

Niederkoordinierte Phosphor-Verbindungen, 12<sup>1)</sup>

## Diels-Alder-Reaktionen von Phosphaalkenen

Rolf Appel\*, Stephan Korte, Mechthild Halstenberg und Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 5. März 1982

Bei der Umsetzung von *N,N'*-Diorganylhydrazinen **1a–e** mit Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**2**) entstehen die Diazadiphosphahexadiene **3a–e** als nicht isolierbare Zwischenprodukte. Sie reagieren unter Einbeziehung zweier PC-Doppelbindungen zu den Tricyclen **5a–e**, vermutlich über eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion. Die  $\alpha$ -C-verzweigten Hydrazine **1f–h** reagieren unter Monosubstitution zu den Phosphaalkenen **6f–h**. Diese überraschenden Ergebnisse wurden spektroskopisch und teilweise durch Röntgenstrukturanalyse gesichert, sie sind weitere Indizien für die Verwandtschaft der PC-Doppelbindung mit den olefinischen Systemen.

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 12<sup>1)</sup>

### Diels Alder Reactions of Phosphaalkenes

*N,N'*-Diorganylhydrazines **1a–e** react with chloro[phenyl(trimethylsilyl)methylene]phosphane (**2**) to yield the diazadiphosphahexadienes **3a–e** as non isolable intermediates. **3a–e** give an intramolecular Diels Alder reaction with participation of two PC double bonds to form the tricyclic compounds **5a–e**. The  $\alpha$ -C-branched hydrazines **1f–h** yield the phosphaalkenes **6f–h** via mono-substitution. These surprising results are confirmed by spectroscopy as well as partly by X-ray structure determination. This observation is another evidence for the relationship between the PC double bond and the olefin systems.

Die Erforschung der Phosphaalkene oder Alkylidenphosphane, die Phosphor der Koordinationszahl 2 enthalten, ist in den letzten fünf Jahren erstaunlich vorangekommen, wie die erste zusammenfassende Übersicht zeigt<sup>2)</sup>. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die PC-Doppelbindung in mancher Hinsicht mit der CC-Doppelbindung vergleichbar ist. Dies wurde u. a. auch durch den Nachweis pericyclischer Reaktionen wie der Cope-Reaktion<sup>3,4)</sup> belegt.

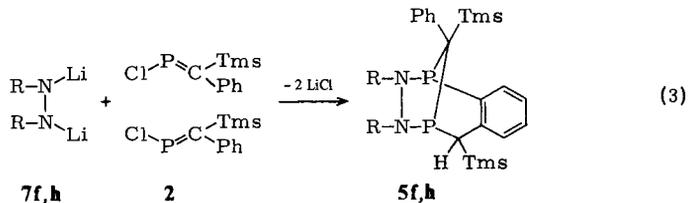
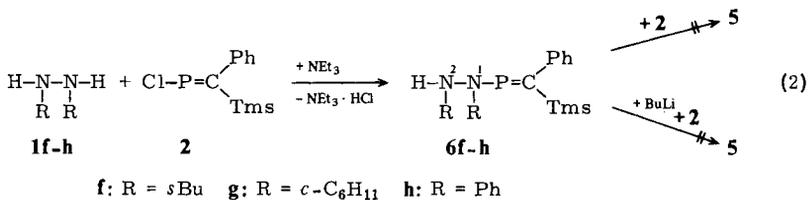
Auf der Suche nach weiteren Phospha-Cope-Umlagerungen haben wir jetzt die *N,N'*-Dialkylhydrazine **1a–e** mit Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**2**) zu den Hexadienen **3a–e** umgesetzt (Gl. 1), welche an den charakteristischen <sup>31</sup>P-NMR-Signalen bei  $\delta = 239–245$  ppm zu erkennen sind. Diese Verschiebungswerte stimmen mit den bisher beobachteten Werten für die  $\text{>C=P-N<}$ -Gruppierung überein<sup>5)</sup>. **3a–e** sind allerdings nicht stabil und reagieren im Laufe von 24–48 h zu einer neuen Substanzgruppe gleicher Zusammensetzung und Molekülgröße, deren <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum unterschiedliche Phosphoratome (AB-System mit Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(PCP) = 12.5–15.0 Hz) anzeigen und deren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu-



Die an das verbrückende C4-Atom gebundene Silylfunktion ragt in den Bereich des Abschirmkegels oberhalb der Aromatenebene und wird folglich bei höherem Feld aufgefunden, während umgekehrt die zum Ring exoständige C3-gebundene Einheit im entschirmten Tieffeldbereich registriert wird. Allgemein weisen Atome mit Nahkopplungen zu P2 größere Kopplungskonstanten auf und ihre Signale liegen bei tieferem Feld als die korrespondierenden mit P1 wechselwirkenden Kerne.

Eine Ausnahme bilden lediglich die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der beiden *N*-Methylgruppen von **5a**, deren Kopplungskonstanten gleich sind. Das Signal der mit P1 koppelnden Protonen (5-H) liegt bei tieferem Feld als das von 6-H. Die Kernresonanz-Spektren der übrigen Derivate **5b–f, h** zeigen ein ähnliches Erscheinungsbild und wurden auf der Grundlage der an der Stammsubstanz **5a** getroffenen Zuordnung interpretiert.

Die  $\alpha$ -C-verzweigten Hydrazine **1f–h** reagieren nur zu den Monosubstitutionsproduktion **6f–h** (Gl. 2).



Ebenso führt die Metallierung von **6f–h** und anschließende Umsetzung mit **2** nicht zu den Tricyclen **5**. Erstaunlicherweise sind **6f–h** bis 130°C stabil, obwohl die N–H-Funktion zur Addition an die PC-Doppelbindung befähigt sein sollte. Die Tricyclen **5f** und **h** lassen sich jedoch durch Umsetzung der entsprechenden Lithiumhydrazide **7f** und **h** mit **2** erhalten (Gl. 3). Sie fallen dabei allerdings stark verunreinigt an, da **7f** und **h** teilweise auch die PC-Doppelbindung angreifen.

## Diskussion

Die zunächst überraschende Bildung von **5a–e** aus **3a–e** ist unseres Erachtens am besten durch eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zu erklären. Die primären Diels-Alder-Produkte **4a–e** (Gl. 1) reagieren unter Prototropie zu **5a–e**, wobei die Rearomatisierung des anellierten Ringes die treibende Kraft sein dürfte. Für einen pericyclischen Reaktionsablauf im Teilschritt b) spricht, daß 1) keine Zwischenstufen nachweisbar sind und 2) weitgehende Unabhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet wird.

Überraschend ist, daß bei Raumtemperatur das aromatische System eines Phenyrlinges angegriffen wird, was mit der Annahme einer intramolekularen Reaktion, bei der

die Aktivierungsenthalpie durch den Wegfall des Entropieterms herabgesetzt ist, erklärt werden kann. Diese Begünstigung ist wiederholt dargelegt worden. So reagieren z. B. Styroleinheiten schon bei 130 °C in intramolekularen Reaktionen mit nicht aktivierten Doppelbindungen<sup>6)</sup>, während Styrol und Vinylnaphthalin stark aktivierte Enkomponenten und/oder drastische Bedingungen erfordern<sup>7)</sup>.

Das Wirksamwerden des Entropiefaktors erklärt vermutlich auch, weshalb Amino(phenylmethyl)phosphane mit sehr ähnlichen elektronischen Verhältnissen stabil sind und keine intermolekularen Diels-Alder-Reaktionen eingehen<sup>5)</sup>. Zum anderen laufen die bisher bekannten pericyclischen Reaktionen unter Beteiligung von PC-Doppelbindungen bei erheblich niedrigeren Temperaturen ab als die entsprechenden carbaanalogen Reaktionen. Während die Cope-Umlagerung der Hexadiene in Abhängigkeit der Substituenten erst bei höheren Temperaturen (>100 °C) abläuft, zeigt 1,6-Diphospha-1,5-hexadien diese Reaktion ab -10 °C<sup>4)</sup> und 1,3,4,6-Tetraphospha-1,5-hexadien sogar schon bei -70 °C<sup>3)</sup>. Ebenso reagieren Benzol und seine Derivate mit Hexafluor-2-butan erst bei 200 °C<sup>8)</sup>, Phosphabenzol und seine Abkömmlinge dagegen schon ab 100 °C<sup>9-14)</sup>.

Um die Leichtigkeit pericyclischer Reaktionen der PC-Doppelbindungen zu erklären, lassen sich als Gründe der - verglichen mit der CC-Doppelbindung - hohe Energiegehalt und die Größe und Gestalt der 3p-Orbitale des Phosphors anführen, die eine frühe Wechselwirkung schon bei geringerer Annäherung ermöglichen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Argonatmosphäre unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. **1a**<sup>15)</sup>, die Hydrazine **1b** - **e**<sup>16)</sup>, die Dilithiumhydrazide **7f**<sup>17)</sup> und **h**<sup>18)</sup> sowie das Methylenphosphan **2**<sup>19)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt. - <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian FT 80 A, EM 390 oder Bruker WH 90 Spektrometer. - <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Varian CFT 20 Spektrometer. Einheitlich gelten für Tieffeldverschiebungen positive Vorzeichen und umgekehrt. - Massenspektren: LKB 9000 S Spektrometer.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tricycloverbindungen 5a - e:* Zu 9.31 g (40.7 mmol) Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**2**) und 4.11 g (40.7 mmol) Triethylamin in 300 ml *n*-Pentan fügt man in einem Guß 20.35 mmol der *N,N'*-Diorganylhydrazine **1a** - **e**, worauf sich schlagartig Aminhydrochlorid abscheidet. Die Reaktionsmischung wird 48 h gerührt und anschließend filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden 15 ml Acetonitril zugegeben, worauf sich **5a** und **b** als Feststoffe, **5c** - **e** als rote Öle abscheiden.

*10,11-Dimethyl-12-phenyl-8,12-bis(trimethylsilyl)-10,11-diaza-1,9-diphosphatricyclo[7.2.1.0<sup>2,7</sup>]-dodeca-2,4,6-trien (5a):* Der abgeschiedene Niederschlag wird aus Ether umkristallisiert. Ausb. 5.6 g (62%), Schmp. 119 °C.

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (444.6) Ber. C 59.42 H 7.71 N 6.30 P 13.93 Si 12.63  
Gef. C 59.39 H 7.67 N 6.33 P 14.00 Si 12.70  
Molmasse 436 (kryoskop. in Benzol), 444 (MS)

Tab. 1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von **3a–e** und **5a–f, h<sup>a)</sup>** (Numerierung der P-Atome wie in Abb. 1)

	$3^{\text{b)}$ (s)		P1(d)	$5^{\text{c)}$	$^2J(\text{PCP})$ [Hz]	P2(d)
<b>a</b>	244.8	<b>a</b>	34.5		12.5	68.3
<b>b</b>	239.8	<b>b</b>	23.2		13.4	52.3
<b>c</b>	238.7	<b>c</b>	23.0		13.6	52.6
<b>d</b>	240.6	<b>d</b>	22.0		13.6	52.2
<b>e</b>	242.8	<b>e</b>	21.9		13.8	53.1
		<b>f</b>	13.2		15.0	56.0
		<b>h</b>	19.6		14.9	55.8

<sup>a)</sup> Externer Standard 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . – <sup>b)</sup> In der Reaktionslösung direkt nach Zugabe des Hydrazins gemessen, als Lockmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$  zugesetzt. – <sup>c)</sup> Gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ .

*Röntgenstrukturdaten von 5a\**: Säulenförmige Kristalle, aus Ether gewonnen. Meßkristall mit den Maßen  $0.2 \times 0.2 \times 0.1$  mm. Automatisches Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung). Winkelbereich  $2\Theta = 3$  Grad bis  $2\Theta = 60$  Grad. 7290 Reflexe, 3855 mit  $I > 1.5\sigma(I)$  „beobachtet“.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel von **5a**

Bindungslängen (pm)				Bindungswinkel ( $^{\circ}$ )			
P (1) – N (1)	171.4	Si (2) – C (2)	186.3	C (8) – P (1) – N (1)	104.3	C (13) – C (4) – P (1)	111.1
P (2) – N (2)	172.0	Si (2) – C (19)	187.1	C (4) – P (1) – N (1)	94.8	P (2) – C (4) – Si (1)	120.5
P (1) – C (8)	184.0	Si (2) – C (20)	186.9	C (8) – P (1) – C (4)	101.6	C (13) – C (4) – Si (1)	104.3
P (2) – C (3)	185.9	C (7) – C (8)	140.4	C (4) – Si (1) – C (1)	115.3	C (13) – C (4) – P (2)	105.2
P (1) – C (4)	183.6	C (8) – C (9)	138.5	C (4) – Si (1) – C (21)	109.5	P (2) – C (3) – Si (2)	112.0
P (2) – C (4)	188.4	C (9) – C (10)	137.6	C (4) – Si (1) – C (22)	109.0	C (7) – C (3) – Si (2)	116.6
N (1) – N (2)	145.6	C (10) – C (11)	137.8	C (21) – Si (1) – C (1)	108.7	C (7) – C (3) – P (2)	120.3
N (1) – C (5)	146.4	C (11) – C (12)	137.6	C (1) – Si (1) – C (22)	105.0	C (8) – C (7) – C (3)	123.1
N (2) – C (6)	148.0	C (12) – C (7)	138.9	C (21) – Si (1) – C (22)	109.3	C (12) – C (7) – C (3)	120.2
C (3) – C (7)	152.1	C (13) – C (14)	138.2	C (3) – Si (2) – C (2)	114.4	C (8) – C (7) – C (12)	116.6
C (3) – Si (2)	192.9	C (14) – C (15)	138.1	C (3) – Si (2) – C (19)	110.6	C (7) – C (8) – P (1)	126.1
C (4) – Si (1)	192.3	C (15) – C (16)	138.7	C (3) – Si (2) – C (20)	109.5	C (9) – C (8) – P (1)	113.8
C (4) – C (13)	154.6	C (16) – C (17)	138.7	C (2) – Si (2) – C (19)	108.8	C (9) – C (8) – C (7)	120.0
Si (1) – C (1)	186.5	C (17) – C (18)	136.5	C (2) – Si (2) – C (20)	108.3	C (7) – C (12) – C (11)	122.9
Si (1) – C (21)	186.1	C (18) – C (13)	139.1	C (19) – Si (2) – C (20)	104.7	C (8) – C (9) – C (10)	122.0
Si (1) – C (22)	184.7			N (2) – P (2) – C (4)	94.9	C (9) – C (10) – C (11)	118.6
				N (2) – P (2) – C (3)	100.9	C (10) – C (11) – C (12)	119.8
				C (3) – P (2) – C (4)	105.5	C (4) – C (13) – C (18)	122.2
				P (1) – N (1) – N (2)	115.8	C (4) – C (13) – C (14)	121.2
				P (1) – N (1) – C (5)	115.4	C (14) – C (13) – C (18)	116.6
				N (2) – N (1) – C (5)	110.8	C (13) – C (14) – C (15)	122.2
				N (1) – N (2) – P (2)	113.6	C (14) – C (15) – C (16)	119.5
				C (6) – N (2) – P (2)	116.0	C (15) – C (16) – C (17)	118.8
				C (6) – N (2) – N (1)	109.2	C (16) – C (17) – C (18)	121.5
				Si (1) – C (4) – P (1)	113.9	C (13) – C (18) – C (17)	121.5
				P (1) – C (4) – P (2)	101.6		

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50165, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Monokline Symmetrie mit der Elementarzelle (25 unabhängige Reflexe):

$a = 1846.6$ (6) pm	$\alpha = 90.0^\circ$
$b = 1070.6$ (3) pm	$\beta = 106.95^\circ$ (2)
$c = 1324.7$ (3) pm	$\gamma = 90.0^\circ$
$d = 1.18$ g/cm <sup>3</sup> ( $Z = 4$ ), Raumgruppe $P2_1/C$	

Asymmetrische Einheit: 28 Atome (2 Si, 2 P, 2 N, 22 C). Struktur und Verfeinerung mit direkten Methoden (SHELXTL-Programm).  $R = 0.075$ ,  $R_w = 0.057$  (anisotrope Nicht-Wasserstoffatome, Gewichtung der Reflexe, isotrope Wasserstoffatome).

Tab. 3. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von **5a** – **f**, **h** (interner Standard Tetramethylsilan,  $\delta$ -Werte in ppm, Atomnumerierung wie in Abb. 1)

	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>				
	1-H	2-H	3-H	5-H	6-H
<b>5a</b>	–0.35 (s)	0.4 (d, 1.6)	2.5 (d, 12.0)	2.5 (d, 15)	2.05 (d, 15)
<b>5b</b>	–0.45 (s)	0.45 (d, 2.0)	2.3 (d, 11.1)	2.5 (m)	2.8 (m)
<b>5c</b>	–0.4 (s)	0.5 (d, 2.0)	2.4 (d, 8.0)	2.6 (m)	2.7 (m)
<b>5f</b>	–0.4 (s)	0.4 (d, 1.8)	2.5 (d, 9.0)	2.5 (m)	2.7 (m)
<b>5h</b>	–0.45 (s)	0.55 (d, 2.1)	2.2 (d, 8)	–	–

	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>b)</sup>		
	C1	C2	C3
<b>5a</b>	0.5 (dd, 3.0, 1.1)	2.4 (d, 11.7)	42.1 (dd, 43.8, 1.2)
<b>5b</b>	0.4 (d, 2.8)	2.0 (d, 11.7)	42.0 (d, 41.5)
<b>5h</b>	–0.2 (d, 1.1)	1.5 (d, 10.5)	36.6 (d, 42.7)

	C4	C5	C6
<b>5a</b>	47.6 (dd, 48.1, 29.0)	38.0 (dd, 8.4, 0.8)	42.3 (dd, 20.5, 2.8)
<b>5b</b>	46.7 (dd, 48.4, 26.3)	46.4 (d, 6.0)	50.3 (dd, 14.9, 3.1)
<b>5h</b>	–	–	–

<sup>a)</sup> In Klammern Multiplizitäten und folgende Kopplungskonstanten in Hz: 2-H: <sup>4</sup>J(P2,H); 3-H: <sup>2</sup>J(P2,H); 5-H: <sup>3</sup>J(P1,H) und 6-H: <sup>3</sup>J(P2,H). Die Zuordnung wurde für **5a** durch Doppelresonanzexperimente gesichert und auf die übrigen Derivate übertragen. – <sup>b)</sup> In Klammern Multiplizitäten und folgende Kopplungskonstanten in Hz: C1: <sup>3</sup>J(P2,C), <sup>3</sup>J(P1,C); C2: <sup>3</sup>J(P2,C); C3: <sup>1</sup>J(P2,C), <sup>3</sup>J(P1,C); C4: <sup>1</sup>J(P2,C), <sup>1</sup>J(P1,C); C5: <sup>2</sup>J(P1,C), <sup>3</sup>J(P2,C); C6: <sup>2</sup>J(P2,C), <sup>3</sup>J(P1,C). Die Zuordnung wurde für **5a** durch Tripelresonanzexperimente gesichert und auf die übrigen Derivate übertragen.

*10,11-Diethyl-12-phenyl-8,12-bis(trimethylsilyl)-10,11-diaza-1,9-diphosphatricyclo[7.2.1.0<sup>2,7</sup>]-dodeca-2,4,6-trien (5b)*: Der Niederschlag wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 5.3 g (55%), Schmp. 82°C.

$C_{24}H_{38}N_2P_2Si_2$  (472.7) Ber. C 60.98 H 8.10 N 5.93 P 13.11 Si 11.88  
 Gef. C 60.95 H 8.12 N 6.14 P 13.02 Si 11.87  
 Molmasse 464 (kryoskop. in Benzol), 472 (MS)

*Darstellung von 5f und h*: Eine Lösung von 23 mmol der Dilithiumhydrazide **7f** bzw. **h** in 20 ml Tetrahydrofuran wird langsam bei 0°C zu einer Lösung von 11.6 g (46 mmol) **2** in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Mischung wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und nach Versetzen mit 100 ml *n*-Pentan filtriert. Nach Einengen des Filtrats werden 30 ml Acetonitril zugegeben, worauf sich **5h** als Feststoff und **5f** nach längerem Stehenlassen bei –30°C als rotes

Öl abscheiden. Ausbeuten: **5f** 4.5 g (34%), verunreinigt, und **5h** 3.9 g (32%), Schmp. 138 °C (Pentan).

*Hydrazinophosphane 6f – h*: Es wird wie bei der Herstellung von **5a – e** verfahren, die Hydrazine **1f – h** werden im molaren Verhältnis von 1 : 1 mit **2** umgesetzt.

*(1,2-Diphenylhydrazino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (6h)*: Die filtrierte Reaktionslösung wird auf die Hälfte eingeeengt und über Nacht bei – 30 °C stehengelassen. **6h** fällt kristallin aus und wird abfiltriert. Aus der Mutterlauge kann nach Einengen weiteres **6h** gewonnen werden. Ausb. 10.6 g (69%), Schmp. 93 °C.

$C_{22}H_{25}N_2PSi$  (376.5) Ber. C 70.18 H 6.69 N 7.44 P 8.23  
Gef. C 70.05 H 6.70 N 7.08 P 7.90  
Molmasse 361 (kryoskop. in Benzol), 376 (MS)

*(1,2-Diorganylhiazino)[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphane 6f und g*: Die Reaktionslösung wird filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Nach Zugabe von 20 ml Acetonitril und längerem Stehenlassen scheiden sich **6f** und **g** als rote Öle ab.

Tab. 4. Spektroskopische Daten von **6f – h** ( $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Tetramethylsilan interner Standard,  $^{31}P$ -NMR: 85proz.  $H_3PO_4$  extern;  $\delta$  in ppm)

	IR (Film, $CHCl_3$ ) [ $cm^{-1}$ ]	$SiMe_3$	$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) <sup>a)</sup>		NH
			$N^1 - R$	$N^2 - R$	
<b>6f</b>	3350	0.1 (d, 2)	2.9 (m)	2.7 (m)	3.5 (breit)
<b>6g</b>	3360	0.1 (d, 1.8)	3.2 (m)	3.0 (m)	2.4 (breit)
<b>6h</b>	3350	0.1 (d, 1.8)	–	–	5.6 (breit)
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) <sup>b)</sup>					
	$SiMe_3$	P = C	$N^1 - C$	$N^2 - C$	
<b>6f</b>	0.4 (d, 11.0)	137.1 (d, 66.5)	62.2 (d, 24.3)	58.4 (d, angespalten)	
<b>6g</b>	0.7 (d, 12.4)	143.3 (d, 71.0)	62.9 (d, 19.1) <sup>c)</sup> 63.2 (d, 18.5)	54.8 (d, 3.7)	
<b>6h</b>	0.1 (d, 12.2)	161.7 (d, 67.4)	148.7 (d, 15.4)	148.8 (s)	
$^{31}P$ -NMR ( $CH_2Cl_2/CDCl_3$ )					
<b>6g</b>	248.7 (s)		<b>6f</b>	242.6 (s), 242.8 (s) <sup>c)</sup>	
			<b>6h</b>	240.4 (s)	

<sup>a)</sup> In Klammern Multiplizitäten und – sofern bestimmbar – Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Wasserstoffkopplung in Hz. – <sup>b)</sup> In Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten der jeweiligen Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung in Hz. – <sup>c)</sup> Das Vorhandensein von zwei Signalen ist möglicherweise auf das Vorliegen von zwei Diastereomerenpaaren zurückzuführen.

<sup>1)</sup> 11. Mitteil.: R. Appel, J. Peters und A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4957.

<sup>2)</sup> R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 731 (1981).

<sup>3)</sup> R. Appel, V. Barth, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91**, 936 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 873 (1979).

<sup>4)</sup> R. Appel, V. Barth und M. Halstenberg, *Chem. Ber.* **115**, 1617 (1982).

<sup>5)</sup> R. Appel und U. Kündgen, *Angew. Chem.* **94**, 227 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Druck.*

<sup>6)</sup> W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **89**, 10 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 10 (1977).

- 7) *E. Ciganeck*, *J. Org. Chem.* **34**, 1923 (1969).
- 8) *C. Krespan*, *B. McKusik* und *T. Cairns*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3428 (1961).
- 9) *G. Märkl* und *F. Lieb*, *Angew. Chem.* **80**, 702 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 733 (1968).
- 10) *A. Ashe (III)* und *M. Gordon*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7596 (1972).
- 11) *Y. Kobayashi*, *I. Kumadaki*, *A. Ohsawa* und *H. Hamana*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3715.
- 12) *Y. Kobayashi*, *S. Fujino* und *I. Kumadaki*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2465 (1981).
- 13) *T. Klebach*, *L. Turkenburg* und *F. Bickelhaupt*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1099.
- 14) *G. Märkl* und *K. Heier*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4369.
- 15) *C. Hurd* und *F. Cesark*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1417 (1967).
- 16) *R. Renaud* und *L. Leitch*, *Can. J. Chem.* **32**, 545 (1954).
- 17) *U. Wannagat* und *M. Schlingmann*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 7 (1974).
- 18) *M. George*, *D. Wittenberg* und *H. Gilman*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 361 (1959).
- 19) *R. Appel* und *A. Westerhaus*, *Angew. Chem.* **92**, 578 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 556 (1980).

[64/82]