

2,2'-Biphenyldiylbis(dimethylphosphan): Stereochemie, chirale Rhodiumkomplexe, cyclisierende Quartärsalz- und Ylidbildung sowie eine unerwartete Ylid-Ringkontraktion zum $9\lambda^5$ -Phosphaphenanthren

Thomas Costa und Hubert Schmidbaur*

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

Eingegangen am 12. August 1981

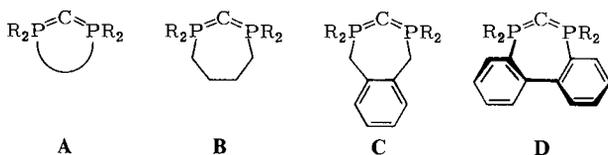
Als Vorstufe für die Synthese eines cyclischen Carbodiphosphorans (**8**) wurde aus 2,2'-Dilithiobiphenyl und Chlordimethylphosphan das 2,2'-Biphenyldiylbis(dimethylphosphan) (**1**) dargestellt. Nach NMR-Untersuchungen besitzt **1** C_2 -Symmetrie und zeigt nichtäquivalente Methylgruppen an den Phosphoratomen. Mit $[(1,5-C_8H_{12})RhCl_2]$ und dem Ylidkomplex $(1,5-C_8H_{12})Rh[(CH_2)_2P(t-Bu)_2]$ (**3**) werden unter Dien-Verdrängung die Chelat-Komplexe **2** und **5** erhalten, in denen sich die chirale Stereochemie des Liganden entsprechend auf die spektroskopischen Daten auswirkt. – Mit CH_2Br_2 wird **1** in das cyclische Diquartärsalz **6** übergeführt, das mit einem Äquivalent $LiCH_3$ zum Semiylid-Quartärsalz **7** deprotonierbar ist. Beide Phosphoniumsalze besitzen unverändert C_2 -Symmetrie. Die weitere Dehydrohalogenierung von **6** (oder **7**) mit KH in Tetrahydrofuran führt zum 9,9-Dimethyl- $9\lambda^5$ -phosphaphenanthren (**9**). Diese Ringverengung verläuft vermutlich über die Carbodiphosphoran-Zwischenstufe **8**, die spontan ein Fragment CH_3PCH_2 eliminiert. HCl-Addition an das intensiv rot gefärbte **9** liefert das farblose Phosphoniumsalz **10**.

2,2'-Biphenyldiylbis(dimethylphosphane): Stereochemistry, Chiral Rhodium(I) Complexes, Formation of Cyclic Quaternary Salts and Ylides, and an Unexpected Ylide Ring Contraction to a $9\lambda^5$ -Phosphaphenanthrene

As a precursor for the synthesis of a cyclic carbodiphosphorane (**8**), 2,2'-biphenyldiylbis(dimethylphosphane) (**1**) was prepared from 2,2'-dilithiobiphenyl and chlorodimethylphosphane. According to NMR data, **1** has C_2 symmetry with nonequivalent methyl groups at each phosphorus atom. $[(1,5-C_8H_{12})RhCl_2]$ and the ylide complex $(1,5-C_8H_{12})Rh[(CH_2)_2P(t-Bu)_2]$ (**3**) are converted into the chelate complexes **2** and **5** through substitution of the diene by **1**, whose chiral stereochemistry leads to the corresponding spectral properties. – With CH_2Br_2 , **1** is transformed into the cyclic diquaternary salt **6**, which can be deprotonated by one equivalent of $LiCH_3$ base to form the semiylide quaternary salt **7**. Both salts, **6** and **7**, retain C_2 symmetry. Further dehydrohalogenation of **6** (or **7**) using KH in THF affords 9,9-dimethyl- $9\lambda^5$ -phosphaphenanthrene (**9**). This ring contraction probably occurs via the carbodiphosphorane intermediate **8**, with spontaneous elimination of a CH_3PCH_2 fragment. The red ylide **9** is quenched by addition of HCl to yield the almost colourless phosphonium salt **10**.

Im Rahmen einer Studie¹⁾ über den Ringeffekt bei cyclischen Carbodiphosphoranen **A** galt unser Interesse auch den Doppelyliden des Typs **D**, bei denen dem Grundglied mit siebengliedrigem Ring (**B**)¹⁾ zwei Benzolkerne angegliedert wären. Es war denkbar, daß die gut bekannten²⁾ steri-

schen Wechselwirkungen in einem derartigen Biphenylderivat spezifische Rückwirkungen auf die Carbodiphosphoran-Einheit haben würden, deren Konsequenzen für Stabilität und Stereochemie schwer abzuschätzen wären. Bezeichnenderweise existieren Homologe **C** in einer prototropen, konjugierten Form und reagieren nur mit bestimmten Reaktionspartnern aus der gezeichneten kumulierten Konstitution heraus¹⁾.

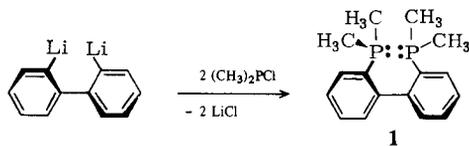


Wir berichten hier über einige Vorstufen und deren Komplexe sowie über ein $9\lambda^5$ -Phosphaphenanthren, das das überraschende Endprodukt der spontanen Ringverengung darstellt. Diese Reaktion ist darüber hinaus deshalb von Interesse, weil dabei zumindest formal ein Teilchen $\text{CH}_3 - \text{P} = \text{CH}_2$ eliminiert wird, der einfachste Vertreter der derzeit rasch wachsenden Klasse der Alkylidenphosphane $\text{R} - \text{P} = \text{CR}'\text{R}''$ ³⁾.

I. 2,2'-Biphenyldiylbis(dimethylphosphan): Synthese und Stereochemie

Das *Tetraethyl*-Homologe der wegen der zu erwartenden Einfachheit spektroskopischer Daten gesuchten *Tetramethyl*-Verbindung ist bekannt⁴⁾, und das dort verwendete Syntheseprinzip kann nach Modifikation übernommen werden.

Man setzt 2,2'-Dilithiobiphenyl in Diethylether bei 0°C mit zwei Äquivalenten Chlordimethylphosphan um und arbeitet hydrolytisch auf.



Das *Elektronenstoß-Massenspektrum* bestätigt durch den Molekülpeak und über die Erscheinung der durch stufenweisen Verlust von vier Methylgruppen entstehenden Ionen die Formel **1**. CH_3P -Gruppen sind überdies im *IR-Spektrum* leicht diagnostizierbar.

Von besonderem Interesse sind die ^1H -, $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, die eine magnetische Nichtäquivalenz der Methylgruppen an jedem Phosphoratom erkennen lassen. Dieses Phänomen ist am augenfälligsten im ^{31}P -entkoppelten ^1H -Spektrum, das nur noch zwei intensitätsgleiche Singulettssignale aufweist. Entsprechend werden in der ^{31}P -gekoppelten Version zwei $\text{A}_3\text{XX}'\text{A}_3'$ -Virtualtripletts gefunden. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt ebenfalls zwei AXX' -Virtualtripletts.

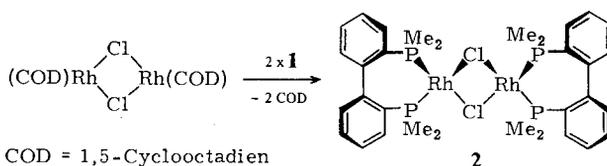
Dieses Verhalten ist typisch für 2,2'-disubstituierte Biphenyle mit prochiralen Substituenten^{2,5,6)}. Die (im Gegensatz zur Dimethylaminogruppe) bei der Dimethylphosphinogruppe bei Raumtemperatur gegebene Inversionsstabilität stellt die zuletzt genannte Bedingung der Prochiralität sicher. Für das gesamte Molekül **1** ist wegen der Rotationsbehinderung der C-C-Achse C_2 -Symmetrie zu konstatieren, die bei Inversionsstabilität am Phosphor die Nichtäquivalenz der Alkylreste festlegt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum weist die davon unberührte Äquivalenz der P-Atome nach: Es erscheint nur ein Singulettsignal.

1 stellt demnach ein chirales Ligandsystem dar, das an Metall-Zentralatomen auf enantioselektive prochirale oder chirale Substrate bei stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen eine dirigierende Wirkung entfalten sollte⁷. Wegen der Bedeutung speziell des Rhodiums bei einschlägigen katalytischen Prozessen wurden deshalb zwei einfache Prototypen mit diesem Metall synthetisiert.

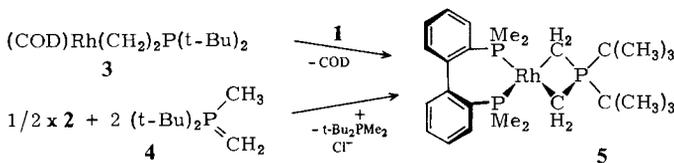
II. Rhodium(I)-Komplexe des 2,2'-Biphenyldiylbis(dimethylphosphans)

1 ist ein sehr wirkungsvoller Chelatligand und verdrängt schwächere Liganden leicht vom Metallzentrum. So entsteht aus dem Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-Dimeren leicht der zweikernige Komplex **2**.



2 kristallisiert in honiggelben Würfeln, Lösungen in CH_2Cl_2 zeigen keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit. Das ^1H -NMR-Spektrum weist nach, daß auch im Komplex die Nichtäquivalenz der CH_3 -Gruppen erhalten geblieben ist. Die Shift-Differenz hat sogar noch stark zugenommen, was eine erhebliche Verdrillung der Phenylreste gegeneinander andeutet. Das ^{31}P -Signal zeigt eine Kopplung $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}) = 79.4$ Hz.

Aus (1,5-Cyclooctadien)rhodium(I)-[di-*tert*-butylphosphoniumbis(methylid)] (**3**)⁸ und **1** entsteht analog unter COD-Verdrängung der Ylid-Komplex **5**, der früheren Beispielen mit einfachen ein- und zweizähnigen Phosphanen entspricht^{8,9}. Das gleiche Produkt ist daneben aus **2** und Di(*tert*-butyl)methylmethylenphosphoran (**4**)¹⁰ unter Umylidierung¹¹) erhältlich.

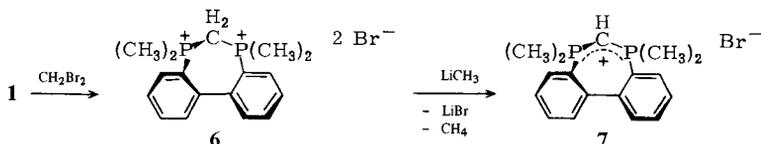


5 kristallisiert in karminroten Prismen. Die Bruttoformel wird durch das Massenspektrum bestätigt. Das ^1H -NMR-Spektrum weist vor allem bei ^1H -Entkopplung die Nichtäquivalenz der CH_3 -Gruppen nach, die wieder die Biphenylverdrillung im Komplex beweist. Die H_3CP -Signale zeigen noch eine schwache $^3J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$ -Kopplung an. Die CH_2 -Gruppen ergeben erwartungsgemäß ein komplexes Multiplett, dessen ^{103}Rh - ^1H - und ^{31}P - ^1H -Kopplungen nicht aufgelöst sind. Hier muß zusätzlich eine $^1\text{H}_\text{A}$ - $^1\text{H}_\text{B}$ -Kopplung der nichtäquivalenten CH_2 -Wasserstoffatome wirksam sein. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale (2:1), die beide durch ^{103}Rh - ^{31}P -Wechselwirkungen zu Dubletts aufgespalten sind.

III. Cyclische Diquartärsalze und Semilylid-Quartärsalze

Das Bisphosphan **1** kann mit Dibrommethan beim Erhitzen ohne Lösungsmittel leicht in ein cyclisches Diquartärsalz **6** übergeführt werden. Das Produkt bildet farblose hygroskopische Nadeln, die in polaren Solventien gut löslich sind.

Die Behandlung von **6** mit einem Äquivalent Methyllithium in Diethylether liefert das Semilylid-Quartärsalz **7**, das aus Chloroform/Diethylether in farblosen Würfeln kristallisiert.

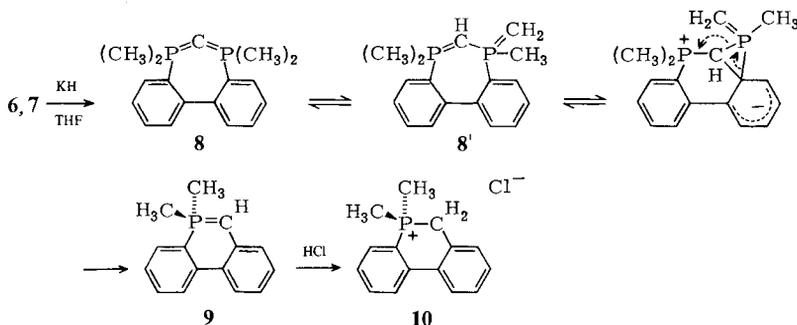


Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6** und **7** zeigen unverändert eine Nichtäquivalenz der CH_3 -Gruppen, da die sterische Wechselwirkung offenbar auch bei Ringschluß eine Einbebnung des Biphenylgerüsts nicht zuläßt, die Symmetrie C_2 also erhalten bleibt. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren belegen aber nach wie vor die Äquivalenz der P-Atome. Die CH_2 - bzw. CH -Brücken zwischen den P-Atomen ergeben jeweils ein 1:2:1-Triplettsignal für die H-Atome, was speziell für **7** die gleichwertige Beziehung des Methin-Kohlenstoffs zu den beiden P-Atomen nachweist. Letztere wird durch die delocalisierende Schreibweise wiedergegeben.

Quartärsalze des Typs **6** und **7** sind gängige Vorstufen für Carbodiphosphorane, so daß die völlige Deprotonierung der PCH_2P -Brücke zur $\text{P}=\text{C}=\text{P}$ -Einheit auch für diese cyclischen Systeme durchaus möglich erscheinen mußte¹²⁾.

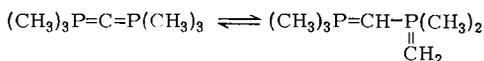
IV. Ringkontraktion der Carbodiphosphoran-Zwischenstufe **8** zum $9\lambda^5$ -Phosphaphenanthen **9**

Die völlige Dehydrohalogenierung der Salze **6** oder **7** mit überschüssiger Base (Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran bei 65°C) ergibt ein zinnberrotes, in luftempfindlichen Nadeln kristallisierendes Produkt, das sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen beim Erwärmen leicht löst. Elementaranalysen, Massenspektrum, IR/UV/VIS-Spektrum sowie NMR-Spektren weisen nach, daß es sich bei diesem Material nicht um das angestrebte Carbodiphosphoran **8** handelt, sondern daß das $9\lambda^5$ -Phosphaphenanthen **9** entstanden ist.



Die konstitutionsbeweisenden spektroskopischen Daten von **9** sind im Experimentalteil zusammengestellt. Die Identität wird darüber hinaus durch die Derivatisierung zum Phosphoniumsalz **10** sichergestellt. Dabei tritt durch Löschung des P = CH-Chromophors Entfärbung ein.

Der Mechanismus der Ringkontraktion ist vorerst ungeklärt, doch wird mit Formel **8'** ein denkbarer Prozeß vorgeschlagen. Dieser Mechanismus beinhaltet eine prototrope Form, wie sie auch beim offenkettigen Homologen $(\text{CH}_3)_3\text{PCP}(\text{CH}_3)_3$ zur Deutung chemischer Reaktionen herangezogen werden muß^{12,13}:



Die bevorzugte Beteiligung des Phenylrestes bei Umlagerungen von Carbodiphosphoranen ist ebenfalls bereits früher nachgewiesen worden^{14,15}.

Problematisch bleiben Nachweis und Schicksal des lt. Massenbilanz verlustig gehenden Teilchens $\text{CH}_3 - \text{P} = \text{CH}_2$. Homologe dieses Typs sind in den letzten Jahren überraschend häufig gefunden worden und erwiesen sich z. B. mit geeigneten raumerfüllenden Substituenten als erstaunlich beständig³. Orientierende Versuche ergaben keinen Hinweis auf den Verbleib des Nebenprodukts.

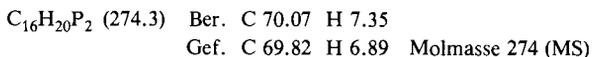
Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie*. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn *M. Barth* und Fräulein *U. Graf*, die Massenspektren Herrn Priv. Doz. Dr. *F. R. Kreißl*.

Experimenteller Teil

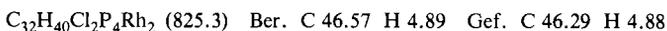
Die Arbeiten wurden zum Schutz vor Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Solventien und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Geräte: IR (Nujol oder KBr): Perkin-Elmer 577. – NMR: Jeol FX 60, C 60 HL; Bruker CXP 200; WH 90. – MS: Varian MAT 311 A.

2,2'-Biphenyldiylbis(dimethylphosphan) (**1**): Zu 0.54 g (77.8 mmol) Lithiumspänen tropft man langsam bei 0°C eine Lösung von 5.4 g (17.3 mmol) 2,2'-Dibrombiphenyl in 67 ml Ether. Man läßt erwärmen, rührt 2 h bei Raumtemp. und filtriert Ungelöstes von der braunroten Lösung ab. Nach abermaligem Kühlen auf 0°C fügt man tropfenweise eine Lösung von 3.58 g (37.2 mmol) Chlordimethylphosphan in 20 ml Benzol zu und kocht anschließend 2 h unter Rückfluß. Die abgekühlte Suspension wird mit 20 ml O₂-freiem Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck entfernt und der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Sdp. 421–422 K (148–149°C)/0.3 Torr. Ausb. 3.42 g (72%).



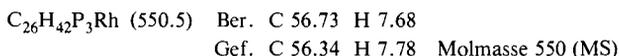
Bis[2,2'-biphenyldiylbis(dimethylphosphan)-P,P']-di-μ-chloro-dirhodium(I) (**2**): Man versetzt eine Lösung von 0.50 g (1.0 mmol) Chloro(1,5-cyclooctadien)rhodium-Dimeres in 15 ml Benzol tropfenweise mit einer Lösung von 0.59 g (2.1 mmol) **1** in 5 ml Benzol. Nach 2 d Rühren wird die dunkelrote Suspension zur Trockne eingengt und in 7 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Auf Zusatz von Pentan kristallisieren gelbe Würfel. Schmp. ab 423 K (150°C) (Zers.). Ausb. 0.45 g (55%).



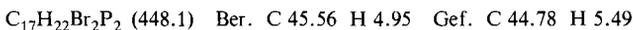
[2,2'-Biphenyldiylbis(dimethylphosphan)-P,P'] [di-tert-butylphosphoniumbis(methylido)]-rhodium (5)

a) Eine Lösung von 0.22 g (0.57 mmol) **3**⁸⁾ und 0.24 g (0.88 mmol) **1** in 6 ml Benzol wird 18 h gerührt, wobei die Farbe nach Dunkelrot umschlägt. Nach Entfernen des Solvens wird aus 0.8 ml Toluol bei -78°C umkristallisiert. Karminrote Nadeln. Schmp. 443 K (170°C) unter Gasentwicklung. Ausb. 0.22 g (70%).

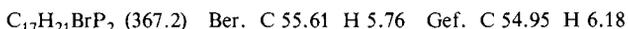
b) Zu einer Suspension von 0.35 g (0.42 mmol) **2** in 10 ml Benzol tropft man langsam 0.30 g (1.70 mmol) Di(tert-butyl)methylmethylenphosphoran (**4**) in 3 ml Benzol. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. filtriert man und engt die rote Lösung zur Trockne ein. Durch Umkristallisieren aus wenig Toluol lassen sich rote Nadeln gewinnen. Schmp. 442 K (169°C) unter Gasentwicklung. Ausb. 0.30 g (65%).



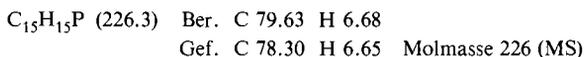
6,7-Dihydro-5,5,7,7-tetramethyl-5H-dibenzo[d,f][1,3]diphosphepin-5,7-dium-dibromid (**6**): Eine innige Mischung von 1.00 g (3.65 mmol) **1** und 0.65 g (3.8 mmol) Dibrommethan wird auf 100°C erhitzt. Die Masse erstarrt schlagartig zu einem kristallinen Festkörper, der aus Dichlormethan/Methanol/Ether umkristallisiert wird. Farblose Nadeln. Schmp. 581 K (308°C). Ausb. 1.45 g (88%).



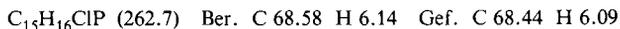
5,5,7,7-Tetramethyl-5H-dibenzo[d,f][1 λ^5 ,3]diphosphepin-5-ium-bromid (**7**): Man suspendiert 0.65 g (1.5 mmol) **6** in 10 ml Ether, tropft unter Rühren 0.88 ml (1.5 mmol) einer 1.70 M etherischen Lösung von Methyllithium dazu und rührt 2 h bei Raumtemp. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 385 K (112°C). Ausb. 0.35 g (66%).



9,9-Dimethyl-9 λ^5 -phosphaphenanthren (5,5-Dimethyl-5 λ^5 -phosphanthridin) (**9**): Eine Suspension von 1.9 g (4.2 mmol) **6** und 0.38 g (9.3 mmol) Kaliumhydrid in 15 ml THF wird 18 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert den Niederschlag ab und engt die rote Lösung zur Trockne ein. Nach Sublimation ($150^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ mbar) und Umkristallisieren aus Toluol/Pentan erhält man orangerote Nadeln. Schmp. 433–435 K (160 – 162°C). Ausb. 0.40 g (42%). – UV (THF): 472 ($\epsilon = 2500$), 322 (4500), 275 nm (14000).



9,10-Dihydro-9,9-dimethyl-9-phosphaphenanthren-9-ium-chlorid (**10**): Eine Lösung von 0.11 g (0.49 mmol) **9** in 8 ml Benzol wird mit 1 ml einer 1.6 M etherischen HCl-Lösung versetzt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Schmp. 443 K (170°C) (Zers.). Ausb. 0.13 g (95%).



NMR-Spektroskopische Daten

1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95$, „t“, $N = 2.2$ Hz, CH_3 ; 1.10, „t“, $N = 2.2$ Hz, CH_3 ; 6.9–7.9, m, C_{12}H_8 . – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.06$, „t“, $N = 6.4$ Hz; 14.88, „t“, $N = 6.8$ Hz; 127.15, s; 127.35, s; 128.58, s, C-4–C-6; 130.14, „t“, $N = 3.9$ Hz, C-1; 140.93, „t“, $N = 7.3$ Hz, C-3; 146.58, „t“, $N = 16.6$ Hz, C-2. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -55.87$, s.

2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.48$, br, s, CH_3 ; 2.55, br, s, CH_3 ; 7.7–8.5, m, C_{12}H_8 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4.27$, d, $^1J(\text{RhP}) = 79.4$ Hz.

5: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.60$, br, s, CH_2 ; 0.80, m, PCH_3 ; 1.00, d, CH_3C , $^3J(\text{PH}) = 12.0$ Hz; 1.37, m, PCH_3 ; 6.8–7.3, m, C_{12}H_8 . – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -32.0$, m, CH_2 ; 17.2, zwei überlagerte AX'-Systeme, CH_3P ; 27.48, s, CH_3C ; 34.89, d, PC, $^1J(\text{PC}) = 21.5$ Hz. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.13$, d, PRh, $^1J(\text{RhP}) = 149.4$ Hz; 66.65, d, $^2J(\text{RhP}) = 21.4$ Hz.

6: $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 1.85$, d, $^2J(\text{PH}) = 13.5$ Hz, CH_3 ; 2.90, d, $^2J(\text{PH}) = 12.8$ Hz, CH_3 ; 4.70, t, $^2J(\text{PH}) = 16.1$ Hz, CH_2 ; 7.7–8.7, m, C_{12}H_8 . – $^{31}\text{P-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 19.77$, s.

7: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.82$, t, $^2J(\text{PH}) = 5.4$ Hz, CH; 1.33, d, $^2J(\text{PH}) = 11.0$ Hz, CH_3 ; 1.83, d, $^2J(\text{PH}) = 10.0$ Hz, CH_3 ; 7.2–8.1, m, C_{12}H_8 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.90$, s.

9: $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 70°C): $\delta = 0.94$, d, $^2J(\text{PH}) = 12.3$ Hz, CH_3 ; 2.95, d, $^2J(\text{PH}) = 17.3$ Hz, P=CH; 6.5–8.2, m, C_{12}H_8 . – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 70°C): $\delta = 21.31$, d, $^1J(\text{PC}) = 56.6$ Hz, CH_3 ; 35.94, d, $^1J(\text{PC}) = 116.2$ Hz, P=CH; 113.96, s; 117.79, d (11.7 Hz); 124.49, s; 124.59, d (20.5 Hz); 124.82, d (2.0 Hz); 128.59, s; 128.71, s; 129.04, s; 130.14, d (2.0 Hz); 140.73, d (5.9 Hz); 145.18, d (4.9 Hz). Diese Signale wurden nicht zugeordnet. – $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 70°C): $\delta = -8.71$, s.

10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.40$, d, $^2J(\text{PH}) = 15.0$ Hz, CH_3 ; 4.07, d, $^2J(\text{PH}) = 15.5$ Hz, CH_2 ; 7.2–8.2, m, C_{12}H_8 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.57$, s.

- 1) Dissertation *Th. Costa*, Techn. Univ. München 1981; *H. Schmidbaur, Th. Costa, B. Milewski-Mahrla* und *U. Schubert*, *Angew. Chem.* **92**, 557 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 555 (1980); *H. Schmidbaur, Th. Costa* und *B. Milewski-Mahrla*, *Chem. Ber.* **114**, 1428 (1981); *H. Schmidbaur* und *Th. Costa*, ebenda **114**, 3063 (1981).
- 2) *K. Mislow*, Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 3) *T. C. Klebach, R. Lourens* und *F. Bickelhaupt*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4886 (1978); *G. Becker*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 242 (1976); *K. Issleib, H. Schmidt* und *H. Meyer*, *J. Organomet. Chem.* **160**, 47 (1978); *R. Appel* und *V. Barth*, *Angew. Chem.* **91**, 497 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 469 (1979); *R. D. Brown, P. D. Godfrey* und *D. McNaughton*, *Aust. J. Chem.* **34**, 365 (1981); *M. I. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon* und *N. P. C. Simmons*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 513.
- 4) *D. W. Allen, I. T. Millar* und *F. G. Mann*, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1869.
- 5) *D. W. Allen* und *I. T. Millar*, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2406.
- 6) *R. E. Carter, K. I. Dahlquist* und *P. Berntsson*, *Org. Magn. Reson.* **9**, 44 (1977).
- 7) *G. W. Parshall*, Homogeneous Catalysis, Wiley Interscience, New York 1980; siehe z. B. *A. Migashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumu, T. Ito, T. Sonchi* und *R. Noyori*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7932 (1980); dort weitere Literatur.
- 8) *H. Schmidbaur, G. Blaschke, H. J. Füller* und *H. P. Scherm*, *J. Organomet. Chem.* **160**, 41 (1978).
- 9) *R. A. Grey* und *L. R. Anderson*, *Inorg. Chem.* **16**, 3187 (1977); *R. L. Lapinski, H. Yue* und *R. A. Grey*, *J. Organomet. Chem.* **174**, 213 (1979).
- 10) *H. Schmidbaur, G. Blaschke, B. Zimmer-Gasser* und *U. Schubert*, *Chem. Ber.* **113**, 1612 (1980).
- 11) *H. Schmidbaur*, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- 12) *H. Schmidbaur*, *Nachr. Chem. Techn. Labor* **27**, 620 (1979).
- 13) *H. Schmidbaur* und *O. Gasser*, *Angew. Chem.* **88**, 542 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 502 (1976).
- 14) *H. Schmidbaur* und *A. Wohlleben-Hammer*, *Chem. Ber.* **112**, 510 (1979).
- 15) *R. Appel* und *G. Erbeling*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2689.

[301/81]