

$\mu = 4.856 \text{ mm}^{-1}$ (3.096 mm^{-1}). Datensammlung: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, 1.54178 \AA , ω -Scan (ω -Scan) 153 K (173 K), $2\theta_{\text{max}} = 104.5^\circ$ ($2\theta_{\text{max}} = 104.0^\circ$), 10624 (12256) gemessene Reflexe, 9332 (10766) unabhängige Reflexe, Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen $|F^2|$ mit 4223 (8390) Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ (SHELXL-93). Direkte Methoden und Differenz-Fourier-Techniken (SHELXL PLUS), 662 (818) Parameter, Absorptionskorrektur (ψ -Scans), max. 1.000 (0.8275), min 0.105 (0.4923), Restelektronendichte max. 0.599 (0.912), -0.454 (-0.486) e \AA^{-3} , $R_1 = 0.010$ (0.068) $wR_2 = 0.020$ (0.015). Alle H-Atome auf idealisierten Positionen verfeinert mit Ausnahme des H-Atoms der Hydroxogruppe, dessen Koordinaten und Temperaturfaktoren mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert wurden. Das Carboran-Anion in **1** war über zwei Positionen fehlgeordnet, und diese Fehlordnung konnte mit einem Besetzungsgrad von $0.88:0.12$ modelliert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406151 und -406152 angefordert werden.

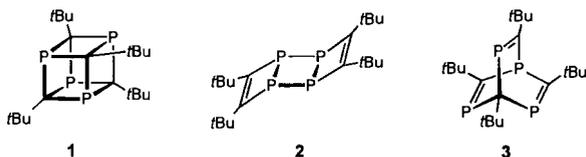
- [15] P. N. Swebston, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 671.
 [16] B. Cheng, P. H. Fries, J.-C. Marchon, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1024–1032.
 [17] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543–555.
 [18] C. A. Reed, F. Guiset, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3281–3282.
 [19] L.-N. Ohlhausen, D. Cockrum, J. Register, K. Roberts, G. J. Long, G. L. Powell, B. B. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4886–4891.
 [20] S. H. Strauss, M. J. Pawlik, J. Skowrya, J. R. Kennedy, O. P. Anderson, K. Spartalian, J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 724–730, zit. Lit.
 [21] G. P. Gupta, G. Lang, C. A. Reed, K. Shelly, W. R. Scheidt, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5288–5293.
 [22] J. M. Carroll, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8744–8745.
 [23] T. La, G. M. Miskelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3613–3614.

Tetraphosphasemibullvalen: erste Valenzisomerisierungen im Phosphaalkin-Cyclotetramer-System**

Andreas Mack, Bernhard Breit, Thomas Wettling, Uwe Bergsträßer, Stefan Leininger und Manfred Regitz*

Professor Michael Hanack zum 65. Geburtstag gewidmet

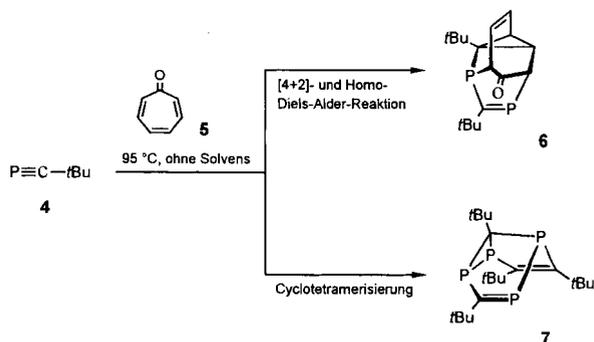
Die thermische oder Metall-initiierte Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen hat auf teils verblüffend einfache Weise polycyclische Phosphor-Kohlenstoff-Verbindungen zugänglich gemacht.^[1, 2] Am besten untersucht und auch durch gezielte Synthesen in guten Ausbeuten erhältlich sind Phosphaalkin-Cyclotetramere. Als Meilensteine auf diesem Weg sind das Tetraphosphacuban **1**,^[3] das Tetraphosphatricyclooctadien **2**^[4] oder das Tetraphosphabarrelen **3**^[5] anzusehen.



[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. A. Mack, Dr. B. Breit, Dr. T. Wettling, Dr. U. Bergsträßer, Dr. S. Leininger
 Fachbereich Chemie der Universität
 Erwin Schrödinger Straße, D-67663 Kaiserslautern
 Telefax: Int. + 631/205-3921

[**] Phosphorverbindungen, 110. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. 109. Mitteilung: L. Nyulazsi, P. Varnai, W. Einfeld, M. Regitz, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 609.

Hier berichten wir über ein neues Phosphaalkin-Cyclotetramer, das Tetraphosphasemibullvalen **7**. Während für **1–3** bisher keine Valenzisomerisierungen bekannt sind, kann **7** End- und Ausgangspunkt solcher Reaktionen sein.



Schema 1.

Einen Hinweis auf die Existenz des Tetraphosphasemibullvalens **7** durch thermische Cyclotetramerisierung des Phosphaalkins **4** erhielten wir sonderbarerweise bei dessen Umsetzung mit Tropon **5** bei 95°C , bei der in einer Sequenz von Diels-Alder- und Homo-Diels-Alder-Reaktion das Diphosphatetracyclodienon **6** gebildet wurde (Schema 1).^[6]

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bei -30°C wurde zusätzlich noch das Tetraphosphasemibullvalen **7** als orangefarbenes Öl erhalten, das noch mit $\leq 5\%$ (^{31}P -NMR-spektroskopisch) eines weiteren neuen Phosphaalkin-Cyclotetramers verunreinigt war; ihm kommt aufgrund seiner NMR-Daten die tetracyclische Struktur **13** zu (siehe Schema 3).

Die Anwesenheit von Tropon **5** hat einen signifikanten, aber bisher noch nicht geklärten Einfluß auf das Reaktionsgeschehen. Dies geht schon daraus hervor, daß die reine Thermolyse von **4** bei 95°C ^[7] zu einer anderen Cyclotetramerenverteilung führt: Hauptprodukt nach 8 h ist nun das Tetraphosphatetracycloocten **13**,^[8] das mit **7** und **12**^[3c] im Verhältnis $55:25:20$ (^{31}P -NMR-spektroskopisch) gebildet wird.

Während Semibullvalen selbst bei -110°C einer raschen entarteten Cope-Umlagerung unterliegt,^[9] ist beim Tetraphosphasemibullvalen **7** auch bei Raumtemperatur keine Cope-Umlagerung zu erkennen. Höhere Temperaturen verbieten sich von selbst wegen der thermischen Isomerisierung zu **12** (siehe Schema 3). Die Konstitution von **7** ist durch NMR-Spektroskopie abgesichert. Im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert man die vier Phosphorkerne bei $\delta = -49.0$ (P-7), -14.9 (P-1), 127.7 (P-4) und 332.0 (P-3); im ^{13}C -NMR-Spektrum geben sich P=C- und C=C-Inkrement durch Resonanzsignale bei $\delta = 156.8$ (C-6), 170.5 (C-5) und 208.8 (C-2) zu erkennen, während C-8 erwartungsgemäß stark hochfeldverschoben ist ($\delta = 57.9$). Die Aufspaltungsmuster und auch die P,C-Kopplungen (Tabelle 1) harmonisieren mit dem Strukturvorschlag.

Mit $[\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}]$ reagiert **7** unter Tetrahydrofuran-Verdrängung ausschließlich zum dunkelroten Komplex **8** (Schema 2), der thermisch stabiler ist als das unkomplexierte Molekül. Weder in Substanz noch in Lösung findet bei Raumtemperatur eine Gerüstumlagerung zum $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplex von **12** statt. Die Koordination des Metallkomplexfragmentes an P-3, dessen Resonanzsignal nur leicht hochfeldverschoben ist ($\delta = 312.6$), wird durch die ^{183}W -Satelliten [$^1J(\text{P,W}) = 218.7 \text{ Hz}$] bewiesen (weitere NMR-Daten in Tabelle 1).

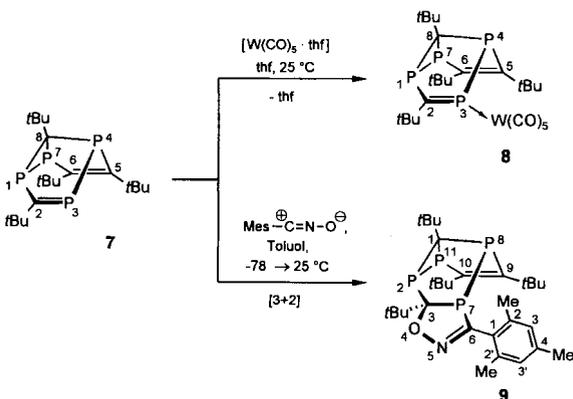
Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Tetraphosphapolycyclen **7**, **8** und **9** [a].

7: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 0.87$ (s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.29 (d, $^4J(\text{P,H}) = 1.6$ Hz, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.45 (d, $^2J(\text{P,H}) = 1.6$ Hz, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (d, $^4J(\text{P,H}) = 1.8$ Hz, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz): $\delta = 29.4$ (m; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 14.4$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.9 (dd, $^3J(\text{P,C}) = 12.3$ bzw. 9.3 Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 11.9$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 28.8$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.2$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.1 (dd, $^2J(\text{P,C}) = 22.0$ Hz, $^3J(\text{P,C}) = 12.7$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 57.9 (ddd, $^1J(\text{P,C}) = 49.0$ bzw. 42.2 Hz (2 \times); C-8), 156.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 65.5$ Hz; C-6), 170.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 34.2$ Hz; C-5), 208.8 (pseudo-t, $^1J(\text{P,C}) = 79.7$ Hz; C-2); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz): $\delta = -49.0$ (dd, $^1J(\text{P,P}) = 167.9$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 22.9$ Hz; P-7), -14.9 (ddd, $^1J(\text{P,P}) = 167.9$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 22.9$ bzw. 15.3 Hz; P-1), 127.7 (ddd, $^1J(\text{P,P}) = 259.4$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 22.9$ bzw. 15.3 Hz; P-4), 332.0 (dd, $^1J(\text{P,P}) = 259.4$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 22.9$ Hz; P-3); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 400 (52) [M^+], 343 (3) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 300 (4) [$\text{M}^+ - t\text{BuCP}$], 262 (89) [$\text{M}^+ - (t\text{BuC}_2$)], 247 (8) [$\text{M}^+ - (t\text{BuC}_2 - \text{CH}_3)$], 200 (9) [$\text{M}^+ - 2 t\text{BuCP}$], 169 (100) [$\text{P}(t\text{BuC}_2)_2^+$], 131 (29) [$\text{P}_2(t\text{BuC})^+$], 100 (11) [$t\text{BuCP}^+$], 57 (47) [$t\text{Bu}^+$].

8: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 0.87$, 1.28, 1.46 (jeweils s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (d, $^4J(\text{P,H}) = 2.6$ Hz, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, nur Gerüstkohlenstoff-atome): $\delta = 55.2$ (ddd, $^1J(\text{P,C}) = 44.1$ bzw. 37.2 Hz (2 \times); C-8), 159.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 59.4$ Hz; C-6), 167.5 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 35.6$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 10.2$ Hz; C-5), 196.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 6.8$ Hz, $^1J(\text{W,C}) = 125.5$ Hz; CO-eq.), 200.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 27.2$ Hz; CO-ax.), 210.6 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 89.9$ bzw. 25.4 Hz; C-2); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz): $\delta = -61.9$ (ddd, $^1J(\text{P,P}) = 188.2$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 15.3$ Hz (2 \times); P-7), 9.2 (ddd, $^1J(\text{P,P}) = 188.2$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 15.3$ Hz (2 \times); P-1), 144.2 (ddd, $^1J(\text{P,P}) = 305.2$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 15.3$ Hz (2 \times); P-4), 312.6 (d, $^1J(\text{P,P}) = 305.2$ Hz, $^1J(\text{W,P}) = 218.7$ Hz; P-3).

9: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.15$ (d, $^4J(\text{P,H}) = 2.0$ Hz, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.18, 1.38, 1.48 (jeweils s, 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.04 (s, 3H; 4- CH_3), 2.52 (s, 6H; 2,2'- CH_3), 6.70 (s, 2H; 3,3'- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz): $\delta = 20.9$ (s; 4- CH_3), 22.0 (d, $^4J(\text{P,C}) = 5.7$ Hz; 2,2'- CH_3), 29.0 (dd, $^3J(\text{P,C}) = 7.2$ Hz (2 \times); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.8 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 (dd, $^3J(\text{P,C}) = 14.0$ Hz, $^4J(\text{P,C}) = 2.7$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 13.6$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.5 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8, 38.9 (jeweils s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.0 (dd, $^2J(\text{P,C}) = 21.9$ bzw. 17.8 Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 56.2 (ddd, $^1J(\text{P,C}) = 49.9$ bzw. 37.8 Hz (2 \times); C-1), 125.9 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 71.2$ bzw. 53.8 Hz; C-3), 127.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 16.1$ Hz; C-1 arom.), 129.6 (s; C-3,3' arom.), 137.6 (s; C-2,2' arom.), 138.3 (s; C-4 arom.), 150.2 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 63.4$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 15.2$ Hz; C-10), 158.9 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 48.2$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 8.0$ Hz; C-6), 164.3 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 20.3$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 9.3$ Hz; C-9); $^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz): $\delta = -2.8$ (ddd, $^1J(\text{P,P}) = 219.1$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 16.3$ bzw. 9.1 Hz, P-2), 2.7 (dd, $^1J(\text{P,P}) = 219.1$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 21.4$ Hz, P-11), 62.5 (dd, $^1J(\text{P,P}) = 272.0$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 9.1$ Hz, P-7), 154.1 (ddd, $^1J(\text{P,P}) = 272.0$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 21.4$ bzw. 16.3 Hz, P-8); MS (CI, 200 eV): m/z (%): 562 (2) [$\text{M}^+ + \text{H}$]; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 561 (0.02) [M^+], 504 (2) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 416 (12) [$\text{M}^+ - \text{MesCN}$], 400 (5) [$\text{M}^+ - \text{MesCNO}$], 300 (2) [$\text{M}^+ - \text{MesCNO}$, $-t\text{BuCP}$], 262 (18) [$\text{M}^+ - \text{MesCNO}$, $-(t\text{BuC}_2)$], 169 (100) [$\text{P}(t\text{BuC}_2)_2^+$], 131 (11) [$\text{P}_2(t\text{BuC})^+$], 119 (4) [Mes^+], 57 (51) [$t\text{Bu}^+$].

[a] NMR: Bruker AMX-400, ^1H - und ^{13}C -NMR in C_6D_6 ; ^{31}P -NMR in C_6D_6 gegen 85 proz. H_3PO_4 extern, jeweils bei $T = 25^\circ\text{C}$; MS: Finnigan MAT 90.



Schema 2.

Mesitrylnitroxid addiert sich in Toluol rasch an die Phosphaalkeneinheit von **7** zum kristallinen, blaßgelben Polycyclen **9** (Schema 2), der nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in 92% Ausbeute erhalten wird. Die NMR-Daten belegen eindeutig die Cycloaddition an der P-C-Doppelbindung und auch

die Regiochemie der Reaktion. Die Signale beider Reaktionszentren in **7** werden deutlich zu hohem Feld verschoben; P-7 von $\delta = 332.0$ nach $\delta = 62.5$, C-3 von $\delta = 208.8$ nach $\delta = 125.9$. Die ungewöhnliche Tieffeldlage des Signals von C-3 wird nur verständlich, wenn der Sauerstoff des Dipols an dieses gebunden ist. Die noch offene Frage nach der Stereochemie des Cycloadduktes **9** wird durch dessen Kristallstrukturanalyse zugunsten der *exo*-Anordnung des neugebildeten Fünfrings entschieden (Abb. 1); ein *endoseitiger* Dipolangriff wird offenbar durch die *t*Bu-Substituenten der C/C-Doppelbindung verhindert. Zugleich wird die Struktur des neuen Phosphaalkincyclotetramers bestätigt.^[10]

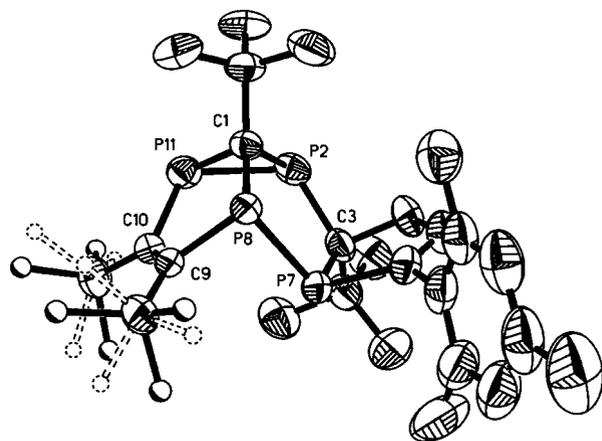
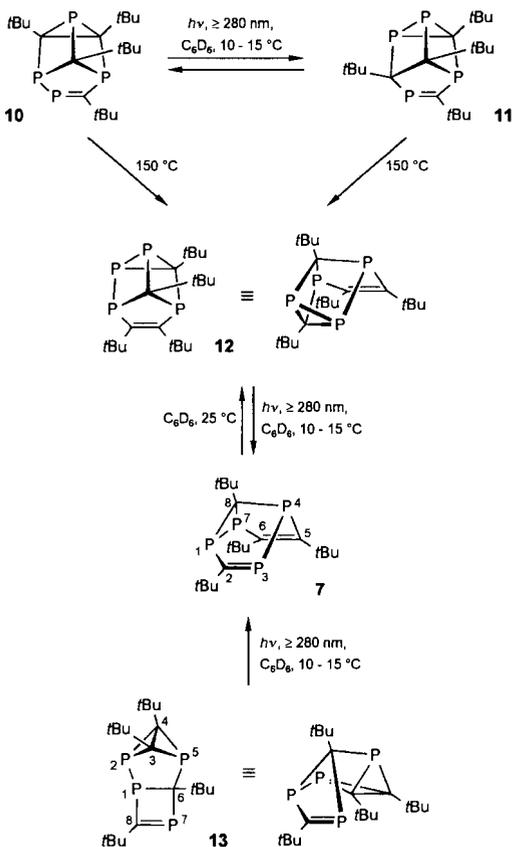


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall (XP-Plot, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P2-P11 2.2185(13), P7-P8 2.2095(12), P7-C3 1.865(3), P2-C3 1.892(3), P8-C9 1.869(3), P2-C1 1.855(3), P8-C1 1.845(3), P11-C1 1.836(3), P11-C10 1.851(3), C10-C9 1.357(4), C1-P2-P11 52.65(10), C1-P2-C3 103.49(14), C3-P2-P11 116.12(10), C1-P11-C10 100.21(14), C1-P11-P2 53.45(10), C10-P11-P2 115.66(11), P11-C1-P8 108.0(2), P11-C1-P2 73.89(12), P8-C1-P2 116.9(2).

Im tricyclischen Phosphor-Kohlenstoff-Gerüst von **9** sind die P-C-Einfachbindungen zwischen 1.836 und 1.892 Å lang (Mittelwert 1.856 Å) und stimmen damit gut mit denen anderer Polycyclen überein.^[11] Mit 2.219 Å ist die P2-P11-Bindungslänge an der oberen Grenze für Diphosphirane.^[12] Einhergehend hiermit ist der Winkel P2-C1-P11 im Dreiring mit 73.9° größer und die Winkel C1-P11-P2 (53.5°) und C1-P2-P11 (52.7°) kleiner als bei anderen Polycyclen mit Diphosphiraneinheit.^[13]

Valenzisomerisierungen im Phosphaalkin-Cyclotetramer-System sind bisher unbekannt. Wir berichten hier über solche Reaktionen, die das Tetraphosphasemibullvalen **7** auch aus den Polycyclen **10**, **11**, **12** und **13** zugänglich machen (Schema 3).

Die Verbindungen **10** und **11** sind bekannt^[13a, 14] und stehen beim Bestrahlen in C_6D_6 (Quecksilberhochdrucklampe Philipps, HPK 125W, Duran-50 Filter) miteinander in einem 1:1-Gleichgewicht (^{31}P -NMR-spektroskopisch), das sich von beiden Seiten einstellen läßt. Erhitzt man beide Isomere ohne Solvens auf 150°C , so bildet sich unter Gerüstumlagerung **12** (100 bzw. 48%); letzteres entsteht auch direkt bei der thermischen Cyclotetramerisierung von Phosphaalkin **4** bei 180°C .^[3c] Photolysiert man **12** unter den für die Äquilibrierung $\text{10} \rightleftharpoons \text{11}$ genannten Bedingungen, so wird das Valenzisomer **7** gebildet (bis zu 75%); die Rückisomerisierung von **7** erfolgt vergleichsweise langsam bei 25°C in C_6D_6 (ca. 20% ^{31}P -NMR nach 7 d, beides ^{31}P -NMR-spektroskopisch). Schließlich läßt sich **13** photochemisch vollständig isomerisieren, wobei ein Isomerengemisch aus **7** und **12** entsteht (80:20).



Schema 3.

Experimentelles

7: Zum Phosphaalkin 4 [15] (2.80 g, 28.0 mmol) gibt man in einem 15-mL-Druckschlenkrohr Tropon 5 (0.14 g, 1.3 mmol) und erhitzt das Zweiphasensystem bei Argonüberdruck (5 bar) unter magnetischem Rühren 17 h auf 95 °C. Nach Abkühlen auf 25 °C gewinnt man durch Umkondensation (0.003 mbar, Vorlage –192 °C) nicht umgesetztes Phosphaalkin 4 (2.15 g, 21.5 mmol) zurück. Durch Säulenchromatographie (1.4 × 30 cm) an Kieselgel (63–200 µm, 16 h bei 175 °C bei 10⁻³ mbar ausgeheizt und mit 4% argongesättigtem Wasser desaktiviert) bei –30 °C erhält man nacheinander: a) Mit *n*-Pentan (500 mL) nach Entfernen des Solvens bei 10⁻³ mbar/25 °C orangefarbenes, öliges 7. Ausbeute: 32 mg (4.9%, bezogen auf umgesetztes 4); Aufbewahren bei –25 °C. b) Mit *n*-Pentan/Diethylether 10:1 (50 mL) tief orangefarbenes, nicht identifizierbares „Polymer“. c) Mit *n*-Pentan/Diethylether 5:1 (70 mL) blaßgelber, öliges Tetracyclus 6.

8: Zu der aus [W(CO)₆] (92.3 mg, 0.26 mmol) in Tetrahydrofuran (60 mL) durch Bestrahlen hergestellten Lösung von [W(CO)₅ · thf] [16] gibt man 7 (70 mg, 0.17 mmol) in Tetrahydrofuran (5 mL). Nach 17 h entfernt man das Solvens bei 25 °C/10⁻³ mbar, eluiert den öligen Rückstand mit *n*-Pentan (20 mL) und chromatographiert an Kieselgel (Säule: 1.8 × 37 cm) mit *n*-Pentan. Ausbeute: 85.5 mg (69%) dunkelrotes Öl, das aus *n*-Pentan bei –80 °C kristallisiert. Schmp. 8–13 °C (im auftauenden Kältebad).

9: Zum Tetraphosphasemibullvalen 7 (100 mg, 0.25 mmol) in Toluol (3 mL) tropft man unter Rühren bei –78 °C Mesitylnitroxid (40 mg, 0.25 mmol) in Toluol (3 mL) und rührt nach Auftauen weitere 3 h bei 25 °C. Nach Eindampfen (25 °C/10⁻³ mbar), Aufnehmen in *n*-Pentan (1.5 mL) und Chromatographie an Kieselgel (wie für 7, aber unter Wasserkühlung) erhält man nacheinander: a) Mit *n*-Pentan (80 mL) nach Eindampfen ca. 5 mg durch Isomerisierung von 7 entstandenes 12. Identifizierung durch NMR-Vergleich mit authentischer Probe [3c]. b) Mit *n*-Pentan/Diethylether 25:1 (50 mL) blaßgelbes Cycloaddukt 9. Ausbeute: 129 mg (92%); Schmp. 123 °C (aus *n*-Pentan bei –20 °C).

Eingegangen am 18. November 1996 [Z 9790]

Stichworte: Cyclisierungen · Cycloadditionen · Isomerisierungen · Phosphaalkine · Phosphor

[1] Kurze Zusammenfassung: R. Streubel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 478–480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 436–438.
 [2] Übersicht: M. Regitz, A. Hoffmann, U. Bergsträßer, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, im Druck; M. Regitz, A. Hoffmann, U. Bergsträßer in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 173.
 [3] a) T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014. b) T. Wettling, B. Geißler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *ibid.* **1992**, *104*, 761–762 bzw. *Int. Ed.* **1992**, *31*, 758–759. c) B. Geißler, T. Wettling, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis* **1994**, 1337–1343.
 [4] B. Geißler, S. Barth, U. Bergsträßer, M. Slany, J. Durkin, P. B. Hitchcock, M. Hofmann, P. Binger, J. F. Nixon, P. von R. Schleyer, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 485–488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 484–487.
 [5] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 114–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 81–83.
 [6] M. Julino, U. Bergsträßer, M. Regitz, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5884–5890.
 [7] Bisher wurde nur die Thermolyse bei $T \geq 130$ °C untersucht [3a, c].
 [8] Die spektroskopische Charakterisierung von 13 erfolgte im Gemisch mit 7 und 12; die Zuordnung der Gerüstatome ergeben sich aus den Werten der entsprechenden 1-Adamantylverbindung, die rein isoliert werden konnte. ¹H-NMR (400 MHz): $\delta = 1.15$ (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.17 (d, ⁴J(P,H) = 1.6 Hz, 9H; C(CH₃)₃), 1.34 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.48 (s, 9H; C(CH₃)₃); ¹³C-NMR (100.64 MHz): $\delta = 77.4$ (ddd, ¹J(P,C) = 51.6, 45.1 bzw. 6.2 Hz; C-6), 234.4 (dd, ¹J(P,C) = 57.3 bzw. 35.0 Hz; C-8), die weiteren Gerüstkohlenstoffatome sind wegen Signalüberlappungen nicht zuzuordnen; ³¹P-NMR (161.98): $\delta = 0.9$ (ddd, ²J(P,P) = 35.2, 26.9 bzw. 25.6 Hz; P-5), 4.4 (dd, ¹J(P,P) = 282.3 Hz, ²J(P,P) = 26.9 Hz; P-2), 107.0 (ddd, ¹J(P,P) = 282.3 Hz, ²J(P,P) = 28.3 bzw. 25.6 Hz; P-1), 348.5 (dd, ²J(P,P) = 35.2 bzw. 28.2 Hz; P-7).
 [9] H. E. Zimmermann, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3316–3323.
 [10] Datensammlung mit dem Siemens-P4-Diffraktometer, Mo_{K α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å mit Graphitmonochromator; C₃₀H₄₇NOP₄, $M = 561.57$ g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.9470(10)$, $b = 20.689(2)$, $c = 15.776(3)$ Å, $\beta = 94.29(3)^\circ$, $Z = 4$; $V = 3237.5(8)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.152$ g cm⁻³, $\mu = 2.55$ cm⁻¹, $F(000) = 1208$; es wurden 5040 ($R_{\text{int}} = 0.0368$) unabhängige Reflexe gemessen, von denen 4563 mit $I \geq 2\sigma(I)$ in der Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93) [17] berücksichtigt wurden. Die *tert*-Butylgruppen an C9 und C10 zeigen bezüglich der Methylgruppen eine Fehlordnung. Die anisotrope Verfeinerung von Split-Positionen (Besetzungsfaktoren wurden ebenfalls verfeinert) für die Methyl-C-Atome führte zu einer deutlichen Verbesserung des Strukturmodells. Dieses konvergierte mit $R1 = 0.0546$, $wR2 = 0.1052$ [$R1 = 0.903$, $wR2 = 0.1280$ für alle Daten]. Die abschließende Differenz-Fourier-Analyse zeigte ein Maximum von 0.249 e Å⁻³ und ein Minimum von -0.247 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406473 angefordert werden.
 [11] D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929–931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900–902.
 [12] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997–1025.
 [13] a) B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055–1058. b) M. Julino, M. Slany, U. Bergsträßer, F. Mercier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 991–997.
 [14] B. Breit, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, *129*, 489–494.
 [15] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 16–19; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.
 [16] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608–3612.
 [17] G. M. Sheldrick, SHELXL93-Programm zur Kristallstruktur-Verfeinerung, Universität Göttingen.