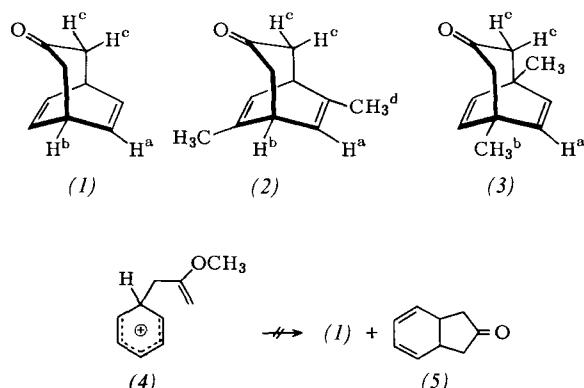


symmetrische 1,5-Dimethyl-Derivat (3) isoliert, NMR (CCl_4): $\delta = 5.92$ (s, 4 H^a), 1.32 (s, 6 H^b), 2.20 (s, 4 H^c)^[3].

Da keine Dihydroindanone – z. B. (5) bei der Umsetzung von Benzol – entstehen, schlagen wir vor, daß sich die Bicyclen (1)–(3) durch konzertierte Cycloaddition bilden (und nicht



durch schrittweise Cycloaddition über das konventionelle Cyclohexadienyl-Kation (4), dessen ausschließliche Bildung man bei der Reaktion von Benzol mit einem Carbenium-Ion oder Elektrophil hätte erwarten können^[5].

Interessanterweise sind Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-one empfindlich gegen die Säure, die bei der silbertrifluoracetat-induzierten Reaktion freigesetzt wird. Nach 3 h Stehenlassen bei Raumtemperatur in reiner Deuterotrifluoressigsäure lagert sich die Stammverbindung (1) quantitativ in Phenylaceton um. Wenn auch diese Spaltung die Ausbeuten erniedrigt, steht wohl kaum in Zweifel, daß jetzt eine Palette interessanter und neuartiger Bicyclen im Eintopfverfahren leicht zugänglich geworden ist.

Bicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien-3-on (1)

Die Suspension aus Benzol (40 ml), 2-Methoxyallylbromid^[6] (5 g, 33 mmol), Isopentan (100 ml) und Na_2CO_3 (2 g) wurde unter Rühren mit einem Vibromischer (100 Umdrehungen/s) im Verlauf von 9 h bei Raumtemperatur mit kleinen Portionen einer Mischung von Silbertrifluoracetat (10 g, 46 mmol) und Na_2CO_3 (4 g) versetzt. Die Mischung wurde weitere 16 h im Dunkeln gerührt und durch vorsichtige Zugabe von Salpetersäure (10 %, 100 ml), Verdampfen der Hauptmenge an Isopentan und Extraktion der resultierenden Suspension mit CHCl_3 (3 × 100 ml) aufgearbeitet. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes Öl; durch präparative Gas-Flüssig-Chromatographie (Carbowax 20M, 206 °C) ließen sich Phenylaceton (0.89 g, 20 %) und (1) (0.27 g, 6 %) isolieren (bei Aufarbeitung durch fraktionierende Destillation: 11 %).

Eingegangen am 15. Oktober 1973 [Z 960]

[1] A. E. Hill, G. Greenwood u. H. M. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1338 (1973); vgl. auch H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 819 (1973).

[2] Wir danken Dr. A. J. Baker für die Überlassung eines NMR-Spektrums von (1); s. A. J. Baker, A. M. Chalmers, W. W. Flood, D. D. MacNicol, A. B. Penrose u. R. A. Raphael, Chem. Commun. 1970, 166.

[3] Das Massenspektrum war mit der angegebenen Struktur im Einklang.

[4] Ausbeute nach Isolierung durch präparative Gas-Flüssig-Chromatographie.

[5] Einige Polyalkylbenzol-Derivate ergaben bei der Nitrierung in Acetanhydrid geringe Mengen substituierter 1,4-Cyclohexadiene: A. Fischer u. J. N. Ramsay, J. C. S. Perkin II 1973, 237, und dort zit. Lit.; s. auch P. C. Myhre, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7921 (1972); J. H. Ridd: Studies on Structure and Reactivity. Methuen, London 1966, S. 133.

[6] G. Greenwood u. H. M. R. Hoffmann, J. Org. Chem. 37, 611 (1972).

Ein Phosphor(v)-Derivat der Koordinationszahl 3: Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran^[**]

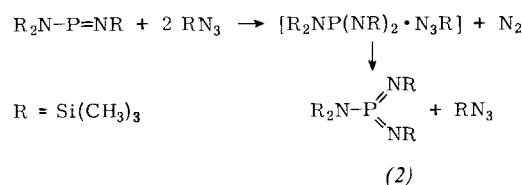
Von Edgar Niecke und Wilhelm Flick^[*]

Die Frage nach der Existenz durch p_{π} - p_{π} -Bindung stabilisierten Phosphors vom Typ (1a, b) wird seit langem untersucht. So wird die intermediäre Bildung derartiger Spezies für die oxidative Phosphorylierung, die Oxidation von Perfluoracylphosphanen, die Hydrolyse von *N*-Monoalkylphosphoramiden, Organomonoo- und -diphosphaten postuliert^[11] sowie für enzymatische und nicht-enzymatische Transphosphorylierungen in Erwägung gezogen^[2], jedoch konnte bisher noch keine entsprechende Verbindung isoliert werden^[3].



Da die Synthese der ersten Phosphabenzole^[4] die Existenz von Phosphor(III)-Derivaten mit KZ=2 sichergestellt hatte, war zu erwarten, daß mit geeigneten Substituenten auch die oxidierte Form mit Pv und KZ=3 stabil und spektroskopisch nachweisbar sein sollte.

Ausgehend von der Phosphazenen-Synthese aus Phosphanen und Aziden, setzten wir Bis(trimethylsilyl)amino-trimethylsilyliminophosphan^[5] mit Trimethylsilylazid^[6] um. Die Reaktion verläuft unter N_2 -Entwicklung bei Raumtemperatur zunächst zu einem Phosphoran-Silylazid-Addukt^[7], das oberhalb 100 °C unter Bildung des Diiminophosphorans (2) zerfällt.



Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran (2) ist ein sehr hygrokopischer, kristalliner Feststoff, der sich im Vakuum unzersetzt destillieren läßt: $\text{Fp} = 36^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 95^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$. Zusammensetzung und monomere Struktur der Verbindung wurden durch Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung, Massen-, NMR(¹H, ²⁹Si, ³¹P)- und IR-Spektren gesichert.

Im Massenspektrum [m/e (rel. Intensität)] beobachtet man neben dem Molekül-Ion 365 (9 %) als charakteristische Fragmente höherer Massenzahl: $M - \text{CH}_3$ 350 (100 %); $M - 2\text{CH}_3$ 335 (3 %); $M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 292 (3 %); $M - \text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ 278 (2 %); $M - \text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{CH}_3$ 277 (3 %).

Im ¹H-NMR-Spektrum (50-proz. Lsg. in C_6H_{12} ; TMS intern) erscheinen bei Raumtemperatur zwei Silylprotonen-Signale gleicher Intensität, wovon das bei höherem Feld den Silylimino-Gruppen zuzuordnen ist. Dieses zeigt in Hochauflösung auch die zu erwartende Dublettstruktur^[8]. Ein reversibler Austauschprozeß, der bei 90–95 °C zu einer Äquilibrierung von Silylamino- und Silylimino-Protonen führt^[9], ließ sich

[*] Dr. E. Niecke und Dipl.-Chem. W. Flick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

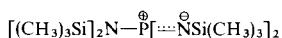
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

durch Hochtemperaturmessungen nachweisen. Silylimino-H: $\delta = -0.11$ ppm (d), ${}^4J_{\text{HP}} = 0.65$ Hz; Silylaminino-H: $\delta = -0.32$ ppm; $\Delta G_c^\ddagger = 19.0\text{--}19.3$ kcal/mol (reine Substanz; 60 MHz).

Das ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum (70-proz. Lsg. in TMS^[10]) weist in Übereinstimmung mit dem Protonenspektrum zweierlei unterschiedlich gebundene Siliciumatome aus. Der Betrag der ${}^{29}\text{Si}$ - ${}^{31}\text{P}$ -Wechselwirkung ist erwartungsgemäß für die bei höherem Feld erscheinenden Silylimino-Gruppen größer. Silylimino-Si: $\delta = 8.0$ ppm, ${}^2J_{\text{SiH}} = 6.8$, ${}^2J_{\text{SiP}} = 16.6$ Hz; Silylaminino-Si: $\delta = -9.4$ ppm, ${}^2J_{\text{SiH}} = 6.7$, ${}^2J_{\text{SiP}} = 1.2$ Hz.

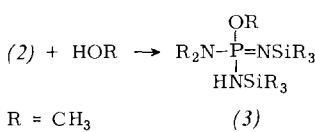
Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (70-proz. Lsg. in C_6H_{12} ; H_3PO_4 extern) äußert sich die ungewöhnliche elektronische Situation des Phosphors in (2) in einer Signalverschiebung gegenüber Iminophosphoranen mit $KZ=4$ zu niedrigerem Feld^[11]: $\delta = -55.0$ ppm.

IR-Spektrum (Teilbereich $1500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, versuchsweise Zuordnung): ≈ 1435 Sch, ≈ 1415 Sch, $1390\text{ m alle } \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$; $1332\text{ st, br } \nu_{\text{as}}\text{P=N}$; ≈ 1275 Sch, $1248\text{ sst beide } \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$; $1018\text{ m } \nu_{\text{s}}\text{P=N}$; $945\text{ st, br } \nu_{\text{as}}\text{NSi}_2$; 915 vPN ; ≈ 865 Sch, 838 sst , ≈ 830 Sch alle $\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$; $772\text{ m, 756 m beide } \rho_{\text{s}}\text{CH}_3$; $685\text{ m, } \approx 675\text{ Sch, 639 m, 610 m-s alle } \nu\text{SiC}$. Ein Vergleich von $\nu_{\text{as,s}}(\text{P=N})$ mit dem Wert einer „reinen“ P=N -Valenzschwingung von $1210\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$ ^[12] legt nahe, daß für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (2) auch Anteile der polaren Grenzstruktur



zu berücksichtigen sind^[13].

Die Chemie des Phosphorans (2) wird bestimmt durch eine beträchtliche Elektrophilie des Phosphors. So werden z. B. Alkohole rasch unter Bildung der entsprechenden Monophosphazene (3) addiert.



(3): Ausbeute 70 %. IR: $\nu(\text{P=N}) = 1335$; $\nu(\text{PO---R}) = 1182$; $\nu(\text{P---OR})$, $\nu_{\text{as}}(\text{PNSi}) = 1092$, 1062 cm^{-1} . ${}^{31}\text{P}$ -NMR: $\delta = -1.8$ ppm, ${}^3J_{\text{HP}} = 11.8$ Hz.

Arbeitsvorschrift:

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler werden zu 14 g (0.05 mol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NPNSi}(\text{CH}_3)_3$ unter Röhren 15 g (0.13 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ bei 40°C zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch unter N_2 -Entwicklung auf $\approx 50^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach Ende der Gasentwicklung wird noch 2–3 h gerührt und dann unumgesetztes Silylazid abgezogen. Der feste Rückstand wird bei $100\text{--}120^\circ\text{C}$ durch Molekulardestillation fraktioniert, wobei das Phosphoran (2) bei $95^\circ\text{C}/0.1$ Torr übergeht. Erneute Destillation ergibt 12 g (65 %) reines Produkt.

Eingegangen am 2. Oktober 1973 [Z 955]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. Academic Press, New York 1965; A. J. Kirby u. S. G. Warren: The Organic Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1967; A. F. Gerrard u. N. K. Hamer, J. Chem. Soc. B 1968, 539; D. L. Miller u. T. Ukena, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3050 (1969); E. Lindner, H. D. Ebert, K. Geibl u. A. Haag, Chem. Ber. 104, 3121 (1971); D. G. Gorenstein, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2523 (1972).

[2] T. C. Bruice u. S. Benkovic: Bioorganic Mechanisms. Benjamin, New York 1966.

[3] Der experimentelle Nachweis der intermediären Bildung eines monomeren Alkylmetaphosphats in der Gasphase ist vor kurzem gelungen: F. H. Westheimer, persönliche Mitteilung.

[4] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[5] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 85, 586 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 585 (1973).

[6] L. Birkofar, A. Ritter u. P. Richter, Angew. Chem. 74, 293 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 267 (1962); N. Wiberg, F. Raschig u. R. Sustmann, ibid. 74, 388 (1962); 1, 335 (1962).

[7] Vorbehaltlich einer eingehenden Prüfung halten wir aufgrund spektroskopischer Befunde die intermediäre Bildung eines Phosphoran-Silylazid-Addukts für sehr wahrscheinlich.

[8] W. Wolfsberger, H. H. Pickel u. H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 24b, 979 (1971); sowie zit. Lit.

[9] O. J. Scherer, Angew. Chem. 81, 871 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 861 (1969); vgl. auch O. J. Scherer u. R. Thalacker, Z. Naturforsch. 27b, 1429 (1972) und [5].

[10] Aufnahme des ${}^1\text{H}$ -breitbandentkoppelten PFT- ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums an einer 70-proz. Lsg. in C_6F_6 .

[11] M. M. Crutchfield, D. H. Dungan, L. H. Letcher, V. Mark u. J. R. Van Wazer, Top. Phosphorus Chem. 5, 391 (1967); M. Bermann, ibid. 7, 325 (1972).

[12] W. Wiegräbe u. H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

[13] Eine Kristallstrukturanalyse ist in Arbeit.

Reaktionen von λ^3 -Phosphorinen mit Diazoalkanen in Gegenwart von Alkoholen und Phenolen

Von Peter Kieselack und Karl Dimroth^[*]

Wir berichten hier über eine neue, variationsfähige und ergiebige Synthese von λ^5 -Phosphorinen (2) mit einem C- und einem O-verknüpften Rest am Phosphor aus λ^3 -Phosphorinen (1)^[1]. Die λ^5 -Phosphorine (2) entstehen, wenn man auf (1) in Gegenwart von Alkoholen oder Phenolen Diazoalkane einwirken läßt. Die Reaktion, die durch einen nucleophilen Angriff des Diazoalkans am Phosphoratom eingeleitet wird, läßt sich in weiten Grenzen variieren, und zwar hinsichtlich der Substituenten am Phosphorin, an der Hydroxy-Verbindung und am Diazoalkan. Von besonderem Interesse ist die Reaktion mit Diazoessigester, die zu λ^5 -Phosphorinen wie (2k) und (2l) mit einer reaktionsfähigen Methylengruppe in α -Stellung zum Phosphoratom führt, durch die neue synthetische Möglichkeiten eröffnet werden. Gleichung (1) zeigt den summarischen Verlauf der Reaktion.

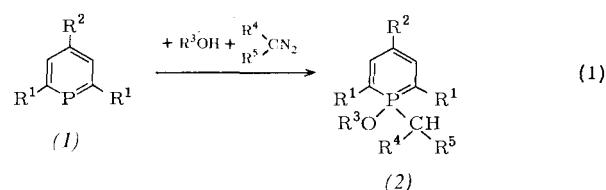


Tabelle 1 gibt eine Übersicht über einige nach diesem Verfahren hergestellte λ^5 -Phosphorine (2).

4-Benzyl-1-methoxy-1-methyl-2,6-diphenyl- λ^5 -phosphorin (2e)

Zu einer Lösung von 677 mg (2 mmol) 4-Benzyl-2,6-diphenyl- λ^3 -phosphorin in 25 ml Benzol und 10 ml Methanol wird unter Röhren bei Raumtemperatur eine ätherische Lösung von Di-

[*] Dr. P. Kieselack und Prof. Dr. K. Dimroth
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Lahnberge