Bis(triphenylphosphoniumylidyl)phosphane

Bis(triphenylphosphoniumylidyl)phosphanes

G. Jochem, A. Schmidpeter*, H. Nöth**

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, D-80333 München

Z. Naturforsch. 51b, 267-276 (1996); eingegangen am 10. Juli 1995

Ylides, Transylidation, Phosphenium Ions, Michaelis Arbusov Rearrangement, Diphosphanes

Bis(ylidyl)phosphanes can be prepared from ylides and dichlorophosphanes or from bis-(ylidyl)phosphenium chlorides and organolithium compounds. By substituting in bis(ylidyl)phosphenium chlorides the chloride ion for more basic anions, a large variety of bis(ylidyl)phosphanes is accessible. They can be protonated at the ylidic carbon atoms, but alkylated and oxidized at the central phosphorus atom. As shown by ³¹P NMR in solution and by Xray investigation of the crystal, the lone pair at the tervalent phosphorus is generally oriented synperiplanar to both phosphonio groups.

Einleitung und Übersicht

Lange bekannt ist die Umsetzung von Phosphoniumyliden **A** mit *Mono*chlorphosphanen. Sie führt durch Umylidierung zu den Ylidylphosphanen **B** und ist durch zahlreiche Beispiele belegt [1–15]. Dagegen kennt man nur einen Fall ($\mathbf{R}' =$ Me_2N , $\mathbf{R} = \mathbf{H}$), in dem die entsprechende Reaktion mit einem *Di*chlorphosphan (nämlich Methyldichlorphosphan) zu einem Bis(ylidyl)phosphan **D** (X = Me) führt [4]. Das u. W. einzige andere bekannte Bis(ylidyl)phosphan ($\mathbf{R}' = Ph$, $\mathbf{R} = CN$, X = $NiPr_2$) wurde durch Umsetzung des Natriumsalzes des entsprechenden Ylids mit dem Dichlorphosphan gewonnen [16].

Im ersten Abschnitt dieses Beitrags berichten wir über Reaktionen von Triphenylphosphoniumyliden **A** ($\mathbf{R'} = \mathbf{Ph}$) mit Phenyldichlorphosphan. Sie führen nur zum Teil über das Ylidylchlorphosphan **C** hinaus zum Bis(ylidyl)phosphan **D**; in den übrigen Fällen reicht die Elektrophilie der PClX-Gruppe von **C** für die Zweitsubstitution nicht mehr aus.

Die Umsetzung von **A** ($\mathbf{R}' = \mathbf{Ph}$, $\mathbf{R} = \mathbf{Alkyl}$, Aryl) mit Phosphortrichlorid liefert in der ersten Stufe Ylidyldichlorphosphane **E** [17] und in der zweiten Bis(ylidyl)phospheniumchloride **F** [18].



Deren Kationen können basische Anionen zu Bis(ylidyl)phosphanen **D** addieren. Darüber wird im dritten Abschnitt berichtet. Auf diesem Weg wird in einem Fall auch ein Tris(ylidyl)phosphan erhalten. Die direkte Darstellung von Tris(ylidyl)phosphanen aus **A** und PCl₃ ist beschrieben [3,4], in der Wiederholung konnte der Vertreter mit R' = Ph, R = H nach dieser Vorschrift aber nicht isoliert werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Yliden mit Dichlorphosphanen

Die Umsetzung hochnucleophiler Ylide wie Methylen- oder Ethylidentriphenylphosphoran

D

0932-0776/96/0200-0267 \$06.00 © 1996 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Schmidpeter.

^{**} Röntgenstrukturanalyse.

(R = H, Me) mit Phenyldichlorphosphan im Molverhältnis 4:1 führt unter doppelter Umylidierung glatt zu den Bis(ylidyl)phenylphosphanen 1 und 2, die dabei als gelbes Pulver bzw. in Form orangeroter Kristalle isoliert werden. Diese waren zur Röntgenstrukturanalyse geeignet (s. unten). Dagegen bleibt die Umsetzung des Benzylidentriphenylphosphorans (R = Ph) mit Phenyldichlorphosphan auf der ersten Substitutionsstufe stehen. Gleiches gilt für die Umsetzung von *C*-Trimethylsilylyliden (R = Me, Ph). Über die so zugänglichen Ylidylchlorphosphane wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.



Molekülstruktur des Bis(ylidyl)phenylphosphans

Die Verbindung 2 kristallisiert mit 2 Molekülen Benzol je Formeleinheit. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zusammen mit den wesentlichen Bindungslängen und -winkeln. Erwartungsgemäß sind die beiden vlidischen Kohlenstoffatome C7 und C9 planar und das zentrale Phosphoratom P2 pyramidal (Winkelsumme 313°) koordiniert. Wie die Diederwinkel (Abb. 1) erkennen lassen, ist das freie Elektronenpaar an P2 synperiplanar zu den Phosphoniogruppen P1 und P3 ausgerichtet. Diese Konformation wird allgemein von phosphino-substituierten Yliden bevorzugt [8,11,16,17,19]. Sie entspricht auch der Konformation, in der die Bis(ylidyl)phosphane in Lösung vorliegen und wie sie aus ihren ³¹P-NMR-Spektren zu folgern ist (s. unten). Die Ylid-Bindungen P1-C7 und P3-C9 sind so kurz wie im Cunsubstituierten Ylid Ph₃P=CH₂ [11]. Die Abstände zwischen dem pyramidalen P2-Atom und den planaren Kohlenstoffatomen entsprechen Einfachbindungen, jedoch sind die zu den Ylid-Kohlenstoffatomen C7 und C9 mit einem Mittelwert von 178.7(3) pm deutlich kürzer als der Abstand zum Phenyl-Kohlenstoffatom C31 mit 185.5(4) pm, vgl. [8,11]. Die Molekülgeometrie von 2 entspricht weitgehend der des oben bereits erwähnten Bis(ylidyl)phosphans (Ph₃PCCN)₂PN*i*Pr₂ [16].



Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [pm], und -winkeln [°] sowie Diederwinkeln [°].

Addition basischer Anionen an ein Bis(ylidyl)phosphenium-Kation

Das Bis(triphenylphosphoniumylidyl)phospheniumchlorid **3** reagiert glatt mit Organolithiumver-

bindungen und liefert die Bis(ylidyl)alkyl- und -arylphosphane 6-8, die durch Substitution der Alkyl- und Aryldichlorphosphane mit Yliden nicht zugänglich sind (s. oben).

Auf diesem Weg sind aber auch Bis(ylidyl)phosphane darstellbar, für deren direkte Synthese kein Dichlorphosphan zur Verfügung stünde. So entstehen die Wasserstoffverbindung **4** und die Deuteriumverbindung **5** durch Umsetzung von **3** mit den komplexen Hydriden Li[AlH₄] oder K[BEt₃H] bzw. Li[BEt₃D]. Mit Na[BH₄] entsteht der BH₃-Komplex **18** [20].



Weitere auf entsprechende Weise zugängliche Verbindungen sind das Trimethylstannylphosphan 9, die Aminophosphane 10–12 und das 1-Pyrrolylphosphan 13, das Methoxyphosphan 14 sowie das unsymmetrische Diphosphan 15. Natrium-diphenylphosphinat und Lithium-bis(diphenylphosphino)amid reagieren wie erwartet [21,22] unter PP-Verknüpfung zum Diphosphanmonoxid 16 bzw. zum Diphosphan-phosphinoimid 17.



Die Bis(ylidyl)phosphane sind gelbe bis orangerote, luft- und wasserempfindliche, kristalline Substanzen. Sie lösen sich gut in Tetrahydrofuran und Benzol; in Methylenchlorid tritt z.T. Zersetzung ein.

Die bei der Umsetzung von 3 mit Lithiumanilid und Natriumtosylamid primär entstehenden Bis-(ylidyl)aminophosphane können eine NH→PH-Protonenverschiebung eingehen. Diese bleibt im ersten Fall aus und tritt im zweiten Fall unter Bildung des Bis(ylidyl)phosphanimins 19 ein. Diesbezüglich liegen die Prototropieverhältnisse bei den Bis(ylidyl)phosphanen also nicht anders als bei den früher untersuchten Bis(dimethylamino)phosphanen [23].



Auch die Umsetzung von 3 mit Kaliumhydroxid verläuft erwartungsgemäß unter Protonenverschiebung zum Phosphanoxid 20. Ebenso lagert sich das Bis(ylidyl)methoxyphosphan 14 schon bei RT innerhalb eines Tages in das Phosphanoxid 21 um.



Solche (Michaelis-Arbusov)-Umlagerungen von Alkoxyphosphanen sind bestens bekannt, müssen aber bei Raumtemperatur in der Regel z.B. durch Alkyliodid katalysiert werden oder bedürfen erhöhter Temperatur [24]. Die hier beobachtete unkatalysierte und rasche Umlagerung von **14** demonstriert damit eine unter dem Einfluß der beiden Ylidreste gesteigerte Phosphan-Nucleophilie. Dessen ungeachtet läßt sich auch die Umlagerung **14** \rightarrow **21** durch Methyliodid beschleunigen.

Mit zwei Äquivalenten Methylentriphenylphosphoran setzt sich **3** unter Umylidierung zum Tris-(ylidyl)phosphan **22** um. Schon mit dem etwas weniger nucleophilen Ethylidentriphenylphosphoran bleibt die Reaktion dagegen aus.



Das Tris(ylidyl)phosphan 22 erweist sich als sehr temperaturempfindlich und zersetzt sich in der Reaktionslösung bei Raumtemperatur in wenigen Stunden. Das Gleiche gilt für das früher beschriebene *C*-unsubstituierte Tris(ylidyl)phosphan 23 ("Trisylen") [3], das aus der Umsetzung von Methylentriphenylphosphoran und Phosphortrichlorid im Molverhältnis 6:1 resultiert.

Reaktionen der Bis(ylidyl)phosphane

Um die Reaktionsweisen der Bis(ylidyl)phosphane abzustecken, wurden die Beispiele **4**, **6** und **8** (X = H, Me, Ph) protoniert, methyliert und oxidiert. Ihre Protonierung erfolgt immer am ylidischen Kohlenstoff und liefert in der ersten Stufe die Kationen **24** – **26**, und in der zweiten Stufe die Dikationen **27** – **29**. Diese liegen für X = H, Ph als Gemisch der drei möglichen Stereoisomeren vor (relative Anteile s. Tab. I); für R = Me wird dagegen nur ein Isomer beobachtet. Auch das Tris-(ylidyl)phosphan **23** wird von Chlorwasserstoff an einem ylidischen Kohlenstoffatom und nicht am zentralen Phosphoratom protoniert [3, 25].



Methyliodid oder Dimethylsulfat reagieren mit den Bis(ylidyl)phosphanen dagegen am dreiwertigen Phosphor unter Bildung der Phosphoniumsalze 30-32, deren positive Ladung sich auf drei Phosphoniumzentren verteilen kann.



Dabei stellt das bei X = H durch Methylierung erhaltene Phosphonium-Ion (**30**)* ein Isomeres zu dem durch Protonierung von **6** erhaltenen Kation (**25**) dar. Obwohl letzteres nach aller Erfahrung thermodynamisch stabiler sein sollte [26–31], beobachtet man auch binnen Tagen keine Umlagerung.



Sie läßt sich auch nicht durch Chlorwasserstoff katalysieren, sondern erfolgt nur in dem Maß, in dem Chlorwasserstoff zugegeben wird: Nach der *C*-Protonierung des Kations (**30**) zum (nicht beobachtbaren) Dikation gewinnt dessen *P*-Proton offenbar genügend Beweglichkeit zur Umlagerung in (**28**). Aus diesem Dikation kann (**30**) kein Proton mehr übernehmen, da (**30**) erwartungsgemäß weniger basisch ist, als das zu (**28**) konjugierte Kation (**25**).

Mit Schwefel oder grauem Selen reagieren die Bis(ylidyl)phosphane zu den entsprechenden Phosphanchalcogeniden. Dabei ist die Reaktion bei Raumtemperatur mit Schwefel in Sekunden, mit grauem Selen in maximal 1 h oder bei 60°C in wenigen Minuten beendet.



Das 1,1-Diphenyl-2,2-bis(ylidyl)diphosphan (15) reagiert mit Chlorwasserstoff, Methyliodid oder Diphenylchlorphosphan unter Spaltung der PP-Bindung und Rückbildung des Bis(ylidyl)phospheniumchlorids 3 bzw. des entsprechenden Iodids. Dabei entstehen die Phosphane Ph₂PH, Ph₂PMe bzw. das Diphosphan (Ph₂P)₂. Primärprodukte, die einen Vergleich der Nucleophilie der beiden Phosphanfunktionen von 15 erlauben würden, konnten nicht beobachtet werden.

^{*} Die in Klammern gesetzten Zahlen bezeichnen die Kationen der jeweiligen Verbindungen.

³¹P-NMR-Spektren

Die ${}^{31}P{}^{1}H$ -NMR-Spektren der Bis(ylidyl)phosphane **1**, **2** sowie **4–14** zeigen AB₂-Spinsysteme, die Vertreter **15**, **16** und **17** mit Phosphorsubstituenten AB₂C bzw. AB₂CD-Spinsysteme (Tab. I). Das mittels DCYMPLOT [32] simulierte Spektrum des Diphosphans **15** stimmt mit dem experimentellen überein (Abb. 2). Die beiden Tris-(ylidyl)phosphane **22** und **23** bieten ein AB₂Cbzw. AB₃-Spinsystem.

Das A-Signal des dreiwertigen Phosphors liegt im Vergleich zu dem des ionischen Phospheniumchlorids **3** ($\delta^{31}P = 291.0$ [18]) stets bei höherem Feld, und zwar in dem für den jeweiligen Substituenten erwarteten Bereich [33]. Die AB-Kopplung ist verhältnismäßig groß und liegt im allgemeinen bei ${}^{2}J_{PP} = 160-245$ Hz. Sie läßt in diesen Fällen auf eine vorherrschend synperiplanare Ausrichtung des freien Elektronenpaars an P(III) zu



Abb. 2. Gemessenes ${}^{31}P{}^{1}H{}-NMR-Spektrum von 15$ in CD₂Cl₂, (oben) und berechnetes (unten), $\nu_o = 109.379$ MHz.

90 Hz

Abb. 3. Experimentelles ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **33** in C₆D₆, (oben) und berechnetes (unten), $\nu_{o} = 109.379$ MHz (* Verunreinigungen).

beiden Phosphoniogruppen schließen [8, 17], wie sie für **2** auch im Kristall realisiert ist (s. oben). Bei antiperiplanarer Einstellung müßte die Kopplung dagegen verschwindend klein sein [8, 17]. Deutlich kleinere AB-Kopplungskonstanten findet man bei R = H für **1** und **23**, vor allem aber bei X = Hfür **4**, **5**. Im Vergleich zu den Fällen mit größeren Substituenten scheint hier das *syn/anti*-Konformere sterisch günstiger zu werden und einen größeren Anteil anzunehmen.

Auch für Bis(ylidyl)phosphoniumsalze, -phosphanchalcogenide und -phosphanimide liegt die chemische Verschiebung der zentralen, hier tetrakoordinierten Phosphoratome in dem für die jeweilige Umgebung gängigen Bereich [33]. Gelegentlich wird dabei die Differenz zwischen δ_A und δ_B so klein, daß die Spektren weit von der ersten Ordnung abweichen. Wie für **33** gezeigt (Abb. 3), kann das beobachtete AB₂-Spektrum mit DAN-SOM [34, 35] in guter Übereinstimmung mit dem Experiment simuliert werden. Mit dem Übergang vom pyramidalen zum tetrakoordinierten zentralen Phosphoratom geht $J_{AB} = {}^{2}J_{PP}$ stark zurück, ${}^{1}J_{PH}$ steigt dagegen stark an.

Wird *einer* der ylidischen Kohlenstoffatome eines Bis(ylidyl)phosphans protoniert, so resultiert für das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein ABC-Spinsystem, in dem die von der Protonierung betroffene ²J_{PP}-Kopplung (J_{AB}) stark zurückgegangen, die andere (J_{AC}) aber erhalten geblieben ist [17].

			Ph ₃ P	P ^P PPh ₃	Ph ₃ P		13			
	R	Х	Y	δ_{A}	δ_{B}	$\delta_{ m C}$	$J_{\rm AB}$	$J_{\rm AC}$	$J_{\rm AD}$	$J_{\rm BC}$
1	Н	Ph		-33.8	18.7		137.8			
2	Me	Ph		-7.8	22.7		194.6			
4	Ph	Н		-55.8	17.2		87.4	236.6		20.0
5	Ph	D		-57.2	16.9		85.4	38.2		
6	Ph	Me		-43.8	16.7		197.3			
7	Ph	Bu		-33.3	16.7		196.3			
8 ^a	Ph	Ph		-23.4	19.0		224.9			
9	Ph	SnPh ₃		-61.5	16.9		225.2	1175.0		260.5
10	Ph	NHPh		32.7	15.7		162.6			
11	Ph	NPh ₂		58.4	18.1		238.2			
12	Ph	$N(SiMe_3)_2$		46.1	15.8		234.2			
13	Ph	NC ₄ H ₄		46.1	19.4		244.8			
14	Ph	OMe		102.2	17.8		213.8			
15	Ph	PPh ₂		-22.8	17.3	-14.0	219.2	185.4		13.8
16	Ph	$P(O)Ph_2$		-35.5	19.5	40.1	224.3	367.8		47.3
17 ^b	Ph	$P(NPPh_2)Ph_2$		-20.4	19.8	31.7	241.1	416.6		48.9
22	Ph	CH=PPh ₃		-27.7	11.2	12.0	160.2	144.9		2.4
23	H	CH=PPh ₃		-47.7	10.6		117.4			
18	Ph	Н	BH ₃ ⁻	-3.3	16.6		46.6	340.0		5.9
30	Ph	Н	Me I ⁻	-13.4	20.3		61.9	450.4		
31	Ph	Me	MeSO ₄ Me ⁻	4.5	20.8		62.5			
32	Ph	Ph	Me I-	8.5	21.5		63.2			
20	Ph	Н	O-	21.7	18.2		52.7	442.3		
33	Ph	Н	S-	15.7	17.2		61.1	с		
34	Ph	Н	Se-	-9.6	17.2		63.9	434.9	598.3	
19	Ph	Н	NTos-	-3.0	18.1		55.1	468.5		
21	Ph	Me	O-	62.1	20.5		54.9			
35	Ph	Me	S-	31.7	16.8		56.5			
36	Ph	Me	Se-	9.5	17.0		59.5		582.0	
37	Ph	Ph	S-	39.4	17.8		61.1			
38	Ph	Ph	Se-	23.5	17.7		64.0		594.5	

Tab. I. ³¹P-NMR-Daten der Bis(ylidyl)phosphane, -phosphoniumsalze, -phosphanchalcogenide und -phosphanimide, Kopplungskonstanten J in Hz.

^a $J_{BB} = {}^{4}J_{PP} = 3.5 \text{ Hz}$; ^b $\delta_{D} = 49.7$, $J_{AD} = {}^{3}J_{PP} = 18.3 \text{ Hz}$, $J_{BD} = {}^{5}J_{PP} < 3 \text{ Hz}$, $J_{CD} = {}^{2}J_{PP} = 45.7 \text{ Hz}$; ^c aufgrund von Überlagerungen aus dem ${}^{31}P$ -NMR-Spektrum nicht zu entnehmen.

Bei der Protonierung von 4 zu 24 steigt diese Kopplung sogar an und schließt sich nun der Kopplung J_{AC} in den anderen Ylidylphosphanen an. Obwohl die Verbindungen 24–26 mit dem tetraedrischen Kohlenstoffatom und dem pyramidalen Phosphoratom zwei Chiralitätszentren enthalten, können keine Diastereomere nachgewiesen werden.

Durch die Protonierung *beider* ylidischer Kohlenstoffatome werden beide asymmetrisch und das zentrale Phosphoratom pseudoasymmetrisch. In den ³¹P-NMR-Spektren von **27** und **29** beobachtet man dementsprechend die Signale eines ABC-Spinsystems für das RR/SS-Paar und zweier AB₂-Spinsysteme für die Paare RrS/SrR und RsS/SsR [36, 37]. Die beiden AB₂-Spinsysteme unterscheiden sich zwar deutlich in J_{AB} , können aber trotzdem nicht zugeordnet werden, da eine Betrachtung der sterisch günstigen Konformeren im Modell nicht erlaubt, den Unterschied vorherzusagen.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschuß durchgeführt. Als Inertgas diente Spezialargon 4.8 der Firma Linde, das zur Entfernung des Restsauerstoffs über einen Cr(II)-Kontakt und anschließend zur Trocknung über Molekularsieb 5 Å geleitet wurde. Tetrahydrofuran wurde durch Kochen unter Rückfluß über Natrium/Benzophenon und anschließende Destillation absolutiert, Pentan über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Wasserfreies Dichlormethan und Benzol (Fluka) wurden unverändert eingesetzt.

Die Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen ermittelt und sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Jeol GSX 270 Spektrometer (¹¹B, ³¹P, ⁷⁷Se, ¹¹⁹Sn) und einem Jeol EX 400 Spektrometer (¹³C, ¹H) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf BF₃ · OEt₂, 85-proz. Phosphorsäure, Me₂Se, Me₄Sn (extern) bzw. TMS (intern) und sind zu tiefem Feld hin positiv angegeben. Bei der Zuordnung bezeichnen *o,m,p*-H und *i,o,m,p*-C die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Triphenylphosphoniogruppe, C-0 den ylidischen Kohlenstoff sowie 2,3,4-H und C-1,2,3,4 die Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in R. Die ³¹P-NMR-Daten sind in den Tabellen I und II wiedergegeben.

Triphenylphosphoniumylide wurden aus den korrespondierenden Phosphoniumsalzen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid [38] dargestellt [15]. Natriumtriphenylstannid wurde analog [39] aus Triphenylchlorstannan und Natrium erhalten, Natriumdiphenylphosphinit aus Diphenylphosphanoxid mit Natrium [40]. Lithiumamide wurden

Tab. II. ³¹P-NMR-Daten der Tetrafluorborate **24–26** und Bis(tetrafluorborate) **27–29** von protonierten Bis-(ylidyl)phosphanen; Kopplungskonstanten J in Hz.

Ph	PI 3P		B PPh3	$\begin{array}{c} H & PhH & Ph \\ c_{+} & & & \\ Ph_{3}P & & P \\ & P \\ & & & \\ & & X \end{array}$				
а	Х	δ_{A}	δ_{B}	$\delta_{\rm C}$	$J_{\rm AB}$	$J_{\rm AC}$	$J_{\rm BC}$	b
ABC	н	-53.0	23.7	23.5	55.1	195.6	<3	
ABC	Me	-3.8	26.9	22.4	26.9	203.0	3.4	
ABC	Ph	-2.1	24.5	24.2	65.9	221.1	<3	
AB_2	Н	-59.3	25.7		34.3			50
AB_2	H	-30.1	27.6		80.7			25
ABC	Н	-26.8	27.6	28.4	97.5	12.1	<3	25
AB_2	Me	-17.0	30.1		16.8			100
AB_2	Ph	8.1	27.8		40.3			43
AB_2	Ph	-7.1	26.0		96.1			43
ABC	Ph	-4.3	24.2	25.3	82.0	106.9	<3	14
	a ABC ABC ABC AB2 AB2 AB2 AB2 AB2 AB2 AB2 AB2 AB2	a X ABC H ABC H ABC Me ABC H AB2 H AB2 H AB2 H AB2 H AB2 Ph AB2 Ph ABC Ph	$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} {} {} {} {} {} {} {} {} {} {} {} {} {}$	$ \begin{array}{c c} \mbox{Ph} & \mbox{Ph} & \mbox{Ph} & \mbox{H} \\ \mbox{Ph}_{g} \mbox{P} & \mbox{L} \\ \mbox{A} & \mbox{A} \\ $	$ \begin{array}{c c} \mbox{Ph} & \mbox{Ph} & \mbox{Ph} & \mbox{H} \\ \mbox{Ph}_{3}\mbox{P} & \mbox{L} \\ \mbox{ABC} & \mbox{H} & -53.0 & 23.7 & 23.5 \\ \mbox{ABC} & \mbox{H} & -3.8 & 26.9 & 22.4 \\ \mbox{ABC} & \mbox{Ph} & -3.8 & 26.9 & 22.4 \\ \mbox{ABC} & \mbox{Ph} & -2.1 & 24.5 & 24.2 \\ \mbox{ABC} & \mbox{Ph} & -2.1 & 24.5 & 24.2 \\ \mbox{ABC} & \mbox{Ph} & -3.0.1 & 27.6 \\ \mbox{ABC} & \mbox{H} & -26.8 & 27.6 & 28.4 \\ \mbox{AB2} & \mbox{Ph} & -17.0 & 30.1 \\ \mbox{AB2} & \mbox{Ph} & -17.0 & 30.1 \\ \mbox{AB2} & \mbox{Ph} & -7.1 & 26.0 \\ \mbox{ABC} & \mbox{Ph} & -4.3 & 24.2 & 25.3 \\ \end{array} $	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $

^{a) 31}P{¹H}-Spinsystem; ^{b)} Prozentualer Anteil des Diastereomeren.

durch Deprotonierung der Amine mit *n*-BuLi in THF gewonnen.

Bis(triphenylphosphoniumylidyl)phosphane (Ph₃PCR)₂PX

R = H, X = Ph (1): Zu einer Lösung von 15.76 g (57.0 mmol) Methylentriphenylphosphoran in 150 ml Benzol wurden bei RT unter Rühren binnen 30 min 2.55 g (14.3 mmol) Phenyldichlorphosphan in 20 ml Benzol getropft. Nach 15 h Rühren wurde der farblose Niederschlag von der dunkelgelben Lösung abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingeengt, der gelbe, ölige Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen und die erhaltene Lösung 15 h bei RT stehengelassen. Danach wurde die geringe Menge des gebildeten Niederschlags abfiltriert (G4-Fritte) und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Ausbeute 7.90 g 1 (84%); gelbes Pulver. Auf eine Elementaranalyse und die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde wegen der hohen Luftempfindlichkeit von 1 verzichtet.

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.08$ (pseudo-d, ² $J_{PH} = 13.7$ Hz, 2H, 0-H), 6.95 (m, 12H, *m*-H), 7.03 (m, 6H, *p*-H), 7.12 (m, 1H, 2-H), 7.32 (m, 2H, arom. H), 7.69–7.75 (m, 12H, *o*-H), 8.24 (m, 2H, arom. H).

R = Me, X = Ph (2): Zu einer Lösung von 20.24 g (69.7 mmol) Ethylidentriphenylphosphoran in 200 ml Benzol wurden bei RT unter Rühren binnen 30 min 3.12 g (17.4 mmol) Phenyldichlorphosphan in 30 ml Benzol getropft. Nach 15 h Rühren wurde die orangefarbene Suspension auf 60°C erwärmt und der helle Feststoff von der roten Lösung heiß abfiltriert. Die heiße Lösung wurde auf zwei Drittel ihres Volumens eingeengt. Daraus kristallisierte binnen 15 h $2 \cdot 2 C_6H_6$ in dunkelorangefarbenen Kristallen. Durch Einengen der Lösung wurde eine weitere Fraktion erhalten. Ausbeute 10.80 g (78%) $2 \cdot 2 C_6H_6$. Schmp. 80°C.

C₅₈H₅₃P₃ (843.0) Ber. C 82.64 H 6.34%, Gef. C 82.36 H 6.45%.

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.43$ (dd, ³ $J_{PH} = 16.7$ Hz, ³ $J_{PH} = 2.5$ Hz, 6H, CH₃), 6.93–7.05 (m, 18H, *m*,*p*-H), 7.07–7.18 (m, 13H, 4-H + C_6H_6), 7.45 (m, 2H, 2,3-H), 7.70 (m, 12H, *o*-H), 8.16 (m, 2H, 2,3-H).

R = Ph, X = H (4): Zu 0.26 g (6.9 mmol) LiAlH₄ in 50 ml THF wurden bei RT 5.27 g (6.9 mmol) **3** gegeben und der Ansatz 15 h gerührt. Anschließend wurde Unlösliches abfiltriert und das rote Filtrat im Vakuum auf ein Drittel seines Volumens eingeengt. Die beginnende Kristallisation wurde bei -30° C vervollständigt und die roten Kristalle nach 12 h abfiltriert. Ausbeute 4.12 g **4** (81%), Schmp. 109–110°C.

C₅₀H₄₁P₃ (734.80) Ber. C 81.73 H 5.62%, Gef. C 81.95 H 5.78%.

¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 5.58$ (dt, ¹ $J_{PH} = 237.8$ Hz, ³ $J_{PH} = 20.0$ Hz, 1H, PH), 6.63–6.66 (m, 2H, 4-H), 6.81–6.85 (m, 4H, 3-H), 6.92–7.04 (m, 18H, *m*,*p*-H), 7.28–7.30 (m, 4H, 2-H), 7.60–7.76 (m, 12H, *o*-H).

R = Ph, X = Me (6): Eine Suspension von 0.58 g (0.7 mmol) **3** in 10 ml THF wurde bei 0°C mit 0.9 ml (0.7 mmol) MeLi (1.5 M in Et₂O) versetzt. Das Unlösliche wurde nach 30 min von der roten Lösung abfiltriert und vom Filtrat alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende rote Öl erstarrte langsam. Ausbeute 0.51 g **6** (97%); rotes Pulver.

6 wurde ohne weitere Reinigung für die weiteren Umsetzungen verwendet.

R = Ph, X = n-Bu (7): Wie vorstehend aus 0.35 g 3 (0.5 mmol) in 3 ml THF und 0.3 ml (0.5 mmol) n-BuLi (1.6 M in Hexan). Ausbeute 0.39 g 7 (99%); rotes Pulver.

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.93$ (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 1,35 (m, 2H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.37 (m, 2H, CH₂), 6.76-7.04 (m, 24H, arom. H), 7.24-7.27 (m, 4H, 2-H), 7.57-7.70 (m, 12H, *o*-H).

R = X = Ph (8): Zu einer Suspension von 1.24 g (1.6 mmol) 3 in 15 ml THF wurden bei 0°C in 5 min 0.68 ml (1.6 mmol) PhLi (15% in Cyclohexan/Et₂O) getropft und die rote Suspension 1 h bei RT gerührt. Unlösliches wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf zwei Drittel seines Volumens eingeengt. Nach Zugabe von 4 ml Pentan fielen orangefarbene Kristalle aus, die nach 24 h abfiltriert wurden. Ausbeute 0.81 g 8 · THF (1.0 mmol, 63%) orangefarbene Blättchen, Schmp. 143–144°C.

C₆₀H₅₃OP₃ (993.01) Ber. C 81.61 H 7.05%, Gef. C 81.03 H 7.20%.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.85 (m, 2H, CH₂), 3.72 (m, 2H, CH₂O), 6.43–6.51 (m, 6H, 3,6-H), 6.86 (m, 4H, 2-H), 6.99 (m, 1H, 8-H), 7.14 (m, 2H, 7-H), 7.18–7.23 (m, 12H, *m*-H), 7.39–7.52 (m, 18H, *o*,*p*-H), 7.71 (m, 2H, 4-H).

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 25.8 (s, CH₂), 30.1 (m, C-O), 67.9 (s, CH₂O), 119.5 (s, C-4), 123.7 (d, ⁴J_{PC} = 2.4 Hz, C-8), 126.2 (s, C-3), 127.3 (d, ³J_{PC} =

3.3 Hz, C-7), 128.0 (m, *m*-C), 130.1 (d, ${}^{2}J_{PC} = 16.6$ Hz, C-6), 130.7 (d, ${}^{4}J_{PC} = 2.8$ Hz, *p*-C), 131.0 (m, C-2), 131.5 (m, *i*-C), 134.5 (m, *o*-C), 145.0 (m, C-1), 150.6 (dt, ${}^{1}J_{PC} = 15.6$ Hz, ${}^{3}J_{PC} = 13.7$ Hz, C-5).

 $R = Ph, X = SnPh_3$ (9): Zu einer Suspension von 2.74 g (3.6 mmol) **3** in 30 ml C₆H₆ wurden binnen 15 min bei 5°C 6.0 ml (3.5 mmol) NaSnPh₃ (0.55 M in THF) getropft. Die dunkelrote Suspension wurde noch 1 h bei RT gerührt und anschließend wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml C₆H₆ aufgenommen und der helle Niederschlag abfiltriert. Nach dem Einengen auf ein Drittel des Ausgangsvolumens wurde die Lösung mit 5 ml Pentan überschichtet, worauf orangefarbene Kristalle ausfielen, die nach 2 h abfiltriert wurden. Ausbeute 2.95 g **9** (75%); orangefarbene Kristalle, Schmp. 115–118°C.

C₆₈H₅₅SnP₃ (1083.8) Ber. C 75.36 H 5.12%,

Gef. C 74.99 H 5.01%. ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (THF): $\delta = -142.3$ (dt, ¹J_{SnP} =

 $J_{\rm SnF} = 1171.8 \, \text{Hz}, \, {}^{3}J_{\rm SnP} = 265.0 \, \text{Hz}).$

R = Ph, $X = NPh_2$ (11): In einem NMR-Rohr wurden 75 mg (0.1 mmol) **3** in 0.5 ml C₆H₆ suspendiert und mit 225 μ l einer 0.4 M Lösung von LiNPh₂ in THF versetzt, worauf sich eine dunkelrote Lösung bildete. Nach 15 h bei RT hatten sich an der Glaswand rubinrote Kristalle gebildet. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze entfernt, die Kristalle dreimal mit je 0.5 ml C₆H₆ gewaschen und im Argonstrom getrocknet. Ausbeute 81 mg **11** (92%); Schmp. 135–136°C.

C₆₂H₅₀NP₃ (902.02)

Ber. C 82.56 H 1.55 N 1.55%, Gef. C 83.65 H 1.50 N 1.50%.

R = Ph, X = OMe (14): Eine Lösung von 74 mg (0.1 mmol) **3** in 0.5 ml CH₂Cl₂ wurde bei -78°C mit 34 mg (0.1 mmol) [18-Krone-6] KOMe versetzt und 14 durch sein ³¹P-NMR Spektrum charakterisiert. Nach einem Tag bei RT enthielt die Lösung laut ³¹P-NMR-Spektrum anstelle von 14 nur noch das Bisylidylphosphanoxid **21**.

R = Ph, $X = PPh_2$ (15): Zu einer Lösung von 5.55 g (29.8 mmol) PPh₂H in 100 ml THF wurden 18.6 ml (29.8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) getropft und die rote Lösung noch 1 h bei RT gerührt. Nach dem Umfüllen derselben in einen Tropftrichter wurde sie zu 22.92 g (29.8 mmol) **3**, suspendiert in 200 ml C₆H₆, in 1 h bei 5°C getropft. Die dunkelrote Suspension wurde noch 12 h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde der rote Rückstand mit 300 ml C₆H₆ aufgekocht und der hellgelbe Niederschlag von der roten Lösung heiß abfiltriert. Beim Erkalten kristallisierte **15** in roten Kristallen aus dem Filtrat. Durch wiederholtes Einengen und Erhitzen wurden zwei weitere Fraktionen erhalten. Ausbeute 19.71 g **15** (72%); Schmp. 125– 127°C.

C₆₂H₅₀P₄ (918.97) Ber. C 81.03 H 5.48%, Gef. C 81.15 H 5.12%.

R = Ph, $X = CHPPh_3$ (22): Zu einer Lösung von 1.73 g (6.3 mmol) Triphenylmethylenphosphoran in 20 ml C₆H₆ wurden bei RT 2.42 g (3.1 mmol) **3** gegeben, worauf sich eine dunkelrote Lösung und ein heller Niederschlag bildeten. Letzterer wurde abfiltriert und NMR-spektroskopisch als Triphenylmethylphosphoniumchlorid identifiziert. In der immer noch dunkelroten Lösung konnte **22** nach 15 h ³¹P-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Bis(ylidyl)phosphane R = Ph, X = D (5), *NHPh* (10), *N*(*SiMe*₃)₂ (12), *N-Pyrryl* (13), *P*(*O*)*Ph*₂ (16) und *P*(*NPPh*₂)*Ph*₂ (17) wurden durch ihre ³¹P-NMR-Spektren charakterisiert. Dazu wurde in einem NMR-Rohr *ca.* 0.1 mmol **3** in 0.4 ml THF suspendiert und mit der äquimolaren Menge des in der Gleichung genannten Reagens versetzt. Von den erhaltenen orangeroten Lösungen wurden nach *ca.* 30 min ³¹P-NMR-Spektren aufgenommen.

4-Boran (18): Zu einer Suspension von 43 mg (1.2 mmol) NaBH₄ in 6 ml THF wurden 0.89 g (1.2 mmol) **3** gegeben und die Suspension 15 h bei RT gerührt. Es bildete sich eine orangefarbene Lösung mit hellem Niederschlag. Letzterer wurde abfiltriert und das Filtrat auf ein Drittel eingeengt. Binnen 2 Tagen kristallisierte daraus ein gelbes, feinkristallines Pulver, das abfiltriert, mit THF/ Pentan-Gemisch (1:1) gewaschen und im HV getrocknet wurde. Ausbeute 0.43 g **18** (48%); Schmp. 123–125°C (Zers.).

C₅₀H₄₄BP₃ (748.63) Ber. C 80.22 H 5.92%, Gef. C 79.35 H 5.44%.

¹¹B{¹H}-NMR (THF): $\delta = -32.9$ (b, Kopplungs-aufspaltung nicht aufgelöst).

¹H-NMR (D₈-THF): $\delta = 0.2-1.0$ (b, 3H, BH₃), 5.94 (dtq, ¹J_{PH} = 364.7 Hz, ³J_{PH} = 5.9 Hz, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 1H, PH), 6.75 (m, 2H, 4-H), 6.82 (m, 4H, 3-H), 7.05 (m, 4H, 2-H), 7.20-7.25 (m, 12H, *m*-H), 7.30-7.41 (m, 18H, *o*,*p*-H). Bis(triphenylphosphonium-benzylidyl)phosphantosylimid (19) wurde durch Umsetzung von 145 mg (0.2 mmol) 3 mit 36 mg (0.2 mmol) NaNHTos und 42 mg (0.2 mmol) 15-Krone-5 in 0.5 ml CH_2Cl_2 dargestellt und durch sein ³¹P-NMR-Spektrum identifiziert.

Bis(triphenylphosphonium-benzylidyl)-phosphanchalcogenide (Ph₃PCPh)₂PXY

X = H, Y = O (20) bildete sich bei der Umsetzung von 1.33 g (1.7 mmol) 3 mit 97 mg (1.7 mmol) KOH und 0.53 g (2.0 mmol) 18-Krone-6 in 2 ml CH₂Cl₂ bei RT und wurde durch sein ³¹P-NMR-Spektrum identifiziert.

Die Sulfide und Selenide 33 - 38 wurden durch Umsetzung äquimolarer Mengen (ca. 0.1 mmol) der Bisylidylphosphane **4**, **6** und **8** mit Schwefel bzw. grauem Selen in C₆H₆ bzw. CH₂Cl₂ (im Falle von **8**) im NMR-Rohr dargestellt und durch ihre NMR-Spektren charakterisiert. Außer im Falle von **33**, X = H, Y = S, verliefen die Reaktionen einheitlich.

Bis(triphenylphosphonium-benzylidyl)phosphoniumsalze $(Ph_3PCPh)_2PXMe^+Z^-$ **30** – **32** wurden durch Alkylierung der Bis(ylidyl)phosphane **4, 6** und **8** mit Methyliodid bzw. Dimethylsulfat (äquimolare Mengen, je *ca.* 0.1 mmol) in CH₂Cl₂ dargestellt und durch ihre ³¹P-NMR- Spektren in Lösung charakterisiert.

Zur Darstellung der *Tetrafluoroborate* **24** – **26** und *Bis(tetrafluoroborate)* **27** – **29** wurden *ca.* 0.1 mmol der Bis(ylidyl)phosphane **4**, **6** und **8** im NMR-Rohr mit einem bzw. zwei Äquivalenten HBF₄ (54-proz. in Diethylether) in THF (**4**) bzw. CH₂Cl₂ (**6**, **8**) umgesetzt. Die Produkte wurden in Lösung durch ihre ³¹P-NMR Spektren charakterisiert.

Röntgenstrukturanalyse von $\mathbf{2} \cdot 2 C_6 H_6$: Siemens P4-Diffraktometer Mo-K_a-Strahlung, Graphitmonochromator. Alle Messungen bei 213 K. Einkristall aus Benzol, orangefarbenes Prisma, Kristallgröße $0.42 \times 0.28 \times 0.2$ mm; C₅₈H₅₃P₃, M = 842.9; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; a = 9.557(1), b =10.199(1), c = 25.282(3) Å, $\alpha = 98.28(1)$, $\beta =$ 100.56(1), $\gamma = 95.43(1)^{\circ}$; $V = 2378.7(4) \text{ Å}^3$; Z = 2, $\rho = 1.177 \text{ g cm}^{-3}$, F(000) = 892. – Datensammlung im ω -Scan; $3.32 \le 2\theta \le 47.04^{\circ}$ in $-10 \le h \le 10$, $-6 \le k \le 0, -28 \le l \le 28;$ 5589 gemessene Reflexe, davon 5130 unabhängige ($R_{int} = 0.0274$) und 3678 beobachtete mit $[F \ge 4\sigma(F)]$. Die Verfeinerung mit vollständiger Matrix (SHELXL-93) konvergierte bei R = 4.53%, wR2 = 10.28% und R =7.49%, wR2 = 11.65% (alle Daten). Daten:Parameter = 9.3:1; GOF = 1.067. Größte Restelektronendichte = $0.285 \text{ e}^{\text{A}^{-3}}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 4014315, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- K. Issleib, R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. 699, 40 (1966).
- [2] K. Issleib, R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. 707, 112 (1967).
 [3] K. Issleib, M. Lischewski, J. Prakt. Chem. 311, 857
- [19] K. Issleib, M. Lischewski, J. Prakt. Chem. 312, 135
 [4] K. Issleib, M. Lischewski, J. Prakt. Chem. 312, 135
- (1970). [5] Y. Ladrid, M. Elschewski, J. Flatt. Chem. **312**, 135
- [5] K. Issleib, H. P. Abicht, J. Prakt. Chem. 312, 456 (1970).
- [6] R.K. Harris, J.R. Woplin, K. Issleib, R. Lindner, J. Magn. Reson. 7, 291 (1972).
- [7] H. Schmidbaur, W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968).
- [8] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, Chem. Ber. 116, 1393 (1983) und die dort zitierte Literatur.
- [9] H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybill, Chem. Ber. 116, 3559 (1983).
- [10] H. Schmidbaur, A. Schier, S. Lauteschläger, J. Riede, G. Müller, Organometallics 3, 1906 (1984).
- [11] H. Schmidbaur, J. Jeong, A. Schier, W. Graf, D.L. Wilkinson, G. Müller, K. Krüger, New J. Chem. 13, 341 (1989).
- [12] G. Märkl, W. Bauer, Angew. Chem. 101, 1698 (1989); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 28, 1695 (1989).
- [13] H. Grützmacher, H. Pritzkow, Angew. Chem. 101, 768 (1989); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 28, 740 (1989).
- [14] G. Sicard, H. Grützmacher, A. Baceiredo, J. Fischer, G. Bertrand, J. Org. Chem. 54, 4426 (1989).
- [15] H.-J. Bestmann, R. Zimmermann in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie (Hrsg. M. Regitz), S. 616, Thieme, Stuttgart (1982) und dort zitierte Literatur.
- [16] H. Grützmacher, H. Pritzkow, Chem. Ber. 122, 1411 (1989).
- [17] A. Schmidpeter, H. Nöth, G. Jochem, H.-P. Schrödel, K. Karaghiosoff, Chem. Ber. **128**, 379 (1995).
- [18] A. Schmidpeter, G. Jochem, Tetrahedron Lett. 33, No. 4, 471 (1992).
- [19] J. Grobe, D. Le Van, J. Nientied, New J. Chem. 13, 363 (1989).
- [20] Eine entsprechende 1,1-Addition des BH₄⁻-Ions kennt man auch von einem cyclischen Phospheniumion: M. Bürklin, E. Hanecker, H. Nöth, W. Storch, Angew. Chem. 97, 980 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 999 (1985). Ebenso können bei der Umsetzung von Chlorphosphanen mit

Natriumboranat die BH₃-Komplexe der Phosphane entstehen: H. Nöth, J. Vetter, Chem. Ber. **96**, 1298 (1963); C. Schön, Dissertation an der Universität München (1993).

- [21] A. Schmidpeter, H. Roßknecht, Z. Naturforsch. 26b, 81 (1971).
- [22] H. Nöth, L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349, 225 (1967).
- [23] A. Schmidpeter, H. Roßknecht, Angew. Chem. 81, 572 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 614 (1969).
- [24] A. K. Bhattacharya, N. K. Roy, in (Hrsg. F. R. Hartley): The Chemistry of Organophosphorus Compounds, S. 195, Wiley, New York (1992).
- [25] K. Issleib, R. Lindner, Liebigs Ann. Chem. 707, 120 (1967).
- [26] G. H. Birum, C. N. Matthews, J. Am. Chem. Soc. 88, 4193 (1966).
- [27] T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, V. A. Svoren', P. V. Petrovskii, M. I. Kabachnik, Zh. Obshch. Khim. 47, 2454 (1977).
- [28] D. Seyferth, K. A. Brändle, J. Am. Chem. Soc. 83, 2055 (1961).
- [29] O. I. Kolodiazhnyi, Tetrahedron Lett. 21, 2269 (1980).
- [30] O. I. Kolodiazhnyi, Zh. Obshch. Khim. 50, 1485 (1980).
- [31] T. A. Mastryukova, I. M. Aladzheva, I. V. Leont'eva, P.V. Petrovskii, E. I. Fedin, M. I. Kabachnik, Pure Appl. Chem. 52 945 (1980) und dort zitierte Literatur.
- [32] G. Hägele, M. Engelhard, W. Boenig, QCPE-Programm Nr. 518.
- [33] J. C. Tebby, CRC Handbook of Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Data, CRC-Press, Boca Raton (1991).
- [34] D. S. Stephenson, G. Binsch, Org. Mag. Res. 14, 226 (1980).
- [35] D. S. Stephenson, G. Binsch, Mol. Phys. **43**, 697 (1981).
- [36] D. Seebach, V. Prelog, Angew. Chem. 94, 696 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 654 (1982).
- [37] V. Prelog, G. Helmchen, Angew. Chem. 94, 614 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 567 (1982).
- [38] U. Wannagat, H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
- [39] H. Schumann, K.F. Thom, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 1, 167 (1963).
- [40] K. Issleib, B. Walther, E. Fluck, Z. Chem. 8, 67 (1968).