}) \leq 107 \cdot 97$ ,  $\bar{\phi}(\text{P-C-C}) = 105 \cdot 9 (7)$  and  $115 \cdot 2 (4)$ ,  $\bar{\phi}(\text{C-C-C}) = 109 \cdot 9 (8)$ ,  $\bar{\phi}(\text{C-C-H}) = 110 (3)$ ,  $\bar{\phi}(\text{H-C-H}) = 109 (3)^\circ$ ].

**Einleitung.** Polycyclische Organophosphane  $P_nR_m$  ( $m < n$ ) unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur sind neuerdings durch gezielte Darstellung zugänglich (Baudler, 1982, 1984; Baudler & Arndt, 1984). Die hier vorgestellte Verbindung Tri-*tert*-butyl-nonaphosphan  $P_9(t\text{-Bu})_3$  lässt sich durch Enthalogenierung von *t*-BuPCl<sub>2</sub> und PCl<sub>3</sub> mit Magnesium neben anderen Cyclophosphanen gewinnen und unter spektroskopischer Kontrolle chromatographisch als Gemisch (4:1) zweier Konfigurationsisomerer abtrennen (Baudler, Aktalay, Kazmierczak & Hahn, 1983). Bei anschließender Kristallisation aus Tetrahydrofuran wird das häufigere und stabilere Isomer in reiner Form erhalten (Baudler, Hahn, Arndt, Koll, Kazmierczak & Därr, 1986). Ziele der Kristallstrukturanalyse sind die Bestätigung der aus dem <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum hergeleiteten Konstitution als Deltacyclan-analoges  $P_9$ -Gerüst, die Absicherung der Konfiguration für das durch Kristallisation abtrennbare Isomer und schließlich die Vermessung des unsymmetrischen, wegen der Kondensation einer  $P_2(4)$ -Brücke an das  $P_7(3)$ -Nortricyclen-System aus mehreren Typen unterschiedlich umgebener und sterisch beanspruchter Phosphoratome aufgebauten Moleküls. Deltacyclan-analoge Strukturelemente  $P_9(3)$  sind in molekularen Verbin-

dungen strukturell bisher nicht charakterisiert worden. Sie sind aber Teil der im  $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{P}_{16}^-$  (von Schnerring, Manriquez & Höhne, 1981) und der im  $\text{Li}_4\text{P}_{26} \cdot 16\text{THF}$  (Tebbe, Fehér & Baudler, 1985) vorliegenden Polyanionen  $\text{P}_{16}^{2-}$  und  $\text{P}_{26}^{2-}$ . Selbst das Nortricyclen-System  $P_7(3)$  ist bisher erst in wenigen molekularen Verbindungen wie  $P_7(M\text{Me}_3)_3$  mit  $M = \text{Si}$  (Höhne & von Schnerring, 1978), Ge, Sn (Fritz, Hoppe, Höhne, Weber, Mujica, Manriquez & von Schnerring, 1983) und Pb (Weber, Mujica & von Schnerring, 1982) vermessen worden. Da inzwischen weitere Verbindungen mit Phosphor-Käfigen dargestellt werden konnten (Baudler, 1984), kommt der hier beschriebenen Struktur bei deren Konstitutionsermittlung eine Schlüsselrolle zu.

**Experimentelles.** Hellgelbe, durchscheinende Tafeln aus THF bei 243 K;  $F_p \simeq 380 \text{ K}$ , thermisch stabil, als kristalliner Festkörper nur mäßig oxidations- und hydrolyseempfindlich. Dichtebestimmung mit der Schwebemethode in konz. MnSO<sub>4</sub>-Lösung. Unregelmäßiges Kristallbruchstück (Kantenlängen  $\leq 0,3 \text{ mm}$ ), festgeklemmt in einer Glaskapillare und dann unter Argon eingeschmolzen. CAD-4 Enraf-Nonius, Mo K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, 50 kV/32 mA, Scintillationszähler;  $\omega/\theta$ -Abtastung, Abtastbreite  $\Delta\omega = \pm(0,85 + 0,35 \tan \theta)^\circ$ , Apertur 4,0(1,0 + 1,0  $\tan \theta$ ) mm<sup>2</sup>, variable Abtastgeschwindigkeit  $1,55 \leq v \leq 6,71^\circ \text{ min}^{-1}$ ;  $\sin \theta/\lambda \leq 0,60 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0 \leq h \leq 7$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-21 \leq l \leq 21$  und  $8 \leq h \leq 13$ ,  $0 \leq k \leq 13$ ,  $-21 \leq l \leq 21$ ; 6563 Reflexe, davon 3919 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0,023$ ), davon 3357 mit  $|F_o| > 0$  und wegen offensichtlicher Änderung des Kristalls gegen Ende der Messung mit  $h \leq 9$  bei den Verfeinerungen berücksichtigt (s.u.), Meßzeit 135,7 h. Anisotrope zeitliche Intensitätsabnahme der Kontrollreflexe 600, 046 und 508, Korrektur nach  $K = \exp(\beta t)$  mit  $\beta = 0,091 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ( $1 \leq K \leq 1,045$ ). Lp-Korrektur, keine Korrektur der Absorptionseffekte, Zuordnung der Standardabweichungen über die Poisson-Statistik und Fehlerfortpflanzung. Gitterparameter aus den Winkelpositionen von 18 Reflexen mit  $9 \leq \theta \leq 23^\circ$ , 600, 012, 0, 0, 12, 046, 508, 504, 340 und ihren symmetrisch Äquivalenten. Eindeutige Zuordnung der Raumgruppe  $P2_1/c$  auf Grund der Laue-Symmetrie  $2/m$  und der Auslösungen  $l = 2n+1$  für  $h0l$  und

\* Beiträge zur Strukturchemie phosphorhaltiger Ketten und Ringe. 15. Teil 14: Tebbe, Heinlein & Fehér (1985).

$k = 2n+1$  für  $0k0$ . Lösung des Vorzeichenproblems durch Anwendung der 'Direkten Methoden' auf den uneingeschränkten Datensatz, Entnahme der Phosphor-Lagen aus der  $E$ -Map ( $R_F = 0,233$ ), Kohlenstoff-Lagen aus  $F$ -Synthesen, zunächst isotrope ( $R_F = 0,085$ ), dann anisotrope Verfeinerung ( $R_F = 0,052$ ) der P- und C-Lagen über  $|F_o|$  nach der Methode der kleinsten

Tabelle 1. Atomlagen und isotrope Temperaturkoeffizienten (Standardabweichung)

Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter sind nach  $U = (1/6\pi^2)[\beta_{11}a^2 + \beta_{22}b^2 + \beta_{33}c^2 + \beta_{12}abc\cos\beta + \beta_{23}bcc\cos\alpha]$  berechnet worden.

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{\AA}^2)$
P1	0,32753 (5)	0,00193 (5)	0,33550 (3)	0,0369 (1)
P2	0,16342 (6)	-0,09185 (5)	0,29957 (3)	0,0469 (1)
P3	0,01944 (5)	0,01525 (5)	0,34851 (3)	0,0465 (1)
P4	0,08318 (5)	-0,15036 (5)	0,40521 (3)	0,0464 (1)
P5	0,18482 (5)	-0,06697 (4)	0,49969 (3)	0,0362 (1)
P6	0,28150 (5)	0,07553 (4)	0,44458 (3)	0,0337 (1)
P7	0,11179 (5)	0,16061 (5)	0,41307 (3)	0,0380 (1)
P8	0,15704 (5)	0,26775 (4)	0,31440 (3)	0,0357 (1)
P9	0,32943 (5)	0,18489 (5)	0,28510 (3)	0,0361 (1)
C5	0,2947 (2)	-0,1842 (2)	0,5334 (1)	0,0417 (5)
C51	0,3671 (2)	-0,1249 (2)	0,5963 (1)	0,0702 (8)
C52	0,2217 (2)	-0,2880 (2)	0,5650 (2)	0,0688 (8)
C53	0,3751 (2)	-0,2326 (2)	0,4737 (1)	0,0656 (8)
C8	0,2054 (2)	0,4154 (2)	0,3608 (1)	0,0447 (6)
C81	0,2535 (2)	0,4953 (2)	0,2988 (1)	0,0645 (8)
C82	0,0936 (3)	0,4709 (2)	0,3901 (2)	0,0750 (9)
C83	0,2999 (2)	0,4028 (2)	0,4230 (1)	0,0565 (6)
C9	0,3156 (2)	0,1616 (2)	0,1798 (1)	0,0453 (6)
C91	0,3295 (3)	0,2884 (2)	0,1466 (1)	0,0694 (8)
C92	0,4195 (2)	0,0821 (3)	0,1584 (1)	0,0707 (8)
C93	0,1995 (2)	0,1079 (2)	0,1510 (1)	0,0553 (6)

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Bindungswinkel (°) (Standardabweichung)

P1—P2	2,203 (1)	P5—P6	2,172 (1)
—P6	2,191 (1)	P6—P7	2,194 (1)
—P9	2,215 (1)	P7—P8	2,199 (1)
P2—P3	2,215 (1)	P8—P9	2,231 (1)
—P4	2,218 (1)	P5—C5	1,881 (2)
P3—P4	2,203 (1)	P8—C8	1,903 (2)
—P7	2,220 (1)	P9—C9	1,902 (2)
P4—P5	2,213 (1)		
P2—P1—P6	102,27 (3)	C5—P5—P6	107,97 (7)
—P9	109,28 (3)	—P4	106,19 (7)
P6—P1—P9	91,65 (3)	C8—P8—P7	100,56 (7)
P1—P2—P3	104,82 (3)	—P9	102,34 (7)
—P4	104,63 (3)	C9—P9—P1	106,12 (7)
P3—P2—P4	59,59 (3)	—P8	104,09 (7)
P2—P3—P4	60,26 (3)	P5—C5—C51	105,9 (1)
—P7	104,66 (3)	—C52	106,0 (2)
P4—P3—P7	102,76 (3)	—C53	114,9 (1)
P2—P4—P3	60,15 (3)	108,18 (4)	
—P5		P3—P4—P5	99,16 (3)
P3—P4—P5		P8—C8—C81	106,4 (1)
P4—P5—P6	102,26 (3)	—C82	105,5 (2)
P1—P6—P5	105,77 (3)	—C83	115,1 (2)
—P7	99,28 (3)	P5—P6—P7	88,79 (3)
P5—P6—P7		P9—C9—C91	104,7 (1)
P3—P7—P6	102,47 (3)	—C92	106,7 (1)
—P8	95,18 (3)	—C93	115,6 (1)
P6—P7—P8	102,30 (3)		
P7—P8—P9	101,23 (3)		
P1—P9—P8	105,04 (3)		

Quadrat. Einschränkung des Datensatzes (s.o.), H-Lagen aus  $\Delta F$ -Synthesen, deren freie Verfeinerung mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor. 298 Parameter,  $R_F = 0,031$ ,  $wR_F = 0,031$ ,  $S = 1,036$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + (0,040|F|)^2$ , kein Hinweis auf sekundäre Extinktion. Relative Parameterverschiebung im letzten Verfeinerungsschritt  $|\Delta|/\sigma \leq 0,7$ ,  $d \leq 0,0005 \text{ \AA}$ ,  $\Delta p \leq 0,25 \text{ e \AA}^{-3}$ . Atomformfaktoren für H, C, P und Dispersionskorrekturen aus den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Rechenanlage PDP 11/23+ der Chemischen Institute der Universität zu Köln, Programm-System *SDP-Plus* (Frenz, 1978).

**Diskussion.** Die Lageparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet, wichtige Abstände und Bindungswinkel in Tabelle 2 angegeben. Die Bezeichnung der Atome geht aus Fig. 1 hervor.\*

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die aus spektroskopischen Untersuchungen hergeleitete Konstitution des Moleküls als 5,8,9-Tri-*tert*-butyltetracyclo-[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>]nonaphosphan. Das in grober Näherung spiegelsymmetrische Deltacyclan-analoge  $P_9(3)$ -Gerüst wird aus dem Nortricyclen-analogen  $P_7(3)$ -Käfig durch Ankondensieren einer  $P_2(4)$ -Brücke aufgebaut. Dadurch werden die im Nortricyclen der Spitze benachbarten Brückennatome strukturell in zwei an die externe Zweierbrücke gebundene Brückenkopfatome und in ein Organyl-substituiertes Brückennatom differenziert. Diese  $P_9(3)$ -Einheit wird auch in einem Polyanion

\* Listen mit den H-Lagen, den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, den Abständen, Bindungswinkel, Torsionswinkel und den Strukturfaktoren, ferner Bilder des Moleküls mit Blick in Richtung der und senkrecht zur externen Brücke, in Richtung der Moleküllachse und mit den freien Elektronenpaaren an den Phosphor-Atomen sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 43790: 28 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

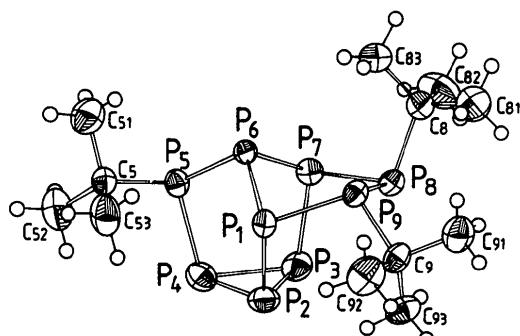


Fig. 1. Bild des Moleküls mit thermischen Ellipsoiden für die Phosphor- und Kohlenstoffatome (die dargestellten Ellipsoide umschließen den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den Mittelpunkt des Atoms bei  $T = 293 \text{ K}$ ) und dem Bezeichnungsschema für die Atome.

$P_{16}^{2-}$  beobachtet (von Schnering *et al.*, 1981), in welchem zwei dieser Gruppen über die  $P_2(4)$ -Hantel als gemeinsamer Null-Brücke verknüpft sind. In dem hier beobachteten Konfigurationsisomeren, die sich auf der Hantel und das der externen Brücke gegenüberliegende Phosphoratom im Käfig so durch *tert*-Butyl-Gruppen substituiert, daß sich diese sperrigen Substituenten ebenso wie die freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen gegenseitig möglichst wenig behindern (Fig. 1).

Der  $P_7(3)$ -Kern des Moleküls wird aus einem fast regulären Dreiring und drei gegenüber dem 'Briefumschlag' geringfügig verdrillten Fünfringen aufgebaut. Durch die Ergänzung zum  $P_9(3)$ -Gerüst entsteht ein weiterer, stärker verdrillter Fünfring und ein Sechsring mit der Konformation eines nur halb verdrillten Bootes. Bedingt durch die sperrigen Substituenten und als Folge der ausnahmslos gespannten Ringe überdecken die Bindungslängen zwischen den Phosphor-Atomen bei einem Mittelwert  $\bar{d}(P-P) = 2,21$  (2) Å einen vergleichsweise großen Bereich. Der größte Wert  $d(P8-P9) = 2,231$  Å wird erwartungsgemäß zwischen den Phosphor-Atomen der externen Zweierbrücke beobachtet, da sich hier der sterische Einfluß der beiden zueinander benachbarten sperrigen Substituenten und die  $\psi$ -tetraedrische Konfiguration der Brückenkopf-Atome des Nortricyclen-Käfigs bemerkbar machen. Der kürzeste Abstand  $d(P5-P6) = 2,172$  Å liegt zwischen der Spitze des  $P_7(3)$ -Käfigs und dem der Zweierbrücke gegenüberliegenden, durch die *tert*-Butyl-Gruppe substituierten Brückennatom vor. Die restlichen Bindungslängen zerfallen in zwei Klassen mit  $\bar{d}(P-P) = 2,198$  (5) [2,191  $\leq d(P-P) \leq 2,203$ ] und  $\bar{d}(P-P) = 2,216$  (2) [2,213  $\leq d(P-P) \leq 2,220$  Å], bleiben aber insgesamt in dem für Phosphor-Phosphor-Einfachbindungen typischen Bereich. Eine strenge Zuordnung nach Struktur- und Bindungsmerkmalen wie Ringgröße, Verbrückung oder Substitution lässt sich jedoch nicht erkennen. Auch die Mittelwerte  $\bar{d}(P_{\text{Basis}}-P_{\text{Basis}}) = 2,212$  (7)  $\simeq \bar{d}(P_{\text{Basis}}-P_{\text{Brücke}}) = 2,212$  (7)  $> \bar{d}(P_{\text{Brücke}}-P_{\text{Spitze}}) = 2,186$  (10) Å der drei Typen von Phosphor-Phosphor-Bindungen im Nortricyclen-Teil des Moleküls folgen nur teilweise dem sonst beobachteten Gang (Fritz *et al.*, 1983). Die ungleichartige Substitution an den Brückennatomen des  $P_7(3)$ -Käfigs führt hier sowohl zu einer Beeinflussung einzelner Abstände als auch zu einer merklichen Dehnung der Bindungen zum Basis-Dreieck. Deshalb liegt der Abstand der Spitze zur Basis mit  $d = 3,179$  Å etwas oberhalb des sonst beobachteten Bereichs (Fritz *et al.*, 1983).

Als Folge der durch die Ringverknüpfungen und die sperrigen Substituenten verursachten Spannungen variieren auch die Bindungswinkel innerhalb des  $P_9(3)$ -Käfigs stark. Die drei unterschiedlichen Bindungswinkel an der Spitze des  $P_7(3)$ -Käfigs verdeutlichen seine durch die unterschiedliche Substitution der drei

Brückennatome verursachte Verzerrung. Der abgesehen von den Winkeln im Basis-Dreiring mit  $\bar{\phi}(P-P-P) = 60,0$  (4)° kleinste Wert  $\phi(P5-P6-P7) = 88,79$ ° lässt sich mit dem Raumbedarf der *tert*-Butyl-Gruppe am Brückennatom P5 erklären. Während der der externen Brücke gegenüberliegende Winkel  $\phi(P1-P6-P7) = 99,28$ ° in den üblichen Bereich fällt, ist der dritte Wert  $\phi(P1-P6-P5) = 105,77$ ° als Folge der erzwungenen Verkleinerung des ersten deutlich größer. Die dreizählige Achse durch die Spitze des Nortricyclen-Gerüsts und den Schwerpunkt der Basisfläche wird folglich aufgehoben, wobei aber das durch die Brückennatome definierte Dreieck der Basisfläche parallel bleibt [ $\tau(P2-P3-P4/P1-P5-P7) = 179,37$  (2)°]. Die Bindungswinkel an den Brückennatomen sind mit  $\bar{\phi}(P-P-P) = 102,32$  (10)° nahezu gleich und erreichen den für  $\psi$ -tetraedrische Konfiguration erwarteten Wert. Ähnliches gilt auch für diejenigen an der Basis mit  $\bar{\phi}(P-P-P) = 104,2$  (8)°, sofern diese der wie eine Klammer wirkenden externen Zweierbrücke benachbart sind. Die beiden restlichen Winkel dieses Typs [ $\phi(P-P-P) = 99,16$ , 108,18°] zeigen erneut, daß das durch die *tert*-Butyl-Gruppe substituierte Brückennatom durch die sperrigen Substituenten aus der symmetrischen Position weggedrängt wird. Im Bereich der ankondensierten Zweierbrücke variieren die Bindungswinkel erwartungsgemäß stark. Insbesondere verursacht der Raumbedarf des Substituenten am Atom P9 die stärkste beobachtete Winkelauflaufweitung  $\phi(P2-P1-P9) = 109,28$ °. Aus dem gleichen Grund ist die externe Zweierbrücke  $P_2(4)$  merklich verdrillt [ $\tau(P7-P8-P9-P1) = 22,61$ °]. An dieser sind die *tert*-Butyl-Gruppen *trans*-ständig angeordnet [ $\tau(C-P-P-C) = -122,49$ °]. Ihre Stellung zum  $P_9(3)$ -Käfig ist durch *syn*-axiale Anordnung der freien Elektronenpaare an den Atomen P2 und P9 sowie P6 und P8, diejenige der *tert*-Butyl-Gruppe am Brückennatom P5 durch *syn*-axiale Anordnung der freien Elektronenpaare an den Atomen P1 und P5 festgelegt. Die letztere ist ungefähr parallel zur externen Zweierbrücke und vom Atom P7 weggerichtet. Die Abstände im Bereich der Substituenten entsprechen ebenso wie die Bindungswinkel der Erwartung.

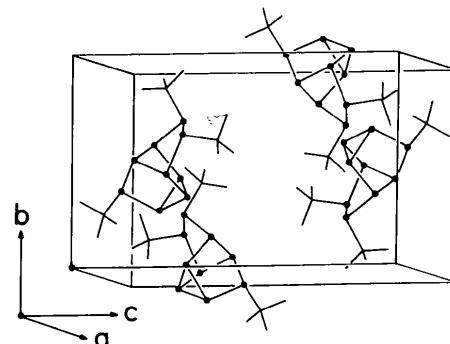


Fig. 2. Kristallstruktur.

Das Molekül hat die Punktsymmetrie 1 ( $C_1$ ). Im Kristall (Fig. 2) liegt nur eins der beiden bei Raumtemperatur nach rascher Isomerisierung in Lösung beobachteten Konfigurationsisomeren, die sich auf Grund des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums in der Stellung der *tert*-Butyl-Gruppe am Atom P5 unterscheiden, als Enantiomeren-Paar vor. Bemerkenswerte zwischenmolekulare Wechselwirkungen werden nicht beobachtet. Die Kontaktabstände zwischen Wasserstoffatomen beginnen bei 2,58 Å [ $\text{H}(6)\cdots\text{H}(13)$ ].

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit Frau Prof. Dr. M. Baudler und Frau Dr. K. Kazmierczak, die uns die Kristalle überlassen und Anregungen für die Diskussion der Ergebnisse gegeben haben. Bei der Durchführung der Messung hat uns Frau Dr. U. Georgy unterstützt. Diese Arbeit wurde durch eine Sachmittelspende des Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Genannten.

#### Literatur

- BAUDLER, M. (1982). *Angew. Chem.* **94**, 520–539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 492–532.
- BAUDLER, M. (1984). *Z. Chem.* **24**, 352–365.
- BAUDLER, M., AKTALAY, Y., KAZMIERCZAK, K. & HAHN, J. (1983). *Z. Naturforsch. Teil B*, **38**, 428–433.
- BAUDLER, M. & ARNDT, V. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 275–283.
- BAUDLER, M., HAHN, J., ARNDT, V., KOLL, B., KAZMIERCZAK, K. & DÄRR, E. (1986). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **538**, 7–20.
- FRENZ, B. A. (1978). *The Enraf-Nonius CAD-4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Solution. In Computing in Crystallography*, herausgegeben von H. SCHENK, R. OLTHOF-HAZELKAMP, H. VAN KONINGSVELD & G. C. BASSI, S. 64–71. Delft Univ. Press.
- FRITZ, G., HOPPE, K. D., HÖNLE, W., WEBER, D., MUJICA, C., MANRIQUEZ, V. & VON SCHNERING, H. G. (1983). *J. Organomet. Chem.* **249**, 63–80.
- HÖNLE, W. & VON SCHNERING, H. G. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 171–182.
- International Tables for X-ray Crystallography (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Gegenwärtiger Verteiler D. Reidel, Dordrecht.)
- SCHNERING, H. G. VON, MANRIQUEZ, V. & HÖNLE, W. (1981). *Angew. Chem.* **93**, 606–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 594.
- TEBBE, K.-F., FEHÉR, M. & BAUDLER, M. (1985). *Z. Kristallogr.* **170**, 180–181.
- TEBBE, K.-F., HEINLEIN, TH. & FEHÉR, M. (1985). *Z. Kristallogr.* **172**, 89–95.
- WEBER, D., MUJICA, C. & VON SCHNERING, H. G. (1982). *Angew. Chem.* **94**, 869–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 863.

*Acta Cryst.* (1987). **C43**, 1311–1313

## Structure of 2-Morpholino-4-phenylbicyclo[3.3.1]nonan-9-one\*

BY VEDAVATI G. PURANIK, S. S. TAVALE AND T. N. GURU ROW†

*National Chemical Laboratory, Pune 411008, India*

AND K. V. LAKSHMY AND G. K. TRIVEDI

*Indian Institute of Technology, Bombay 400076, India*

(Received 12 October 1986; accepted 26 January 1987)

**Abstract.**  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ ,  $M_r = 299.4$ , orthorhombic,  $Pcab$ ,  $a = 7.781(1)$ ,  $b = 9.959(1)$ ,  $c = 43.031(4)$  Å,  $V = 3334.5(6)$  Å $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $D_m = 1.21$ ,  $D_x = 1.19$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.7107$  Å,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.082$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1296$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.057$  for 875 reflections. The bicyclo[3.3.1]nonane system adopts a boat-chair conformation. The ring with the morpholine and phenyl substituents is in a boat conformation while the other ring has a chair conformation. The morpholine ring adopts a chair conformation.

**Introduction.** Bicyclo[3.3.1]nonanes are useful synthetic intermediates and have been used in the synthesis of naturally occurring compounds (Evans, Hewson & Wadsworth, 1985). Some of the bicyclo[3.3.1]nonan-9-one derivatives have also been employed in perfume and flavour compositions (Kretschmar & Herbert, 1970). Considerable debate exists in the literature regarding the exact conformation of 2,4-disubstituted bicyclo[3.3.1]nonan-9-one systems. A simplified synthesis of 2-morpholino-4-phenylbicyclo[3.3.1]nonan-9-one was achieved in a one-pot reaction (Lakshmy, Geetha & Trivedi, 1985) of cyclohexanone, morpholine and cinnamaldehyde in tetrahydrofuran in the presence of anhydrous  $\text{CeCl}_3$ . The crude solid when recrystallized from hexane gave colourless single crystals of the

\* NCL Communication No. 3932.

† To whom correspondence should be addressed.