

Tabelle 3. Indices der chemischen Reaktivität der Kohlenwasserstoffe (13), (64) und (65) für ausgewählte Stellungen. (q: π -Elektronendichte; F: freie Valenzen; A_e, A_n, A_r: Whelandsche Lokalisierungsenergien für elektrophile, nucleophile und radikalische Substitution.

Verbindung	Stellung	Stellung	q	F	A _e	A _r	A _n
(13)	2	1,095	0,470	2,081	2,205	2,329	
	5	1,055	0,449	2,164	2,323	2,482	
	8	0,938	0,438	2,431	2,296	2,161	
	7	0,934	0,488	2,234	2,130	2,026	
(64)	1	1,113	0,465	2,065	2,200	2,336	
	5	1,060	0,458	2,105	2,277	2,450	
	11	0,849	0,509	2,351	2,079	1,806	
	13	0,832	0,498	2,543	2,188	1,833	
(65)	13	1,198	0,542	1,732	2,010	2,287	
	6	1,005	0,448	2,294	2,294	2,294	
	7	0,946	0,458	2,471	2,290	2,109	
	3	0,924	0,437	2,443	2,289	2,135	

Die meisten der 35 möglichen Kohlenwasserstoffe sind noch nicht dargestellt worden. Auf Grund der HMO-Charakteristiken glauben wir [50, 92], daß die Ionen

[92] A. Rosowsky, H. Fleischer, S. T. Young, P. Partch, W. H. Saunders jr. u. V. Boekelheide, Tetrahedron II, 121 (1960).

[93] K. Hafner, R. Fleischer u. K. Fritz, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 69 (1965).

[94] R. Zahradník u. P. Hochmann, unveröffentlicht.

(68) bis (71) und die Kohlenwasserstoffe (72) bis (74), hinreichend stabil sein werden. Ein Methylderivat des Kohlenwasserstoffes (74) wurde unlängst synthetisiert [93]. Die berechneten Absorptionsmaxima (LCI-Methode) [94] stimmen gut mit den experimentellen Angaben überein. Die drei Moleküle (75), (76) und (77) scheinen vom theoretischen Gesichtspunkt aus sehr ungünstig zu sein. Der Kohlenwasserstoff (75) hat ein nichtbindendes Molekülorbital, entsprechend der Craigschen Regel ist er nicht-aromatisch und hat ungünstige Indices der chemischen Reaktivität. Beim Kohlenwasserstoff (76) würde sich die Spannung der Cyclen sicher ungünstig auswirken; jedoch hat das von ihm abgeleitete Dikation eine günstige π -Elektronen-Verteilung.

Herrn Prof. G. Kresze danke ich für sein Interesse und Herrn Dr. J. Koutecký für seine Diskussion zur Theorie nicht-alternierender Verbindungen. Ebenso danke ich meinen Mitarbeitern, vor allem Herrn Dr. J. Michl, der mit großem Einsatz zu unseren Arbeiten beigetragen hat; ferner spreche ich Herrn Dr. C. Párkányi und J. Pancíř für ihre Hilfe meinen Dank aus.

Eingegangen am 7. Januar 1965 [A 473]

Phosphor-Heterocyclen

VON PRIV.-DOZ. DR. G. MÄRKL
CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Die Darstellung von Phosphor-Heterocyclen wird beschrieben. Das chemische Verhalten der Ringsysteme des trivalenten Phosphors wird überwiegend durch den Phosphin-Charakter bestimmt; im Ring stehende funktionelle Gruppen erlauben darüber hinaus erstmals eine Heterocyclen-Chemie im klassischen Sinn. Besonders interessant sind Synthesen und Reaktionen cyclischer Verbindungen des penta- und hexavalenten Phosphors.

Einführung

A. Allgemeine Darstellungsmethoden

B. Phosphor-Heterocyclen mit einem Phosphoratom

1. Phosphacyclopropane und -butane
2. Fünfgliedrige Ringe (Phospholane, Phospholene, Phosphole, Fünfringe mit fünfbindigem Phosphor, Phosphindoline, Isophosphindoline, Phosphafluorene, Phosphafluorene mit fünf- und sechsbindigem Phosphor, Spiroverbindungen)
3. Sechsgliedrige Ringe (Phosphorinane, 1,1-Diphenyl-1-phosphabenzol und -naphthalin, Tetrahydroporpholin und -isophospholin, Spirophosphoniumsalze, Phosphaanthracen und -phenanthren)
4. Sieben- und achtgliedrige Ringe

C. Phosphor-Heterocyclen mit zwei oder mehr Phosphoratomen

1. 1,3-Diphosphacyclohexan. Cyclische Phosphacyanine
 2. 1,4-Diphosphacyclohexan. 9,10-Dihydrophosphanthren
 3. 1,4-Diphospha-bicyclo[2.2.2]octan
 4. 1,2-Diphospha- und 1,2,3-Triphospha-Cyclen
- D. Phosphor-Heterocyclen, die auch Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Ringglieder enthalten
 1. 1-Oxa-3-phosphacyclopentane
 2. 1,3-Dioxa-5-phosphacyclohexane
 3. 9-Phosphaxanthen und 9,10-Dihydrophenophosphazin
 4. 1-Aza- und 1,2-Diaza-4-phosphacyclohexan

Einführung

Nahezu 98 % aller Arbeiten über Phosphor-Heterocyclen wurden in den letzten fünfzehn Jahren veröffentlicht, über 80 % allein seit 1959. Diese Entwicklung ist das Ergebnis des stürmischen Fortschritts der organischen Phosphor-Chemie, die mit der Entdeckung der

Phosphorylid-Olefinierungen erstmals aus dem engeren Rahmen eines Spezialgebiets herausgetreten ist.

Welche graduellen oder prinzipiellen Unterschiede zwischen den heterocyclischen Systemen des Stickstoffs und des Phosphors lassen sich nun von vornherein erwarten? Die Covalenzradien [1] für Einfachbindungen

[1] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 213–216.

zeigen für Phosphor (1,1 Å) eine Zunahme um 0,4 Å gegenüber Stickstoff. Durch Infrarot-, Elektronenbeugungs- und Röntgenstrukturmessungen [2] an tertiären Phosphinen bestimmte P-C-Abstände von 1,83 bis 1,94 Å – gegenüber 1,47 Å in tertiären Aminen – beweisen den höheren Raumbedarf des P-Atoms. Der C-N-C-Valenzwinkel tertiärer Amine (107 bis 108 °) entspricht nahezu dem in einem Tetraeder; in den tertiären Phosphinen (98,9 bis 99,1 °) steht das P-Atom an der Spitze einer wesentlich steileren trigonalen Pyramide [2]. Der von Horner [3] durch Isolierung und Racemisierung optisch aktiver Phosphine erbrachte Beweis, daß – gegensätzlich zum Stickstoff – diese Pyramide erst bei höheren Temperaturen (Aktivierungsenergie: 29 bis 31 kcal/Mol) umklappt, muß für cyclische Phosphine stereochemische Konsequenzen haben. Die Elektronenkonfigurationen sind $2s^22p^3$ und $3s^23p^3$ für N bzw. P. Die experimentellen Befunde zeigen, daß trivalenter Phosphor weder Doppelbindungen mit sich selbst ($3p\pi-3p\pi$) noch mit Kohlenstoff ($3p\pi-2p\pi$) [4] oder Stickstoff eingeht.

Eine zu den aromatischen N-Heterocyclen korrespondierende Phosphor-Chemie ist demnach nicht zu erwarten. Neue chemische Möglichkeiten verspricht die nur dem Phosphor eigene Fähigkeit zur Erweiterung der Valenzschale unter Einbeziehung von 3d-Orbitalen zur Bildung von Pentaorgano-Phosphorverbindungen. In den Heterocyclen mit fünf covalenten $3d\sigma$ - $2p\sigma$ -Einfachbindungen am P-Atom sind – in Abhängigkeit von den an der Hybridisierung beteiligten d-Orbitalen [5] – stereochemische Variationen zu erwarten. Ringsysteme des fünfbindigen Phosphors mit $3d\pi$ - $2p\pi$ -Doppelbindungen sollte man schließlich in Form der cyclischen Phosphinmethylene erhalten können.

Die von Sasse [6] diskutierten Schwierigkeiten zur Nomenklatur organischer Phosphorverbindungen gelten für die Heterocyclen in besonderem Maß.

A. Allgemeine Darstellungsmethoden

Methode I. Die aus primären Phosphinen oder PH_3 mit Natrium (in flüssigem Ammoniak [7] oder organischen Lösungsmitteln [8]) entstehenden Mononatriumphosphide (1) reagieren mit Dihalogenalkanen zu cyclischen Phosphinen (2) [7,9]. Daneben bilden sich – in

[2] L. Maier, Progr. inorg. Chem. 5, 136 (1963); J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3799.

[3] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann u. P. Beck, Tetrahedron Letters 1961, 161; L. Horner u. H. Winkler, ibid. 1964, 461; L. Horner, P. Schedlbauer u. P. Beck, ibid. 1964, 1421.

[4] Siehe aber K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964).

[5] R. F. Hudson u. M. Green, Angew. Chem. 75, 47 (1963);
Angew. Chem. internat. Edit. 2, 11 (1963).

[6] K. Sasse in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Georg Thieme, Stuttgart 1963. Bd 12, I.

[7] US.-Pat. 3086053 (16. April 1963), Erf. R. I. Wagner, Chem.

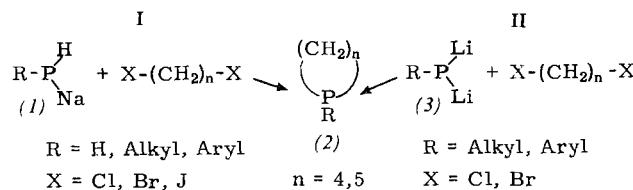
Abstr. 59, 10124 (1963); US.-Pat. 3 086 056; Chem. Abstr. 60, 559 (1964).

[8] F. Pass, E. Steininger u. H. Schindlbauer, Mh. Chem. 90, 148, 792 (1959).

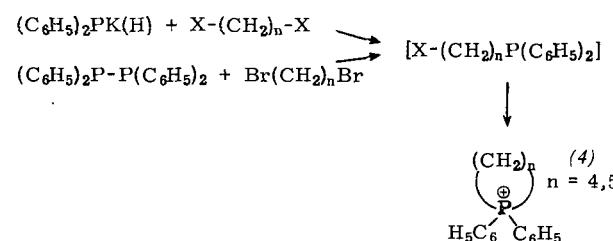
[9] K. Issleib u. D. Jakob, Chem. Ber. 94, 107 (1961); K. Issleib u. F. Krech, ibid. 94, 2656 (1961).

einigen Fällen auch ausschließlich [9] – die destillativ leicht abtrennbaren ω,ω' -Diphosphinoalkane RHP-(CH₂)_n-PHR.

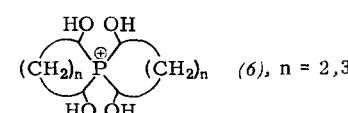
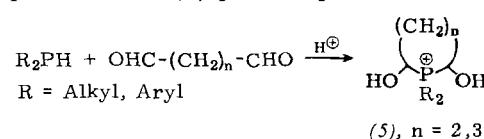
Methode II. Aus primären Phosphinen durch Metallierung leicht zugängliche Dilithium-phosphide (3) reagieren – bei Beachtung des Ruggli-Zieglerschen Verdünnungsprinzips – zu (2) [10]. Bei 80 bis 130 °C und längeren Reaktionszeiten lassen sich auch die primären Phosphine selbst umsetzen [11].



Methode III. Sekundäre aliphatische Phosphine reagieren mit Dihalogenalkanen zu Bis-(dialkylphosphino)-alkanen $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$ [11]. Kaliumdiphenylphosphid [13] – und unter forcierten Bedingungen auch Diphenylphosphin selbst [11, 12] – bilden die cyclischen Phosphoniumsalze (4). Präparativ besonders einfach ist die Umsetzung von Tetraphenyldiphosphin mit Dihalogenalkanen [14].



Methode IV. Die säurekatalysierte nucleophile Addition von sekundären Phosphinen an Dialdehyde führt in eleganter Weise zu den α,α' -Dihydroxyphosphoniumsalzen (5) [15a, 15b], die Addition von PH₃ zu Hydroxyspirophosphoniumsalzen (6) [15b–16b].



[10] K. Issleib u. S. Häusler, Chem. Ber. 94, 113 (1961).

[10] K. Issleib u. S. Hauser, Chem. Ber. 94, 115 (1961).
 [11] K. Issleib, K. Krech u. K. Gruber, Chem. Ber. 96, 2186 (1963).
 [12] S. C. Garton, R. S. Ladd, T. A. King, Chem. & Ind. 75, 669 (1963).

[12] S. O. Grim u. R. Schaaff, Angew. Chem. 75, 669 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 436 (1963).

[13] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 669 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 479 (1963).

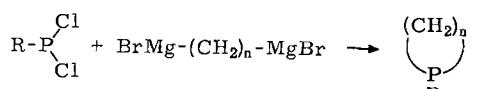
[14] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 859 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 620 (1963).

[15a] Sh. A. Buckler u. M. Epstein, J. org. Chemistry 27, 1099 (1962); Tetrahedron 18, 1231 (1962); Franz. Pat. 1348669 Chem. Abstr. 60, 15912 (1964).

[15b] M. Grayson, Chem. Engng. News 40, Nr. 49, 90 (1962).
 [16a] Sh. A. Buckler u. V. P. Wystrach, J. Amer. chem. Soc. 80,

[16a] Sh. A. Buckler u. V. F. Wystrach, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6454 (1958); 83, 168 (1961).

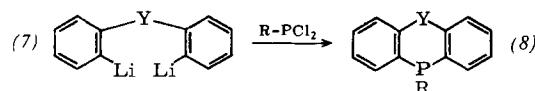
Methode V. Umsetzungen bifunktioneller Grignard-Verbindungen mit Halogenphosphinen – eine Umkehr der Methoden I und II – wurden von *Grüttner* [17] zur ersten Synthese cyclischer Phosphine angewendet.



R = Alkyl[18], Aryl[17], N(CH₃)₂[19] (2), n = 4,5

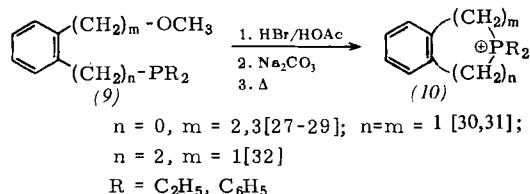
Entgegen früherer Annahme [20] unterbleibt der Ringschluß offenbar mit Phosphonsäurechloriden R-POCl₂ (R = N(C₂H₅)₂, C₆H₅) und Phosphiten [21].

Methode VI. Die Methode V analoge Umsetzung bifunktioneller Li-Verbindungen ist praktisch den durch Metallierung der 2,2'-Dibromide leicht zugänglichen 2,2'-Dilithium-diphenylderivaten (7) vorbehalten, jedoch durch Variation des Brückenglieds Y zur Synthese der verschiedensten Ringsysteme (8) geeignet.



Y = -[22a–22c], (CH₂)_n[23], PR[24], NR[25a, 25b], O[26]; R = Alkyl, Aryl

Methode VII. Intramolekulare Bildung quartärer Salze (10) aus den durch Ätherspaltung der tertiären Phosphine (9) mit einer ω-Alkoxy-Seitenkette sich bildenden ω-Brom-Derivaten.



[17] G. Grüttner u. M. Wiernik, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1473 (1915); G. Grüttner u. E. Krause, ibid. 49, 437 (1916).

[18] US.-Pat. 2853518 (23. Sept. 1958), Erf.: W. J. Balon; Chem. Abstr. 53, 5202 (1959).

[19] A. B. Burg u. P. J. Slota jr., J. Amer. chem. Soc. 82, 2148 (1960).

[20] G. M. Kosolapoff u. R. F. Struck, J. chem. Soc. (London) 1957, 3739.

[21] G. Hilgetag, H.-G. Henning u. D. Gloyna, Z. Chem. 4, 347 (1964).

[22a] G. Wittig u. G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).

[22b] G. Wittig u. A. Maerker, Chem. Ber. 97, 747 (1964).

[22c] A. F. Bedford, D. M. Heinekey, J. T. Millar u. C. Mortimer, J. chem. Soc. (London) 1962, 2932.

[23] F. G. Mann, I. T. Millar u. B. B. Smith, J. chem. Soc. (London) 1953, 1130.

[24] M. Davis u. F. G. Mann, Chem. and Ind. 1962, 1539; J. chem. Soc. (London) 1964, 3770.

[25a] E. R. H. Jones u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1956, 786.

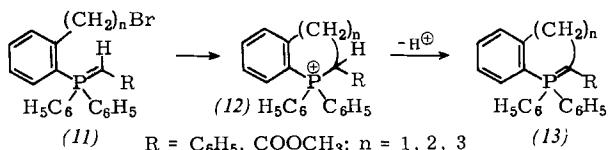
[25b] G. Baum, H. A. Lloyd u. C. Tamborski, J. org. Chemistry 29, 3410 (1964).

[26] F. G. Mann u. I. T. Millar, J. chem. Soc. (London) 1953, 3746.

[27] F. G. Mann u. I. T. Millar, J. chem. Soc. (London) 1951, 2205.

[28] M. H. Beeby u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1951, 411.

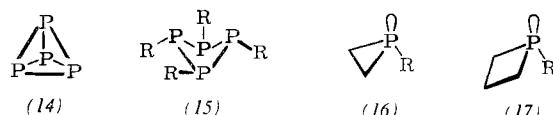
Methode VIII. Intramolekulare C-Alkylierung der aus den Phosphoniumsalzen dargestellten Ylide (11) durch die o-ständige ω-Bromalkyl-Seitenkette zu (12) [33]. Mit 2 Mol Base bilden sich aus den offenkettigen Salzen direkt die cyclischen Phosphinmethylene (13).



B. Phosphor-Heterocyclen mit einem Phosphoratom

1. Phosphacyclopropane und -butane

Wie die Beispiele des tetraedrischen P₄ (14) (Valenzwinkel 60°) und der Cyclotetraphosphine (15) zeigen, bildet Phosphor mit sich selbst sehr stabile kleine Ringe. Die Ringspannung könnte durch spd-Hybridisierung [34] verringert sein, für (15) wird eine Stabilisierung durch pπ–dπ-Doppelbindungen zwischen den P-Atomen vorgeschlagen [35].



Kleine Phosphor-Kohlenstoff-Ringe sind schwer zugänglich. Nach Methode I gelingt die Synthese von 1-R-Phosphacyclopropanen (16) (R=H, CH₃) und 1-R-Phosphacyclobutanen (17) (für n = 3 und R = Alkyl, Aryl) entstehen nur die offenkettigen Phosphine [7]. Die Vierringbildung unterbleibt nach den Methoden II, III und VII ebenfalls zugunsten einer Polymerenbildung [10, 14] oder dimerisierenden Cyclisierung [12, 29]. In einer ungewöhnlichen Cycloaddition von PCl₃ (als PCl₂⁺/AlCl₄⁻) an 1,4,4-Trimethylpent-2-en entsteht die Phosphinsäure (18) [36]. Der Vierring wird selbst unter schärfsten Bedingungen (z. B. sied. konz. HNO₃; sied. währ. konz. NaOH) nicht geöffnet und verrät somit keine innere Spannung.

Die 1,1,1-Triphenyl-phosphacyclobut-2-en-Derivate werden aus reaktionsmechanistischen Überlegungen als Zwischen-

[29] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 168 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 153 (1963).

[30] F. G. Mann, I. T. Millar u. F. H. C. Stewart, J. chem. Soc. (London) 1954, 2832.

[31] F. G. Mann, I. T. Millar u. H. R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1958, 2516.

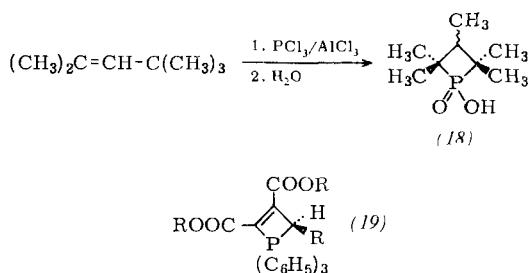
[32] F. G. Holliman u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1947, 1634.

[33] G. Märkl, Z. Naturforsch. 18b, 84 (1963).

[34] L. Pauling u. M. Simonetta, J. chem. Physics 20, 29 (1952).

[35] W. Mahler u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 79, 251 (1957); 80, 6161 (1958).

[36] J. J. McBride jr., E. Jungermann, J. V. Killheffer u. R. J. Clutter, J. org. Chemistry 27, 1833 (1962); siehe auch [20].



produkte der Umsetzung von Triphenylphosphin-alkylenen mit Acetylencarbonsäureestern (19) [37] oder Arinen [38] gefordert.

2. Fünfgliedrige Ringe

a) Phospholane

Phospholane (20) wurden nach den Methoden I, II und V dargestellt. Interessant ist die Reduktion des Dimethylamids (20) [$R=N(CH_3)_2$] zu Phospholan (20') durch Pyrolyse des BH_3 -Addukts (23) [19, 39].

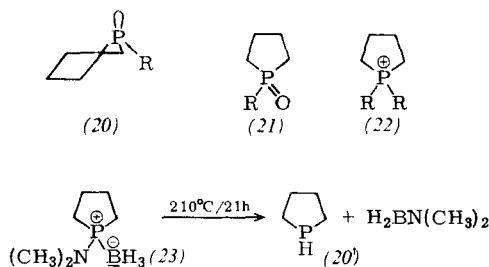


Tabelle 1. Zum Vergleich von Phospholananen (20) mit den analogen Pyrrolidinen (20a).

R	(20) Kp [°C/Torr]	(20a) Kp [°C/Torr]
C_2H_5	145–147/760	107/760
C_6H_5	97/3	124/14

Die Phospholane sind überwiegend ölige, destillierbare, nicht assoziierte Flüssigkeiten (z. B. Tabelle 1) mit typischem Phosphingeruch. Durch Luftsauerstoff werden sie zu den Oxyden (21) oxydiert, im Vergleich zu offenkettigen Phosphinen aber mit merklich geringerer Geschwindigkeit. Sie sind, wie alle tertiären Phosphine [40], stark nucleophil und reagieren mit Alkylhalogeniden z. T. exotherm zu den Phosphonumsalzen (22) ($R=$ Alkyl) nach einem S_N2 -Mechanismus. Diarylsubstituierte Salze (22), nach Methode III zugänglich, werden durch wäßrige Alkalilösungen – entsprechend der Regel von Ingold [41] – ohne Ringöffnung zum Oxyd (21) ($R=Aryl$) abgebaut.

[37] S. T. D. Gough u. S. Trippett, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 302; J. B. Hendrickson, J. Amer. chem. Soc. 83, 2018 (1961); J. B. Hendrickson, R. Rees, J. F. Templeton, ibid. 86, 107 (1964); H. J. Bestmann u. O. Rothe, Angew. Chem. 76, 569 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 512 (1964); G. W. Brown, R. C. Cookson u. J. D. Stevens, Tetrahedron Letters 1964, 1263.

[38] E. Zbiral, Tetrahedron Letters 1964, 3963.

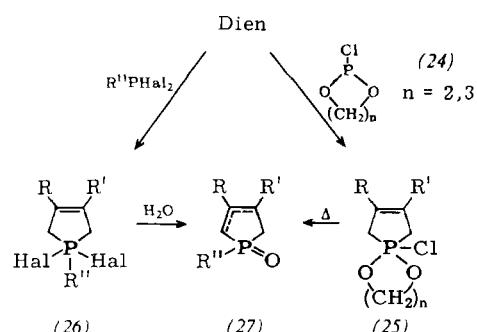
[39] US-Pat. 3025326 (12. März 1962), Erf.: A. B. Burg u. R. I. Wagner; Chem. Abstr. 57, 8619 (1962).

[40] W. A. Henderson u. Sh. A. Buckler, J. Amer. chem. Soc. 82, 5794 (1960).

[41] G. W. Fenton u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1929, 2342.

b) Phospholene

1955 entdeckte McCormack [42], daß sich Aryl-dihalogenphosphine in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren (z. B. Cu-Stearat) in einer Quasi-Diels-Alder-Reaktion an Diene zu 1-Aryl-1,1-dihalogenphospholenen (26) addieren, die leicht zu 1-Arylphospholen-oxyden (27) hydrolysieren. Wertvolle Erweiterungen erfuhr die Synthese durch die Einbeziehung von PCl_3 , PBr_3 ,



[43a–44] und $RO-PHal_2$ [45]. Dien: Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, Chloropren, Dicyclohexyliden u. a.; $R'' =$ Phenyl, p-Tolyl, Mesityl, CH_3 , C_2H_5 , OC_2H_5 , OC_6H_5 , Cl, Br.

Die Dienkomponente muß cisoide Konformation annehmen können – 1,1-di- und 1,4-tetra-substituierte Diene reagieren praktisch nicht mehr – und 1-substituierte Diene müssen trans-Form besitzen. Phosphorbromide sind reaktionsfähiger als die Phosphorchloride. Die durchschnittliche Reaktionszeit von 1 bis 10 Tagen bei 25 °C wird durch sperrige und elektro-negative Substituenten im Dien hervgesetzt. Der Ringschluß wird wahrscheinlich durch eine nucleophile Addition des Phosphins in 1-Stellung des Diens eingeleitet.

Daß ein Dihalogenid $R''PHal_2$ nicht unbedingt erforderlich ist, zeigt die Addition cyclischer Monochlorphosphite (24) an Diene zu den intermediären Spirocyclen (25), die im Sinn einer Michaelis-Arbusow-Reaktion zu (27) [$R'' = O-(CH_2)_2-Cl$, $O-(CH_2)_3-Cl$] umlagern [46, 47].

Korte [43b] erkannte, daß die Hydrolyse der Primäraddukte (26) zu (27) von einer Wanderung der Doppelbindung in die 2-Stellung begleitet sein kann. Eine

[42] W. B. McCormack: US-Pat. 2663736 (22. Dez. 1953), und 2663737 (22. Dez. 1953); Chem. Abstr. 49, 7601 (1955); US-Pat. 2663738 (22. Dez. 1953); Chem. Abstr. 49, 7602 (1955).

[43a] U. Hasserodt, K. Hunger u. F. Korte, Tetrahedron 19, 1563 (1963).

[43b] K. Hunger, U. Hasserodt u. F. Korte, Tetrahedron 20, 1593 (1964).

[43c] Belg. Pat. 631416 (18. Nov. 1963), Shell Internationale Research Maatschappij N.V.; Chem. Abstr. 61, 688 (1964).

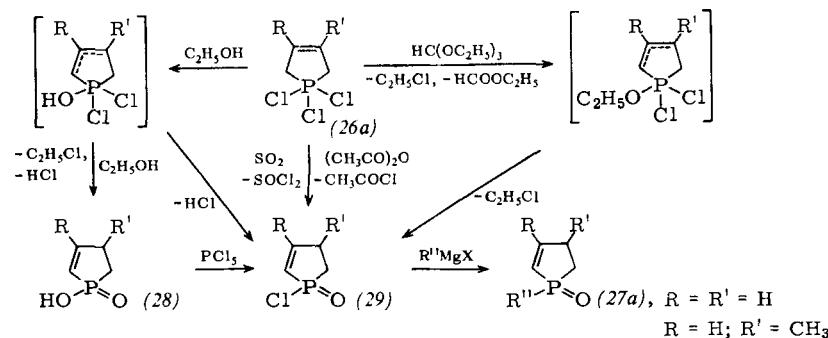
[44] B. A. Arbuzov u. A. O. Vizel, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 158 (5), 1105 (1964); Chem. Abstr. 62, 2791 (1965).

[45] B. A. Arbuzow u. L. A. Shapshinskaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1962, 65; Chem. Abstr. 57, 13791 (1962).

[46] N. A. Razumova u. A. A. Petrov, J. allg. Chem. (russ.) 31, 3144 (1961); 33, 783 (1963); 33, 3858 (1963); 34, 1886 (1964); Chem. Abstr. 56, 12720 (1962); 59, 8738 (1963); 60, 10711 (1964); 61, 8336 (1964).

[47] B. A. Arbuzov, L. A. Shapshinskaya u. V. M. Erokhina, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1962, 2074; Chem. Abstr. 58, 11396 (1963); B. A. Arbuzov u. L. A. Shapshinskaya, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1964, 581; Chem. Abstr. 60, 15903 (1964).

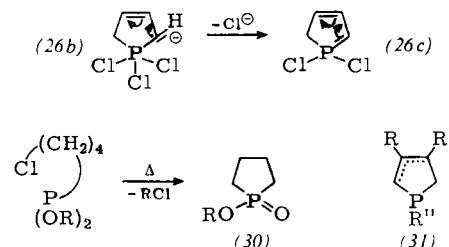
Unterscheidung ist an Hand von UV-, IR- und NMR-Daten möglich [48]. Die PCl_3 -Addukte ($26a$) ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3$) lagern in allen bekannten Reaktionen vollständig um (für $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ bilden sich Gemische), ihr Reaktionsvermögen ist dem von PCl_5 ähnlich; so



werden Alkohole durch ($26a$) unter Bildung von Phosphinsäure (28) und Säurechlorid (29) chloriert. Umsetzungen mit SO_2 , Essigsäureanhydrid und besonders mit Orthocarbonsäureestern [49] ermöglichen die direkte Darstellung der Säurechloride (29), die sich weiter zu Estern, Thioestern und Amiden sowie mit Grignard-Reagentien zu tertiären Phospholenoxyden ($27a$) ($\text{R}''=\text{Alkyl, Aryl}$) umsetzen lassen. In den PBr_3 - [43b] und CH_3PCl_2 -Addukten [50] verschiebt sich die Doppelbindung in keinem Fall.

Durch Häufung stark elektronegativer Substituenten am Phosphor wird die Wanderungstendenz der Doppelbindung erhöht, durch CH_3 -Gruppen in 3,4-Stellung (Stabilisierung durch Hyperkonjugation) aber herabgesetzt. Das Abdissoziieren eines stark aciden α -Protons unter Bildung eines Carbanions ($26b$) oder Ylids ($26c$) dürfte die Umlagerung einleiten.

Die 2- und 3-Phospholen-1-oxyde (27) lassen sich thermisch bei 200 bis 300 °C oder in Gegenwart starker Basen wie $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ partiell ineinander umlagern [43b, 50, 51].



Oxophospholane erhält man durch katalytische Hydrierung der Doppelbindung in (27) mit Raney-Nickel-, Adams- und Edelmetall-Kontakten [42, 43c]. Unabhängig hiervon gelang Helferich [52] die Synthese von 1-Alkoxy-1-oxophospholan (30) durch eine cyclisierende intramolekulare Michaelis-Arbusow-Reaktion ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$; Ausb. 75 %).

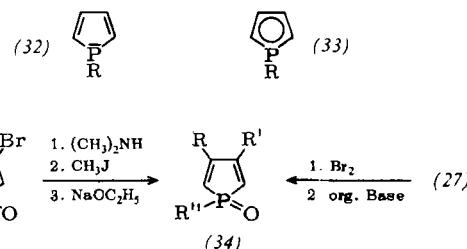
- [48] H. Weitkamp u. F. Korte, Z. analyt. Chem. 204, 245 (1964).
- [49] K. Hunger u. F. Korte, Tetrahedron Letters 1964, 2855.
- [50] L. D. Quinn u. J. A. Peters, Tetrahedron Letters 1964, 3689.
- [51] E. W. Müller u. F. Korte, Tetrahedron Letters 1964, 3039.
- [52] B. Helferich u. E. Aufderhaar, Liebigs Ann. Chem. 658, 100 (1962).

Die Primäraddukte (26) werden unter Erhaltung der Doppelbindung (deren Lage indessen zu prüfen ist) durch Mg-Späne in Tetrahydrofuran [53] oder mit LiAlH_4 [18, 53] zu 1-R-Phospholenen (31) ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3; \text{R}''=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; Ausb. 20–40 %) enthalogeniert.

Die Phosphinsäuren und Phosphinsäureester (27) [$\text{R}''=\text{OH}, \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$] werden durch LiAlH_4 zu (31), $\text{R}''=\text{H}$, reduziert [54].

c) Phosphole

Stellt das Phosphin-P-Atom in (32) sein freies Elektronenpaar zur Bildung eines aromatischen 6π -Systems (33) zur Verfügung? Diese Frage nach der Pyrrol-Ähnlichkeit erklärt das außerordentliche Interesse an dem Phosphol-Ringsystem. Phospholoxide (34) erhielt Howard jr. [55] ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3; \text{R}=\text{H}, \text{R}'=\text{CH}_3; \text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$) durch Dehydrobromierung der Bromaddukte von (27) mit



organischen Basen und Westheimer [56] ($\text{R}=\text{R}'=\text{H}; \text{R}''=\text{OC}_2\text{H}_5$) aus dem Allylbromid (35) oder durch Hofmann-Abbau des aus (35) dargestellten Methylphosphonium-jodids. Wie erwartet, zeigen die Verbindungen (34) die Reaktivität cyclischer Diene. Sie bilden beim Stehen bei Raumtemperatur kristalline Dimere (für $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$). Die Dimerisationstendenz des 1-Äthoxyphospholoxys ist so groß, daß es nur UV-spektroskopisch und durch Abfangen als Diels-Alder-Addukt mit Cyclopentadien nachzuweisen ist.

Zu den Phospholen selbst führen einige ebenso einfache wie elegante Synthesen. Campbell [57] erhielt das 1,3,5-

[53] L. D. Quinn u. D. A. Mathews, J. org. Chemistry 29, 836 (1964); Dissertat. Abstr. 24, (3) 997 (1963).

[54] G. M. Bogolyubov, N. A. Razumova u. A. A. Petrov, J. allg. Chem. (russ.) 33, 2419 (1963); Chem. Abstr. 59, 1408 (1963).

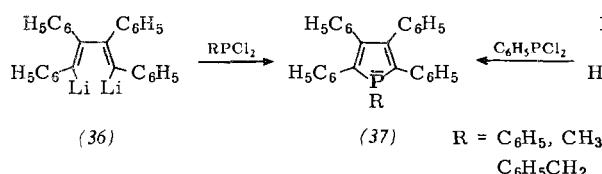
[55] E. Howard jr. u. R. E. Donadio, Abstr. Papers, Amer. chem. Soc. 1959, 100-P.

[56] D. A. Usher u. F. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. 86, 4732 (1964).

[57] I. M. Campbell, R. C. Cookson u. M. B. Hocking, Chem. and Ind. 1962, 359.

Triphenylphosphol [gelbe Nadeln, Fp=186,5–187,5 °C] in einem einzigen Reaktionsschritt durch Cycloaddition von $C_6H_5PCl_2$ an 1,4-Diphenylbutadien bei 226 bis 230 °C (thermische Dehydrochlorierung des in (26) vom Phosphor an die Doppelbindung gewanderten Halogens?).

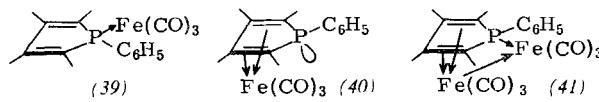
Fast gleichzeitig entdeckten Hübel und Braye [58] sowie Leavitt [59], daß das durch radikalische Dimerisation von Diphenylacetylen mit Lithium leicht zugängliche 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenylbuta-1,3-dien (36) [60] ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Synthese von Phospholen ist. Es reagiert mit Dihalogenphosphinen zu den am Phosphor alkyl- oder arylsubstituierten 2,3,4,5-Tetraphenylphospholen (37) [$R = C_6H_5$; hellgelbe Nadeln; $F_p = 255 - 256^\circ C$; UV: λ_{max} ($\log \varepsilon$)



= 357 m μ , (3,945) 320 (3,94), 247,5 (4,51); starke Fluoreszenz, Fluoreszenzmaximum bei 480 m μ], mit C₆H₅P(O)Cl₂ direkt zum Phospholoxyd.

Im Prinzip verwandt ist eine zweite von *Hübel* [58] beschriebene Synthese: Der aus $[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3$ und Diphenylacetylen in siedendem Petroläther entstehende $\text{Fe}(\text{CO})_3\pi$ -Komplex des durch Fe–C– σ -Bindungen zum Ring verknüpften Butadiens (38) [61] reagiert bei 140 °C mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ zum Pentaphenylphosphol.

Tri- und Pentaphenylphosphol haben gegenüber Sauerstoff die gleiche Stabilität wie tertiäre aromatische Phosphine; Benzyl- und Methylphosphol sind zunehmend autoxydabel. Der Diencharakter des Pentaphenylphospholoxyds ist aus der Bildung des Maleinsäureanhydrid-Addukts ersichtlich (Ausb. 67%); dagegen bildet das Phosphol in nur 3-proz. Ausbeute das Dienaddukt des Oxyds, so daß eine vorherige Oxydation nötig zu sein scheint. Acetylendicarbonsäureester zwingt jedoch auch 1,3,5-Triphenylphosphol und (37) ($R=C_6H_5$) zu eindeutigen Dienreaktionen, die unter Abspaltung der C_6H_5P -Gruppe zu den Phthalsäureestern führen. Die Verfügbarkeit des freien Elektronenpaares am Phosphor wird durch die quantitative Bildung des σ -Komplexes (39) mit $Fe(CO)_5$ offenkundig; mit $[Fe(CO)_4]_3$ entsteht außerdem der für konjugierte Diene charakteristische π -Komplex (40) sowie (41).



[58] E. H. Braye u. W. Hübel, Chem. and Ind. 1959, I250; E. H. Braye, W. Hübel u. I. Capier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961).

[59] F. C. Leavitt, T. A. Manuel u. F. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3163 (1959); F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas u. D. S. Lehmann, ibid. 82, 5099 (1960).

[60] L. I. Smith u. H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. 63, 1184 (1941).

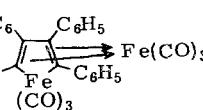
[61] W. Hübel u. E. H. Braye, J. inorg. nuclear Chem. 10, 250 (1959).

Pentaphenylphospholoxid bildet einen (40) entsprechenden π -Komplex; aus dem Sulfid entsteht überraschend der Komplex (39). Die Tendenz zur Spaltung der P=S-Bindung wird bereits bei der Umsetzung des Dilithiumbutadiens (36) mit $C_6H_5P(S)Cl_2$ beobachtet: neben 1% Sulfid werden 45% Pentaphenylphosphol isoliert.

Brown [62] ermittelte für Pyrrol und das unsubstituierte Phosphol nach der LCAO- bzw. SCF-MO-Methode eine Konjugationsenergie von 1,37 bzw. 1,49 β . Die beobachtete – rela-

Tabelle 2. Dissoziationsenergien der P=O-Bindungen einiger Phosphinoxyde.

Phosphinoxyd	$D_{P=O}$ [kcal/Mol]
Pentaphenylphospholoxyd	100,4 ± 9,5
9-Phenyl-9-phosphofluorenoxyd	126,0 ± 9,0
Triphenylphosphinoxyd	128,4 ± 5,5
Trimethylphosphinoxyd	139,3 ± 3,0



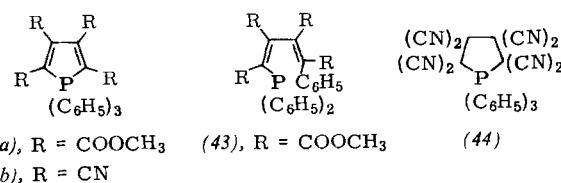
tiv zum Pyrrol – leichte Oxydierbarkeit von 1,3,5-Triphenylphosphol und (37) wäre durch die gegenüber der NO-Gruppe um 70–90 kcal/Mol größere PO-Bindungsenergie zu verstehen, durch die der Verlust an Konjugationsenergie mehr als ausgeglichen würde.

Wie ein Vergleich der experimentellen P=O-Dissociationsenergien [2a] (Tabelle 2) zeigt, ist die Konjugationsenergie im Phosphol relativ zu der seines Oxyds eindeutig größer als in allen anderen Phosphinen. Die Abnahme der D_{PQ}-Werte ließe sich durch eine zunehmende Einbeziehung des 3p π -Orbitals in die Konjugation deuten.

Da die D_{PS}-Werte gegenüber den D_{PO}-Werten um ungefähr 50 kcal/Mol kleiner sind [2], könnte die Bildung des Phosphols aus dem Sulfid durch den Gewinn an Konjugationsenergie eben „finanziert“ werden. Die Differenz von 39 ± 13 kcal zum Trimethylphosphinoxid wird als Maß für die Konjugationsenergie des Phosphols gewertet [22a]. Die Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Phospholen ist noch nicht abgeschlossen.

d) Fünfringe mit fünfbindigen Phosphor

Triphenylphosphin und Acetylendicarbonsäureester bilden bei -50°C ein instabiles gelbes 1:2-Addukt, das bereits bei Raumtemperatur zu (43) umlagert [63]. Hendrickson [64] nimmt für die Vorstufe auf Grund von PMR-Messungen und der Beobachtung, daß die Phenylwanderung H^{\oplus} -katalysiert ist, die Struktur (42a) mit fünf covalenten 3σ - 2σ -Bindungen am Phosphor an.



[62] D. A. Brown, J. chem. Soc. (London), 1962, 929.

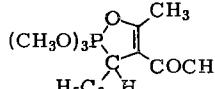
[63] A. W. Johnson u. J. C. Tebby, J. chem. Soc. (London) 1961, 2126.

[64] J. B. Hendrickson, R. E. Spenger u. J. J. Simis, Tetrahedron Letters 1961, 447; Tetrahedron 9, 707 (1963).

Das von Reddy und Weis [65] mit analoger Struktur angenommene rote Acetylendinitril-Addukt (42b) ist ebenso wie das in exothermer Reaktion mit Tetracyanäthylen sich bildende 1.1.1-Triphenyl-octacyanphosphol (44) im Vergleich zu (42a) ungewöhnlich beständig (Zers. Pkt. 245 bzw. 230 °C).

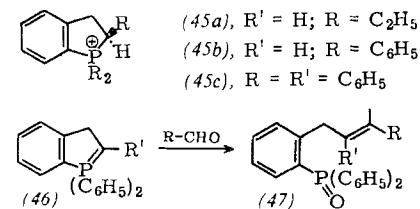
Das ^{31}P -NMR Spektrum von (44) zeigt eine chemische Verschiebung $\delta = -22 \text{ ppm}$ [65]. Da nach neueren NMR-Arbeiten die δ - ^{31}P -Werte für Verbindungen des fünfbindigen Phosphors (Phosphoranen) bei +25 bis +100 ppm zu erwarten sind (siehe Tabelle 3), scheint zumindest die Struktur von (44) unsicher.

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen von ^{31}P -NMR-Signalen für Verbindungen mit fünfbindigem Phosphor, bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 als äußerem Standard.

Verbindung	δ [ppm]	Lit.
(63a)	+97 ± 2	[67]
(63d)	+85 ± 2	[67]
$\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	+70,9	[66a]
	+27,9	[66b] 
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{COC}_6\text{H}_5)$	-16,9	[66b]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$	-22	[65]

e) Phosphindoline, Isophosphindoline

Die Phosphindoliniumsalze (45) sind nach den Methoden VII [27,29] und VIII [33] leicht zugänglich. Die aus (45b) und (45c) mit Kalium-tert.-butylat (oder direkt über (11), n=1) erstmals dargestellten cyclischen Ylide (46) reagieren mit Aldehyden in normalen Wittig-Olefinierungen unter Ringspaltung zu den Olefinen (47) [33].



1-Äthyl-phosphindolin (Kp=102–104 °C/13 Torr) (48) entsteht erwartungsgemäß [68] bei der Pyrolyse von (45a) bei 350 bis 375 °C (Ausb. 75%); 2-Phenyl-isophosphindolin-

[65] G. S. Reddy u. C. D. Weis, J. org. Chemistry 28, 1822 (1963).

[66a] D. B. Denney u. S. T. D. Gough, J. Amer. chem. Soc. 87, 138 (1965).

[66b] F. Ramirez, A. V. Patwardhan u. S. R. Heller, J. Amer. chem. Soc. 86, 519 (1964); F. Ramirez, O. P. Madan u. C. P. Smith, Tetrahedron Letters 1965, 201.

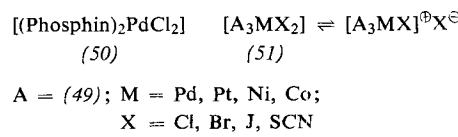
[67] D. Hellwinkel, Chem. Ber., im Druck; persönliche Mitteilung.

[68] G. F. Fenton, L. Hey u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1933, 989.

dolin (49) wird analog erhalten [31]. (49) besitzt die ungewöhnliche Fähigkeit, mit den Übergangsmetallen der



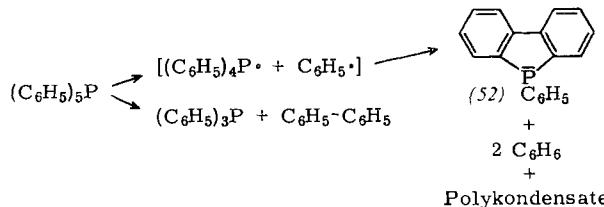
8. Gruppe stabile Komplexe mit anomaler Koordinationszahl zu bilden. Während für aliphatische und aromatische Phosphine – und auch (48) – der Komplex (50) typisch ist, bildet (49) darüber hinaus die in Abhängigkeit vom Solvens covalenten oder ionischen Komplexe (51) der Koordinationszahl 5 [69].



Eine Erklärung dürfte im Zusammentreffen günstiger sterischer (Chinuclidin-Charakter) und elektronischer Faktoren (günstigstes Verhältnis zwischen optimaler P–M– σ -Bindung und π -Rückgabe-Bindung) zu finden sein.

f) 9-Phosphafluorene

Theoretisch interessant ist die Bildung des 9-Phenyl-Derivats (52) bei der thermischen Zersetzung von Penta-phenylphosphor in der Schmelze oder in siedendem Benzol [22b, 70, 71]. Phenylradikale können durch Abspaltung o-ständiger H-Atome den Ringschluß initiieren. Nach Razuvaev [71] steigt in Pyridin bei Raumtemperatur (150 Std.) die Ausbeute an 9-Phosphafluoren auf 60% (siehe auch [22b]).



Das Tetraphenylphosphonium-Kation reagiert mit Methylolithium [22b, 73] oder Lithiumdiäthylamid (Ausb. 60%) [72] zu (52). Erleichtert durch den induktiven und mesomeren Effekt des Kations wird die Cyclisierung durch Metallierung in ortho-Stellung zu (53) eingeleitet; das Ylid (53a) stabilisiert sich durch Abspaltung von Benzol zu (52).

Daß auch in (54) die ortho-Metallierung einem Angriff auf die β -Wasserstoffatome der tert. Butylgruppe vorgezogen wird, zeigt die Bildung von (52) (42% neben 8%

[69] J. W. Collier, F. G. Mann, D. G. Watson u. H. R. Watson, J. chem. Soc. (London) 1964, 1803; J. W. Collier u. F. G. Mann, ibid. 1964, 1815; J. W. Collier, A. R. Fox, I. G. Hinton u. F. G. Mann, ibid. 1964, 1819.

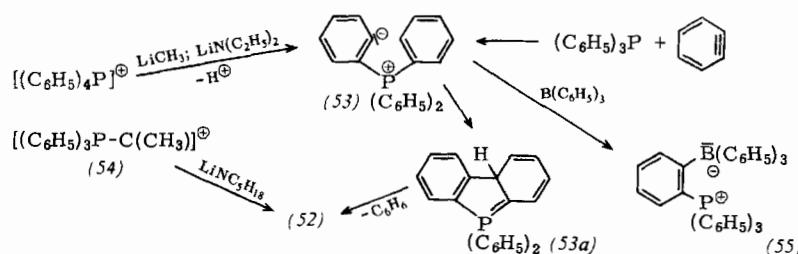
[70] G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 187 (1949).

[71] G. A. Razuvaev u. N. A. Osanova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 104, 552 (1955); Chem. Abstr. 50, 11268c (1956); J. allg. Chem. (russ.) 26, 2531 (1956); Chem. Abstr. 51, 1875 (1957); J. allg. Chem. (russ.) 27, 1466 (1957); Chem. Abstr. 52, 3715 (1958).

[72] H. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2563 (1962).

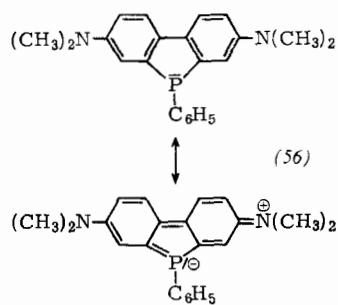
[73] D. Seydel, M. A. Eisert u. J. K. Heeren, J. organomet. Chemistry 2, 101 (1964).

$(C_6H_5)_3P$) mit Lithium-piperidid [73]. Einen zweiten Weg zu (52) über das Zwischenprodukt (53) fanden Wittig und Benz [74] in der Addition von Arin an Triphenylphosphin; (53) wurde als $B(C_6H_5)_3$ -Addukt (55)

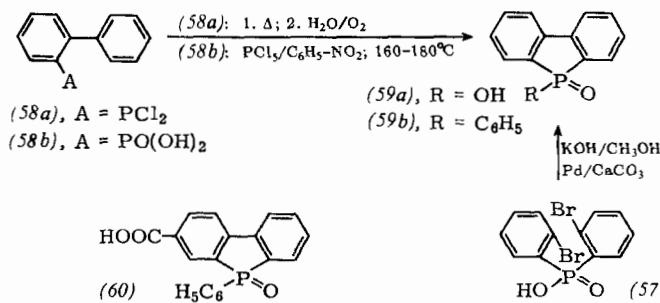


abgefangen. Durch Zbiral [75] erhielt diese Reaktion präparative Bedeutung. Die überraschende Bildung von (52) (Ausb. 10%) aus $(C_6H_5)_3P$ und Phenylnatrium [70] läuft sicher auch über eine, allerdings weniger begünstigte ortho-Protonenabspaltung.

Die „konventionelle“ Methode VI [22a–22c] bewährte sich insbesondere auch zur Synthese von (56) und 9-(*p*-Dimethylaminophenyl)-9-phosphafluoren. Das leuchtend gelbe Phosphin (56) und sein orangerotes Methylphosphoniumsalz sprechen deutlich für eine Mesomeriebeteiligung des Phosphors am Diphenylsystem.

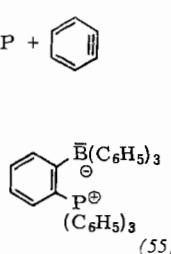


Zahlreiche, insbesondere kernsubstituierte Derivate wurden durch intramolekulare elektrophile Substitution substituierter Biphenyl-Derivate (58a) und (58b) [aus den Diazoniumfluoroboraten und PCl_3 bzw.



$C_6H_5P(O)Cl_2$] erhalten [76a–77]. Campbell [77] konnte das aus dem 2-Methylderivat von (59b) dargestellte 2-Carboxy-9-phosphafluoren-9-oxyd (60) [$F_p = 250$ bis

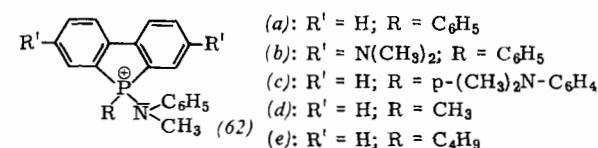
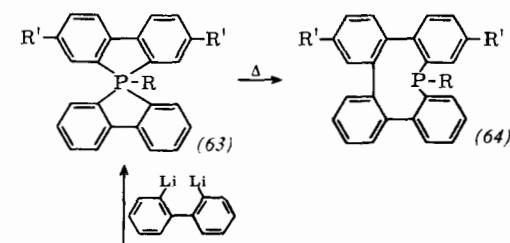
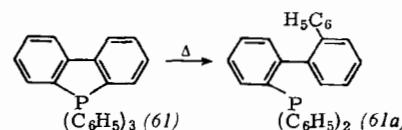
$251^\circ C$; $[\alpha]_D^{20} = \pm 126 \pm 2^\circ$] über das Amid aus (+)- bzw. (−)- α -Phenyläthylamin in die optischen Antipoden spalten, die bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ zum Phosphin selbst völlig racemisieren.



Die Übertragung der Biphenylsynthese nach Busch [78] auf Phosphinsäuren wie (57) ist schließlich eine weitere Variante insbesondere für Derivate der Phosphinsäure (59a) [79].

g) 9-Phosphafluorene mit fünf- und sechsbindigem Phosphor. Spiroverbindungen

Die Erschließung dieses Arbeitsgebiets verdanken wir Wittig und seiner Schule. In Übertragung der Syntheseprinzipien für $(C_6H_5)_3P$ auf 9-Phosphafluorene werden deren Immoniumsalze (62) mit Phenyllithium umge-



setzt. Durch Addition von Phenyllithium und Verdrängung (S_N2 -Reaktion) des Methylanilin-Rests durch ein zweites Mol Phenyllithium bildet sich z. B. 9,9,9-Triphenyl-9-phosphafluoren (61) [$F_p = 155,5$ – $156,5^\circ C$; Ausb. 84 %]; 2,2'-Dilithiumbiphenyl reagiert zur Spiroverbindung (63a) ($F_p = 201,5$ – $202,5^\circ C$; Ausb. 68 %), 4,4' - Bis -(dimethylamino) - 2,2' - dilithiumbiphenyl zu (63b) [80].

Die Tosylimine der 9-Phosphafluorene sind zur Synthese von (63) ebenfalls hervorragend geeignet [(63a), (63b) und (63c)] aus 9-(*p*-Dimethylaminophenyl)-9-

[74] G. Wittig u. E. Benz, Chem. Ber. 92, 1999 (1959).

[75] E. Zbiral, Tetrahedron Letters 1964, 1649.

[76a] G. O. Doak, L. D. Freedman u. J. B. Levy, J. org. Chemistry 29, 2382 (1964).

[76b] L. D. Freedman, G. O. Doak u. I. R. Edmisten, J. org. Chemistry 26, 284 (1961).

[77] I. G. M. Campbell u. J. K. Way, J. chem. Soc. (London) 1961, 2133.

[78] M. Busch u. W. Weber, J. prakt. Chem. 146, 1 (1936).

[79] L. D. Freedman u. G. O. Doak, J. org. Chemistry 21, 238 (1956); 24, 638 (1959).

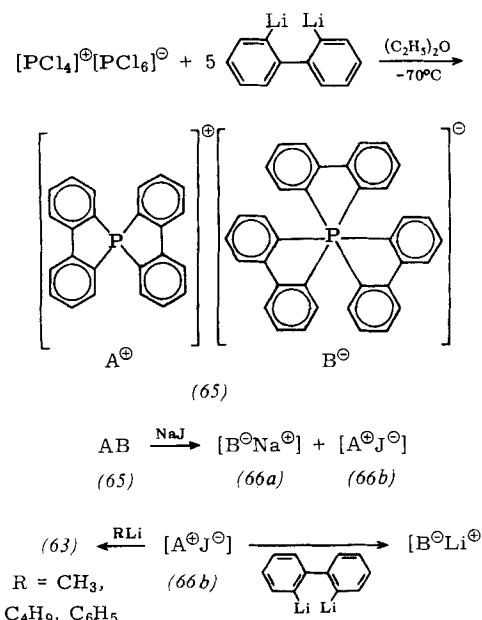
[80] G. Wittig u. E. Kochendoerfer, Chem. Ber. 97, 741 (1964).

phosphauoren] und zudem leichter zugänglich als (62) [22b]. (61) lagert sich, in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Phosphols (42a), aber erst oberhalb des Schmelzpunkts (d. h. 250 °C höher!) unter Phenylwanderung zum tertiären Phosphin (61a) um; aus (63) bilden sich Derivate des 1-R-Phosphacyclononatetraens (64). Das stereochemische Verhalten von (61) und (63) muß gemäß der trigonal-bipyramidalen Anordnung der Phenylgruppen im $(C_6H_5)_5P$ [81] gedeutet werden.

Heterocyclen des sechsbindigen Phosphors erhielt erstmals Hellwinkel [67]. Die Umsetzung von 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit PCl_5 führt unmittelbar zu dem in gelben Nadeln kristallisierenden Onium-at-Komplex $A^\oplus B^\ominus$ (65).

Die ^{31}P -NMR-Werte betragen für $A^\oplus: \delta = -26,5$ ppm, in Übereinstimmung mit Werten für andere Phosphoniumsalze (vgl. Tabelle 3), und für $B^\ominus: \delta = +186,5$ ppm, gegenüber +118 ppm und +305 ppm für PF_6^\ominus bzw. PCl_6^\ominus . (65), in siedendem Äthanol oder Wasser stabil, wird durch NaJ in das schwerlösliche Phosphoniumjodid (66b) und Na-trisbiphenylen-phosphat (66a) zerlegt. Die oktaedrische Struktur des Anions B^\ominus konnte durch die Spaltung des Kalium-trisbiphenylen-phosphats ($[\alpha]_{578}^{24,5} = 1920 \pm 30$) glänzend bewiesen werden.

Das durch Einwirkung von 2,2'-Dilithiumbiphenyl auf Triphenylphosphat direkt zugängliche (66b) (Ausb. 87%) ist ein wertvolles Ausgangsmaterial zur Synthese der Phosphorane (63) und (mit Dilithiumbiphenyl) des at-Komplexes selbst. (63), R=2-Biphenyl, wird bei der Säurespaltung, (64), R=2-Biphenyl, R'=H, bei der Pyrolyse (270 °C) des Lithium-trisbiphenylen-phosphats gebildet.



3. Sechsgliedrige Ringe

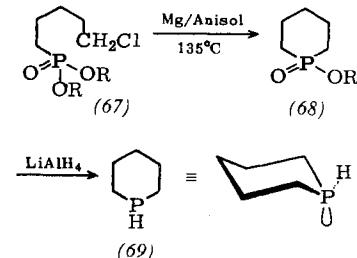
a) Phosphorinane

Nach den Methoden I, II, III und V synthetisierte Phosphorinane und deren Phosphoniumsalze bieten gegenüber den Phospholanen nichts Neues. Den Grundkörper

[81] P. J. Wheatley, J. chem. Soc. (London) 1964, 2206.

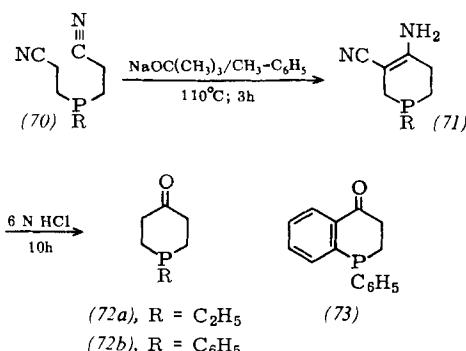
(69) erhielt Howard jr. [82] durch Reduktion von (68) (das durch intramolekulare Grignard-Reaktion mit einem Phosphonester (67) zugänglich ist) als leicht autoxydable Flüssigkeit ($K_p = 110$ °C; $F_p = 19$ °C).

Sehr wertvoll sind zwei von Welcher entdeckte einfache Synthesen von 1-R-Phosphorinan-4-onen. Die durch thermische [83a] oder basenkatalysierte [83b] Addition primärer Phosphine an Acrylnitril in guter Ausbeute entstehenden Bis-(2-cyanäthyl)-phosphine (70) lassen



sich nach Thorpe-Ziegler zu (71) cyclisieren (die Enaminstruktur wird durch IR- und PMR-Spektren bestätigt); die Hydrolyse von (71) liefert direkt (72) [84, 85].

Nach zahlreichen negativen Versuchen, 1-Phenyl-1-phosphatetral-4-on (73) durch intramolekulare Acylierung am Benzolkern darzustellen [86], gelang Mann



über das (70) entsprechende, schwer zugängliche Benzonitrilderivat analog ein Zugang zu (73) [87a]. Die Bildung von Phosphoniumsalzen und normalen Carbonylderivaten verrät ebenso wie die Lage der C=O-Banden (1695 und 1680 cm⁻¹ für (72b) bzw. (73)) keine Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppe und Phosphin.

[82] E. Howard jr. u. M. Braid, Abstr. Papers, 140th ACS-Meeting, 1961, 40 Q; Dissertat. Abstr. 23, 434 (1962).

[83a] F. G. Mann u. I. T. Millar, J. chem. Soc. (London) 1952, 4453.

[83b] M. M. Rauhut, G. B. Borowitz u. H. C. Gillham, J. Amer. chem. Soc. 81, 1103 (1959).

[84] R. P. Welcher, G. A. Johnson u. V. P. Wystrach, J. Amer. chem. Soc. 82, 4437 (1960); DBP. 1162840 (13. Febr. 1964), Erf.: R. P. Welcher, G. A. Johnson u. V. P. Wystrach; Chem. Abstr. 60, P 14542a (1964).

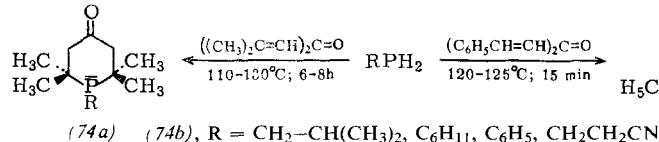
[85] M. J. Gallagher u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1962, 5110.

[86] F. G. Mann u. I. T. Millar, J. chem. Soc. (London) 1952, 4453; R. C. Hinton, F. G. Mann u. D. Todd, ibid. 1961, 5454.

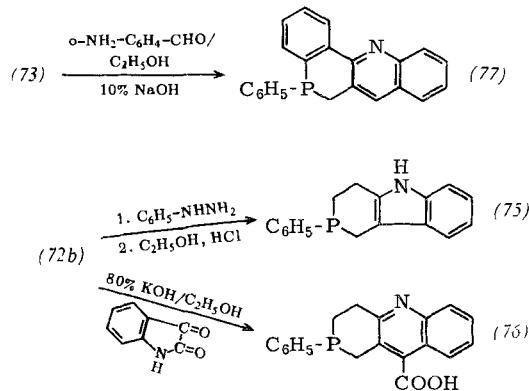
[87a] M. J. Gallagher, E. C. Kirby u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1963, 4846.

[87b] M. J. Gallagher u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1963, 4855.

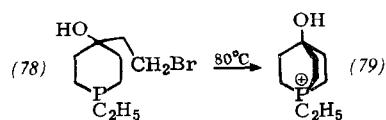
PH_3 , primäre und sekundäre Phosphine addieren sich an Olefine radikalisch und unter der katalytischen Wirkung von H^+ -Ionen – oder bei stark polaren Doppelbindungen auch OH^- -Ionen [88]. Die Möglichkeit zu Cycloadditionen wurde durch die Darstellung der Phosphorinanone (74) aus primären Phosphinen und Phoron ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2\text{CO}$, Dibenzalaceton, u.a.) [89] bewiesen. Teilweise bilden sich zunächst offenkettige oder makrocyclische Polymere, die erst thermisch (Sublimation bei $220^\circ\text{C}/0,1$ Torr) zu (74) abgebaut werden.



Durch Reduktion mit LiAlH_4 entstehen die cyclischen Alkohole, nach *Wolf-Kishner* die Phosphorinane. Die Phosphorinanone erlauben erstmals chemische Umsetzungen am Ring [85, 87a, 87b]. Die Indol-Synthesemethode nach *Fischer* mit dem Phenylhydrazone von (72a) führt zum Indolderivat (75); (73) reagiert analog – in charakteristischem Gegensatz zur Bildung der gelben, konjugierten Ψ -Indole [*] aus den Tetralonen. Die Kondensationen nach *Pfitzinger* oder *Friedländer* führen von (72b) zu (76) und von (73) zu (77).



Die gelbe Farbe des Hydrochlorids aus der selbst farblosen Verbindung (77) wird von *Mann* durch eine geringe Anteiligkeit der Grenzstruktur mit $p_\pi-d_\pi$ -Doppelbindung am Phosphor gedeutet: $\text{N}=\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{NH} \leftrightarrow \text{N}=\text{P}^+-\text{C}^+=\text{C}=\text{NH}^-$ (in der N-Reihe sind diese Salze tiefrot [87b]), infolge Bildung eines delokalisierten π -Systems in einem phenylogen Trimethincyanin).



(72a) diente zur Synthese des Phosphins (78), das sich in siedendem Benzol zu 1-Äthyl-1-phosphonia-4-hydroxy-bicyclo[2.2.2]octan (79) mit dem Phosphor im Brückenkopf autoalkyliert [90]. Das theoretisch interessante bicyclische Phosphin konnte hieraus nicht erhalten werden.

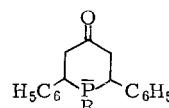
[88] Siehe [6], S. 25.

[89] R. P. Welcher u. N. E. Day, J. org. Chemistry 27, 1824 (1962); U.S.-Pat. 3105096 (24. Sept. 1963), Erf.: R. P. Welcher, Chem. Abstr. 60, 5553d (1964).

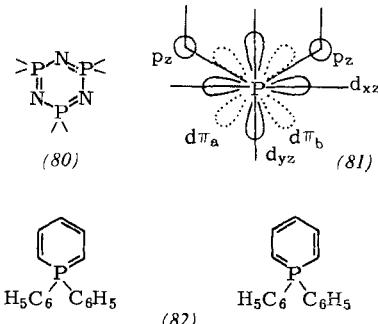
[*] Ψ -Indole: Durch Dehydrierung ($-\text{H}_2$) der Indole gebildete konjugierte gelbe Produkte.

b) 1,1-Diphenyl-phosphabenzol und -naphthalin

In den trimeren Phosphornitril-chloriden (80) begegnen wir einem Ringsystem des fünfbindigen Phosphors, das nur Doppelbindungen des $p_\pi-d_\pi$ -Typs enthält. MO-Rechnungen, die nur das d_{xz} -Orbital des Phosphors berücksichtigen (81), führten *Craig* [91] zur Annahme eines neuartigen aromatischen Systems (4n π -Regel!). Demgegenüber glaubt *Dewar* [92], daß jedes P-Atom zwei orthogonale d-Orbitale, $d_{\pi a}$ und $d_{\pi b}$, (81) – aus einer Linearkombination von d_{yz} und d_{xz} – in lokalisierten Dreizentren- π -Bindungen betätigt.



Die Frage, welche Konsequenzen der Austausch einer $2p_\pi-2p_\pi$ -Doppelbindung im Benzol durch eine $2p_\pi-3d_\pi$ -Doppelbindung hat, gab Anlaß zur Synthese von 1,1-Diphenyl-phosphabenzol (82) [29, 93]. (82) besitzt die Strukturmerkmale eines Phosphinmethylens, für das sich formal zwei Kekulé-Strukturen formulieren lassen.



1,1-Diphenyl-1-phosphonia-4-methoxycyclohexan-bromid (83) (Darstellung nach Weg III [13]) wird der Ätherspaltung zum Alkohol unterworfen, dessen Dehydratisierung die Einführung der Doppelbindung in 3,4-Stellung zu (84) erlaubt [$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1637 \text{ cm}^{-1}$]. Eine intermediäre Ylid-Bildung erlaubt die leichte Dehydrobromierung des Br_2 -Addukts (85) zum Vinyl-phosphoniumsalz (86) [$\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1596 \text{ cm}^{-1}$]. Als vinyliges α -Bromphosphoniumsalz [94] besitzt (86) sowohl H^+ wie Br^+ -Reaktivität in 4-Stellung, als Allylbromid hat (86) zudem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktivität. Allein durch die katalytische Wirkung heißer H_3PO_4 gelingt die Einführung der zweiten Doppelbindung zum 1,1-Diphenyl-1-phosphonia-cyclohexa-2,4-dien-Salz (87) (Perchlorat: $\text{Fp} = 117-119^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1626, 1572, 1550 \text{ cm}^{-1}$).

(87) wird schon in wässriger Lösung durch verdünnte Alkalien deprotoniert. (82) fällt als gelber ($\lambda_{\text{max}} = 409 \text{ m}\mu$ in Äther), in Wasser stabiler, nicht kristalliner

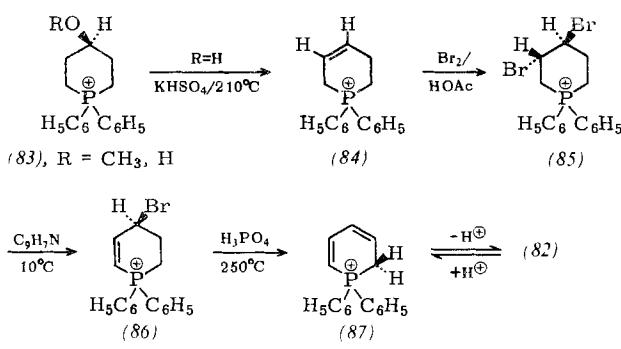
[90] L. D. Quin u. D. A. Mathews, Chem. and Ind. 1963, 210; D. A. Mathews, Dissertat. Abstr. 24, (3) 977 (1963); G. A. Wiley, Abstr. Papers, 145th ACS-Meeting, 1961, 40 Q; ibid., W. E. McEwen u. a., 96 Q.

[91] D. P. Craig u. N. L. Paddock, J. chem. Soc. (London) 1962, 4118.

[92] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken u. M. A. Whitehead, J. chem. Soc. (London) 1960, 2423.

[93] G. Märkl, Habilitationsschrift, Universität Würzburg, 1963.

[94] D. Seyferth, J. K. Herren u. S. O. Grimm, J. org. Chemistry 26, 4783 (1961).

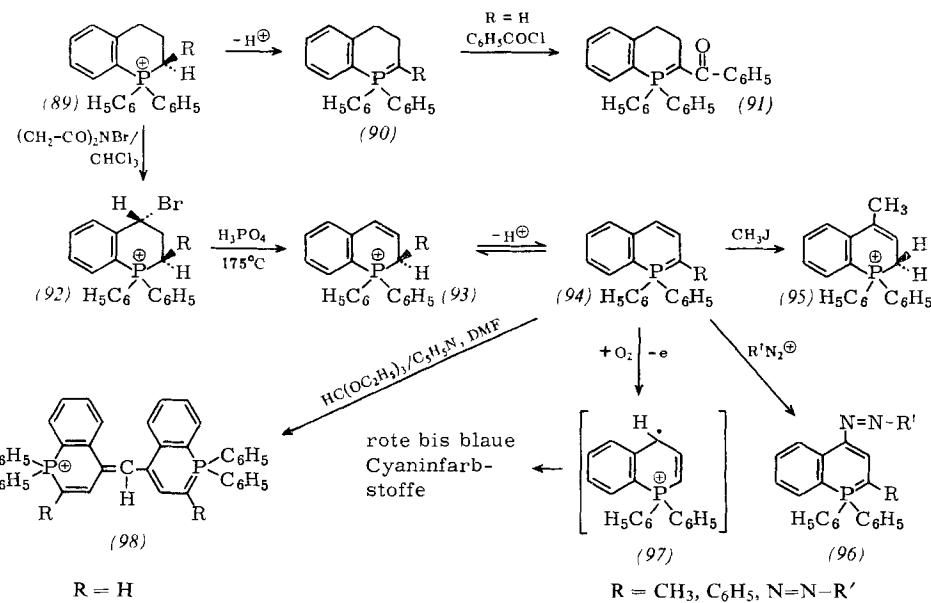


Niederschlag; in saurer Lösung bildet sich (87) zurück. Ähnliche offenkettige Phosphoniumsalze, und auch (84), bilden nur mit starken Basen Ylide, die zudem äußerst leicht hydrolyseren.

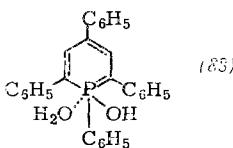
Die Frage, ob diese Stabilisierung von (82) aus der Bildung eines delokalisierten π -Systems („Durchkonjugation“ am Phosphoratom) oder einer Resonanzstabilisierung im Sinn Dewars (Isolatorwirkung des P-Atoms durch die Orthogonalität der d-Orbitale) resultiert, ist noch nicht zu beantworten (siehe auch [95]).

Price [96, 97] gelang für Phosphor eine Variation der klassischen Pyridinsynthese aus Pyridiumsalzen. In siedendem Pyridin reagiert $C_6H_5PH_2$ mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-fluoroborat zu einer amorphen sowie einer

Die tiefroten Ylide der 3,4-Dihydro-1,1-diphenyl-1-phosphanaphthaline (90) entstehen aus den nach den Methoden VII und VIII [29, 33] dargestellten Salzen (89) mit starken Basen in aprotischen Lösungsmitteln; wie die Ylide (46) sind sie zu Wittig-Reaktionen fähig. (90), $R=H$, wurde überdies methyliert und zu dem stabilen α -Acyl-Ylid (91) acyliert. Die Bromierung von (89) mit N-Bromsuccinimid zu (92) und die H_3PO_4 -katalysierte HBr-Abspaltung führen nahezu quantitativ zu den Diensalzen (93) (Perchlorate: $R=H$, $F_p=173\text{ }^\circ\text{C}$; $R=CH_3$, $F_p=197-199\text{ }^\circ\text{C}$; $R=C_6H_5$, $F_p=182-183\text{ }^\circ\text{C}$). Die Ylide (94) lassen sich in Übereinstimmung mit Struktur (82) aus der wässrigen Lösung ihrer Salze abscheiden, $R=H$: $\lambda_{max}=439\text{ m}\mu$; starke IR-Bande bei 1550 cm^{-1} ; PMR-Dublett bei $4,46\tau$, $J=9\text{ Hz}$, 1 Proton; komplexes Spektrum von $2,3$ bis $3,3\tau$). Wittig-Olefinierungen gelangen bisher nicht. (94) ist also – durch Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Ylid-C-Atom in ein Resonanzsystem – nicht zur Betainbildung mit der Carbonylkomponente fähig, doch tritt dessen Nucleophilie gegenüber stärker elektrophilen Reaktanten deutlich zutage. (94), $R=H$, wird – nach IR- und PMR-Daten – in 4-Stellung zu (95) methyliert, Diazoniumsalze kuppeln zu 4-Azo- (96) und für $R=H$ zu 2,4-Bisazo-Verbindungen; (95) bildet die isomere 2-Azoverbindung [98].



kristallinen Verbindung ($F_p=257\text{ }^\circ\text{C}$, farblos). Der ersten Verbindung wird nach IR-, PMR- und ^{31}P -NMR-Messungen die Struktur (88) zugeordnet; eine Protionierung des „quasi-Ylids“ analog (82) \rightleftharpoons (87) ist nicht festzustellen.



[95] G. Märkl, Angew. Chem. 75, 1121 (1963).

[96] Ch. C. Price, Chem. and chem. Ind. (Japan) 16, 109 (1963).

[97] Ch. C. Price, T. Parasaran u. T. Lakshminarayan, Abstr. Papers, 148th ACS-Meeting 1964.

Die Phosphanaphthaline (94) mit $R=H$, CH_3 , und ebenso das Phosphabenzol (82) sind äußerst autoxydabel. Wahrscheinlich bildet sich über Radikalkationen wie (97) ein Gemisch höhernmolekularer Farbsalze ($\lambda_{max}=450-600\text{ m}\mu$), die sich vinylog vom einfachsten Phosphacyanin ($C_6H_5)_3P=CH-\overset{\oplus}{P}(C_6H_5)_3$ [99] ableiten. Die leichte Bildung von (98) lässt ebenso auf einen beträchtlichen Gewinn an π -Delokalisierungsgenergie beim Übergang des Phosphanaphthalins in ein Phosphacyaninsystem schließen [13, 93].

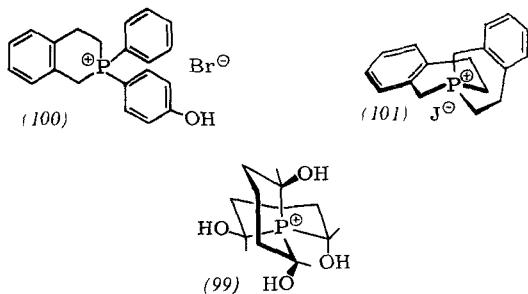
[98] Siehe auch G. Märkl, Tetrahedron Letters 1961, 807; Z. Naturforsch. 17b, 782 (1962).

[99] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. N. Mc Kelvie, J. Amer. chem. Soc. 83, 3539 (1961).

9,9-Diphenyl-9-phosphaphenanthren [100] bildet sich analog (82) und (94) in wässriger Lösung aus dem nach Verfahren VII dargestellten zugehörigem Phosphoniumsalz. Wittig-Reaktionen wurden auch hier nicht erzielt.

c) Tetrahydroporphinolin, Tetrahydroiso-phosphinolin und Spirophosphoniumsalze

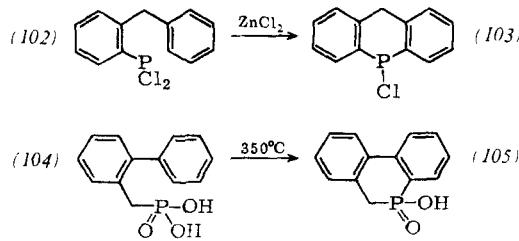
P-Äthyl-tetrahydroporphinolin und -isophosphinolin sind – analog den Phosphinen (48) und (49) – durch Thermolyse der nach Methode VII gewonnenen Diäthylphosphoniumsalze in guter Ausbeute als relativ luftbeständige Öle zu erhalten [28, 32, 101]. Mit der Spaltung des (+)-Camphersulfonats des asymmetrisch substituierten Isophosphinoliniumsalzes (100) [$F_p = 268\text{--}270^\circ\text{C}$, $[M]_D = +32,9^\circ$] gelang Mann [32] die erste Darstellung eines optisch aktiven Phosphoniumsalzes.



Das durch zweimalige intramolekulare Salzbildung (Methode VII) dargestellte Phosphoniajodid (101) [102] ist molekülasymmetrisch; über das (-)-Menthylacetat gelang die Trennung in die optischen Antipoden (Jodid: $F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$, $[M]_D = -65^\circ$ bzw. $+66^\circ$ in CHCl_3). 1,5,7,11-Tetrahydroxy-6-phosphonia-spiro[5.5]undecan-Salze (99) und die Fünfring-Spiroverbindung (6), $n=2$, bilden sich nach Verfahren IV [15b–16b] in einem einzigen Reaktionsschritt. In der aus sterischen Gründen angenommenen schaufelradförmigen Anordnung der OH-Gruppen besitzt das Molekül meso-Struktur [103].

d) Phosphaanthracen, Phosphaphenanthren

Das analog zu (58a) gewonnene Dichlorphosphin (102) schließt unter der katalytischen Wirkung von ZnCl_2 den Ring zum 9-Chlor-9-phosphaanthracen (103), das durch



[100] P. C. Crofts, persönliche Mitteilung.

[101] Siehe auch F. G. Holliman u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1943, 547, 550.

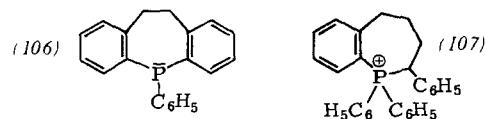
[102] F. A. Hart u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1955, 4107.

[103] McCashland u. S. Proskow, J. Amer. chem. Soc. 77, 4688 (1956).

Hydrolyse und Oxydation in die Phosphinsäure übergeht [76]. Die aus dem 2-Brommethyl-biphenyl über eine Arbusow-Reaktion zugängliche Säure (104) lässt sich nicht nach den üblichen Methoden (mit P_2O_5 , PCl_5 , AlCl_3), wohl aber rein thermisch (350°C) zum 9-Hydroxy-9-oxo-9-phosphaphenanthren (105) cyclisieren [104].

4. Sieben- und achtgliedrige Ringe

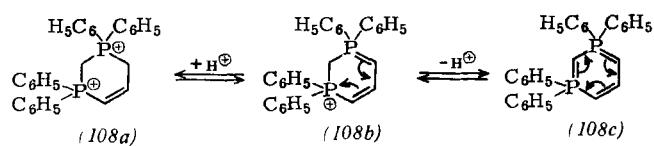
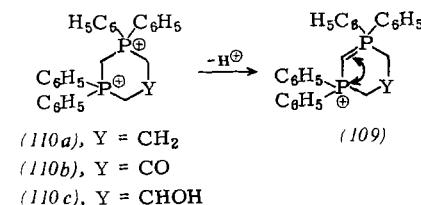
1-Benzyl-1-phosphacycloheptan und 1-Phenyl-1-phosphacyclooctan konnten nach Weg I [7] synthetisiert werden; andere Methoden führten nur zu polymeren Produkten. Das gemäß Verfahren VI hergestellte Phosphacycloheptadien (106) ($F_p = 75\text{--}75,5^\circ\text{C}$) unterscheidet sich chemisch und UV-spektroskopisch praktisch nicht von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ [105]. Nach Methode VIII wurde das Phosphoniumsalz (107) durch intramolekulare Ylid-Alkylierung [33] erhalten.



C. Phosphor-Heterocyclen mit zwei oder mehr Phosphoratomen

1. 1,3-Diphosphacyclohexan

Bisphosphoniumsalze mit dem Ringsystem (110) sind durch Umsetzung von Bis-(diphenylphosphino)-methan [107] mit 1,3-Dihalogenverbindungen einfach zu erhalten [106]. Durch Abgabe eines Protons (wässrige Soda-Lösung) bildet (110) quantitativ die mesomeriestabilisierten Phospha-amidiniumsalze (109). Die Dehydratisierung des Alkohols (110c) mit Polyphosphorsäure erlaubt die Einführung einer Doppelbindung. Die entstehende Verbindung (108a) wird wie (110) zu dem resonanzstabilisierten cyclischen Trimethinphosphacy-



[104] E. R. Lynch, J. chem. Soc. (London) 1962, 3729; Brit. Pat. 933 800 (14. Aug. 1963); Chem. Abstr. 60, 1796 (1964).

[105] F. G. Mann, I. T. Millar u. B. B. Smith, J. chem. Soc. (London) 1953, 1130.

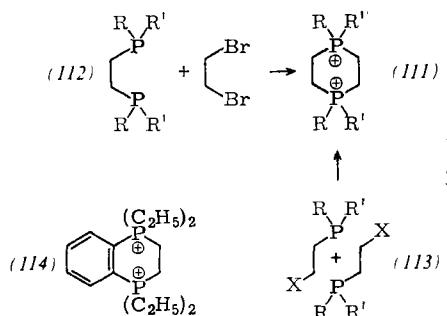
[106] G. Märkl, Z. Naturforsch. 18b, 1136 (1963).

[107] K. Issleib u. F. Krech, Chem. Ber. 94, 2656 (1961).

tin (108b) deprotoniert. (Perchlorat: $F_p = 236\text{--}237^\circ\text{C}$, $\nu_{C=C} = 1620\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 268\text{ m}\mu$ (3,954), 274 (3,967), 340 (4,086)). Stärkere Basen, etwa wäßrige Natronlauge, spalten ein zweites Proton ab. 1.1.3.3-Tetraphenyl-1,3-diphosphabenzol (108c) fällt aus wäßriger Lösung als voluminöser, gelber, nicht kristalliner Niederschlag ($\lambda_{max} = 281$ und $384\text{ m}\mu$).

2. 1,4-Diphosphacyclohexan. 9,10-Dihydropophanthren

Am einfachsten erhält man auch hier die Bisquartärsalze (111). Erstens durch Salzbildung von 1,2-Bis(phosphino)-äthanen (112) [107] mit 1,2-Dibromäthan [93, 108–111]; 1,2-Bis-(diäthylphosphino)-benzol reagiert zu (114). (1,3-Dibrompropan und o-Bis-(brommethyl)-benzol bilden Bisphosphoniumsalze mit Sieben- bzw. Achtring [112, 113]). Zweitens, durch radikalische Addition sekundärer Phosphine an Vinylacetat oder -bromid (bei 80°C) bilden sich die Phosphine (113), die für $R=R' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ und $X = \text{OAc}$, Br bereits bei der Darstellung zu (111) dimerisieren. Für $R=R' = \text{Butyl}$, Isobutyl und C_6H_{11} sind 120 bis 150°C erforderlich (Ausb. 21–59%) [109]; dabei zeigt sich, daß bei 80 bis 120°C zunächst lineare Polymere entstehen, die sich erst bei höheren Temperaturen zu (111) umordnen.



Diphenyl-vinylphosphin dimerisiert in Gegenwart von Protonendonatoren [HOAc , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, α -Halogenhydride] quantitativ zu (111) ($R=R'=C_6H_5$); neben dem protonierten Phosphin ist auch das cyclische Bisylid ein mögliches Intermediat [114]. Bei der Thermolyse von (111) ($R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5$) bildet sich unter

[108a] C. H. Hitchcock u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1958, 2081.

[108b] R. C. Hinton u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1959, 2835.

[109] R. C. Hinton u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1959, 2835.

[110] M. M. Rauhut, G. B. Borowitz u. H. C. Gillham, J. org. Chemistry 28, 2565 (1963); Brit. Pat. 898759 (14. Juni 1962); Chem. Abstr. 57, 12539 (1962).

[111] A. M. Aguiar, H. Aguiar u. D. Daigle, J. Amer. chem. Soc. 87, 671 (1965).

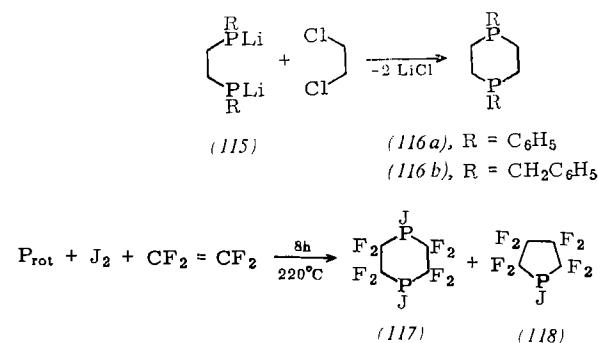
[112] F. A. Hart u. F. G. Mann, Chem. and Ind. 1956, 574; J. chem. Soc. (London) 1957, 3939.

[113] E. R. H. Jones u. F. G. Mann, J. chem. Soc. (London) 1955, 4472.

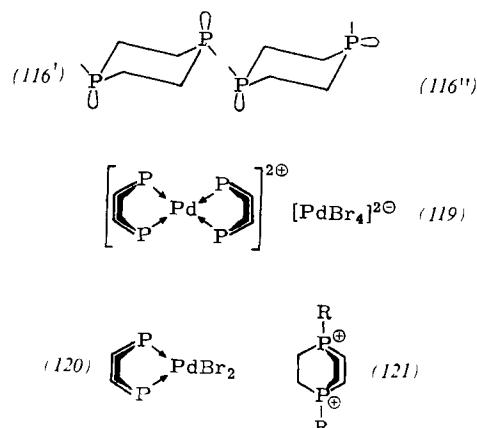
[114] G. Märkl, unveröffentlicht.

Abspaltung von Äthylen das ursprüngliche Phosphin (112) zurück.

Die reduktive Entbenzylierung von Phosphoniumsalzen mit LiAlH_4 erwies sich als ausgezeichnete Methode zur Darstellung der 1,4-Diphosphacyclohexane (116a) ($F_p = 90\text{--}92^\circ\text{C}$) und (116b) ($F_p = 128\text{--}130^\circ\text{C}$) [108b]. Der Zugang zu den sekundären Bis-(phosphino)-äthanen und deren Li-Salzen (115) ermöglichte Issleib [115] eine direkte Synthese der Verbindung (116) ohne Umweg über Phosphoniumsalze. Das bemerkenswerte Octafluor-Derivat (117) ($F_p = 73\text{--}73,5^\circ\text{C}$, gelbliche Kristalle) bildet sich – neben wenig Phospholan (118) – bei der Reaktion von Tetrafluoräthylen mit elementarem roten Phosphor (!) in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Jod [116].



Die einleitend diskutierte Inversionsstabilität der Phosphine läßt für (116) stereoisomere Formen (116') und (116'') erwarten. (116a) und (116b) besitzen scharfe Schmelzpunkte, bilden mit $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ die Komplexe (119) und (120), mit Dibromäthan die bicyclischen Salze (121) und bei der Oxydation einheitliche Oxyde [109]. Die cis-Struktur (116'') scheint gesichert. Andererseits ist das von Issleib [115] durch Destillation bei



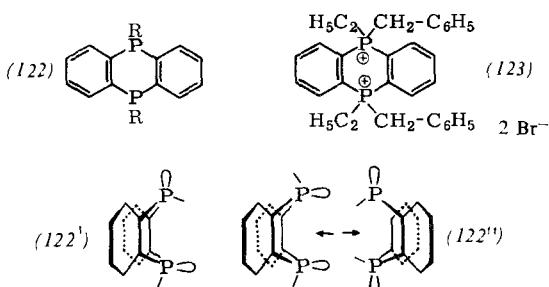
300 bis $310^\circ\text{C}/7\text{ Torr}$ erhaltene ölige Produkt mit $R=C_6H_5$ (ferner $R=C_2H_5$, $CH_2C_6H_5$, $c-C_6H_{11}$) wahrscheinlich das Isomerengemisch von (116). Da die Aufnahme von Sauerstoff oder Schwefel nicht von einer Konfigurationsumkehr begleitet ist [117], spricht die Bildung je zwei isomerer Sulfide und sehr unscharf schmelzender Oxyde für diese Vermutung.

[115] K. Issleib u. G. Döll, Chem. Ber. 96, 1544 (1963).

[116] C. G. Krespan u. C. M. Langkammerer, J. org. Chemistry 27, 3584 (1962); US.-Pat. 2931803 (5. April 1960), Erf.: C. G. Krespan; Chem. Abstr. 55, 12436 (1961).

[117] L. Horner u. H. Winkler, Tetrahedron Letters 1964, 175.

Das von *Mann* [118] nach Methode VI dargestellte 9,10-Diäthyl-9,10-dihydrophosphanthren, (122) mit R=C₂H₅, erfüllt diese stereochemischen Erwartungen. Zur Abtrennung aus einem Reaktionsgemisch wird es als Bisbenzylphosphoniumbromid (123) gefällt; dabei werden die zu erwartenden, am tetraedrischen P-Atom cis-trans-isomeren Verbindungen (123a) [Fp = 346 °C] und (123b) [Fp = 319 °C] gefunden. Die Entbenzylierung von (123a)



lässt zwei Phosphanthrene, (122a) (Fp = 52–53 °C) und wenig (122b) (Fp = 96–97 °C), entstehen, deren Isomerie aus der stabilen cis- bzw. trans-Anordnung der Substituenten R in dem um die P-P-Achse gefaltetem Molekül [(122')] und (122'')] resultiert. Diese „Schmetterlingskonformation“ erlaubt ein synchrones Durchschwingen der Benzolringe durch die P-P-Achse ohne Aufheben der Isomerie [vgl. (122'')]. Da (122a) mit Dibromäthan und o-Bis-(brommethyl)-benzol leicht zu bicyclischen Phosphoniumsalzen reagiert und mit K₂[PdCl₄] einen 1:1-Komplex bildet, für den nur eine bimolekulare cis-Struktur möglich ist, ist dieses wahrscheinlich das cis-Isomere (122'').

(122) mit R=C₆H₅ und das 9,10-Diphenyl-9-phospha-10-arsaphenanthren bilden – wahrscheinlich infolge größerer Raumbeanspruchung der Phenylreste – nur eines der beiden Stereoisomeren [118].

3. 1,4-Diphospha-bicyclo[2.2.2]octan

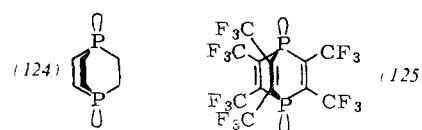
Durch Entbenzylierung von (121) (R=CH₂C₆H₅) mit LiAlH₄ gelang *Mann* [108b] die Synthese von 1,4-Diphospha-bicyclo[2.2.2]octan (124) (farblose Nadeln, Fp = 252 °C), des ersten Phosphins mit Phosphor in Brückenkopfstellung. (124) wird durch Luftsauerstoff nicht einmal in siedendem Benzol oxydiert, und CH₃J bildet erst in der Wärme das Bisquartärsalz. Die leichte Sublimierbarkeit erinnert an Chinuclidin und Triäthyldiamin.

Die gegenüber normalen Phosphinen deutlich verringerte Nucleophilie ist vielleicht auf den Widerstand zurückzuführen, den das Phosphin (124) der mit der sp²→sp³-Umhybridisierung verbundenen Valenzwinkelspreizung entgegengesetzt. Die ungewöhnliche Bildung des 1,4-Diphospha-bicyclo-[2.2.2]-octatrien-Derivats (125) aus Hexafluorbut-2-in und elementarem roten Phosphor (200 °C, 8 Std., J₂ als Katalysator) demonstriert erneut die Sonderstellung perfluorierter Verbindungen auch in der Phosphor-

[118] *M. Davis u. F. G. Mann*, Chem. and Ind. 1962, 1539; J. chem. Soc. (London) 1964, 3770.

[119] *C. G. Krespan, B. C. McKusick u. T. L. Cairns*, J. Amer. chem. Soc. 82, 1515 (1960); *C. G. Krespan*, ibid. 83, 3432 (1961); US-Pat. 2996527 (15. Aug. 1961); Chem. Abstr. 56, 1483 (1962).

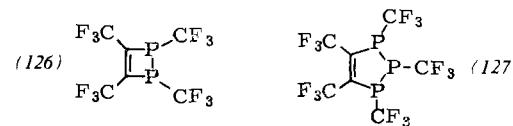
Chemie [119]. Der Strukturbeweis basiert für das farblose und analog (124) leicht sublimierende Produkt (125) (Fp = 119–120 °C) neben IR- insbesondere auf ¹⁹F-NMR-Messungen.



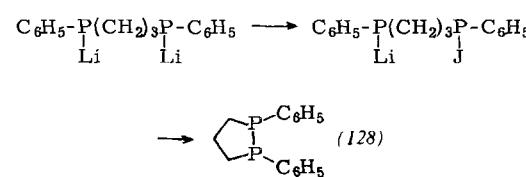
Die Abnahme der Basizität und Nucleophilie ist für (125) noch ausgeprägter als für (124). (125) ist selbst in konzentrierter H₂SO₄ unlöslich und reagiert weder mit CH₃J noch mit Benzylbromid, Br₂ wird nicht addiert. Neben der Valenzwinkeländerung lassen sich für die Abnahme der Reaktivität weitere Gründe anführen: Sterische Hinderung durch die CF₃-Gruppen, Elektronenverarmung am Phosphor durch den Elektronenzug von CF₃- und Vinylgruppen, mögliche Stabilisierung des trivalenten Phosphors durch d_π-p_π-Überlappung mit den benachbarten Doppelbindungen.

4. 1,2-Diphospha- und 1,2,3-Triphosphacyclen

Für eine Wechselwirkung der d-Orbitale des Phosphors mit den p_π-Orbitalen benachbarter Doppelbindungen sprechen auch UV-Messungen der 1,2-Diphosphacyclobuten- und 1,2,3-Triphosphacyclopenten-Derivate



(126) bzw. (127), die sich aus Hexafluorbut-2-in und den Cyclopolyphosphinen [P(CF₃)_n] (n=4,5) bilden [120]. Die unter Luftabschluß beständigen Phosphine entzünden sich an der Luft spontan. Das strukturell verwandte 1,2-Diphenyl-1,2-diphosphacyclopentan (128) (Kp = 184–190 °C) bildet sich durch eine Austauschreaktion bei der Umsetzung mit C₂H₅J [121, 122].



D. Phosphor-Heterocyclen, die noch Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Ringglieder enthalten

1. 1-Oxa-3-phosphacyclopentane

Unerwartete Reaktionen eröffnen den Zugang zu ungewöhnlichen Phosphor-Heterocyclen. Dies gilt auch für das schon 1888 [123] isolierte Reaktionsprodukt aus PH₃ und Brenztraubensäure, für das *Buckler* [124a – 124c] die Struktur (134) beweisen konnte. Nach der

[120] *W. Mahler*, J. Amer. chem. Soc. 86, 2306 (1964).

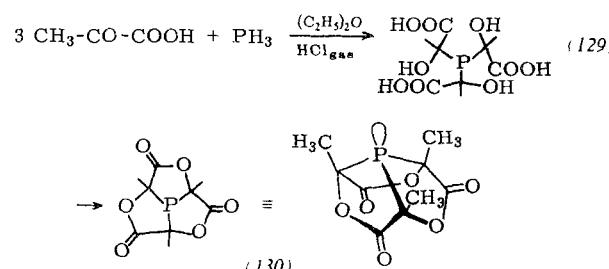
[121] *K. Issleib u. F. Krech*, Chem. Ber. 94, 2656 (1961).

[122] *K. Issleib u. D. Jakob*, Chem. Ber. 94, 107 (1961).

[123] *J. Messinger u. C. Engels*, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 326, 2919 (1888).

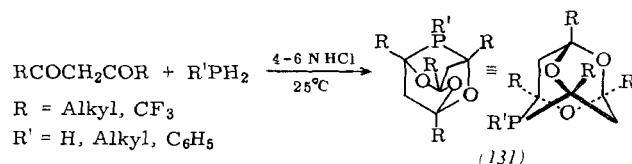
[124a] *Sh. A. Buckler*, J. Amer. chem. Soc. 82, 4215 (1960).

H^+ -katalysierten nucleophilen Addition von PH_3 an die C=O-Gruppen zu (129) schließt sich der γ -Lactonring zu (130) – wie (124) ein tertiäres Phosphin



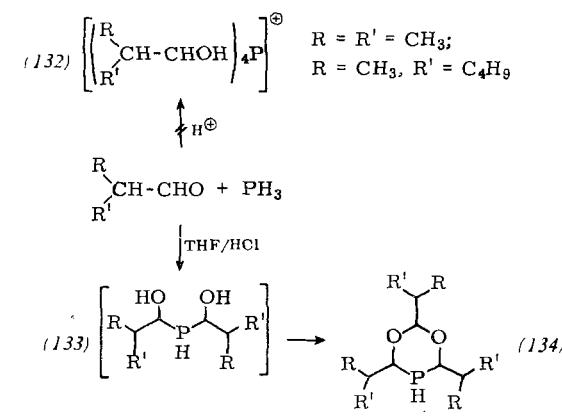
mit Brückenkopf-Phosphor – ist selbst in HClO_4 /Nitromethan nicht protonierbar und reagiert nicht mit CH_3J , H_2O_2 und Schwefel. Das demnach gänzlich starre polycyclische System scheint unfähig zu sein, tetraedrischen Phosphor als Brückenkopfatom zu tragen.

Auch die Umsetzung von Acetylaceton mit PH_3 ist bereits historisch [123]. Epstein und Buckler ermittelten – ebenso für andere 1,3-Diketone und sekundäre Phosphine – für die gebildeten Verbindungen die Phosphaadamantan-Struktur (131). Diese Verbindungen haben normalen Phosphincharakter [125].



2. 1,3-Dioxa-5-phosphacyclohexan

Die nucleophile Addition von PH_3 an α -verzweigte Aldehyde führt zu 2,4,6-Trialkyl-1,3-dioxa-5-phosphacyclohexen [124b, 127] und nicht wie erwartet [126] zu den Phosphoniumsalzen (132). Aus sterischen Gründen



[124b] Sh. A. Buckler u. M. Epstein, Tetrahedron 18, 1211 (1962).
[124c] US.-Pat. 2845454 (29. Juli 1958), Erf.: Sh. A. Buckler u. V. P. Wystrach; Chem. Abstr. 53, 3061 (1959).

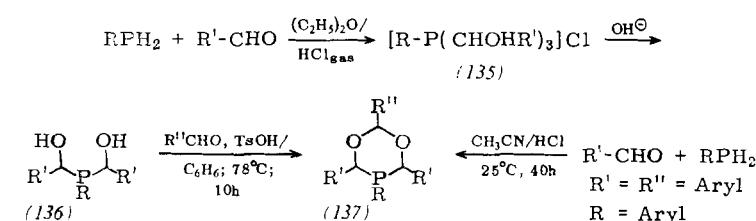
[125] M. Epstein u. Sh. A. Buckler, J. Amer. chem. Soc. 83, 3279 (1961); US.-Pat. 3050531 (21. Aug. 1962); Chem. Abstr. 57, 16659c (1962).

[126] H. Hellmann, J. Bader, H. Birkner u. O. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 659, 49 (1962).

[127] Sh. A. Buckler u. V. P. Wystrach, J. Amer. chem. Soc. 80, 6454 (1958); 83, 168 (1961); US.-Pat. 2984683 (16. Mai 1961), Erf.: Sh. A. Buckler; Chem. Abstr. 55, 22347 (1961).

bildet sich nur das 1:2-Addukt (133), das dann zu (134) cycloacetalisiert wird. Die Häufung von Substituenten begünstigt sowohl den Ringschluß als auch die Stabilität von (134), das selbst in siedender, konzentrierter HCl beständig ist. Die Ähnlichkeit mit normalen sekundären Phosphinen ist nur noch gering. Die 1,3-Dioxa-5-phosphacyclohexane haben einen milden, nicht unangenehmen Geruch (!) und sind gegen Sauerstoff stabiler als alle anderen sekundären Phosphine.

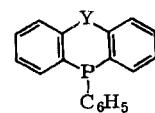
Im Hinblick auf die allgemein in cyclischen Phosphinen gegenüber nichtcyclischen verringerte Sauerstoffsensibilität dürften – neben der sterischen Abschirmung des σ -Orbitals des Phosphors – mit dem Übergang $\text{P} \rightarrow \text{PO}$ verbundene Konformationsänderungen die Autoxydation erschweren.



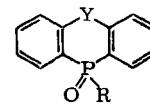
Die α -Hydroxyalkyl-phosphoniumsalze (135) aus primären Phosphinen ($\text{R}=\text{Alkyl, Aryl}$) und aliphatischen Aldehyden lassen sich durch Basen leicht zu den α,α' -Dihydroxyphosphinen (136) abbauen, deren Acetalisierung mit beliebigen Aldehyden ($\text{R}''=\text{Alkyl, Aryl}$) ebenfalls zu cyclischen Verbindungen (137) führt [128]. Aromatische Aldehyde reagieren mit arylsubstituierten sekundären Phosphinen (Benzaldehyd sogar mit PH_3 [124b, 130]) direkt zu (137) ($\text{R}'=\text{R}''$) [129].

3. 9-Phosphaxanten und 9,10-Dihydrophenophosphazin

9-Phenyl-9-phosphaxanten (138) ($\text{Fp} = 94\text{--}94,5^\circ\text{C}$) wurde aus 2,2'-Dibrom-diphenyläther nach Methode VI dargestellt [26]. Das schwer zugängliche 2,2'-Dibrom-diphenylamin bildet infolge der Metallierung der NH-Gruppe nur Polymerisationsprodukte [25a]. Als es gelang, das Amin über die N-Li-Verbindung zu alkylieren [131], war die Synthese von (139) möglich [$\text{R}=\text{CH}_3$, schwach gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 154\text{--}157^\circ\text{C}$] [25b]. (138) und (139) unterscheiden sich im chemischen Verhalten und in den UV-Spektren praktisch nicht von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$. Die Valenzwinkel ($\text{C}-\text{O}-\text{C}: 116\pm 4^\circ$; $\text{C}-\text{N}-\text{C}: 107^\circ$) bewirken wie in (122) eine Faltung der Moleküle.



(138), $\text{Y}=\text{O}$
(139), $\text{Y}=\text{NR}$



(140), $\text{Y}=\text{NH}; \text{R}=\text{H}$
(140a), $\text{Y}=\text{O}; \text{R}=\text{OH}$

[128] US.-Pat. 3005020 (3. März 1959), Erf.: Sh. A. Buckler; Chem. Abstr. 56, 6002 (1962).

[129] Franz. Pat. 1333818 (2. Aug. 1963), Erf.: M. Grayson u. P. T. Keough; Chem. Abstr. 60, 3013 (1964); Sh. A. Buckler u. M. Epstein, Tetrahedron 18, 1231 (1962).

[130] V. Ettel u. J. Harák, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 2192 (1960).

[131] H. Gilman u. E. A. Zuech, Chem. and Ind. 1958, 1227.

Daß bereits *Michaelis* und *Schenk* [132] durch Umsetzung von Diphenylamin mit $\text{PCl}_3/\text{ZnCl}_2$ (im Bombenrohr) und Hydrolyse ein Phenophosphazin-Derivat, das sekundäre Phosphinoxyd (140) ($\text{Fp} = 214\text{--}216^\circ\text{C}$, Ausb. 40%), erhalten hatten, wurde später insbesondere durch *Häring* [133] bestätigt. Luftsauerstoff oxydiert (140) zur Phosphinsäure, mit Brom entsteht überraschend ein dibromsubstituiertes Produkt ohne Angriff am Phosphor!

Während Di-p-tolyläther mit $\text{PCl}_3/\text{AlCl}_3$ analog (140) zum Ringschluß fähig ist [76b], ist die unsubstituierte Phosphinsäure (140a) nur über die bereits thermisch erfolgende Cyclisierung von o-Phenoxyphenyl-dichlorphosphin zu erhalten [76a].

4. 1-Aza-4-phosphacyclohexan

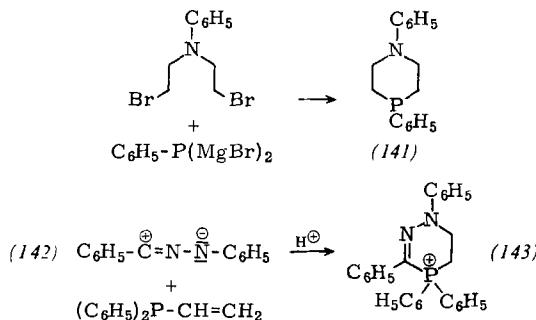
Die Anwendbarkeit der Methode II auch auf Fälle mit Heteroatomen in der Dibromalkan-Kette beweist die Synthese von 1,4-Diphenyl-1-aza-4-phosphacyclohexan (141) (farblose Kristalle; $\text{Fp} = 89\text{--}90^\circ\text{C}$) [134]. CH_3Br und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ greifen, die stärkere Nucleophilie des Phosphins betonend, nur am Phosphor an; nur in siedendem Methyljodid bildet sich ein thermisch sehr labiles Bis-Salz von (141). (141) ist bei Raumtemperatur gegen

[132] A. Michaelis u. A. Schenk, Liebigs Ann. Chem. 260, 1 (1890).

[133] M. Häring, Helv. chim. Acta 43, 1826 (1960).

[134] F. G. Mann u. I. T. Millar, J. chem. Soc. (London) 1952, 3039.

Luftsauerstoff praktisch stabil, d.h. im Vergleich zu 1-Phenyl-phosphorinan ist durch das N-Atom im Ring eine erhebliche Inaktivierung eingetreten.



Interessante Möglichkeiten, zu Phosphor-Heterocyclen zu kommen, versprechen Cycloadditionen an Vinylphosphine. Das 1,3-dipolare Nitrilimin (142) addiert sich an Triphenylphosphin zum Azo-phosphor-ylid; mit Diphenyl-vinylphosphin schließt (142) den Ring zu 1,3,4,4-Tetraphenyl-1,2-diaza-4-phosphonia-cyclohex-2-en-bromid (143) [114].

Die in dieser Übersicht aufgeführten eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Eingegangen am 1. März 1965 [A 463]

Sequenzverteilung in Copolymeren

Untersuchung der physikalischen Eigenschaften

VON PROF. DR. H. J. HARWOOD

INSTITUTE OF RUBBER RESEARCH, UNIVERSITY OF AKRON, AKRON, OHIO (USA)

Die physikalischen Eigenschaften von Copolymeren sind durch ihre Zusammensetzungen und durch die Verteilung der Monomersequenzen bestimmt. In einigen Fällen kann die Sequenzverteilung aus den physikalischen Eigenschaften des Copolymeren abgeleitet werden. Dies ist relativ einfach, wenn die Berechnungen auf „Blockzahlen“ (run numbers) basieren.

A. Einführung

Die Kenntnis der Struktur von Copolymeren kann für Studien über den Copolymerisationsablauf und über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Copolymeren wertvoll sein. Die chemischen Methoden zur Charakterisierung der Sequenzverteilung in Copolymeren und die Verwendung von „Blockzahlen“ (run numbers) [2] bei solchen Studien wurden in einer früheren Arbeit [1] beschrieben.

[1] H. J. Harwood, Angew. Chem. 77, 405 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 394 (1965).

[2] Die Blockzahl R ist definiert als die durchschnittliche Anzahl von Monomersequenzen (oder Blöcken), welche pro hundert Monomereinheiten in einer Copolymerkette vorhanden sind. Diese

In diesem Aufsatz sind die physikalischen Methoden zur Charakterisierung der Sequenzverteilung in Copolymeren zusammengestellt. Die beschriebenen Techniken werden auch zur Charakterisierung stereoregulärer Polymerer benutzt [4,5].

Größe ist durch einfache Gleichungen mit der Copolymerzusammensetzung verknüpft und kann aus den physikalischen Eigenschaften der Copolymeren oder der Art und den Mengenverhältnissen ihrer Abbauprodukte [1,3] berechnet werden. Die Blockzahl ist ein bequemer Parameter zur Charakterisierung der Sequenzverteilung.

[3] H. J. Harwood u. W. M. Ritchey, Polymer Letters 2, 601 (1964).

[4] C. E. H. Bawn u. A. Ledwith, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 16, 361 (1962).

[5] W. R. Krigbaum in B. Ke: Newer Methods of Polymer Characterization. Interscience Publishers, New York 1964, Kapitel I.