

Chem. Ber. 114, 2491 – 2500 (1981)

## Präparative und NMR-spektroskopische Beiträge zum Isomerieproblem der Carbodiphosphorane

Hubert Schmidbaur\* und Ulrich Deschler

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

Eingegangen am 8. Dezember 1980

Es wurde der Substituenteneffekt auf die Carbodiphosphoran/[(Phosphoranyliden)methyl]-methylenphosphoran-Isomerie ( $A \rightleftharpoons B$ ) untersucht. Im Gegensatz zu  $\text{Me}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{Ph})_2\text{Me}$  ( $1_A$ ) liegen die beiden Benzylanaloga  $2_B$  und  $3_B$  nicht mehr in der Carbodiphosphoranform, sondern als konjugierte Doppel-Ylide  $\text{Me}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{CHPh}$  bzw.  $\text{PhCH}_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{CHPh}$  vor. Bei den Mesitylmethylverbindungen findet man Gleichgewichtsmischungen von kumuliertem und konjugiertem Doppel-Ylid vor ( $4_A$ ,  $4_B$  und  $5_A$ ,  $5_B$ ). Der Fluorenylsubstituent bedingt wie die Benzylgruppe die ausschließliche Existenz eines konjugierten Doppel-Ylids  $\text{Flu}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{Flu}$  (7), während die entsprechenden Einfach-Ylide  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{Flu}$  (6) und  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_2-\text{CH}_2\text{Ph}$  ( $11_B$ ) gerade eine unterschiedliche Anordnung der Ylidfunktion aufweisen. Die 2-Pyridinylmethyl-Verbindung nimmt eine Mittelstellung ein und liegt als Isomerengemisch  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_2-\text{CH}_2\text{Pyr}$  ( $10_B$ ) und  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{CHPyr}$  ( $10_A$ ) vor. Die gefundenen Beziehungen sind aus der Carbanionstabilisierung durch unterschiedlich resonanzfähige Gruppen zu erklären. Phosphan- und Phosphoniumsalz-Vorstufen und Nebenprodukte wurden charakterisiert.

### Preparative and NMR Contributions to the Problem of Carbodiphosphorane Isomerism

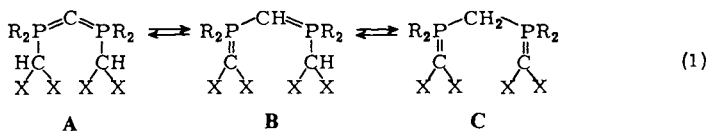
The substituent effect on the carbodiphosphorane/[(phosphoranylidene)methyl]methylenphosphorane isomerism ( $A \rightleftharpoons B$ ) has been investigated. In contrast to  $\text{Me}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{C}=\text{P}(\text{Ph})_2\text{Me}$  ( $1_A$ ), the benzyl analogues  $2_B$ ,  $3_B$  do not exist as carbodiphosphoranes, but as conjugated double-ylides  $\text{Me}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{CHPh}$  and  $\text{PhCH}_2(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{CHPh}$ , respectively. However, an equilibrium mixture of cumulated and conjugated double-ylides ( $4_A$ ,  $4_B$  and  $5_A$ ,  $5_B$ ) is observed in the corresponding mesitylmethyl compounds. Like the benzyl group, the fluorenyl substituent causes an exclusive existence of the conjugated double-ylide  $\text{Flu}(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{Flu}$  (7), while the corresponding mono-ylides  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_2-\text{CHPh}$  ( $11_B$ ) and  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{Flu}$  (6) differ in the position of their ylide function. The 2-pyridinylmethyl compound appears as a mixture of isomers  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}=\text{P}(\text{Ph})_2-\text{CH}_2\text{Pyr}$  ( $10_B$ ) and  $(\text{Ph})_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{Ph})_2=\text{CHPyr}$  ( $10_A$ ). These relations are easily explained on the basis of a carbanion stabilization through the substituent resonance. — Phosphane and phosphonium salt precursors, derivatives, and by-products have been characterized.

„Carbodiphosphorane“  $\text{R}_3\text{P}=\text{C}=\text{PR}_3$  sind immer noch eine wenig bearbeitete Verbindungsklasse, obwohl in ihnen erhebliches synthetisches Potential zu vermuten ist<sup>1)</sup>. Entsprechend ist auch die Frage nach den Bindungsverhältnissen angesichts der ungewöhnlichen strukturellen Befunde<sup>2)</sup> noch keineswegs zufriedenstellend beantwortet<sup>3)</sup>.

Chem. Ber. 114 (1981)

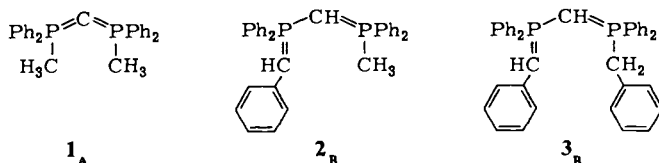
In Reaktionen mit organischen<sup>4)</sup> und anorganischen Partnern<sup>5)</sup> zeigt sich eine erstaunliche Vielfalt von chemischen Verhaltensweisen, die im einzelnen noch schwer vorhersehbar sind. Bei einer Reihe von Untersuchungen über die strukturellen Voraussetzungen<sup>2)</sup> und die Konsequenzen für das komplexbildende Verhalten<sup>5)</sup> von Carbodiphosphoranen stellte sich mehrfach das Problem der Isomerisierung dieser Doppel-Ylide. Zahlreiche Reaktionen waren nur aus prototropen Formen heraus verständlich, ohne daß diese aber direkt beobachtbar waren<sup>6)</sup>. Darüber hinaus sind bei Carbodiphosphoranen auch irreversible Umlagerungen beobachtet worden, die unter Reduktion eines Phosphoratoms verlaufen<sup>7)</sup>. Schließlich kennt man auch Prozesse, bei denen Carbodiphosphorane durch irreversible Gerüstumlagerungen gebildet werden<sup>8)</sup>.

Es wurde deshalb versucht (Lit.<sup>9,10)</sup> und unten), die Lage des wichtigen Isomeriegleichgewichts (1) durch gezielte Wahl der Substituenten X zu beeinflussen und zu erkennen. Dabei wurden zwar Beispiele gefunden, bei denen entweder reines **A**<sup>9)</sup>, reines **B**<sup>10)</sup> oder eine Mischung von **A** und **B** (s. u.) auftreten, nicht aber das Isomere **C**. Die Existenz der einzigen in der Literatur angegebenen Verbindung dieses Typs muß angesichts dieser Resultate überraschen<sup>11)</sup>. Aus früheren Arbeiten<sup>12)</sup> ist allerdings unbestritten, daß doppelte Silylierung einen erheblichen Einfluß auf die Carbanionstabilität bedingt.



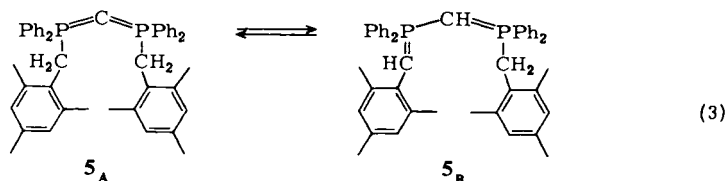
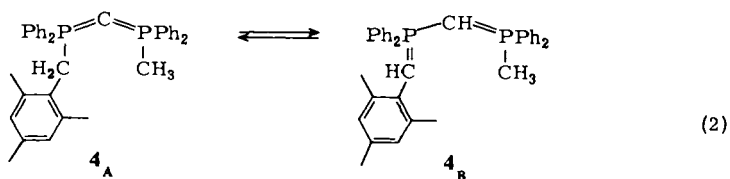
## I. Phenyl- und Mesitylverbindungen

*sym*-Dimethyltetraphenylcarbodiphosphoran (**1**) liegt ausschließlich in dieser Form (**A**) vor<sup>9)</sup>. Die Einführung einer Phenylgruppe an einem der beiden Methylkohlenstoffatome (**2**) genügt aber, um eine totale Verschiebung zur Form **B** zu bewirken. Die Benzylmesomerie macht diesen Einfluß sofort verständlich. Entsprechend ist auch das doppelt phenylierte Homologe **3**<sup>10)</sup> dem Typ **B** zuzuordnen, noch nicht aber dem Typ **C**. Das bedeutet, daß die Acidität der PCH<sub>2</sub>P-Gruppe größer ist als jene der PCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe, und daß die Deprotonierung bei der Synthese aus den Oniumsalzen thermodynamisch kontrolliert in dieser Reihenfolge eintritt. Die kinetische Kontrolle ist auszuschließen, weil Ylid-Prototropien in Gegenwart korrespondierender Salze in der Regel sehr rasch verlaufen<sup>13)</sup>.



Schon die Einführung einer Mesitylgruppe hat insofern andere Konsequenzen, als hier die Formen **4<sub>A</sub>** und **4<sub>B</sub>** nebeneinander als Gleichgewichtsmischung vorliegen, deren Zusammensetzung nach ausreichender Äquilibrationszeit konstant bleibt (**4<sub>A</sub>**:**4<sub>B</sub>** = 3:1).

Die Einführung der zweiten Mesitylgruppe führt zu einem qualitativ gleichen Ergebnis, mit dem einzigen Unterschied einer etwas anderen Isomerenverteilung ( $5_A : 5_B = 3 : 2$ ).



Es liegt natürlich nahe, das unterschiedliche Resultat für  $2_B$  versus  $4_{A,B}$  und  $3_B$  versus  $5_{A,B}$  dem induktiven Effekt (+I) der Methylgruppe zuzuschreiben, der die Stabilisierung ylidischer Carbanionladung verringert und damit auch die Acidität der P-CH<sub>2</sub>(Mesityl)-Wasserstoffatome reduziert. Eine zusätzliche Begünstigung der Form **A** durch sterische Effekte ist aber nicht von der Hand zu weisen.

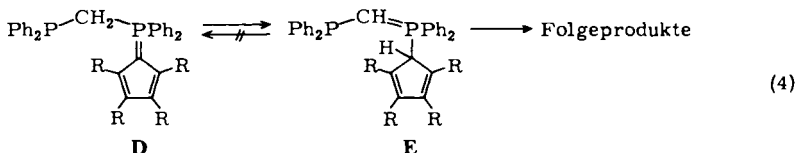
Die Darstellung der neuen Verbindungen gelingt ausnahmslos nach klassischen Verfahren, die im Experimentalteil angegeben sind. (Bezüglich der Salzvorstufen und Zwischenprodukte siehe unter IV).

## II. Cyclopentadien-Ylide und Fluoren-Ylide

(gemeinsam mit *Y. Inoguchi* und *N. Holy*)

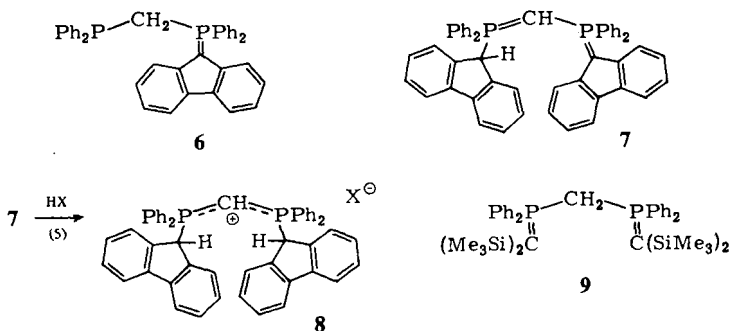
Die Versuche zur Einführung eines Cyclopentadienylidenrestes<sup>14)</sup> an einem Phosphoratom des Bis(diphenylphosphino)methans sind ausnahmslos gescheitert. Es wurden nur tiefgefärbte Oligomere gefunden, die nicht charakterisierbar waren. Selbst die Vorschrift zum Einbau des Tetraphenylcyclopentadienylidens<sup>15)</sup> ergab bei (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> kein faßbares Produkt.

Daraus muß vermutlich gefolgert werden, daß die gesuchten Ylide wiederum nicht als Cyclopentadien-Ylide **D** vorliegen, sondern zumindest teilweise als Cyclopentadienyl-Derivate **E**, und dadurch Diels-Alder- und vergleichbaren Additionen zum Opfer fallen, siehe (4).



Demgegenüber erwies sich die Synthese der analogen Fluorenylidverbindungen als völlig problemlos. Nach vorbeschriebenen Verfahren<sup>16)</sup> gelang die Darstellung des

Mono- und des Doppel-Ylids, die – im ersten Fall überraschend – die Konstitutionen **6** und **7** besitzen.



Formel **7** bedeutet, daß selbst die exzessive Möglichkeit zur Carbanionstabilisierung in den beiden Fluorensu­bstituenten nicht ausreicht, um eine Bis(fluorenylid)-Form (**C**) zu erzwingen. Daß in der Tat die  $P=CH-P$ -Brücke das am schwächsten basische Zentrum des Moleküls **7** darstellt, zeigt sich im Protonierungsexperiment, bei dem ausschließlich **8** gebildet wird.

Im Gegensatz dazu genügt in **6** die Auswirkung der Kombination eines fünf- und eines nur dreiwertigen P-Atoms auf die Brücke  $P^V-CH_2-P^{III}$  offenbar nicht, um die Acidität des Fluorenylprotons zu überspielen. Hier wird die Salzvorstufe ausschließlich am Fluorenylrest deprotoniert.

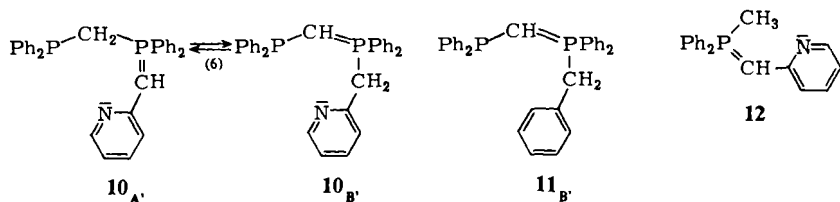
Der Einfluß zweier  $P^V$ -Zentren acidifiziert eine gemeinsame  $CH_2$ -Brücke aber so stark, daß Formen **C** nicht mehr auftreten. Sollte der einzige in der Literatur dokumentierte Fall<sup>11)</sup> eines Moleküls vom Typ **C**, die tetrasilylierte Verbindung **9**, zutreffen, so würde dies bedeuten, daß der Effekt der doppelten Carbanion-Silylierung selbst den der doppelten Arylierung (**7**) übertrifft.

Aus den in den hiesigen Laboratorien schon früher erarbeiteten Resultaten über Strukturen silylierter Ylide<sup>17)</sup> war diese Abstufung bisher nicht ableitbar.

### III. 2-Pyridinylmethyl-Verbindungen

Der Einfluß eines Pyridinkerns sollte den eines Phenylkerns deutlich übersteigen, so daß eine weitere Gleichgewichtsverschiebung **A** → **B** → **C** denkbar war.

Bei den dazu angestellten Syntheseversuchen wurde wegen der nicht zu unterbindenden Nebenreaktionen (Dimerisierung von 2-Pyridinylmethylchlorid)<sup>18)</sup> nur das Mono-Ylid **10** erhalten, das bezeichnenderweise als Isomeren­gemisch **10<sub>A'</sub>,<sub>B'</sub>** vorliegt (**10<sub>A'</sub>** : **10<sub>B'</sub>** = 3 : 1).

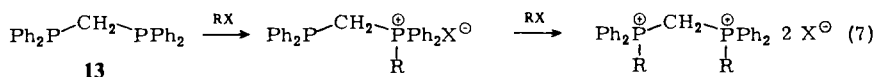


Das Phenylanalogon **11<sub>B</sub>**, existiert demgegenüber allein in dieser prototropen Form<sup>19</sup>.

Bei der Umsetzung von  $(C_6H_5)_2PCH_2P(C_6H_5)_2$  mit 2-Pyridinylmethylchlorid in Triphenylphosphat bei 120°C entsteht im übrigen durch P–C-Spaltung Methyl(diphenyl-(2-pyridinylmethyl)phosphonium-chlorid, das leicht in das Ylid **12** übergeführt werden kann. Letzteres liefert wichtiges spektroskopisches Vergleichsmaterial zur Zuordnung der Spektren des Gemisches **10<sub>A',B'</sub>**. Die Auftrennung gelang nur über HPLC<sup>20</sup>.

#### IV. Phosphan- und Phosphoniumsalz-Vorstufen

Alle hier beschriebenen Synthesen gingen vom leicht zugänglichen Bis(diphenylphosphino)methan (**13**) aus<sup>21</sup>). Dieses Diphosphan ist stufenweise quartärisierbar und ergibt mit Benzyl-, Mesitylmethyl-, 2-Pyridinylmethyl- und 9-Fluorenylhalogenid die Monosalze **14**–**17**, aber nur die Doppelsalze **18**–**20**. Aus **14** und **15** werden mit  $CH_3I$  die gemischten Doppelsalze **21** bzw. **22** erhalten.



**14**: R = Benzyl<sup>10</sup>

**15**: R = Mesitylmethyl

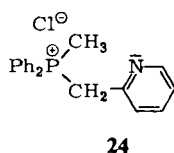
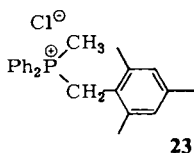
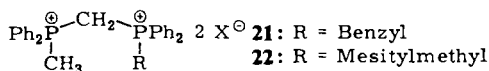
**16**: R = 2-Pyridinylmethyl

**17**: R = 9-Fluorenyl

**18**: R = Benzyl

**19**: R = Mesitylmethyl

**20**: R = 9-Fluorenyl



(8)

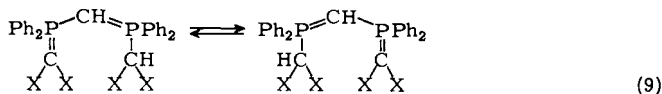
Bei den Umsetzungen von **15** und **16** mit Mesitylmethyl- bzw. 2-Pyridinylmethylchlorid kommt es (wie für **16** schon erwähnt) zur  $PCH_2P$ -Spaltung, die zu den Monophosphoniumsalzen **23** und **24** führt. Aus letzterem wurde das Ylid **12** dargestellt (s. o.). Die Abtrennung von **15** bzw. **16** von anderen Nebenprodukten gelingt nur über die HPLC-Methode<sup>20</sup>.

#### V. Spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen

Die Festlegung der Konstitution der Ylide und ihrer Vorstufen ist in allen Fällen über die  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren unter Zuhilfenahme von Entkopplungsexperimenten möglich.

Bei der Auswertung der Daten (vgl. Exp. Teil) fallen eine Reihe von Gemeinsamkeiten auf, die frühere Ergebnisse bestätigen<sup>10</sup>) und ergänzen. Insbesondere wird beobachtet, daß der Protonenaustausch zwischen den Isomeren (**4<sub>A,B</sub>**, **5<sub>A,B</sub>**, **10<sub>A',B'</sub>**) sowie für

das unsymmetrische Isomere **7** (im Gegensatz zu **3**<sup>10</sup>) so langsam erfolgt, daß er auf der NMR-Zeitskala nicht zu beobachten ist. Die Prozesse nach Gl. (2), (3), (6) und (9) verlaufen demnach bei diesen stark resonanzstabilisierten Yliden wesentlich langsamer als bei den unsubstituierten Grundtypen. Wir führen dies auf die drastisch verringerte Basizität der ylidischen Carbanionen zurück<sup>10</sup>.



Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Benzylide und Pyridinylmethylyde zeigen unzweifelhaft an, daß es in der Tat zu einer starken Delokalisierung der ylidischen Ladung auf die mesomerie-begünstigten *ortho*- und *para*-Positionen (C-2, C-4 und C-6) kommt, die für die deutliche Stabilisierung der Ylidfunktion verantwortlich ist. Vor allem der Vergleich der  $\delta$ -Werte der Ylide und korrespondierender Phosphoniumsalze illustriert diesen Sachverhalt.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M. Herrn Dr. E. Weiß verdanken wir die zahlreichen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, Herrn Prof. N. Holy wichtige Hinweise auf das Fluorenylsystem.

## Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbereitet. – Spektrometer: IR: Perkin-Elmer 577. – NMR: Jeol C 60 HL, FX 60, Bruker WH 90. – Ausgangsmaterialien: Bis(diphenylphosphino)methan<sup>21</sup>; Trimethylmethylenphosphoran<sup>22</sup>; Benzyl[(diphenylphosphino)methyl]diphenylphosphonium-chlorid<sup>10</sup>.

**Benzyl[(methyl)diphenylphosphonio)methyl]diphenylphosphonium-chlorid-iodid (21):** In Toluol wird überschüssiges CH<sub>3</sub>I 3 Tage bei 110 °C mit [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>⊕</sup>Cl<sup>⊖</sup> umgesetzt. Ausb. quantitativ. – <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H): CH<sub>3</sub>  $\delta$  = 2.53 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 13.5 Hz), PCH<sub>2</sub>C 4.90 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 12.5), PCH<sub>2</sub>P 5.83 (t, <sup>2</sup>J(PH) = 15), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 6.8–8.4 (m). – <sup>31</sup>P-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 19.77 und 21.11 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 18.4 Hz).

**Benzyliden[(methyl)diphenylphosphoranyliden)methyl]diphenylphosphoran (2B):** Äquimolare Mengen **21** und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> werden in THF bei 20 °C im Laufe von 1 h quantitativ umyliidiert. Nach Abfiltrieren von [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]X wird aus dem Filtrat ein orangefarbenes, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliches kristallisiertes Produkt isoliert, Schmp. 120 °C. – IR (Nujol): 945 und 990,  $\nu$ (P=C); 1175 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ (P=CH). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): PCHP  $\delta$  = 1.38, br; CH<sub>3</sub> 2.15 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 13.5 Hz), PCHC 2.70 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 21.6), 4-H in CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 6.68 (t, <sup>3</sup>J(HH) = 7), H<sub>ar</sub> = 7.0–8.4 (m). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): PCHP  $\delta$  = 1.17 (t, <sup>1</sup>J(PC) = 115.1 Hz), CH<sub>3</sub> 11.90 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 64.5), PCHC 32.69 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 130.9), C-4 in CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 113.49 (s), C-2,6 121.70 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 13.7), C-1 149.44 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 7.8). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.76 und 12.06 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 30.5 Hz).

C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>P<sub>2</sub> (488.6) Ber. C 81.13 H 6.19 Gef. C 80.64 H 6.17

**[(Diphenylphosphino)methyl]diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphonium-chlorid (15):** Nach Umsetzung von **13** mit äquimolaren Mengen Mesitylmethylchlorid in Toluol bei 80 °C in 2 d

Ausb. quantitativ. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\text{CH}_3(2,6)$   $\delta = 1.88$  (s),  $\text{CH}_3(4)$  2.23 (d,  $^2J(\text{PH}) = 3$  (!) Hz),  $\text{PCH}_2\text{C}$  4.85 (d,  $^2J(\text{PH}) = 14$ ),  $\text{PCH}_2\text{P}$  5.25 (t,  $^2J(\text{PH}) = 15$ ),  $\text{CH}(3,5)$  7.05 (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.5–8.4 (m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 20.65$  und  $-32.34$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 70.2$  Hz).

*[(Methyldiphenylphosphonio)methyl]diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphonium-chlorid-iodid (22)* entsteht (analog zu **21**) aus **15** und  $\text{CH}_3\text{I}$  in siedendem Toluol (4 d bei  $110^\circ\text{C}$ ), Schmp.  $214^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\text{CH}_3(2,6)$   $\delta = 1.83$  (s),  $\text{CH}_3(4)$  2.15 (s),  $\text{CH}_3\text{P}$  2.45 (d,  $^2J(\text{PH}) = 12.8$  Hz),  $\text{PCH}_2\text{C}$  4.97 (d,  $^2J(\text{PH}) = 12.5$ ),  $\text{PCH}_2\text{P}$  5.85 (t,  $^2J(\text{PH}) = 16.5$ ),  $\text{CH}(3,5)$  6.78 (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.5–8.4 (m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 18.81$  und  $19.90$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 21.4$  Hz).

*Methylenbis[diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphonium-chlorid] (19)*: **13** und Mesityl-methylchlorid werden im Molverhältnis 1 : 2 in Triphenylphosphat bei  $110^\circ\text{C}$  2 d zur Reaktion gebracht. Das entstehende Produktgemisch wird wie an anderer Stelle beschrieben<sup>20</sup>) mittels präp. HPLC aufgetrennt. Das dabei erhaltene Formiat kann mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt werden, das aus Ethanol/Essigsäure kristallisiert (Ausbeuten wurden wegen der HPLC-Verluste nicht bestimmt). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\text{CH}_3(2,6)$   $\delta = 1.83$  (s),  $\text{CH}_3(4)$  2.20 (s),  $\text{PCH}_2\text{C}$  4.53 (d,  $^2J(\text{PH}) = 11$  Hz),  $\text{PCH}_2\text{P}$  5.10 (t,  $^2J(\text{PH}) = 15$ ),  $\text{CH}(3,5)$  7.0 (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.4–8.0 (m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 19.60$ .

*Methyldiphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphonium-chlorid (23)*: Das aus der Reaktionsmischung durch präp. HPLC abgetrennte Salz (vgl. bei **19**)<sup>20</sup>) hat folgende NMR-Spektren:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\text{CH}_3(2,6)$   $\delta = 1.98$  (s),  $\text{CH}_3(4)$  2.30 (s),  $\text{PCH}_3$  2.42 (d,  $^2J(\text{PH}) = 14$  Hz),  $\text{CH}_2$  4.40 (d,  $^2J(\text{PH}) = 15$ ),  $\text{CH}(3,5)$  7.05 (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.4–8.2 (m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 18.26$ .

*[(Methyldiphenylphosphoranyliden)methylen]diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphoran (4<sub>A</sub>) und sein Isomeres [(Methyldiphenylphosphoranyliden)methyl]diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyliden)phosphoran (4<sub>B</sub>)*: Aus Ansätzen von äquimolaren Mengen **22** und  $(\text{CH}_3)_3\text{P} = \text{CH}_2$  in Diethylether bei  $20^\circ\text{C}$  bildet sich rasch unter Gelbfärbung der Lösung ein Niederschlag von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$ , I. Dieser wird abfiltriert und aus dem Filtrat das Produkt durch Einengen und Abkühlen isoliert. Ausb. an orangerotem, empfindlichem, festem Isomerengemisch ca. 85%, Schmp. ca.  $45^\circ\text{C}$ . Nach  $^{31}\text{P-NMR}$  (Benzol) **4<sub>A</sub>** : **4<sub>B</sub>** = 3 : 1. **4<sub>A</sub>**:  $\delta \text{P} = -11.73$  und  $-17.25$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 85.5$  Hz). **4<sub>B</sub>**:  $\delta \text{P} = 0.76$  und  $13.06$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 30.6$  Hz). – Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind erwartungsgemäß außerordentlich linienreich. Eine Signaluordnung ist ohne weiteres möglich, aber nicht zwingend. Bezüglich der Details wird daher auf Abbildungen und Daten in Lit.<sup>23</sup>) verwiesen.

$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{P}_2$  (530.7) Ber. P 11.67 Gef. P 11.15

*Methandiylidenbis[diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphoran] (5<sub>A</sub>) und sein Isomeres [(Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyl)phosphoranyliden)methyl]diphenyl(2,4,6-trimethylbenzyliden)phosphoran (5<sub>B</sub>)*: Die Umyldierung von **19** mit der doppelmtmolaren Menge  $(\text{CH}_3)_3\text{P} = \text{CH}_2$  in Diethylether bei  $20^\circ\text{C}$  liefert nach Abfiltrieren von  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]\text{Cl}$  aus dem Filtrat das Isomerengemisch als orangefelben Feststoff vom Schmp.  $\approx 80^\circ\text{C}$ , nach  $^{31}\text{P-NMR}$  **5<sub>A</sub>** : **5<sub>B</sub>** = 3 : 2. **5<sub>A</sub>**:  $\delta \text{P} = -14.57$  (s); **5<sub>B</sub>**:  $\delta \text{P} = 1.55$  und  $14.61$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 27.4$  Hz).

$\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{P}_2$  (648.8) Ber. P 9.55 Gef. P 9.87

Eine Probe des Gemischs wurde mit etherischer HCl wieder in **19** übergeführt.

Bei zwei von vier Ansätzen, die offensichtlich noch nicht äquilibriert waren, entstand zunächst reines Carbodiphosphoran **5<sub>A</sub>**, so daß dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) zweifelsfrei zugeordnet werden konnte:  $\text{CH}_3(2,6)$   $\delta = 2.05$  (s),  $\text{CH}_3(4)$  2.23 (s),  $\text{CH}_2$  3.83 („d“,  $\text{A}_2\text{XX}'$ ,  $N = 13$  Hz),  $\text{CH}(3,5)$  7.03 (s),  $\text{C}_6\text{H}_5$  7.0–8.2 (m). Bezüglich der umfangreichen, aber nicht eindeutig zuzuordnenden übrigen  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Daten sei wieder auf Lit.<sup>23</sup>) verwiesen.

[[Diphenylphosphino)methyl]diphenyl(2-pyridinylmethyl)phosphonium-chlorid (**16**): Die Umsetzung von **13** mit äquimolaren Mengen 2-Pyridinylmethylchlorid in Toluol bei 40 °C (höhere Temperaturen führen zu Dimerisierungsprodukten<sup>18</sup>) von 2-Pyridinylmethylchlorid!) liefert innerhalb von 7 d 80% an **16**. – <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H): PCH<sub>2</sub>P δ = 5.0 (t, <sup>2</sup>J(PH) = 13 Hz), PCH<sub>2</sub>C 5.6 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 15), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.7–9.0 (m). – <sup>31</sup>P-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, D<sub>2</sub>O): δ = 26.13 und –31.08 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 70.2 Hz).

Methyldiphenyl(2-pyridinylmethyl)phosphonium-chlorid (**24**): Die Umsetzung von **16** mit überschüssigem 2-Pyridinylmethylchlorid in Triphenylphosphat bei 120 °C führt nach 2 d nicht zum erwünschten Doppelsalz, sondern zu einem Gemisch von **16** und **24** (neben Dimerisierungsprodukten von 2-Pyridinylmethylchlorid), das nur durch präp. HPLC aufgetrennt werden kann<sup>20</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H): CH<sub>3</sub> δ = 2.63 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 13.5 Hz), PCH<sub>2</sub>C 5.20 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 16), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.7–9.3 (m). – <sup>31</sup>P-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, D<sub>2</sub>O): δ = 21.94, s.

[[Diphenylphosphino)methyl]diphenyl(2-pyridinylmethylen)phosphoran (**10<sub>A</sub>**) und sein Isomeres [[Diphenylphosphino)methylen]diphenyl(2-pyridinylmethyl)phosphoran (**10<sub>B</sub>**) entstehen bei der Umylidierung von **16** mit 1.0 mol (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> in Diethylether bei 20 °C in quantitativer Ausbeute. Nach Abfiltrieren von [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]Cl wird das Gemisch **10<sub>A</sub>**/**10<sub>B</sub>** aus dem Filtrat als tiefgelber Feststoff isoliert (Schmp. ≈ 40 °C). – IR (Nujol): 945 und 980, ν(P=C), 1150 und 1185 cm<sup>-1</sup>, δ (P=CH). Die Zusammensetzung des Isomerenmisches folgt aus den Integralen des <sup>31</sup>P-Spektrums (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) (**10<sub>A</sub>**:**10<sub>B</sub>** = 3:1): **10<sub>A</sub>**: δ = 8.50 und –28.11 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 64.1 Hz); **10<sub>B</sub>**: δ = 21.99 und –20.48 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 155.6). Von den zahlreichen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Daten<sup>23</sup> seien hier nur die folgenden aufgeführt: **10<sub>A</sub>**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): PCH<sub>2</sub>P δ = 3.6 (dd, <sup>2</sup>J(PH) = 14, <sup>2</sup>J(PH) ≈ 1 Hz), PCHC 3.0 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 24). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): PCH<sub>2</sub>P δ = 26.60 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 30.3, <sup>1</sup>J(PC) = 56.6 Hz), PCHC 34.54 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 128, <sup>3</sup>J(PC) = 3.9). – **10<sub>B</sub>**: <sup>1</sup>H-NMR: PCHP δ = 1.25 (dd, <sup>2</sup>J(PH) = 12, <sup>2</sup>J(PH) = 2 Hz), PCH<sub>2</sub>C 3.93 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 15). – <sup>13</sup>C-NMR: PCHP δ = 6.7 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 116.2, <sup>1</sup>J(PC) = 8.8 Hz), PCH<sub>2</sub>C 38.53 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 54.7, <sup>3</sup>J(PC) = 7.9). – Temperaturerhöhung führt nicht zum Kollaps der <sup>1</sup>H-NMR-Signale, wohl aber Zugabe von Spuren HCl-Gas.

C<sub>31</sub>H<sub>27</sub>NP<sub>2</sub> (475.5) Ber. P 13.03 Gef. P 12.88

Methyldiphenyl(2-pyridinylmethylen)phosphoran (**12**): Die Umylidierung von **24** mit 1 mol (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> in Ether bei 20 °C liefert **12** nach Abfiltrieren von [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P]Cl in Form eines tiefgelben Feststoffs, Schmp. 108 °C, Ausb. 95%. – IR (Nujol): 945, ν(P=C); 1145 cm<sup>-1</sup>, δ (P=CH). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 2.05 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 13.5 Hz), PCHC 2.9 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 25.5), 4-H in C<sub>5</sub>NH<sub>4</sub> 6.38 (t, <sup>3</sup>J(HH) = 5), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 6.9–8.3 (m). – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.77. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): CH<sub>3</sub> δ = 12.34 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 64.5 Hz), PCHC 35.41 (d, <sup>1</sup>J(PC) = 127.0), C-5 in C<sub>5</sub>NH<sub>4</sub> 109.09 (s), C-3 115.78 (d, <sup>3</sup>J(PC) = 17.6), C-4 = 134.39 (d, <sup>4</sup>J(PC) = 3.9), C-6 148.39 (s), C-2 166.52 (d, <sup>2</sup>J(PC) = 3.9).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NP (291.3) Ber. P 10.63 Gef. P 11.04

[[Diphenylphosphino)methyl]-9-fluorenyldiphenylphosphonium-bromid (**17**): **13** und 9-Bromfluoren<sup>24</sup> werden in äquimolaren Mengen 1 d bei 70 °C in Toluol zur Reaktion gebracht. Man erhält einen farblosen Feststoff, Schmp. 223 °C, Ausb. 96%. – <sup>1</sup>H-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H): PCH<sub>2</sub>P δ = 5.68 (t, <sup>2</sup>J(PH) = 15 Hz), 9-H von Fluorenyl 6.50 (d, <sup>2</sup>J(PH) = 16), H<sub>ar</sub> = 7.1–8.3 (m). – <sup>31</sup>P-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, D<sub>2</sub>O): δ = 29.2 und –31.6 (d, <sup>2</sup>J(PP) = 70.2 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): PCH<sub>2</sub>P δ = 19.78 (dd, <sup>1</sup>J(PC) = 33.1, <sup>1</sup>J(PC) = 46.8 Hz), C-9 in Fluorenyl 45.09 (d, <sup>1</sup>J(PC) 39.1).

Methylenbis(9-fluorenyldiphenylphosphonium-bromid) (**20**): In Triphenylphosphat wird 1.0 mol **17** mit 1.0 mol 9-Bromfluoren 3 d bei 120 °C umgesetzt. Nach Waschen des Reaktionsge-



misches mit Toluol fällt **20** in Form eines farblosen Feststoffes an, Schmp. 291 °C, Ausb. 90%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\text{PCH}_2\text{P}$   $\delta = 5.68$  (t,  $^2J(\text{PH}) = 13.5$  Hz), 9-H in Fluorenyl 6.8 („d“,  $\text{AXX}'$ ,  $N = 16.5$ ),  $H_{\text{ar}} = 7.1-8.1$  (m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 25.8$ . –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{PCH}_2\text{P}$   $\delta = 17.93$  (t,  $^1J(\text{PC}) = 41$  Hz), C-9 in Fluorenyl 46.59 („q“,  $\text{AXX}'$ ,  $^1J(\text{PC}) = 41$ ).

$\text{C}_{51}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{P}_2$  (874.7) Ber. C 70.04 H 4.61 Gef. C 69.53 H 4.72

[[*Diphenylphosphino*]*methyl*]-9-fluorenylidendiphenylphosphoran (**6**): Durch Umylidierung von **17** mit äquimolaren Mengen  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  in Ether (analog zu **10**) erhält man **6** in 98proz. Ausb. als orange-gelben Feststoff, Schmp. 199 °C. **6** ist praktisch stabil gegen Luftfeuchtigkeit und bei Raumtemp. in Ether und Toluol nur mäßig löslich. – IR (Nujol):  $1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{P}=\text{C})$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\text{PCH}_2\text{P}$   $\delta = 3.45$  (d,  $^2J(\text{PH}) = 13.5$  Hz),  $H_{\text{ar}} = 6.4-8.5$  (m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -29.35$  und  $3.85$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 59.5$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\text{PCH}_2\text{P}$   $\delta = 27.65$  (dd,  $^1J(\text{PC}) = 55.6$ ,  $^1J(\text{PC}) = 35.1$  Hz), C-9 in Fluorenylid 53.41 (dd,  $^1J(\text{PC}) = 126$ ,  $^3J(\text{PC}) = 2.4$ ).

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{P}_2$  (548.6) Ber. C 83.20 H 5.51 P 11.29 Gef. C 82.27 H 5.55 P 11.28

[[9-Fluorenyldiphenylphosphoranyliden]*methyl*]-9-fluorenylidendiphenylphosphoran (**7**): Nach Umylidierung von **20** mit 2.0 mol  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$  in Ether (analog zu **5**) Ausb. quantitativ, orangefarbener Feststoff, Schmp. 247 °C. **7** ist wie **6** wenig empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, bei Raumtemp. wenig löslich in Ether,  $\text{CHCl}_3$  (ohne Zersetzung!), gut löslich in heißem Toluol. Reprotonierung mit 1.0 mol HCl liefert das symmetrische, mesomere Phosphoniumsalz **8** ( $\delta\text{P} = 27.4$  in  $\text{CDCl}_3$ ). – IR (Nujol): 978 und 995,  $\nu(\text{P}=\text{C})$ ;  $1180\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{P}=\text{CH})$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{PCHP}$   $\delta = 2.65$  (t,  $^2J(\text{PH}) = 3.4$  Hz), 9-H in Fluorenyl 5.75 (d,  $^2J(\text{PC}) = 18.7$ ),  $H_{\text{ar}} = 7.0-9.1$  (m). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.93$  und  $25.25$  (d,  $^2J(\text{PP}) = 35.1$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{PCHP}$   $\delta = 2.86$  (t,  $^1J(\text{PC}) = 124$  Hz), C-9 in Fluorenyl 49.22 (d,  $^1J(\text{PC}) = 42.9$ ), C-9 in Fluorenylid 59.42 (dd,  $^1J(\text{PC}) = 127.9$ ,  $^3J(\text{PC}) = 2.9$ ).

$\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{P}_2$  (712.8) Ber. C 85.94 H 5.37 P 8.69 Gef. C 85.02 H 5.41 P 8.49

- 1) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89**, 361 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 349 (1977).
- 2) A. T. Vincent und P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 617; G. E. Hardy, J. I. Zink, W. C. Kaska und J. C. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 8001 (1978); E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110**, 3508 (1977); H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein und A. Frank, *Angew. Chem.* **91**, 437 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 408 (1979); H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla und U. Schubert, *Angew. Chem.* **92**, 557 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 555 (1980).
- 3) H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Techn. Labor* **27**, 620 (1979).
- 4) C. N. Matthews und G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **2**, 373 (1969). Vgl. auch Lit.<sup>1)</sup>
- 5) H. Schmidbaur, O. Gasser, C. Krüger und J. C. Sekutowski, *Chem. Ber.* **110**, 3517 (1977); W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2847 (1974).
- 6) H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **50**, 19 (1978), und **52**, 1057 (1980).
- 7) R. Appel und G. Erbeling, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2689.
- 8) H. Schmidbaur und A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* **112**, 510 (1979); A. Wohlleben und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **89**, 428 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 417 (1977).
- 9) <sup>9a)</sup> F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen und N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3539 (1961). – <sup>9b)</sup> H. Schmidbaur, O. Gasser und M. S. Hussain, *Chem. Ber.* **110**, 3501 (1977). – <sup>9c)</sup> M. S. Hussain und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 721 (1976).
- 10) H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer und U. Schubert, *Chem. Ber.* **113**, 902 (1980); siehe auch unter Lit.<sup>9b)</sup>

- 11) G. Appel und G. Haubrich, *Angew. Chem.* **92**, 206 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 213 (1980).
- 12) H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.* **103**, 3007 (1970), Lit. 9<sup>b</sup>).
- 13) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 605 (1968).
- 14) F. Ramirez und S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 67 (1956).
- 15) D. Lloyd, M. I. C. Singer, M. Regitz und A. Liedhegener, *Chem. Ind. (London)* **1967**, 324.
- 16) H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **95**, 58 (1962); *Angew. Chem.* **77**, 609 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 583 (1965).
- 17) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- 18) W. Mathes und H. Schülz, *Angew. Chem.* **75**, 235 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 144 (1963).
- 19) K. Issleib und H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* **312**, 456 (1970).
- 20) P. Jandik, U. Deschler und H. Schmidbaur, *Z. Anal. Chem.* **305**, 347 (1981).
- 21) W. Hewartson und H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- 22) R. Köster, O. Simić und M. A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.* **739**, 211 (1970).
- 23) U. Deschler, geplante Dissertation, Techn. Univ. München 1981.
- 24) S. D. Ross, M. Finkelstein und R. C. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4327 (1958).

[396/80]