

# Bildung, Nachweis und Reaktionen von Phosphinidenen (Phosphandiolen)<sup>[\*\*]</sup>

Von Ulrich Schmidt<sup>[\*]</sup>

Bildung und Nachweis von Phosphinidenen ( $R-\ddot{P}:$ ) beim Zerfall von Cyclophosphanen sowie bei der Reaktion von Dichlorphosphanen mit Metallen werden kritisch betrachtet. Mit Sicherheit lässt sich nur Phenylphosphidene bei der Thermolyse des Pentaphenyl-cyclopentaphosphans durch Pyrolyse-Massenspektroskopie nachweisen. „Ablangreaktionen“ wie die „Einlagerung“ in S—S- oder As—As-Bindungen und Additionsreaktionen mit 1,2-Diketonen, 1,3-Dienen oder Alkinen sind auch ohne die Annahme freier Phosphidene deutbar. Die Pyrolyseprodukte von Cyclophosphanen addieren sich an 1,3-Diene und Alkine zu fünf- und sechsgliedrigen Heterocyclen, die ein bis drei Phosphoratome enthalten.

## 1. Einleitung

Umsetzungen hochreaktionsfähiger neutraler Elektronenmangelverbindungen mit gerader Elektronenzahl standen in den letzten zwanzig Jahren im Mittelpunkt des Interesses. Sie haben die präparative Chemie bereichert und unsere Vorstellungen vom Ablauf chemischer Reaktionen erweitert. Den stärksten Anstoß zu dieser Entwicklung der Chemie der „Carbene“ und „Nitrene“ gab sicherlich *Doering*s Entdeckung der Cyclopropanbildung aus Chloroform, Base und Olefinen – einer Umsetzung, die man heute zu den Carbenoidreaktionen zählt. Die viel früheren Beobachtungen von *Staudinger* und *Meerwein* an Diazoverbindungen, die der Erstgenannte vor über 50 Jahren mit der Annahme von „Methylenen“ gedeutet hat, haben die Zeitgenossen nicht zur Untersuchung der Kohlenstoffsextettverbindungen angeregt. – Über Versuche, auch bei Umsetzungen von Silicium-, Phosphor- und Schwefelverbindungen Reaktionen nachzuweisen, die denen der „Carbene“, „Nitrene“ und des atomaren Sauerstoffs entsprechen, ist mehrfach zusammenfassend berichtet worden<sup>[1–3]</sup>.

Dieser Fortschrittsbericht befaßt sich insbesondere mit dem Nachweis und Reaktionen der „Phosphidene“<sup>[\*\*]</sup> (RP). Da sich beim Zerfall ihrer Cyclooligomere ( $RP_{4-6}$ ) möglicherweise auch reaktionsfähige Dimere und Trimere bilden, werden auch Reaktionen einbezogen, die sich anhand dieser Verbindungen deuten lassen.

## 2. „Quellen“ und Reaktionen von Silylenen (Silandiolen) und von atomarem Schwefel

Um es dem Leser zu erleichtern, Bildungsreaktionen und Reaktionsfähigkeit der Sextett-Phosphorverbindungen (Phosphidene) mit denen der „Silylene“<sup>[\*\*\*]</sup> ( $R_2Si$ ) und des atomaren Schwefels zu vergleichen, sei zunächst auf deren Bildung und Reaktionen kurz eingegangen (vgl.<sup>[1–3]</sup> und dort zit. Lit.).

Siliciumdihalogenide treten bei Hochtemperaturumsetzungen von Siliciumtetrahalogeniden mit Silicium auf. Sie gehen

Einschiebungsreaktionen in H—Cl-, B—Hal-, C—Hal- und Si—Hal-Bindungen ein, dimerisieren nicht, addieren sich aber an Olefine, Diene und Benzol.

Organische Verbindungen des zweiwertigen Siliciums hat man als Zwischenstufen bei der Reaktion von Dialkyl- oder Diaryldichlorsilanen mit Metallen (Li, Na, Mg) angenommen. Ohne Acceptor führen die Umsetzungen zu Polymeren und Cyclooligomeren ( $R_2Si$ )<sub>4–6</sub>. In Gegenwart von Olefinen werden – über eine Addition – Heterocyclen erhalten. Für den Mechanismus dieser Reaktion sowie der analogen Reaktionen von Dihalogenphosphanen mit Metallen (vgl. Abschnitt 4) gelten jedoch die gleichen Kriterien wie für die Cyclopropanbildung durch „Carbenoide“: Einfacher und plausibler sind diese Umsetzungen meistens mit halogenhaltigen Metallverbindungen des Typs  $R_2SiMCl$  als Zwischenstufen zu erklären.

Überzeugender sind die Bildungsweisen der Silylene durch Crackung von Polymeren, durch thermische Eliminierung aus 7-Silanorbornadienen und besonders durch milde Thermolyse von Alkoxy silanen. Mit Alkenen oder Alkinen lassen sich dabei Dialkyl- und Diarylsilylene abfangen. Ohne Acceptor entstehen Polymere.

Atomarer Schwefel – der im Gleichgewicht mit Dimerem und Oligomeren erst bei hohen Temperaturen in nennenswerte Konzentration nachweisbar ist<sup>[\*]</sup> – wird bei Raumtemperatur im Gaszustand und in Lösung bei der Bestrahlung von Kohlenoxidsulfid<sup>[33]</sup> oder Methylsulfenöl<sup>[44]</sup> gebildet. Besonders die Photoreaktion der letztgenannten Ausgangsverbindung ermöglichte die Erzeugung atomaren Schwefels in präparativem Maßstab. Einlagerungen in C—H-Bindungen und Additionen an Olefine und Diene sind charakteristische Reaktionen. Aufgrund der übersichtlichen und einfachen photochemischen Bildung aus Kohlenoxidsulfid konnten Stereochemie und Kinetik der Reaktionen des atomaren Schwefels und seine Spin-Zustände studiert werden. Bei Untersuchungen im Gaszustand ließen sich Reaktionen des Singulett- und des Triplet-Schwefels deutlich unterscheiden.

## 3. Reaktionsfähige Bruchstücke aus Cyclopoliphosphanen<sup>[5]</sup>

[\*] Prof. Dr. U. Schmidt  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
A-1090 Wien 9, Währinger Straße 38 (Österreich)

[\*\*] Nach Chemical Abstracts wird die Spezies  $H-\ddot{P}:$  als „Phosphidene“ [CAS-Registry-Nummer: 13967-14-1], ihre Derivate werden als „Phosphidene“ bezeichnet. Nach IUPAC-Regel D-5.14 ist die Bezeichnung als „Phosphandiolen“ korrekt.

[\*\*\*] Nach IUPAC-Regel D-6.12 soll beispielsweise  $(CH_3)_2Si$  nun „Dimethyl-silandiyl“ genannt werden. Daneben ist noch der ältere Name „Dimethyl-silylen“ in Gebrauch.

1877 isolierten *Köhler* und *Michaelis* bei der Umsetzung von Phenylphosphan mit Phenyl dichlorphosphan ein kristallines Produkt der Zusammensetzung  $PhP$ , das sie – in Analogie zur Struktur des Azobenzols – als „Phosphobenzol“

[\*]  $S_2$  ist bei 3000 °C erst zur Hälfte in atomaren Schwefel dissoziiert.

(PhP=PPh) formulierten. Erst nahezu 90 Jahre später ist durch Röntgen-Strukturanalyse der Beweis für eine Fünfringstruktur (PhP)<sub>5</sub> erbracht worden. Neben dem Pentamer existiert auch das Hexamer, das in mindestens vier kristallinen Modifikationen bekannt ist. Im Massenspektrum beider Cyclophosphane fällt die große Intensität des Ions (PhP)<sub>3</sub><sup>+</sup><sup>[6-8]</sup> auf. Die Registrierung des Spektrums in Abhängigkeit von Proben-temperatur, Zeit und Ionisierungsenergie zeigte, daß in der Schmelze bei 150°C das Trimer (PhP)<sub>3</sub> vorhanden ist und infolge seiner geringeren relativen Molekülmasse schneller verdampft als das Pentamer<sup>[7, 8]</sup>. Baudler und Bock<sup>[9]</sup> haben vor kurzem das bei -20°C einige Wochen haltbare Triphenylcyclotriphosphan durch Jodoxidation von K<sub>2</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub><sup>[10]</sup> dargestellt. Es lagert sich bei Raumtemperatur bald in das Pentaphenylcyclopentaphosphan um. Bei den im folgenden angeführten Versuchen wurde stets das Pentamer verwendet. – Zahlreiche Cyclophosphane mit anderen Substituenten sind insbesondere durch das praktische Verfahren der Umsetzung von Dihalogenphosphanen mit Metallen zugänglich. Hier seien nur die zur Pyrolyse zu Phosphiniden herangezogenen Verbindungen erwähnt: Trifluormethylcyclophosphan (CF<sub>3</sub>P)<sub>n</sub> ist als Tetramer (n=4) und als Pentamer (n=5) bekannt und durch Röntgen-Strukturanalysen bestimmt. Das Methylcyclophosphan ist pentamer (CH<sub>3</sub>P)<sub>5</sub>. Das Äthylcyclophosphan soll als Mischung von Tetramer und Pentamer vorliegen. Eigene massenspektroskopische Untersuchungen deuten auf die pentamere Struktur (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>5</sub><sup>[11, 12]</sup>.

Im Zusammenhang mit den Pyrolyseversuchen soll die thermische Stabilität kurz gestreift werden: Das bei 150°C schmelzende Pentaphenylcyclopentaphosphan zersetzt sich langsam oberhalb seines Schmelzpunktes; im Pyrolyseprodukt wurden Triphenylphosphan, Tetraphenyldiphosphan und ein polimerer Phenylphosphor (PhP<sub>17</sub>)<sub>n</sub> nachgewiesen<sup>[13, 14]</sup>. Wesentlich stabiler sind die Trifluormethylcyclophosphane; das Pentamer lagert sich bei 255°C in das Tetramer um, das bis 300°C beständig ist. Über die Hitzeeinwirkung auf Methyl- und Äthylcyclophosphane ist nichts bekannt; sie können aber im Bereich von 150–200°C destilliert werden.

Bestrahl<sup>[8]</sup> man Pentaphenylcyclopentaphosphan bei -40 bis -50°C mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe, so tritt innerhalb weniger Minuten eine intensive Rotsärbung auf, die nach Erwärmung auf Raumtemperatur langsam verschwindet. Ähnliche Färbungen zeigen sich auch bei der Bestrahlung von eingefrorenen alkylsubstituierten Cyclophosphanen. Eine bei 77°K bestrahlte Probe des Pentaphenylcyclopentaphosphans ergab ein starkes anisotropes ESR-Signal. Es ist nicht geklärt, ob die Asymmetrie des Signals auf einer Anisotropie des g-Faktors beruht oder durch ein zweites, darunterliegendes Radikalsignal verursacht wird. Vermutlich handelt es sich bei dem „roten Pentaphenylcyclopentaphosphan“ um ein Diradikal [PhP-(PhP)<sub>n</sub>-PPh], das durch Photolyse aus dem Cyclophosphan entstanden ist. Färbung und Radikalsignal sind bei 77°C „konservierbar“.

### 3.1. Spektroskopische Befunde

Die Bildung von PhP-Ionen bei der Elektronenstoß-Fragmentierung von Verbindungen mit einer Phenylphosphandiylgruppe – insbesondere des Pentaphenylcyclopentaphosphans – ist oftmals beobachtet worden<sup>[15, 16]</sup>, aber für den Nachweis freier, ungeladener Phosphinidene ohne Bedeutung. Die Aufnahme des Massenspektrums von Pentaphenylcyclopenta-

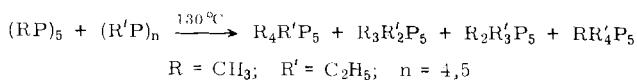
phosphan in Abhängigkeit von Probentemperatur, Zeit und Ionisierungsenergie<sup>[7, 8]</sup> zeigte, daß im Gasraum der Ionenquelle bei 150°C und 7eV nur (PhP)<sub>5</sub> und (PhP)<sub>3</sub> vorhanden sind.

Die thermische Bildung von Phenylphosphiniden aus dem Pentamer ließ sich durch Pyrolyse-Massenspektrometrie nachweisen<sup>[17]</sup>

Bei dieser Methode<sup>[18]</sup> wird die Probe bei etwa 10<sup>-5</sup> Torr durch eine Quarzkapillare in die Ionenquelle eines Massenspektrometers verdampft und kurz vor der Ionenquelle durch Beheizen der Quarzkapillare pyrolysiert. Die Pyrolyseprodukte werden nach etwa 10<sup>-3</sup> s durch Elektronenstoß-Ionisation abgefangen und als Ionen entsprechender Masse nachgewiesen. Die Energie der ionisierenden Elektronen wird dabei nach Möglichkeit so weit erniedrigt, daß keine durch Elektronenstoß induzierten Fragmentierungen eintreten, sondern nur Ionisationen der im Gasraum vorhandenen Moleküle und Radikale. Ein derartiges Massenspektrum der Pyrolyseprodukte wird als Pyrolysespektrum bezeichnet.

Registriert man das Spektrum des Pentaphenylcyclopentaphosphans in einem Massenspektrometer mit Pyrolyseinrichtung, so beobachtet man beim Aufheizen der Kapillare auf 400°C einen Intensitätsabfall der Massenlinie des Trimers auf 40% des Ausgangswertes. Gleichzeitig erscheint eine Reihe neuer Linien, von denen hier nur die des Dimers (PhP)<sub>2</sub> und des Phenylphosphinidens PhP interessieren. Die Zuordnung des Signals m/e=108 zum reaktiven und instabilen Phenylphosphiniden wird durch folgende Beobachtung gestützt: Beim Abschalten des Pyrolysatoren verschwindet diese Massenlinie praktisch sofort, während die übrigen, die von stabilen Molekülen herrühren, erst innerhalb einiger Minuten in dem Maße kleiner werden, in dem diese Verbindungen aus dem Ionenquellenraum diffundieren.

Der thermische Zerfall alkylsubstituierter Cyclophosphane wurde anhand eines Kreuzexperimentes mit Pentamethyl-cyclopentaphosphan und Pentaäthyl-cyclopentaphosphan studiert<sup>[11]</sup>. Die massenspektroskopische Untersuchung einer Mischung der beiden Cyclophosphane ergab, daß schon bei 130°C vollständige Dismutation zu allen möglichen unsymmetrischen Pentaphosphanen stattfindet:



Diese Dismutation tritt nicht im Massenspektrometer ein: Bei getrenntem, aber gleichzeitigem Einlaß der beiden Cyclophosphane aus zwei nebeneinander im HTE-System mündenden Kapillaren wurden unter sonst gleichen Bedingungen fast ausschließlich Massenlinien der ursprünglichen Cyclophosphane beobachtet. Dies legt einen Zerfall der Cyclophosphane über Phosphinidene nahe. Doch ist auch ein Reaktionsablauf über kettenförmige Diradikale denkbar. Der Wert des Experimentes besteht darin, daß ein negativer Befund die Thermolyse zu Phosphiniden ausgeschlossen hätte.

Versuche<sup>[17]</sup> mit Pentamethylcyclopentaphosphan im Pyrolyse-Massenspektrometer ergaben thermische Zersetzungprodukte erst oberhalb 800°C. Infolge rascher Verschmutzung der Ionenquelle ließen sich die Spektren nur schlecht reproduzieren. Die dem Methylphosphiniden entsprechende Massenlinie zeigte nur geringe Intensität (Me<sub>3</sub>P<sub>3</sub>: MeP=100:4.6).

Bei der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchung einer Schmelze von Pentaphenylcyclopentaphosphan haben Fluck

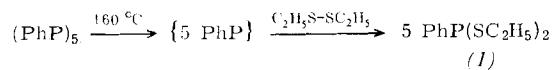
und Issleib<sup>[19]</sup> zwei bei höherem Feld erscheinende Signale neben dem der Ausgangsverbindung gefunden und eines davon dem Phenylphosphiniden zugeschrieben. Nach neueren Ergebnissen ist das eine Signal mit Sicherheit dem Hexaphenylcyclohexaphosphoran, das andere wahrscheinlich dem Triphenylcyclotriphosphoran zuzuordnen<sup>[20]</sup>.

### 3.2. Abspaltreaktionen thermisch oder photochemisch gebildeter Bruchstücke aus Cyclophosphanen

Massenspektroskopisch ließen sich bei der Thermolyse von Pentaphenylcyclopentaphosphoran bei 400°C beträchtliche Mengen des instabilen Phenylphosphinidens nachweisen<sup>[17]</sup>. Umsetzungen reaktionsfähiger Bruchstücke des Pentaphenylcyclopentaphosphans beobachtet man zumeist jedoch schon wenig oberhalb seines Schmelzpunktes (150°C), bei dem langsame Zersetzung eintritt. Ob bei so niedriger Temperatur Phenylphosphiniden selbst mit Abspaltreagentien die in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.3. beschriebenen Umsetzungen eingeht oder ob reaktionsfähige Dimere und Trimere reagieren, ist noch ungeklärt. Ein Cyclotrimer ist jedenfalls schon bei 150°C in der Schmelze vorhanden<sup>[6-8]</sup>. Die thermische Bildung eines dimeren Phenylphosphors bei 400°C aus Cyclophosphan wurde durch Pyrolyse-Massenspektroskopie bewiesen<sup>[7]</sup>. Schließlich lassen sich alle thermischen Reaktionen der Cyclophosphane auch mit der Bildung von Diradikalen erklären, die durch Aufbrechen einer Bindung entstehen und den Polyschwefelradikal aus S<sub>8</sub> entsprechen.

#### 3.2.1. Insertion in Disulfane, Diarsane, Allylsulfide und Biphenylen

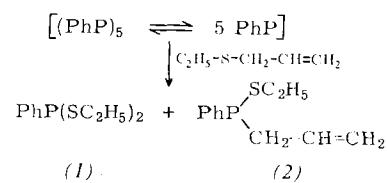
Vergebliche Versuche, Phenylphosphiniden aus der Pyrolyse von Pentaphenylcyclopentaphosphoran an Cyclohexen, Tolan, Diene oder elektronenreiche Olefine zu addieren, wurden kurz erwähnt<sup>[21]</sup>. PhP-Einschiebung in die S—S-Bindung von Disulfanen zu Produkten des Typs (1) gelingt hingegen bei 160°C mit fast quantitativer Ausbeute<sup>[8, 22]</sup>. Der Reaktionsablauf kann mit Phenylphosphiniden als Zwischenstufe gedeutet werden:



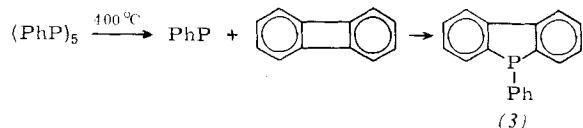
Auch analoge Einschiebungsreaktionen des Trifluormethylphosphinidens aus seinem Cyclophosphan, z. B. mit Dimethyl-disulfan, sind bekannt<sup>[23]</sup>. Gallagher et al.<sup>[24]</sup> konnten die Umsetzung von Pentaphenylcyclopentaphosphoran mit Diäthyl-disulfan zu (1) im Licht schon bei Raumtemperatur nachweisen. Eine entsprechende Einlagerung des Trifluormethylphosphinidens aus seinem Cyclophosphan in die As—As-Bindung von Tetramethyldiarsan wurde ebenfalls beobachtet<sup>[23]</sup>. – Die Umsetzungen der Cyclophosphane mit Disulfanen lassen sich aber umgekehrt auch mit primärem Angriff von Alkylschwefelradikalen aus den Disulfanen interpretieren.

Die Öffnung einer C—S-Bindung in Allyläthylsulfid durch Reaktion mit Pentaphenylcyclopentaphosphoran unter Bildung von (2) findet schon bei 100°C statt<sup>[14]</sup>. Einlagerungsreaktionen in die C—S-Bindung von Allylsulfiden sind von Carbenen<sup>[25]</sup> und von Schwefel<sup>[26]</sup> selbst bekannt.

Die Einschiebung von Phenylphosphiniden in eine C—C-Bindung von Biphenylen unter Bildung des Phosphols (3) tritt hingegen erst oberhalb 400°C ein<sup>[27]</sup>, also in einem Tempe-

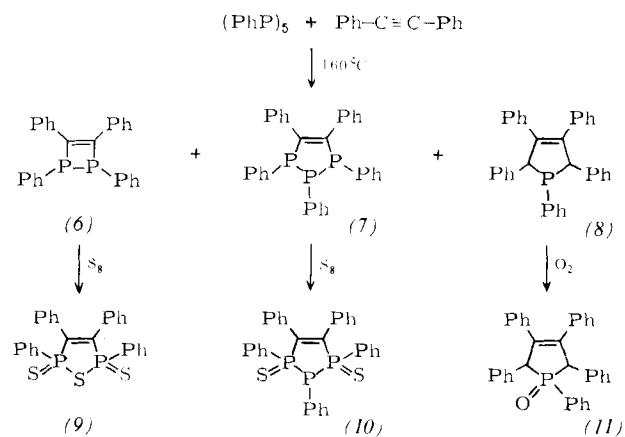
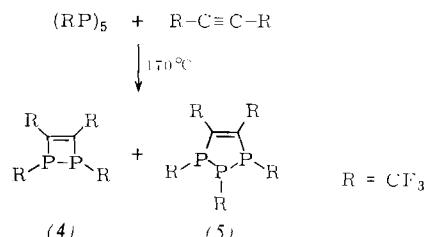


raturbereich, in dem sich auch mit physikalisch-chemischen Methoden Phenylphosphiniden aus der thermischen Dissoziation des Cyclophosphans nachweisen ließ<sup>[17]</sup>:



#### 3.2.2. Addition an Alkine

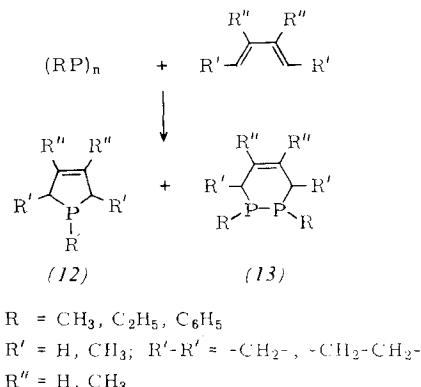
Durch Einwirkung des thermisch ziemlich stabilen Pentakis(trifluormethyl)cyclopentaphosphans auf Hexafluor-2-butin erhielt Mahler<sup>[28]</sup> die Phosphorheterocyclen (4) und (5). Der Reaktionsmechanismus wurde nicht untersucht. Es ist auch nicht bekannt, ob der viergliedrige Ring aus dem fünfgliedrigen durch Eliminierung eines Ringgliedes entsteht oder der fünfgliedrige aus dem viergliedrigen durch Phosphiniden-Insertion in die P—P-Bindung.



Auf ähnliche Weise reagiert Pentaphenylcyclopentaphosphoran mit Tolan bei 160°C<sup>[14]</sup>. Die Reaktionsprodukte (6), (7) und (8) wurden als stabile Sulfide (9), (10) bzw. Oxid (11) charakterisiert. Ein der Addition von Phenylphosphiniden an Tolan entsprechendes Phosphiren oder sein Dimeres, ein 1,4-Dihydro-1,4-Diphosphorin, konnten wir bei dieser Umsetzung nicht isolieren. Die Reaktionsprodukte sind jedoch komplizierte Gemische, welche möglicherweise die gesuchten Verbindungen enthalten. Es ist nicht auszuschließen, daß das Phospholen (8) via Addition von Phenylphosphiniden an Tolan zum Phosphiren und dessen Addition an Tolan unter partieller Wasserstoffaufnahme entstehen könnte.

### 3.2.3. Addition an 1,3-Diene

Bemerkenswert ist die thermische Umsetzung aryl- oder alkylsubstituierter Cyclophosphane mit 1,3-Dienen<sup>[8, 29]</sup>. In einer Gesamtausbeute von 30–65 % entsteht ein Gemisch aus Phospholen (12) und 1,2,3,6-Tetrahydro-1,2-diphosphorin (13). Die Fünfringverbindung bildet sich nicht sekundär aus der Sechsringverbindung, denn diese ist bei der Reaktionstemperatur stabil. Die Reaktion beginnt vermutlich mit der Addition einer trimeren Organophosphor-Spezies an das Dien, der sich der Ringschluß zum Tetrahydridophosphorin unter Abspaltung von Aryl- bzw. Alkylphosphiniden anschließt. Das Phosphiniden addiert sich dann an weiteres Dien.

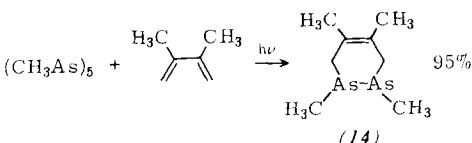


Die Anwendungsbreite dieser Cycloaddition – und der entsprechenden photochemischen Umsetzung – lässt sich aus den Beispielen ablesen.

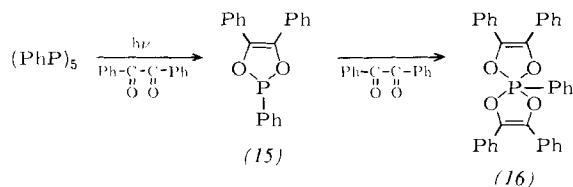
### 3.2.4. Photochemische Reaktionen der Cyclophosphane

Die Reaktion von Cyclophosphanen mit Disulfanen zu Di-thiophosphonigsäureestern findet auch bei Raumtemperatur durch Lichteinwirkung statt<sup>[24]</sup>. – Auch photolytische Bruchstücke der Cyclophosphane addieren sich an 1,3-Diene<sup>[8, 29]</sup>. Diese photochemische Reaktion muß aber nach völlig anderem Mechanismus als die in Abschnitt 3.2.3 beschriebene thermische Reaktion ablaufen, führt sie doch ausschließlich zur Bildung von Tetrahydridophosphorinen (13) in Ausbeuten bis zu 50 % ohne gleichzeitige Bildung eines Phosphols. Die Reaktion hat in keinem der bisher untersuchten Fälle versagt. Bei dieser Photoreaktion wird nicht das Dien, sondern das Cyclophosphan angeregt; so lässt sie sich auch im Duran-Gefäß bei Bestrahlung mit der Hg-Hochdrucklampe durchführen, wobei keine Dien-Anregung mehr möglich ist. Vielleicht sind Bruchstücke wie  $\text{PhP}=\text{PPh}$  die wirksame Zwischenstufe. Das Signal eines Ions dieser Zusammensetzung findet sich im Pyrolyse-Massenspektrum ab 400 °C<sup>[17]</sup>.

Eine analoge Cycloaddition gehen auch Cycloarsane mit Dienen ein<sup>[8]</sup>. Aus Pentamethylcyclopentaarsan und Dimethylbutadien erhält man in 95 % Ausbeute das Cycloaddukt (14). Nimmt man an, daß sich die Tetrahydridophosphorine bzw. Tetrahydrodiarsenine durch 1,4-Cycloaddition einer Diphasphor- bzw. Diarsen-Spezies an das Dien bilden, so sind diese Reaktionen als Analoga zur photochemischen Endoperoxid-Bildung aufzufassen.



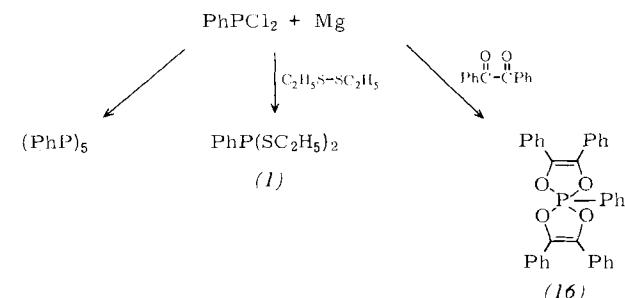
Photochemisch läßt sich Pentaphenylcyclopentaphosphan auch mit Benzil umsetzen<sup>[8]</sup>. Die Reaktion führt vermutlich primär zum cyclischen Phosphonigsäureester (15), der in einer „Ramirez-Reaktion“ mit Benzil das Addukt (16) ergibt. Die thermische Bildung dieses spirocyclischen Orthophosphonigsäureesters haben wir nicht beobachtet.



### 4. Phosphinidene aus P<sub>1</sub>-Verbindungen

Phosphinidene-Bildung kann bei jeder Umsetzung einer P<sub>1</sub>-Verbindung zum Cyclophosphan angenommen werden. So haben *Henderson, Epstein* und *Seichter*<sup>[6]</sup> für die von ihnen aufgefondene Reaktion von Dichlorphosphanen mit Metallen, besonders Magnesium, zu Cyclophosphanen die Zwischenstufe eines Phosphinidens diskutiert. Afsangversuche mit Cyclohexen, Tolan sowie Butadien waren aber erfolglos.

Später gelang es, bei der Reaktion von Phenylchlorphosphan mit Magnesium bei Zusatz von Diäthyldisulfan oder Benzil in sehr guter Ausbeute Phenylthiophosphonigsäurediäthylester (1) bzw. den spirocyclischen Orthophosphonigsäureester (16) zu isolieren<sup>[8, 22]</sup>.

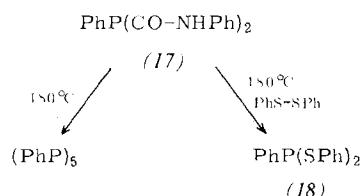


Der Reaktionsverlauf läßt sich mit intermediärem Phenylphosphiniden deuten, jedoch auch ebenso plausibel mit der primären Bildung von Magnesium-bis(äthanoliat) bzw.  $\alpha,\beta$ -Stilbendiolat erklären, die dann mit Phenylchlorphosphan zu (1) und (16) reagieren. Von einer Thiolat- oder Stilbendiolat-Bildung ist allerdings nichts zu bemerken; sie ist aber – zumindest auf der Metalloberfläche – nicht auszuschließen. Für die Erzeugung von Phosphiniden bei der Reaktion von Dichlorphosphanen mit Metallen sprechen auch die Befunde bei der polarographischen 2-Elektronen-Reduktion des Phenylchlorphosphan<sup>[30]</sup>.

*Gallagher* und *Jenkins*<sup>[24]</sup> haben Phenylphosphiniden als Zwischenstufe bei der Bildung von Pentaphenylcyclopentaphosphan aus Phenylphosphonigsäure-anhydrid formuliert. Bei Zugabe von Diäthyldisulfan entsteht auch hierbei Phenyl-dithiophosphonigsäureester (für diese Afsangreaktion gelten jedoch die gleichen Einschränkungen wie schon in Abschnitt 3.2.1 angeführt). Ließ man die Reaktion in Gegenwart von Benzil ablaufen, so konnte man wenig (16) und mehr Benzoin – das Produkt der Hydrolyse von (16) – isolieren.

Auch für die Afsangreaktion von Phenylphosphiniden mit Diphenyldisulfan zu (18) bei der thermischen Cyclophosphan-

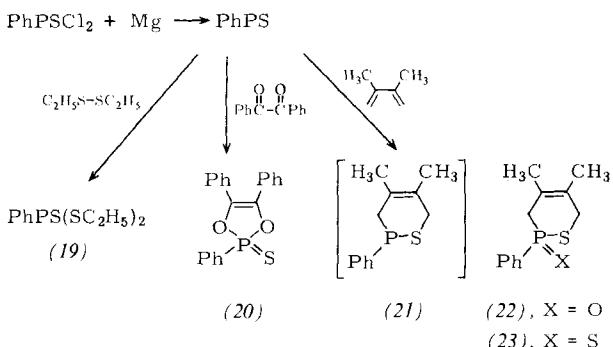
bildung aus (17)<sup>131)</sup> gilt ein ähnlicher Vorbehalt. Bei 180°C ist nämlich schon eine Cyclophosphanöffnung durch Phenyl-schweifelradikale aus dem Disulfan in Betracht zu ziehen.



Für die Bildung von Pentaphenylcyclopentaphosphoran aus Phenylphosphan und Carbonyldimidazol wurde ebenfalls Phenylphosphiniden als Zwischenstufe diskutiert<sup>[36]</sup>.

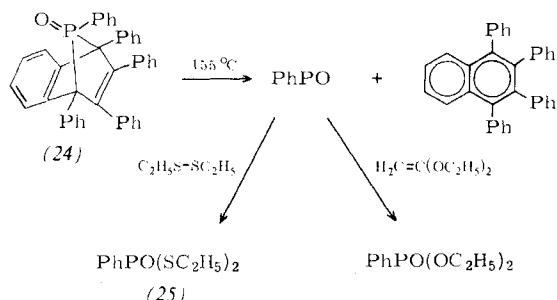
## **5. Phosphinidenoxid und Phosphinidensulfid**

Japanische Autoren<sup>[32]</sup> haben versucht, bei der Reaktion von PhPOCl<sub>2</sub> bzw. PhPSCl<sub>2</sub> mit Magnesium Phenylphosphinidenoxid und Phenylphosphinidensulfid nachzuweisen. Als Abfangreagens wurden wiederum die schon früher von uns bei Versuchen mit Phosphinidenen benutzten Disulfane und Benzil herangezogen. Obgleich so in der Tat (19) und (20) gefunden wurden, lassen sich hinsichtlich der „Beweiskraft“ ihrer Bildung die gleichen Einwände anführen, wie sie in den Abschnitten 3.2.1 und 4 diskutiert worden sind. Bei der Umsetzung in Gegenwart von Dimethylbutadien isolierte man die Heterocyclen (22) und (23). Die Erklärung, diese seien aus der primär durch Cycloaddition gebildeten Verbindung (21) durch Einwirkung von Luftsauerstoff bzw. PhPSCl<sub>2</sub> entstanden, kann den kritischen Leser nicht überzeugen<sup>[1]</sup>.



Bei der Bestrahlung von 1-Phenylphospholenoxid in Alkoholen haben Tomioka et al.<sup>[34]</sup> Phenylphosphonigsäuremonoester erhalten. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus mit einer Einlagerung von PhPO in die O—H-Bindung des Alkohols erscheint aufgrund der großen Dissoziationsenergie dieser Bindung unwahrscheinlich.

Beachtenswert sind die Versuche amerikanischer Autoren<sup>[35]</sup>, das aus dem 7-Phosphanorbornadien-Derivat (24) bei 155°C – unter Bildung von Tetraphenylnaphthalin – abgespaltene Phenylphosphinidenoxid abzufangen. Versuche mit Alkinen und Alkenen blieben erfolglos. In Gegenwart von Diäthyldisulfan wurde (25) isoliert und seine Bildung mit der Einlagerung von PhPO in die S–S-Bindung gedeutet.



Gegen die Annahme einer Einlagerung des Phenylphosphinidenoxids in die O—H-Bindung von Alkoholen gilt der bereits oben erwähnte Einwand.

An den eigenen Arbeiten waren die Herren Dr. I. Boie, Dr. A. Ecker, Dr. Ch. Osterroht und Dr. R. Schröer beteiligt. Die massenspektroskopischen Untersuchungen haben die Herren Prof. Dr. H. Achenbach und Prof. Dr. H. F. Grützmacher durchgeführt. Finanzielle Unterstützung gaben die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und später der Österreichische Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Ihnen allen danke ich herzlich.

Eingegangen am 2. Dezember 1974 [A 70]

- [1] O. M. Nefedow u. M. N. Manakov, Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966).

[2] W. H. Atwell u. D. R. Weyenberg, Angew. Chem. 81, 485 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 469 (1969).

[3] H. E. Gunning u. O. P. Strauss, Advan. Photochem. 4, 1 (1966).

[4] U. Schmidt u. Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965); U. Schmidt, K. Kabitzke, I. Boie u. Ch. Osterroht, Chem. Ber. 98, 3819 (1965).

[5] Übersicht: L. Maier, Fortschr. Chem. Forsch. 8, 1 (1967). Die dort referierten Arbeiten werden im folgenden nicht einzeln zitiert.

[6] W. A. Henderson Jr., M. Epstein u. F. S. Seichter, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2462 (1963).

[7] M. Baudler, K. Kipker u. H. W. Valpertz, Naturwissenschaften 53, 612 (1966).

[8] U. Schmidt, I. Boie, Ch. Osterroht, R. Schröer u. H. F. Grützmacher, Chem. Ber. 101, 1381 (1968).

[9] M. Baudler u. M. Bock, Z. Anorg. Allg. Chem. 395, 37 (1973).

[10] K. Issleib u. E. Fluck, Angew. Chem. 78, 597 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 587 (1966).

[11] U. Schmidt, R. Schröer u. H. Achenbach, Angew. Chem. 78, 307 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 316 (1966).

[12] A. H. Cowley u. R. P. Pinnel, Inorg. Chem. 5, 1459 (1966); L. R. Smith u. J. L. Mills, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 808.

[13] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2296 (1958).

[14] A. Ecker u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 1453 (1973).

[15] J. M. Miller, J. Chem. Soc. A 1967, 828.

[16] B. Zeeh u. J. B. Thomson, Tetrahedron Lett. 1969, 111.

[17] H. F. Grützmacher, W. Silhan u. U. Schmidt, Chem. Ber. 102, 3230 (1969).

[18] H. F. Grützmacher u. J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 705, 81 (1967).

[19] E. Fluck u. K. Issleib, Z. Naturforsch. 21b, 736 (1966).

[20] M. Baudler u. E. Fluck, persönliche Mitteilung.

[21] Vgl. [6], Fußnote 10.

[22] U. Schmidt u. Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).

[23] A. H. Cowley, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5990 (1967); A. H. Cowley u. D. S. Dierdorf, ibid. 91, 6609 (1969).

[24] M. J. Gallagher u. I. D. Jenkins, J. Chem. Soc. C 1966, 2176; C 197593.

[25] Übersicht: W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 439; W. Ando, S. Kondo, K. Nakayama, K. Ichihori, H. Kohada, H. Yamato, I. Imai, S. Nakaido u. T. Migita, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3870 (1972).

[26] R. D. Baechler, J. P. Hummel u. K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4442 (1973).

[27] A. Ecker u. U. Schmidt, Monatsh. Chem. 102, 1851 (1971).

[28] W. Mahler, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2306 (1964).

[29] U. Schmidt u. I. Boie, Angew. Chem. 78, 1061 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1038 (1966).

[\*] Die Schwefelverbindung (23) war schon früher durch Cycloaddition von Phenyldithiophosphonsäure-anhydrid an Dimethylbutadien erhalten worden [33]. Vielleicht verläuft auch die Bildung von (23) bei der oben formulierten Reaktion über Phenyldithiophosphonsäure-anhydrid aus  $\text{PhPSCl}_2$ .

- [30] R. E. Derry, T. Chivers u. W. Kitching, J. Amer. Chem. Soc. 88, 467 (1966).
- [31] H. Fritzsche, U. Hasseroth u. F. Korte, Angew. Chem. 75, 1205 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 64 (1964).
- [32] S. Nakayama, M. Yoshifumi, R. Okazaki u. N. Inamoto, Chem. Commun. 1971, 1186; J. C. S. Perkin I 1973, 2065, 2069.
- [33] A. Ecker, I. Boie u. U. Schmidt, Angew. Chem. 83, 178 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 191 (1971); Monatsh. Chem. 104, 503 (1973).
- [34] H. Tomioka, Y. Hirano u. Y. Izawa, Tetrahedron Lett. 1974, 1865.
- [35] J. K. Stille, J. L. Eichelberger, J. Higgins u. M. E. Freeburger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4761 (1972).
- [36] H. A. Staab in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. V. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 81.

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

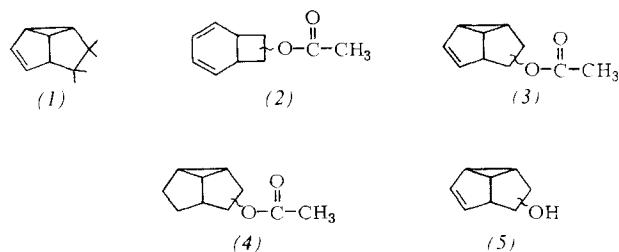
### Photoaddition von Vinylacetat an Benzol

Von Andrew Gilbert und Mohd. Wahid bin Samsudin<sup>[\*]</sup>

Die 1,3-Photoaddition ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) von nichtkonjugierten Olefinen an Benzol<sup>[1]</sup> – im Prinzip ein einfacher Zugang zu Dihydrosemibullvalenen (1) – blieb bisher auf Kohlenwasserstoffe und Vinyläther als Olefin-Komponente beschränkt<sup>[2]</sup>. Als zusätzliches Handicap ihrer Nutzbarkeit als erweiterungsfähiges Syntheseverfahren erwies sich hierbei, daß das Reaktionsprodukt gewöhnlich neben (1) auch erhebliche Anteile anderer 1:1-Addukte enthält<sup>[2a, 3, 4]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß sich die entsprechende Umsetzung von Vinylacetat mit Benzol vorzüglich zur Synthese tricyclischer Verbindungen des Typs (1) mit funktionellen Gruppen in 6- oder 7-Stellung eignet.

Bestrahlung ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ;  $20^\circ\text{C}$ ; unter Luft oder  $\text{N}_2$ ) einer Mischung aus gleichen Volumina Benzol und Vinylacetat führte zu vier Produkten, deren Verhältnis sich in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer von anfänglich 1.0:1.4:25.4:3.4 (Reihenfolge der Elution bei Gas-Flüssig-Chromatographie an Carbowax 20M) bis zum Endwert 1.0:1.4:87.0:1.0 änderte. Die beiden Nebenprodukte mit kürzerer Retentionszeit haben die relative Molekülmasse 134<sup>[5]</sup>, die übrigen zwei Bestandteile

des Produktgemisches sind 1:1-Addukte (Massenspektrum:  $M^+ = 164$ ) der Reaktanden. Dem in geringem Anteil gebildeten 1:1-Addukt ( $\Phi = 0.027$ ) kommt aufgrund seiner Thermo- und Photolabilität, dem massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten<sup>[4]</sup> sowie seiner Reaktion mit Dienophilen die Struktur des 1,2-Cycloaddukts (2) zu.



Das Hauptprodukt ( $\Phi = 0.2$ ) erhielten wir bei präparativen Versuchen (65 ml Ausgangslösung, 18 h Belichtung) mit ca. 1 g Ausbeute in mehr als 95proz. Reinheit. Durch periodisches Entfernen des sich während der Umsetzung auf der Gefäßwand (Quarz) abscheidenden Polymerfilms lässt sich diese Ausbeute steigern. Weitergehende Reinigung wird durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf das Rohprodukt und anschließende Destillation erreicht. Anhand spektroskopischer Daten und ihrem Vergleich mit denen von Addukten bekannter Struktur<sup>[2a]</sup> charakterisierten wir die Substanz als 1,3-Cycloaddukt (3)<sup>[6]</sup>. Eine Trennung der vier möglichen Isomeren von (3) gelang nicht – auch nicht unter den bei der Trennung der vier 1,3-Cycloaddukte aus Benzol und 4-Penten-2-ol (und der vier entsprechenden Ketone) erfolgreichen Bedingungen<sup>[7]</sup>. Der durch kontrollierte Pyrolyse solcher 1,3-Addukte zu Bicyclo[3.3.0]octa-2,7-dienen erhältlichen Information über ihre Stereochemie<sup>[8]</sup> ist zu entnehmen, daß (3) zu ca. 20 % aus dem 7-*endo*-Isomer besteht.

Das Isomerengemisch (3) läßt sich katalytisch (10 % Pd/C) im ersten Schritt zu (4) und im zweiten zu Bicyclo[3.2.1]octylacetaten hydrieren. Sowohl (3) als auch seine Reduktionsprodukte sind unter Belichtung bei 254 nm ((3) auch bei 206 nm) stabil – insbesondere wurde keine Bildung von Semibullvalen aus (3) beobachtet. Alle diese Acetate verlieren jedoch im Massenspektrometer leicht 60 Masseneinheiten, wahrscheinlich unter McLafferty-Umlagerung<sup>[9]</sup>.

In Gegenwart von Basen werden die 1,3-Addukte (3) zu den Alkoholen (5) hydrolysiert, deren Strukturen nach Isomerentrennung (GLC, Carbowax 20M) anhand der spektroskopischen Daten (IR, UV, NMR, MS) zugeordnet werden konnten. Versuche zur Dehydratisierung von (5) ergaben Produktgemische, in denen ein Kohlenwasserstoff der relativen Molekülmasse 104 nur in kleinem Anteil vorhanden ist.

Durch die hier beschriebene 1,3-Photoaddition von Vinylacetat an Benzol werden auf einfache Weise funktionell substituierte Dihydrosemibullvalene erhalten. Eine weitere Derivati-

[\*] Dr. A. Gilbert und M. Wahid bin Samsudin  
Department of Chemistry, University of Reading  
Whiteknights, Reading RG6 2AD (England)