

Doppel-Ylide, VI¹⁾

Ylidbildung und Umlagerung bei 1,3-Diphosphoniumsalzen

Hubert Schmidbaur* und Anette Wohlleben-Hammer

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 13. April 1978

Die 1,3-ditertiären Phosphane Isopropylidenbis(diphenylphosphan) (1) und Ethylidenbis(diphenylphosphan) (9) ergeben bei der Addition von Methylhalogeniden Mono- und Bis-phosphoniumsalze 2 und 6 bzw. 10 und 12, deren Dehydrohalogenierung nur bei 10 unter Gerüsterhaltung zum korrespondierenden Ylid $\text{CH}_3(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{PPh}_2$ (11) führt. 12 wird dagegen über die isolierbare Stufe des delokalisierten Ylidonium-Salzes $[\text{CH}_3(\text{Ph})_2\text{P}]_2\text{CCH}_3^+\text{I}^-$ (13) unter Phenylwanderung in das Benzyl-Monoylid $\text{PhCH}_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_3$ (14) verwandelt. – 2 und 6 gehen bei der Einwirkung starker Basen unter Gerüstumlagerung in das Isopropyl-Monoylid $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_2$ (4) bzw. in das isopropyl-substituierte Carbodiphosphoran $\text{CH}_3(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (7) über. Triebkraft dieser neuartigen Umlagerungen ist die Stabilisierung der Ylidfunktionen durch die Phosphinogruppen. Sterische Effekte unterstützen die Reorganisationstendenz (Schema 1 und 2).

Double Ylides, VI¹⁾

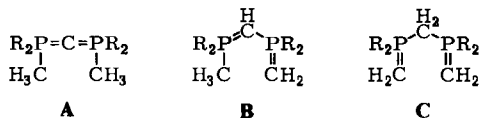
Ylide Formation and Rearrangement with 1,3-Diphosphonium Salts

The 1,3-ditertiary phosphanes isopropylidenebis(diphenylphosphane) (1) and ethylidenebis(diphenylphosphane) (9) add methyl halides to yield mono- and bis-phosphonium salts 2 and 6 or 10 and 12, respectively. It is only in the case of 10, that dehydrohalogenation leads to the corresponding ylide $\text{CH}_3(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{PPh}_2$ (11) with retention of the basic skeleton. 12 is transformed into a benzyl monoylide $\text{PhCH}_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_3$ (14) through a phenyl migration. A delocalised ylidonium salt $[\text{CH}_3(\text{Ph})_2\text{P}]_2\text{CCH}_3^+\text{I}^-$ (13) can be isolated as a primary product. – Upon reaction with strong bases, 2 and 6 are converted through skeleton rearrangement into the isopropyl monoylide $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{PPh}_2$ (4) and the isopropyl-substituted carbodiphosphorane $\text{CH}_3(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (7), respectively. These novel rearrangements are induced by stabilization of the ylidic functions by phosphino groups. Steric effects assist this process (scheme 1 and 2).

Mono- und difunktionelle Phosphor-Ylide sind allgemein von großem synthetischem Wert²⁾ und spielen auch in der Komplexchemie als Ligandsysteme für metallorganische Verbindungen zunehmend eine Rolle³⁾. Doppel-Ylide mit zwei Phosphoratomen in 1,3-Stellung sind bisher nur in der Form A, als Carbodiphosphorane, in wenigen Beispielen bekannt⁴⁾. Die prinzipiell denkbaren Isomeren B und C sind dagegen bislang noch nicht beobachtet worden⁴⁾. Sie wären als Chelatfunktionen von großem Interesse⁵⁾,

*¹⁾ Lediglich ein Silylderivat weist die Konstitution B auf, da hierin die stabilisierende Wirkung des Siliciumatoms zur Geltung kommt^{4a)}.

und es wurde deshalb versucht, erste Beispiele für diesen Verbindungstyp zu finden. Über diese Versuche, die zu neuartigen Umlagerungen der Produkte führten, wird hier berichtet.

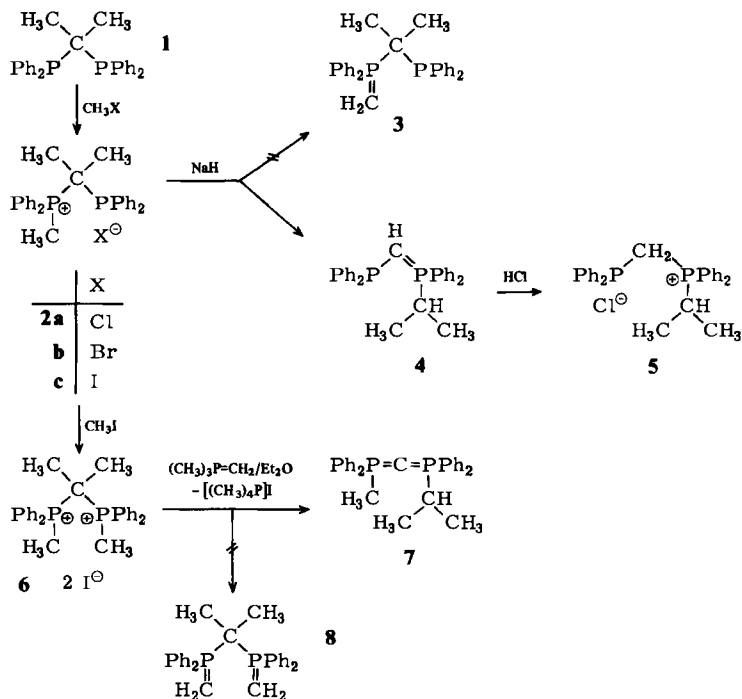


I. Isopropylidenbis(diphenylphosphan) (1) und seine Folgeprodukte

Der naheliegende Gedanke zur Vermeidung von (Rück-)isomerisierungsvorgängen $\text{C} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{A}$ ist offensichtlich die Substitution der Wasserstoffatome an der Brücken- CH_2 -Gruppe von **C** durch aliphatische Reste, so daß eine Prototropie unmöglich wird.

Die in Schema 1 angegebene Reaktionsfolge sollte dann direkt zu einem Doppel-Ylid des Typs **C** führen. In der Tat verliefen die beiden Quartärisierungsstufen zu **2** und **6** ausgehend von Isopropylidenbis(diphenylphosphan) (**1**)⁶⁾ im gewünschten Sinne, und die Zwischenprodukte ließen sich analytisch und spektroskopisch eindeutig identifizieren.

Schema 1



Die Dehydrohalogenierung von **6** mittels der starken Base Trimethylphosphonium-methyld in Ether, die im Sinne einer besonders schonenden Umylidierung **8** ergeben sollte, führte zwar unter sofortiger Gelbfärbung zu einem neuen Ylid der gesuchten Bruttozusammensetzung, doch waren die spektroskopischen Daten mit dieser Formel

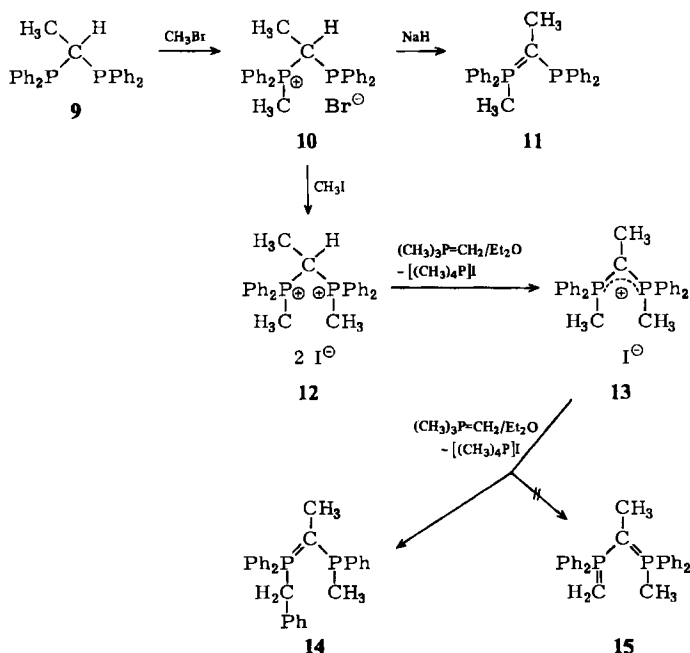
nicht vereinbar. Die kombinierte Auswertung von ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren unter Berücksichtigung von Vergleichsmaterial^{4d, e)} erlaubte schließlich die widerspruchsfreie Zuordnung zur Carbodiphosphoran-Formel 7. Die mechanistische Deutung der unerwarteten Bildung dieses kumulierten Ylids wird erst weiter unten versucht, da z. B. auch die Dehydrohalogenierung von 2 ähnliche Probleme aufgibt. Diese Reaktion, die mit NaH in Tetrahydrofuran durchgeführt wurde, lieferte nämlich ebenfalls nicht das Monoylid 3, sondern sein Isomeres 4.

Neben spektroskopischen Daten sichert hier die Überführung in das Phosphoniumsalz 5 die Struktur des Produkts. Sowohl 7 als auch 4 enthalten demnach eine ebenfalls phosphorständige *Isopropyl*gruppe, deren Herkunft aus der ursprünglich vorgegebenen $\text{P}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{P}$ -Einheit nicht strittig sein kann. In beiden Fällen weicht das System offenbar der terminalen Ylidbildung mit nicht-stabilisierten $\text{>P}=\text{CH}_2$ -Einheiten aus und unterliegt tiefgreifenden Umlagerungen (s. u.).

II. Ethylenbis(diphenylphosphan) (9) und seine Folgeprodukte

Auch das an der $\text{P}-\text{C}-\text{P}$ -Brücke nur *einfach* methylierte Diphosphan 9⁶⁾ kann ohne Schwierigkeiten in ein Mono- oder Diphosphoniumsalz, 10 bzw. 12, übergeführt werden (Schema 2). Die NaH-Reaktion des ersteren verläuft darüber hinaus ebenfalls ohne Komplikation und liefert das Monoylid 11 unter vollständiger Gerüsterhaltung. Die schonende HI-Abspaltung aus 12 mit $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ erfolgt dagegen nur noch in erster Stufe ohne Umlagerung, wobei das delokalisierte Ylidoniumsalz 13 entsteht. Die zweite

Schema 2



Stufe führt nicht mehr zum konjugierten Doppel-Ylid **15**, sondern zu einem isomeren Monoylid (!) **14**, das überraschend eine *Benzyl*-Gruppe enthält. Die dabei involvierte Phenylwanderung vermeidet erneut die Bildung der terminalen Ylidfunktion.

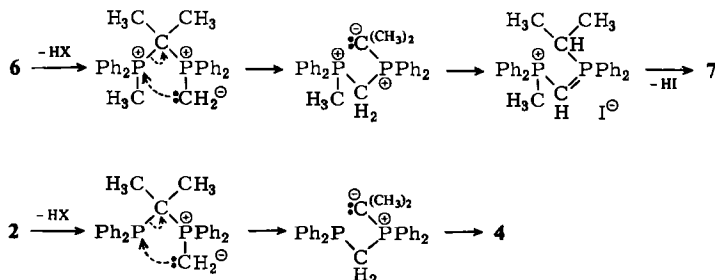
III. Ylidbildung und Umlagerungsmechanismen

Die teilweise ungewöhnlichen Strukturen der Endprodukte der Reaktionen in Schema 1 und 2 entstehen durchweg erst bei der abschließenden Ylidbildung, da die Umsetzungen zu den Salzvorstufen **2**, **6** und **10**, **12**, **13** ohne Gerüstveränderungen verlaufen. Die beobachteten Umlagerungen sind weitgehend unabhängig von der zur Dehydrohalogenierung eingesetzten Base, da z. B. NaH, NaNH₂ und (CH₃)₃P=CH₂ die gleichen Produkte ergeben und sich lediglich die Aufarbeitung experimentell mit dem ersten und letzten Reagenz etwas einfacher gestaltet.

Es ist deshalb sinnvoll anzunehmen, daß die mit einem dieser Reagenzien gebildeten Ylid-Primärprodukte der Umlagerung unterliegen. Triebkraft dieser Vorgänge ist die Stabilisierung der entstandenen Ylidfunktionen, bevorzugt durch das zweite Phosphoratom⁷⁾. Letzteres ist ähnlich wie Silicium⁸⁾ in hervorragender Weise geeignet, die Carbanionladung zu reduzieren, was z. B. aus zahlreichen Umylidierungsbeispielen klar hervorgeht^{3a, 7)}.

Die Übergänge **6** → **7** und **2** → **4** wären in diesem Sinne nach Schema 3 formulierbar.

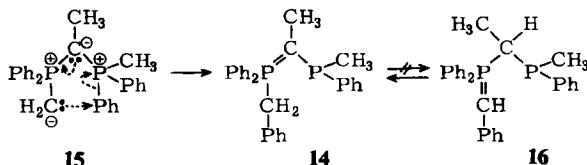
Schema 3



Die Öffnung der doppelt methylierten P–C–P-Brücke wird mit Sicherheit durch die Erleichterung der räumlichen Verhältnisse gefördert. Für die in der Folge vorgesehenen Protonenverschiebungen ist an Präzedenzfällen kein Mangel⁹⁾.

Die Ylidbildungen **10** → **11** und **12** → **13** bedürfen keines Kommentars, da hier das an der P–C–P-Brücke vorgegebene Wasserstoffatom den direkten Übergang zum P-stabilisierten Ylid ermöglicht. Erst bei der Reaktion **13** → **14** muß zunächst eine terminale P=CH₂-Gruppe gebildet werden (**15**). Zur Stabilisierung dieses Ylids wäre eine Umlagerung analog **6** → **7** bzw. **2** → **4** denkbar, doch steht dem entgegen, daß das Brücken-C-Atom in **15** schon eine carbanionische Ladung trägt, die sich bei der heterolytischen Brückenöffnung noch verdoppeln müßte (!). Aus diesem Grund vermutlich wird die Alternative der Phenylwanderung verifiziert, die wegen günstiger räumlicher Gegebenheiten offenbar relativ leicht möglich ist (Schema 4).

Schema 4

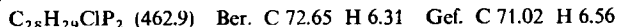


Diese Isomerisierung stellt einen bemerkenswerten *Redoxprozeß* zwischen Ylid-funktionen dar, für den es unseres Wissens keine direkten Analogien gibt. Struktur **14** beweist im übrigen, daß die carbanion-stabilisierende Wirkung der Phosphinogruppe größer ist als die der Phenylgruppe, da im anderen Falle das Isomere **16** auftreten müßte. Die dazu nötige Protonenverschiebung hätte kinetisch keine Hemmung⁹⁾.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*, sowie – durch Chemikalienspenden – von den Firmen *Hoechst AG* und *Bayer AG*.

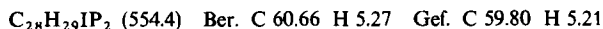
Experimenteller Teil

(1-Diphenylphosphino-1-methylethyl)methyldiphenylphosphonium-halogenide (**2a–c**). Auf 4.1 g [(C₆H₅)₂P]₂C(CH₃)₂ (**1**)⁶⁾ (10 mmol) in 20 ml THF werden in einem Bombenrohr 10 ml CH₃Cl aufkondensiert und 2 d auf 50°C erhitzt. Man läßt überschüssiges CH₃Cl verdampfen, filtriert den gebildeten farblosen Feststoff und wäscht ihn mehrmals mit THF. Ausb. 3.8 g (82%) **2a**, Schmp. 185°C.



2.0 g [(C₆H₅)₂P]₂C(CH₃)₂ (**1**)⁶⁾ (4.86 mmol) werden in 10 ml THF in einem Bombenrohr gelöst und 4 ml CH₃Br aufkondensiert. Nach 3 d bei 80°C läßt man CH₃Br verdampfen, frittet das farblose Produkt **2b** ab und wäscht es mehrmals mit THF. Die Identifizierung erfolgte hier nur ¹H-NMR-spektroskopisch.

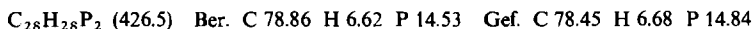
Zu einer Lösung von 1.6 g [(C₆H₅)₂P]₂C(CH₃)₂ (**1**)⁶⁾ (0.39 mmol) in 30 ml Benzol werden 1.5 ml CH₃I in 10 ml Benzol getropft. Es bildet sich schlagartig ein farbloser Niederschlag, der abgefrittet und mit Benzol gewaschen wird. Ausb. 1.8 g (84%) **2c**, Schmp. 171°C.



¹H-NMR (CDCl₃ bei **2a**, **b**, CD₃OD bei **2c**): δCH₃P 2.8 [d, 3 H, ²J(PH) = 12.5 Hz]; δCH₃C 2.0 [dd, 6 H, ³J(PH) = 19.5 und 8.0 Hz]; δC₆H₅ ca. 7.5 (m, 20 H). – ³¹P-NMR (wie oben): δP^V 31.0 [d, ²J(PP) = 75 Hz]; δP^{III} 3.5 (d); {¹H}.

(Diphenylphosphinomethylen)isopropyldiphenylphosphoran (**4**): 1.93 g **2a** (4.2 mmol) werden in 30 ml THF suspendiert und 0.24 g fein gepulvertes NaH langsam zugegeben. Nach 4 d bei 20°C wird filtriert, das Filtrat eingengt, mit n-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausb. 0.9 g (22%), Schmp. 83°C. Gelbe, empfindliche Kristalle.

¹H-NMR (C₆D₆): δCH₃C 1.1 [dd, 6 H, ³J(PH) = 16.3, ³J(HH) = 7.0 Hz]; δCHP₂ 1.4 [dd, 1 H, ²J(PH) = 10.4 und 1.5 Hz]; δCHC₂ 2.6 (m, 1 H); δC₆H₅ 7.5 (m, 20 H). – ¹³C-NMR (C₆D₆, {¹H}): δCH₃C 16.7 (s); δC₆H₅ nicht zugeordnet; δCHP₂ 2.5 [dd, ¹J(PC) = 114.7 und 9.8 Hz]; δCHC₂ 26.3 [d, ¹J(PC) = 61.0 Hz]. – ³¹P-NMR (wie oben): δP 20.0 und 29.5 [je d, ²J(PP) = 136 Hz]; {¹H}.



(Diphenylphosphinomethyl)isopropylidiphenylphosphonium-chlorid (5): 0.4 g 4 (0.94 mmol) werden in Benzol gelöst und mit 1 mmol HCl in Ether versetzt. Die Reaktionslösung hellt sich auf, und es fällt ein farbloser Feststoff aus, der nach 2 h abfiltriert und mit Ether gewaschen wird. Ausb. 0.4 g (92%), Schmp. 215°C. Farbloses Salz.

¹H-NMR (CDCl₃): δCH₃C 1.25 [dd, 6H, ³J(PH) = 19, ³J(HH) = 7 Hz]; δCH₂ 4.20 [d, 2H, ²J(PH) = 13 und 0 Hz]; δCH 4.50 (m, 1H); {³¹P}: d, s, sept.

C₂₈H₂₉ClP₂ (462.9) Ber. C 72.65 H 6.31 Gef. C 72.69 H 6.59

Isopropylidenbis(methyldiphenylphosphonium-iodid) (6): 1.75 g 1⁶⁾ (4.25 mmol) und 5 ml CH₃I (Überschuß) werden im Bombenrohr 2 d bei 40°C umgesetzt. Das farblose Reaktionsprodukt wird abgefrittet und mit THF gewaschen. Ausb. 2.0 g (68%), Schmp. 283°C. Löslich in CF₃CO₂H.

¹H-NMR (CD₃OD): δCH₃P 2.9 [„d“, 6H, „J(PH)“ = 12.5 Hz]; δCH₃C 2.0 [t, 6H, ³J(PH) = 16.0 Hz]; δC₆H₅ ca. 7.5 (m, 20H).

C₂₉H₃₂I₂P₂ (696.3) Ber. C 50.02 H 4.63 Gef. C 49.75 H 4.60

(Isopropylidiphenylphosphoranyliden)(methyldiphenylphosphoranyliden)methan (7): Zu 0.56 g 6 (0.8 mmol) in 10 ml Ether werden 0.144 g (CH₃)₃P=CH₂ (1.6 mmol)¹⁰⁾ gegeben und die sich kräftig gelb färbende Mischung 2 h gerührt. Nach Filtration wird eingeeengt, mit n-Hexan extrahiert und kristallisiert. Ausb. 0.23 g (65%), Schmp. 103°C. Tiefgelbe, empfindliche Kristalle.

¹H-NMR (C₆D₆): δCH₃P 1.0 [d, 3H, ²J(PH) = 12.0 Hz]; δCH₃C 0.6 [dd, 6H, ³J(PH) = 16.0, ³J(HH) = 7.0 Hz]; δCH 2.0 (m, 1H); δC₆H₅ 7.5 (m, 20H). – ¹³C-NMR (C₆D₆, {¹H}): δCH₃P 20.85 [d, ¹J(PC) = 57.40 Hz]; δCH₃C 17.90 (s); δC₆H₅ nicht zugeordnet; δC 1.04 [dd, ¹J(PC) = 128 und 122 Hz]; δCH 28.45 [d, ¹J(PC) = 66.2 Hz]. – ³¹P-NMR (wie oben): δP 5.03 und –17.8 [je d, ²J(PP) = 88 Hz]; {¹H}.

C₂₉H₃₀P₂ (440.5) Ber. C 79.07 H 6.86 P 14.06 Gef. C 78.67 H 6.83 P 12.96

[1-(Diphenylphosphino)ethyl]methyldiphenylphosphonium-bromid (10): Auf 4.3 g [(C₆H₅)₂P]₂-CHCH₃ (9⁶⁾ (10.8 mmol) in 30 ml THF werden im Bombenrohr 3 ml CH₃Br aufkondensiert. Nach 3 d bei 50°C wird das überschüssige CH₃Br verdampft und der gebildete farblose Niederschlag abgefrittet und mit THF gewaschen. Ausb. 4.5 g (85%), Schmp. 218°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δCH₃P 2.7 [d, 3H, ²J(PH) = 13.0 Hz]; δCH₃C 1.4 [ddd, 3H, ³J(PH) = 19.0 und 9.5 Hz]; δCH 5.7 [dq, 1H, ²J(PH) = 15.0, ³J(HH) = 7.0 Hz]; δC₆H₅ ca. 7.5 (m, 20H). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δP^V 29.3, δP^{III} –9.6 [je d, ²J(PP) = 71 Hz]; {¹H}.

C₂₇H₂₇BrP₂ (493.4) Ber. C 65.73 H 5.52 Gef. C 64.32 H 5.61

[1-(Diphenylphosphino)ethyliden]methyldiphenylphosphoran (11): Zu einer Suspension von 4.0 g 10 (8.1 mmol) in 50 ml THF werden langsam 0.5 g NaH (20 mmol) gegeben. Unter Gasentwicklung färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Aufarbeitung wie für 7. Ausb. 2.0 g (48%). Gelbe zerfließende Kristalle.

¹H-NMR (C₆D₆): δCH₃P 2.05 [dd, 3H, ²J(PH) = 12.5, ⁴J(PH) = 3.5 Hz]; δCH₃C 1.80 [dd, 3H, ³J(PH) = 16.0 und 4.5 Hz]; δC₆H₅ ca. 7.5 (m, 20H). – ³¹P-NMR (C₆D₆): δP^V 18.2, δP^{III} –5.1 [je d, ²J(PP) = 188 Hz].

C₂₇H₂₆P₂ (412.5) Ber. C 78.62 H 6.35 Gef. C 77.57 H 6.59

Ethylidenbis(methyldiphenylphosphonium-iodid) (12): Man läßt 5.2 g 9⁶⁾ (13 mmol) und 15 ml CH₃I 3 d bei 80°C im Bombenrohr reagieren. Der Feststoff wird abgefrittet und gewaschen. Ausb. 5.6 g (63%), Schmp. 284°C.

¹H-NMR (CF₃CO₂H): δCH₃P 2.8 [„d“, 6H, „J(PH)“ = 13.0 Hz]; δCH₃C 2.2 [dt, 3H, ³J(PH) = 16.5 Hz]; δCH 6.1 [tq, 1H, ²J(PH) = 15.0, ³J(HH) = 7.0 Hz]; {³¹P}: s, d, q. – ³¹P-NMR (wie oben): δP 26.4 (s); {¹H}.

C₂₈H₃₀I₂P₂ (682.3) Ber. C 49.29 H 4.43 Gef. C 49.30 H 4.62

Methyl[1-(methylphenylphosphino)ethylidene]diphenylphosphonium-iodid (13): Zu einer Suspension von 3.2 g **12** (4.7 mmol) in 50 ml Ether werden 0.42 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (4.7 mmol) in 5 ml Ether getropft. Nach 3 d wird der gebildete farblose Niederschlag von der hellgelben Reaktionslösung abgetrennt und mit Ether gewaschen. Das farblose Material wird mit CH_2Cl_2 behandelt; aus dem CH_2Cl_2 -Extrakt wird das Produkt mit Ether gewonnen. Ausb. 2.1 g (80%), Schmp. 170°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 2.5 [s, 6H, $^3J(\text{PH}) = 12.0$ Hz]; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 2.2 [t, 3H, $^3J(\text{PH}) = 15.0$ Hz]; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$, ca. 7.5 (m, 20H). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δP 21.3 (s); $\{^1\text{H}\}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{IP}_2$ (554.4) Ber. C 60.66 H 5.27 Gef. C 59.09 H 5.40

Benzyl[1-(methylphenylphosphino)ethylidene]diphenylphosphoran (14): Eine Suspension von 1.43 g **13** (2.58 mmol) in 100 ml Ether wird auf -70°C gekühlt. 0.232 g $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ (2.58 mmol) in 10 ml Ether werden langsam zugetropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 12 h. Das tief orange gefärbte Reaktionsgemisch wird filtriert, das Filtrat eingengt und mit n-Hexan extrahiert. Das Produkt fällt aus n-Hexan als oranges Öl aus. Die ungünstigen Substanzeigenschaften vereitelten verlässliche Elementaranalysen.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 1.15 [d, 3H, $^2J(\text{PH}) = 4.0$ Hz]; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 1.10 [dd, $^3J(\text{PH}) = 16$ und 4 Hz]; δCH_2 3.50 [d, $^2J(\text{PH}) = 14$ Hz]; $\delta\text{C}_6\text{H}_6$, ca. 8.0 (m, 20H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , $\{^1\text{H}\}$): $\delta\text{CH}_3\text{P}$ 13.3 [dd, $^1J(\text{PC}) = 39$, $^3J(\text{PC}) = 4$ Hz]; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 13.3 [d, $^2J(\text{PC}) = 7.3$ Hz]; δCH_2 34.0 [dd, $^1J(\text{PC}) = 58.6$, $^3J(\text{PC}) = 19.5$ Hz]; δCP_2 7.81 [dd, $^1J(\text{PC}) = 117.1$ und 14.6 Hz].

Literatur

- ¹⁾ V. Mitteil.: H. Schmidbaur und P. Holl, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 572 (1978).
- ²⁾ A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966; H. J. Bestmann und R. Zimmermann in Organophosphorus Chemistry, G. M. Kosolapoff und L. Maier, Herausg. Vol. 3, S. 1, J. Wiley & Sons, New York 1972.
- ³⁾ ^{3a)} H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975). — ^{3b)} L. E. Manzer, Inorg. Chem. **15**, 2567 (1976). — ^{3c)} R. A. Grey und L. R. Anderson, ebenda **16**, 3187 (1977).
- ⁴⁾ ^{4a)} F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3539 (1961). — ^{4b)} G. H. Birum und C. N. Matthews, ebenda **90**, 3842 (1968); **88**, 4198 (1966). — ^{4c)} J. I. Zink und W. C. Kaska, ebenda **95**, 7510 (1973). — ^{4d)} M. S. Hussain und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 721 (1976). — ^{4e)} H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, Chem. Ber. **110**, 3501 (1977). — ^{4f)} H. J. Bestmann und W. Kloeters, Angew. Chem. **89**, 55 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 45 (1977). — ^{4g)} A. T. Vincent und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 617. — R. Appel und W. Mörbach, Synthesis **1977**, 699.
- ⁵⁾ H. Schmidbaur, Pure Appl. Chem. **50**, 19 (1978).
- ⁶⁾ W. Hewertson und H. R. Watson, J. Chem. Soc. **1962**, 1490.
- ⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 3545 (1968); R. K. Harris, J. R. Woplin, K. Isseib und R. Lindner, J. Magn. Res. **7**, 291 (1972), dort frühere Literatur.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **103**, 3007 (1970).
- ⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 604 (1968).
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968); R. Köster, M. A. Graßberger und D. Simic, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).

[154/78]