

1-Halogen-1*H*-phosphirene aus Phosphaalkinen und Halogencarbenen²⁾

Oliver Wagner, Michael Ehle, Manfred Birkel, Jürgen Hoffmann und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 24. Oktober 1990

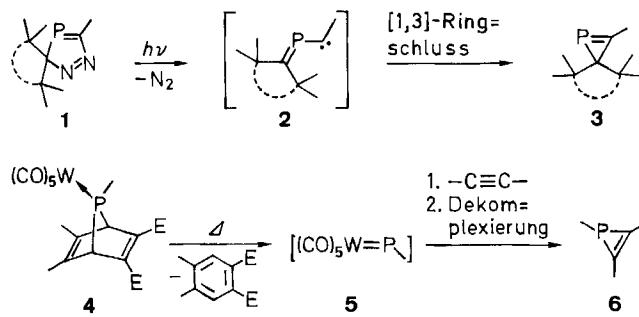
Key Words: Diazirines / Phosphaalkynes / Carbenes / Phosphirenes / [2 + 1] Cycloaddition**Organophosphorus Compounds, 48^{1).} – 1-Halogen-1*H*-phosphirenes from Phosphaalkynes and Chlorocarbenes**

Halogen-substituted carbenes (**7a–i**), generated by thermolysis of diazirines (**11a–i**), add onto phosphaalkynes (**8a–c**) to form the title compounds (**10a–l**). Initially formed 2*H*-phosphirenes (**9**) could not be detected as their subsequent conversion to the 1*H*-isomers **10** by a 1,3-halogen shift is very fast. Hydrolysis of **10c, e, g–i** and **k** yields vinylphosphonous acids

(**17a–e**). 1-Chloro-1*H*-phosphirenes are transformed by nucleophilic substitution into fluoro (**10a, c, e → 19a–c**), bromo (**10c, e → 20a, b**), and iodo analogs (**10c, e → 21a, b**) with the help of silver tetrafluoroborate, trimethylsilyl bromide, and trimethylsilyl iodide, respectively. A crystal structure analysis of **10c** is reported.

Aktuelle Entwicklungen in der Chemie des niederkordinierten Phosphors warfen auch die Frage nach der Existenz und gegebenenfalls dem Synthesepotential von 2*H*-Phosphirenen (Strukturtyp **3**) und von 1*H*-Phosphirenen (Strukturtyp **6**) auf. Von Interesse sollte auch ein Vergleich mit den schon lange bekannten 2*H*-Azirinen (die als Synthesebausteine vielfache Anwendung finden)³⁾ und den offenbar antiaromatischen und bis heute nur indirekt nachgewiesenen 1*H*-Isomeren⁴⁾ sein.

Die Entwicklung in der Phosphorchemie begann gerade umgekehrt: Am Anfang stand die Erzeugung von Wolframkomplexen der Phosphanidene (**5**) durch Cycloeliminierung an Heterobicyclen (**4**). Der nachfolgenden [2 + 1]-Cycloaddition der elektronendefizienten Spezies an Acetylene⁵⁾ mit Dekomplexierung (\rightarrow **6**)⁶⁾ schließt sich nun die rasche Entwicklung der 1*H*-Phosphirenchemie an.



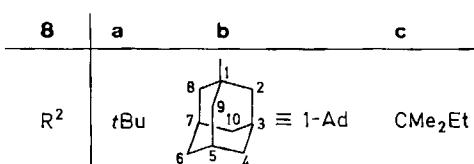
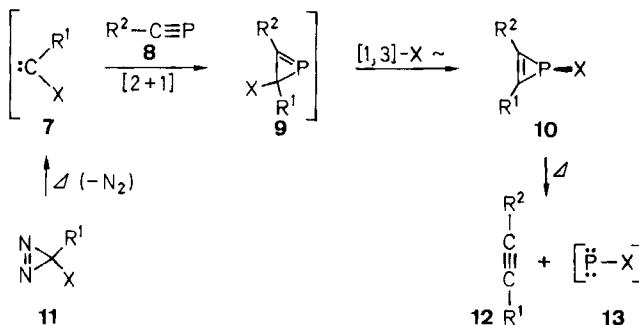
2*H*-Phosphirene, die Stammverbindungen der noch weitgehend unbekannten 1-Phospha-1-cycloalkene, sind erstmals aus den spirocyclischen 3*H*-1,2,4-diazaphospholen **1** zugänglich geworden⁷⁾. Diese ließen sich photochemisch sukzessiv in Diazoisomere und Carbene **2** umwandeln, welche dann den angestrebten [1,3]-Ringschluß zu den Zielmolekülen **3** eingehen. Die stürmische Entwicklung der

Phosphaalkinchemie in den letzten Jahren⁸⁾ veranlaßte uns, der Frage nachzugehen, ob 2*H*-Phosphirene (**3**) nicht auch unmittelbar durch Carbenaddition an die P/C-Dreifachbindung von **8** zugänglich sein könnten. Da Diazoverbindungen als Carbenquelle wegen ihrer Cycloadditionsbereitschaft an Phosphaalkine (**8**) ausscheiden^{7,9)}, haben wir uns entschlossen, deren Cycloisomere, d.h. Diazirine, als Startmaterialien zu verwenden. Auf die Halogensubstitution gemäß **11** haben wir wegen der guten Zugänglichkeit sowie einer möglichen späteren Funktionalisierung der Reaktionsprodukte durch Halogenaustausch zurückgegriffen¹⁰⁾.

1-Halogen-1*H*-phosphirene

Unterwirft man die Diazirine **11a–i** der Thermolyse in Gegenwart von überschüssigem Phosphaalkin **8a–c**, das im allgemeinen auch als Solvens dient, so isoliert man nach destillativer Aufarbeitung die 1-Halogen-1*H*-phosphirene **10a–l** (15–63%) als farblose, extrem hydrolyseempfindliche Öle. Lediglich bei der Umsetzung des kristallinen Adamantyl-phosphaalkins **8b** mit **11c** dient Benzol als Lösungsmittel; bei Reaktionen, an denen **8c** beteiligt ist, ist Hexamethyldisiloxan zugegen, das bei der Synthese des Phosphaalkins entsteht und nicht abgetrennt werden kann. Die Thermolysetemperaturen variieren sehr stark mit dem Substitutionsmuster der Carbenvorläufer. Alkoxy- und phenoxy-substituierte Diazirine (**11d–g**) spalten bereits bei Raumtemperatur Stickstoff ab, während in allen anderen Fällen (**11a–c, h** und **i**) Temperaturen zwischen 90 und 160°C erforderlich sind, die auch zu Folgereaktionen der 1*H*-Phosphirene führen können (Fragmentierung zu **12** und **13** s. später).

Die anschließend gegebenen Strukturargumente für die 1-Halogen-1*H*-phosphirene **10** sprechen dafür, daß primär gebildete 2-Halogen-2*H*-phosphirene (**9**) unter den Reaktionsbedingungen der Carbenerzeugung durch [1,3]-Halogen-



9, 10	i	j	k	l	12	a	b
R ¹	OPh	OPh	Ph	Ph	R ¹	Ph	Ph
R ²	tBu	CMe ₂ Et	CMe ₂ Et	tBu	R ²	1-Ad	CMe ₂ Et
X	Cl	Cl	Br	F			

verschiebung in die Isomeren **10** umgewandelt werden. Dies gilt trotz hoher Bindungsdissoziationsenergie selbst für die Fluorwanderung (**9I** → **10I**). Grundsätzlich sind thermodynamische Gründe für die Isomerisierung im Phosphiren-System verantwortlich (s. auch den Vergleich mit dem Azi-rinsystem **15/16**).

In den ^{13}C -NMR-Spektren aller 1H -Phosphirene treten Absorptionen für zwei olefinische Ringkohlenstoffe auf. Klammert man **10a** mit identischen Substituenten am Ring aus ($\delta = 145.6$, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 67.6$ Hz)¹¹⁾, so erscheinen die alkyl-substituierten Dreiringkohlenstoffe von **10b–e** und **k,l** mit $\delta = 147.3 - 156.8$ ($^1J_{\text{P},\text{C}} = 66.9 - 71.0$ Hz) erwartungsgemäß bei tieferem Feld als die mit einem Benzyl- oder Phenylsubstituenten ($\delta = 132.6 - 141.6$, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 62.1 - 69.4$ Hz). Ist R^1 ein Alkoxy- oder der Phenoxyrest (**10f–i**; von **10j** wurde kein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen), so kehren sich die Verhältnisse um: Das Signal des R^2 -Ringkohlenstoffs wird wegen des Donoreffektes stark hochfeldverschoben ($\delta = 115.8 - 119.9$, $^1J_{\text{P},\text{C}} = 53.2 - 54.9$ Hz), während der R^1 -substituierte Dreiringkohlenstoff bei $\delta = 148.6 - 151.3$ ($^1J_{\text{P},\text{C}} = 75.2 - 78.8$ Hz) in Resonanz tritt.

Vergleicht man die ^{31}P -Resonanzen der 1-Halogen-1*H*-phosphirene **10a–l** ($\delta = -28.8$ bis -77.6) mit denen der bisher bekannten, spirocyclischen 2*H*-Phosphirene **3** ($\delta = 46.8$ – 73.4)^{7,12)}, so zeichnen sie sich durch eine kräftige Hochfeldverschiebung aus. Innerhalb der Bandbreite der Absorptionen ist der Donorcharakter von R^1 in **10f–j** für

die Tieffeldabsorptionen verantwortlich. ${}^1\text{H}$ -Phosphirene mit Aryl- oder Alkylgruppen am Phosphor zeigen relativ zu **10** stark diamagnetisch verschobene Resonanzen (z.B. **10**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Ph}$ bzw. Me ; $\delta = -189.8$ bzw. $-191.6^{(13)}$).

Bisher sind 1-Chlor-1*H*-phosphirene nur als P–W(CO)₅-Komplexe bekannt^{14,15)}. 1-Chlor-2,3-diphenyl-1*H*-phosphiren lässt sich offenbar aus seinem Wolframkomplex freisetzen, wie aus dem Auftreten eines ³¹P-Signals der Lösung bei $\delta = -74.0$ geschlossen wird¹⁶⁾; isoliert wurde es jedoch nicht.

Der thermischen Belastung bei der Reaktion 11 → 7 bzw. bei der destillativen Aufarbeitung der Reaktionsansätze sind einige 1-Halogen-1*H*-phosphirene nicht gewachsen. So erhält man neben **10d** und **e** noch jeweils ein Acetylen mit den gleichen C-Substituenten (**12a,b**). Deren Konstitution ist IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch eindeutig belegt und bedarf keiner Interpretation. Sie stammen offenbar aus dem cheletropen Zerfall der entsprechenden 1*H*-Phosphirene; das Schicksal des mitentstehenden Chlorphosphinidens (**13**, X = Cl) ist unbekannt. Bei der thermischen Reaktion von 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzylidinphosphan mit Halogencarbenen dominiert die Acetylenbildung sogar¹⁷⁾.

Kristallstrukturanalyse von 10c

Die Dreiringstruktur des Addukts aus Chlorphenylcarben (**7c**) und dem Phosphaalkin **8a** inklusive der zuvor postulierten [1,3]-Chlorverschiebung geht aus der RSPLÖT-Zeichnung von **10c** (Abb. 1) hervor. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 1 aufgelistet, ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel befinden sich in Tab. 2.

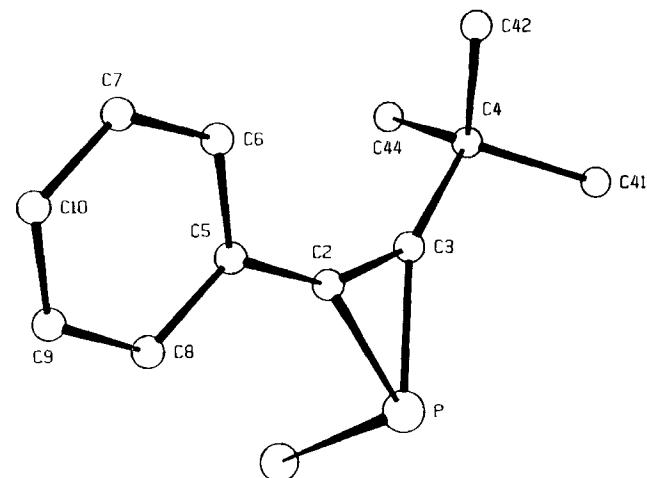


Abb. 1. RSPLIT-Zeichnung von 10c

Der Phosphor besitzt wie in Triphenyl-1*H*-phosphiren⁶⁾ eine ausgeprägte pyramidale Konfiguration; das Halogenatom ist mit etwa 76° aus der Dreiringebene herausgedreht. Die P—Cl-Bindung ist mit 2.166(2) Å etwa 0.1 Å länger als üblich^{18,19,20)}. Dies erklärt auch die leichte nucleophile Austauschbarkeit des Chlor-Substituenten und damit auch die Hydrolyseempfindlichkeit von **10c**¹⁰⁾. Innerhalb der Stan-

Tab. 1. Lageparameter der Atome von **10c** mit Standardabweichungen in Klammern und isotropen Temperaturfaktoren [\AA^2].

Atom	x/a	y/b	z/c	B _{eq} ^{a)}
CL	0.7389(1)	0.4294(1)	1.0606(1)	4.6(1)
P	0.6862(1)	0.2961(1)	0.9752(1)	3.5(1)
C2	0.6351(3)	0.1551(4)	1.0858(3)	2.9(1)
C3	0.7523(3)	0.1306(4)	1.1167(3)	3.0(1)
C4	0.8739(3)	0.0706(4)	1.2105(4)	3.2(1)
C5	0.5279(3)	0.1426(4)	1.1150(3)	2.8(1)
C6	0.5233(3)	0.0469(4)	1.2006(4)	3.4(1)
C7	0.4205(4)	0.0405(5)	1.2320(4)	4.2(1)
C8	0.4297(4)	0.2310(4)	1.0573(4)	3.8(1)
C9	0.3290(4)	0.2233(5)	1.0906(5)	4.8(1)
C10	0.3244(4)	0.1300(5)	1.1773(4)	4.5(1)
C41	0.9513(4)	0.0438(6)	1.1321(5)	5.4(1)
C42	0.8524(4)	0.0543(5)	1.2701(5)	5.0(1)
C44	0.9417(5)	0.1672(6)	1.3223(5)	5.6(1)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **10c**

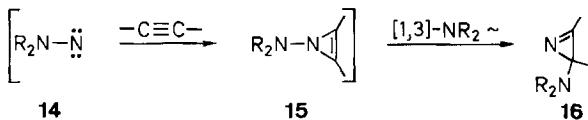
Bindungsängen						
Cl - P	2.166(2)	C3-C4	1.497(5)	C5-C8	1.393(5)	
P - C2	1.784(4)	C4-C41	1.531(6)	C6-C7	1.403(5)	
P - C3	1.781(4)	C4-C42	1.510(6)	C7-C10	1.381(6)	
C2-C3	1.303(5)	C4-C44	1.514(6)	C8-C9	1.392(6)	
C2-C5	1.442(5)	C5-C6	1.380(5)	C9-C10	1.370(7)	

Bindungswinkel						
Cl - P - C2	104.2(1)	C2 - C3-C4	149.2(4)	C2-C5 - C8	118.8(4)	
Cl - P - C3	103.7(1)	C3 - C4-C41	108.3(3)	C6-C5 - C8	120.2(4)	
C2-P - C3	42.9(2)	C3 - C4-C42	110.9(3)	C5-C6 - C7	119.8(4)	
P - C2-C3	68.4(2)	C3 - C4-C44	108.1(3)	C6-C7 - C10	120.0(4)	
P - C2-C5	141.6(3)	C41 - C4-C42	110.3(4)	C5-C8 - C9	119.0(4)	
C3-C2-C5	149.8(4)	C41 - C4-C44	110.0(4)	C8-C9 - C10	121.2(4)	
P - C3-C2	68.7(2)	C42 - C4-C44	109.1(4)	C7-C10-C9	119.8(4)	
P - C3-C4	141.8(3)	C2 - C5-C6	120.9(3)			

dardabweichungen sind die P – C-Bindungen [1.784(4) bzw. 1.781(4) Å] gleich lang; sie sind merklich kürzer als diejenigen in Triphenyl-1*H*-phosphiren [1.820(2) bzw. 1.821(3) Å]⁶⁾. Im Gegensatz dazu stimmt der C = C-Abstand in beiden 1*H*-Phosphiren mit 1.303(5) bzw. 1.299(3) Å praktisch überein. Die zuvor erwähnte Verkürzung der P – C-Abstände ist deshalb vermutlich der Chlorsubstitution am Phosphor zuzuschreiben, was grundsätzlich bekannt ist^{19,20)}. Es ist nicht erforderlich, eine stärkere Polarisierung der P – Cl-Bindung zu fordern, die zu einer teilweisen π -Bindungsdelokalisierung führt, was den Effekt auch erklären würde²¹⁾.

Vergleich Azirin-/Phosphirensystem

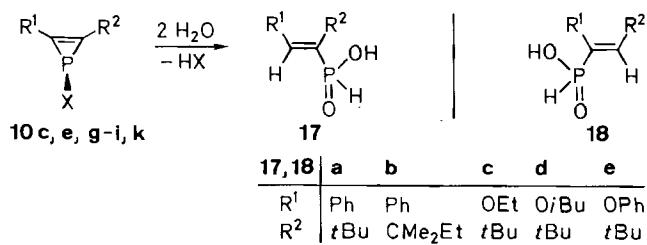
Einleitend wurde bereits vermerkt, daß $1H$ -Azirine offenbar antiaromatisch sind, also „planaren“ Stickstoff besitzen. Dies führt z.B. dazu, daß die aus Aminonitrenen (**14**) und Acetylenen zunächst gebildeten $1H$ -Azirine **15** nicht nachweisbar sind, da sie unter [1,3]-NR₂-Verschiebung schnell in die thermodynamisch stabileren $2H$ -Isomere **16** übergehen²²⁾.



Völlig entgegengesetzten Verhältnissen begegnet man im Phosphirensystem: Die aus der Carbenaddition hervorgehenden 2H-Phosphirene **9** wandeln sich spontan durch [1,3]-Halogen-Verschiebung in die 1H-Isomeren **10** um. Zweifellos trägt hierzu auch die Auflösung der energiereichen P/C-Doppelbindung von **9** letztlich zugunsten einer C/C-Doppelbindung bei. Thermodynamisch wirkt sich dies aber nur deshalb aus, weil der Phosphor pyramidal konfiguriert ist (s. die Kristallstrukturanalyse von **10c**) und damit die antiaromatische Destabilisierung fehlt.

Hydrolyse der 1-Chlor-1*H*-phosphirene 10

Behandelt man die 1-Chlor-1*H*-phosphirene mit Wasser-gesättigtem Ether (**10c,i**) oder schüttelt man NMR-Meß-lösungen in Deuteriochloroform mit einem großen Über-schuss Wasser durch, so findet rasche Hydrolyse unter Ring-spaltung zu den Vinylphosphonigsäuren **17a–e** statt; **17a** und **e** wurden isoliert, in den anderen Fällen (**17b–d**) wur-den die Deuteriochloroform-Lösungen unmittelbar zur Auf-nahme der NMR-Daten herangezogen (für die IR-Spektren in Tetrachlormethan wurde analog verfahren).



Daß die Hydrolyse nicht nur die P/Cl-Bindung, sondern darüber hinaus noch eine Ringspaltung einschließt, lassen schon die Elementaranalysen von **17a** und **e** erkennen. Direkte Hinweise auf die Bildung von Phosphonigsäuren **17** geben die IR-Spektren mit typischen Absorptionen im Bereich von 2600 – 2900 (PO) sowie bei 2400 cm^{-1} (PH)²³. Die Wasserstoffsignale beider Funktionen sind auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren [$\delta = 8.42 - 12.19$, verbreitert (POH) bzw. $\delta = 7.15 - 7.41$ (PH)] vorhanden, wobei die zuletzt genannten Resonanzen die erwartet große P-Kopplung (567 bis 576 Hz) aufweisen. Das Auftreten olefinischer Wasserstoff-Atome ($\delta = 6.70 - 7.49$ mit $^3J_{\text{P},\text{H}}$ -Kopplungen von 13.5 bis 32.9 Hz) ist als Argument für die Ringspaltung zu werten.

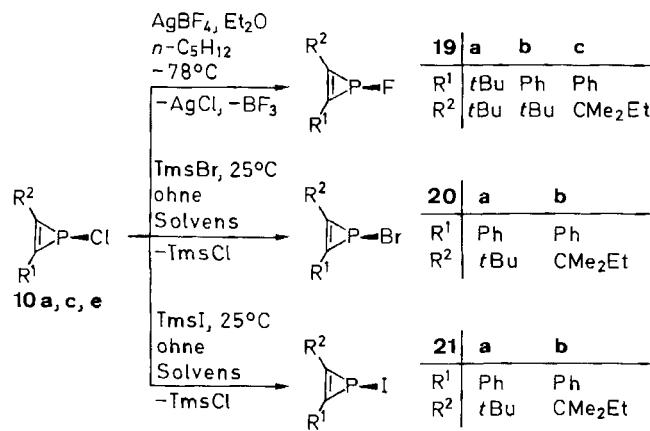
In den ^{13}C -NMR-Spektren von **17a–e** absorbiert der R¹-substituierte Kohlenstoff bei $\delta = 143.2 - 159.8$ in Form von Dubletts ($^2J_{\text{P},\text{C}} = 19.6 - 32.4$ Hz); im protonengekoppelten Spektrum kommt noch die übliche Aufspaltung durch den Wasserstoff hinzu. An den Resonanzlinien der R²-substituierten C-Atome fallen die stark differierenden Verschiebungen von **17a,b** ($\delta = 143.9$ bzw. 142.7) gegenüber **17c–e** ($\delta = 111.3 - 119.5$) auf. Die Hochfeldverschiebung ist erneut (vgl. **10f–j**) dem Donoreffekt der Alkoxy- bzw. Aryloxy-substituenten des Nachbarkohlenstoffs zuzuschreiben. Die großen P-Kopplungen (116.6 – 135.9 Hz) zeigen, daß dieser Kohlenstoff unmittelbar an das Heteroatom gebunden ist. Mit $\delta = 27.5 - 37.6$ liegen die Phosphorsignale in einem für $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor üblichen Bereich^{24,25}. Chemische Verschie-

bungen und Kopplungen für die vinylischen Kohlenstoffe von 17 schließen die durchaus denkbare Bildung der Isomeren **18** aus.

Cl → F-, Br- und I-Austausch an 10a,c und e

1-Brom- und 1-Fluor-1*H*-phosphirene sind, wie modellhaft gezeigt wurde (**10k,l**), durch Carben-Addition an Phosphaalkine zugänglich. Als Alternative zu ihrer Herstellung sowie auch von 1-Iod-1*H*-phosphirenen bietet sich auch der Chloraustausch an **10** (X = Cl) an.

Behandelt man die 1-Chlor-1*H*-phosphirene **10a,c** und **e** mit Silber-tetrafluoroborat (-78°C), so beobachtet man einen glatten Cl→F-Austausch zu **19a,b** (\equiv **10l**) und **c**. Die verlustreiche Reinigung durch Kugelrohrdestillation liefert extrem hydrolyseempfindliche, farblose Öle, deren PF -Funktion sich eindeutig an den ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ -Kopplungen von 993–1041 Hz zu erkennen gibt.



Die Einführung von Brom und Iod wurde an den Chlorphosphiren **10c** und **e** mit Hilfe von Brom- bzw. Iodtrimethylsilan verwirklicht und lieferte quantitativ die 1-Brom- bzw. 1-Iod-1*H*-phosphirene **20a,b** (\equiv **10k**) und **21a,b**. Vergleicht man ${}^{31}\text{P}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -Resonanzlinien der olefinischen Kohlenstoffe der Fluor-, Chlor-, Brom- und Iodphosphirene **19b** (\equiv **10l**), **10c**, **20a** und **21a** (sonst gleiches Substituentenmuster), so treten graduelle Unterschiede auf, die beim Übergang F→Cl am größten sind (s. Experimenteller Teil).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Förderung. O. W. und J. H. sind dem Fonds der Chemischen Industrie, M. E. und M. B. der Landesregierung von Rheinland-Pfalz für Promotionsstipendien zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). – Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. – IR: Perkin-Elmer 710 B, Perkin-Elmer IR 394, Beckman IR 20 A. – ${}^1\text{H}$ -NMR: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker WP 200 (Tetramethylsilan als interner Standard). – ${}^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WP 200, Bruker AM 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). – ${}^{31}\text{P}$ -NMR: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). – ${}^{19}\text{F}$ -NMR: Varian EM 390, Hexafluorbenzol als interner Standard. – MS: Varian MAT 311. – Alle Umsetzungen wurden unter getrocknetem, sauerstofffreiem Argon ausgeführt; die Reakti-

O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann, M. Regitz

onsgefäß wurde vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und wurden unter Argon destilliert und aufbewahrt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 1-Halogen-1*H*-phosphiren durch Carben-Addition an Phosphaalkine: Die Lösung des jeweiligen Diazirins **11** in überschüssigem Phosphaalkin **8** (im Falle von **8b** und **c** dient Benzol bzw. Hexamethyldisiloxan, das aus der Synthese von **8c** stammt, als Lösungsmittel) wird in einem Druckschlankrohr (Schutzschild!) thermolysiert, wobei Thermolysetemperatur und -dauer von den jeweiligen Zersallseigenschaften der eingesetzten Diazirine abhängen. Nach beendeter Reaktion wird der entstandene Überdruck ausgeglichen, das Lösungsmittel bzw. im Falle von **8a** und **8c** überschüssiges Phosphaalkin bei $25^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar entfernt und in einer Kühlzelle bei -200°C zurückgewonnen. Der Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

2,3-Di-tert-butyl-1-chlor-1*H*-phosphiren (10a): Aus 0.61 g (5.0 mmol) **11a**²⁶⁾ und 5.0 g (50.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 30 min bei 150°C und anschließender Kugelrohrdestillation bei $120^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.34 g (33%) **10a** als farbloses Öl. – ${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.34$ (s, tBu). – ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.9$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 37.7 [d, ${}^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 4.9$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 145.6 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 67.6$ Hz, =CtBu). – ${}^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -67.2$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ClP}$ (206.7) Ber. C 56.68 H 8.86 Gef. C 56.2 H 8.43

2-Benzyl-3-tert-butyl-1-chlor-1*H*-phosphiren (10b): Aus 0.80 g (3.1 mmol) **11b**²⁸⁾ und 4.60 g (46.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 5 min bei 130°C und anschließender Kugelrohrdestillation bei $100^{\circ}\text{C}/5 \times 10^{-3}$ mbar 0.30 g (38%) **10b** als farbloses Öl. – ${}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.33$ (s, 9H, tBu), 3.98 (d, ${}^3\text{J}_{\text{P},\text{H}} = 6.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7.38 (s, 5H, Aromaten-H). – ${}^{13}\text{C}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 28.6$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 32.9 [d, ${}^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 5.7$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 60.5 ($\text{CH}_2\text{-Ph}$), 127.2, 128.7, 128.9, 129.1 (Aromaten-C), 136.7 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 67.5$ Hz, =C-Benzyl), 147.9 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 69.1$ Hz, =C-tBu). – ${}^{31}\text{P}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -66.3$ ²⁹⁾.

2-tert-Butyl-1-chlor-3-phenyl-1*H*-phosphiren (10c): Aus 0.96 g (5.0 mmol) **11c**³⁰⁾ und 5.0 g (50.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 5 min bei 120°C und anschließender Kugelrohrdestillation bei $150^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.72 g (63%) **10c** als farbloses Öl, das nach mehrwöchigem Stehenlassen bei 0°C kristallisiert. – ${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.48$ (s, 9H, tBu), 7.68 (m, 5H, Aromaten-H). – ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.6$ [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.7 [d, ${}^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 5.1$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 127.2 (d, ${}^2\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 5.3$ Hz, Aromaten-C-1), 129.3, 130.6, 131.4 (Aromaten-C), 132.6 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 69.4$ Hz, =C-Ph), 148.8 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 70.6$ Hz, =C-tBu). – ${}^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -73.4$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClP}$ (224.6) Ber. C 64.15 H 6.28 Gef. C 63.6 H 6.22

2-(Adamant-1-yl)-1-chlor-3-phenyl-1*H*-phosphiren (10d): Aus 0.60 g (3.9 mmol) **11c**³⁰⁾ und 1.40 g (7.7 mmol) **8b**³¹⁾ in 3 ml Benzol erhält man nach 60 min bei 90°C und anschließender Kugelrohrdestillation bei $150^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.28 g (24%) **10d** als farbloses Öl. – ${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.63$ –1.82 (m, 6H, Adamantyl-H), 1.87–2.07 (m, 9H, Adamantyl-H), 7.65 (m, 5H, Aromaten-H). – ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 28.0$ (Ad-C-3, -5, -7), 36.3 (Ad-C-4, -6, -10), 41.3 (Ad-C-2, -8, -9), 41.7 (Ad-C-1), 127.2, 129.0, 130.4, 131.2 (Aromaten-C), 133.2 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 64.0$ Hz, =C-Ph), 147.6 (d, ${}^1\text{J}_{\text{P},\text{C}} = 68.9$ Hz, =C-Ad). – ${}^{31}\text{P}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -77.6$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClP}$ (302.8) Ber. C 71.40 H 6.66 Gef. C 71.0 H 6.73

1-Chlor-2-tert-pentyl-3-phenyl-1*H*-phosphiren (10e): Aus 0.80 g (5.2 mmol) **11c**³⁰⁾ und 1.90 g (16.7 mmol) **8c**³²⁾ in 7 ml Hexamethyldisiloxan erhält man nach 90 min bei 90°C und anschließender Kugelrohrdestillation bei $150^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.49 g (39%) **10e** als farbloses Öl. – ${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.92$ [t, ${}^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.0$ Hz, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.42 [s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.75 [q,

Organophosphorverbindungen, 48

$^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, 2H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 7.67 [m, 5H, Aromaten-H]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.4 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 27.0 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 34.8 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 38.1 [d, ²J_{P,C} = 4.4 Hz, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 127.3, 129.3, 130.7, 131.3 (Aromaten-C), 134.8 (d, ¹J_{P,C} = 63.9 Hz, =C—Ph), 148.1 (d, ¹J_{P,C} = 70.5 Hz, =C—tert-pentyl). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -75.5. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 238.3 (36) [M⁺], 223.3 (17) [M⁺ - CH₃], 209.2 (9) [M⁺ - C₂H₅], 203.3 (21) [M⁺ - Cl], 172.3 (9) [M⁺ - PCl], 43.4 (94) [C₃H₇⁺].

C₁₃H₁₆ClOP (238.7) Ber. C 65.41 H 6.76 Gef. C 65.6 H 6.61

2-tert-Butyl-1-chlor-3-methoxy-1*H*-phosphiren (10f): Aus 0.53 g (5.0 mmol) **11d**³³⁾ und 5.0 g (50.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 48 h bei 25 °C und anschließender Kugelrohrdestillation bei 60 °C/10⁻² mbar 0.31 g (35%) **10f** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9H, tBu), 4.06 (s, 3H, OMe). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.3 [C(CH₃)₃], 32.6 [d, ²J_{P,C} = 2.3 Hz, C(CH₃)₃], 62.2 (OCH₃), 117.5 (d, ¹J_{P,C} = 54.9 Hz, =C—tBu), 151.3 (d, ¹J_{P,C} = 75.2 Hz, =C—OMe). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -35.8.

C₇H₁₂ClOP (178.6) Ber. C 47.08 H 6.77 Gef. C 47.1 H 6.57

2-tert-Butyl-1-chlor-3-ethoxy-1*H*-phosphiren (10g): Aus 1.63 g (15.0 mmol) **11e**³⁴⁾ und 15.4 g (154.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 40 h bei 20 °C und anschließender Kugelrohrdestillation bei 50 °C/10⁻² mbar 1.40 g (48%) **10g** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.05 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.19 (s, 9H, tBu), 3.95 (q, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 2H, OCH₂CH₃). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 15.1 (OCH₂CH₃), 29.1 [C(CH₃)₃], 32.4 [d, ²J_{P,C} = 2.3 Hz, C(CH₃)₃], 71.4 [OCH₂CH₃], 116.0 (d, ¹J_{P,C} = 54.8 Hz, =C—tBu), 150.5 (d, ¹J_{P,C} = 75.5 Hz, =C—OEt). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -34.8.

C₈H₁₄ClOP (192.6) Ber. C 49.88 H 7.33 Gef. C 49.1 H 7.14

2-tert-Butyl-1-chlor-3-isobutoxy-1*H*-phosphiren (10h): Aus 1.37 g (10.0 mmol) **11f**³³⁾ und 11.5 g (115.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 40 h bei 20 °C und anschließender Kugelrohrdestillation bei 70 °C/10⁻³ mbar 1.0 g (45%) **10h** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.87 [d, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 6H, OCH₂CH(CH₃)₂], 1.23 (s, 9H, tBu), 1.99 [sept, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, 1H, OCH₂CH(CH₃)₂], 3.89 [m, 2H, OCH₂CH(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 18.6 [OCH₂CH(CH₃)₂], 28.7 [OCH₂C(CH₃)₃], 29.1 [C(CH₃)₃], 32.4 [d, ²J_{P,C} = 2.6 Hz, C(CH₃)₃], 81.9 [OCH₂CH(CH₃)₂], 115.8 (d, ¹J_{P,C} = 54.6 Hz, =C—tBu), 151.0 (d, ¹J_{P,C} = 75.4 Hz, =C—Isobutoxy). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -35.0.

C₁₀H₁₈ClOP (220.7) Ber. C 54.43 H 8.22 Gef. C 53.8 H 7.96

2-tert-Butyl-1-chlor-3-phenoxy-1*H*-phosphiren (10i): Aus 0.76 g (5.0 mmol) **11g**³⁵⁾ und 5.0 g (50.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 48 h bei 25 °C und anschließender Kugelrohrdestillation bei 150 °C/10⁻² mbar 0.48 g (40%) **10i** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (s, 9H, tBu), 7.28 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.2 [C(CH₃)₃], 33.0 [C(CH₃)₃], 118.8, 125.6, 130.2, 156.2 (Aromaten-C), 119.9 (d, ¹J_{P,C} = 53.2 Hz, =C—tBu), 148.6 (d, ¹J_{P,C} = 78.8 Hz, =C—OPh). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -32.9.

C₁₂H₁₄ClOP (240.7) Ber. C 59.88 H 5.86 Gef. C 59.9 H 5.93

1-Chlor-2-tert-pentyl-3-phenoxy-1*H*-phosphiren (10j): Aus 0.45 g (2.7 mmol) **11g**³⁵⁾ und 0.67 g (5.8 mmol) **8c**³²⁾ in 2 ml Hexamethyl-disiloxan erhält man nach 10 h bei 25 °C und anschließender Kugelrohrdestillation bei 150 °C/10⁻² mbar 0.18 g (27%) **10j** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 [t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 3H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.28 [s, 6H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.66 [q, 2H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 7.35 (m, 5H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -28.8.

C₁₃H₁₆ClOP (254.7) Ber. C 61.30 H 6.33 Gef. C 61.0 H 6.98

1-Brom-2-tert-pentyl-3-phenyl-1*H*-phosphiren (10k): Aus 1.05 g (5.3 mmol) **11h**³⁶⁾ und 1.25 g (11.0 mmol) **8c**³²⁾ in 3 ml Hexamethyl-disiloxan erhält man nach 90 min bei 120 °C und anschließender Kugelrohrdestillation bei 150 °C/10⁻² mbar 0.22 g (15%) **10k** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 [t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 3H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.48 [s, 6H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.87 [q, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 7.66 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.4 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 26.8 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 34.7 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 38.2 [d, ²J_{P,C} = 4.9 Hz, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 133.5 (d, ¹J_{P,C} = 64.5 Hz, =C—Ph), 147.3 (d, ¹J_{P,C} = 71.0 Hz, =C—tert-pentyl), 127.1, 129.4, 130.9, 131.6 (Aromaten-C). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -63.6²⁹⁾.

2-tert-Butyl-1-fluor-3-phenyl-1*H*-phosphiren (10l): Aus 0.65 g (4.8 mmol) **11i**³⁶⁾ und 3.8 g (38.0 mmol) **8a**²⁷⁾ erhält man nach 4 min bei 160 °C und anschließender Kugelrohrdestillation bei 160 °C/10⁻² mbar 0.60 g (60%) **10l** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (s, 9H, tBu), 7.50 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.5 [C(CH₃)₃], 33.9 [d, ²J_{P,C} = 6.4 Hz, C(CH₃)₃], 128.8, 129.7, 130.6 (Aromaten-C), 128.3 (dd, ²J_{P,C} = 6.6, ³J_{C,F} = 2.9 Hz, Aromaten-C-1), 141.6 (dd, ¹J_{P,C} = 62.1, ²J_{C,F} = 20.3 Hz, =C—Ph), 156.8 (dd, ¹J_{P,C} = 66.9, ²J_{C,F} = 18.1 Hz, =C—tBu). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -48.4 (d, ¹J_{P,F} = 993 Hz). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): 17.0 (d, ¹J_{P,F} = 993 Hz)²⁹⁾.

Alkine 12: Bei der destillativen Reinigung der 1-Halogen-1*H*-phosphirene **10** fallen die folgenden Alkine **12** als Nebenprodukte an.

(Adamant-1-yl)phenylacetylen (12a): Als Nebenprodukt bei der Darstellung von **10d** erhält man nach Kugelrohrdestillation bei 130 °C/10⁻² mbar 0.15 g (16%) **12a** als farblose Kristalle vom Schmp. 82 °C. — IR (CCl₄, Film): ν = 2250 cm⁻¹ (C≡C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63–1.82 (m, 6H, Adamantyl-H), 1.87–2.07 (m, 9H, Adamantyl-H), 7.30 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.2 (Ad-C-3, -5, -7), 30.2 (Ad-C-1), 36.6 (Ad-C-4, -6, -10), 43.1 (Ad-C-2, -8, -9), 79.7 (=C—Ph), 98.7 (=C—Ad), 124.5, 127.7, 128.5, 132.1 (Aromaten-C).

C₁₈H₂₀ (236.4) Ber. C 91.47 H 8.53 Gef. C 91.0 H 8.43

3,3-Dimethyl-1-phenylpent-1-in (12b): Als Nebenprodukt bei der Darstellung von **10e** erhält man nach Kugelrohrdestillation bei 50 °C/10⁻² mbar 0.18 g (20%) **12b** als farbloses Öl. — IR (Film): ν = 2250 cm⁻¹ (C≡C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 [t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.23 [s, 6H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.51 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 7.30 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.8 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 28.9 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 32.2 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 36.2 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 80.8 (=C—Ph), 97.4 (=C—tert-pentyl), 124.6, 127.6, 128.4, 131.9 (Aromaten-C)²⁹⁾.

Hydrolyse der 1-Halogen-1*H*-phosphirene 10

a) Die Phosphirene **10c** bzw. **10i** werden in Wasser-gesättigtem Ether so lange gerührt, bis ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Ausgangsverbindung mehr nachweisbar ist. Nach Einengen und Kühlen auf -78 °C erhält man die Vinylphosphonigsäurederivate **17a** bzw. **17e** in Form farbloser Kristalle.

E-(1-tert-Butyl-2-phenylvinyl)phosphonigsäure (17a): Aus 0.56 g (2.5 mmol) **10c** erhält man 0.47 g (83%) **17a** vom Schmp. 126 °C. — IR (KBr): ν = 2600 cm⁻¹ (POH), 2400 (PH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 (s, 9H, tBu), 7.21 (m, 5H, Aromaten-H), 7.41 (d, ¹J_{P,H} = 568 Hz, 1H, PH), 7.45 (d, ³J_{P,H} = 32.4 Hz, 1H, =CH—Ph), 11.44 (breit, 1H, POH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.4 [d, ³J_{P,C} = 5.4 Hz, C(CH₃)₃], 36.6 [d, ²J_{P,C} = 11.4 Hz, C(CH₃)₃], 127.5, 127.7, 128.3 (Aromaten-C), 138.4 (d, ³J_{P,C} = 25.0 Hz, Aromaten-C-1),

143.2 (d, $^2J_{P,C} = 19.6$ Hz, $=C-\text{Ph}$), 143.9 (d, $^1J_{P,C} = 118.0$ Hz, $=C-t\text{Bu}$). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 33.2$ (dd, $^1J_{P,H} = 566$, $^3J_{P,H} = 32.0$ Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (224.2) Ber. C 64.27 H 7.64 Gef. C 64.0 H 7.53

E-(1-tert-Butyl-2-phenoxyvinyl)phosphonigsäure (17e): Aus 0.60 g (2.5 mmol) **10i** erhält man 0.39 g (74%) **17e** vom Schmp. 87°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ (POH), 2400 (PH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ (s, 9H, *tBu*), 7.21 (m, 6H, Aromaten-H/Olefins-H), 7.35 (d, $^1J_{P,H} = 568$ Hz, PH), 9.88 (breit, 1H, POH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.9$ [d, $^3J_{P,C} = 4.5$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 34.2 [d, $^2J_{P,C} = 6.9$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 117.6, 124.6, 130.1, 156.9 (Aromaten-C), 119.5 (d, $^1J_{P,C} = 125.8$ Hz, $=C-t\text{Bu}$), 153.9 (d, $^2J_{P,C} = 31.3$ Hz, $=C-\text{OPh}$). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.2$ (dd, $^1J_{P,H} = 568$, $^3J_{P,H} = 11.0$ Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (240.2) Ber. C 59.99 H 7.13 Gef. C 59.9 H 7.04

b) Dic 1-*H*-Phosphirene **10e,g,h** und **k** werden in Deuteriochloroform gelöst und in einem NMR-Röhrchen mit einem Überschuß Wasser versetzt. Nach Durchmischung des Zweiphasensystems verläuft die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung. Die entstehenden Vinylphosphonigsäuren **17b-d** werden ausschließlich spektroskopisch charakterisiert.

E-[1-(1,1-Dimethylpropyl)-2-phenylvinyl]phosphonigsäure (17b): IR (CCl_4 , Film): $\tilde{\nu} = 2680 \text{ cm}^{-1}$ (POH), 2400 (PH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.79$ [t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 3H, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.19 [s, 6H, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.48 [q, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 2H, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 7.38 (d, $^1J_{P,H} = 567$ Hz, 1H, PH), 7.25 (m, 5H, Aromaten-H), 7.49 (d, $^3J_{P,H} = 32.9$ Hz, 1H, Olefin-H), 12.19 (breit, 1H, POH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.3$ [$C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 28.8 [d, $^3J_{P,C} = 5.5$ Hz, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 35.1 [d, $^3J_{P,C} = 3.3$ Hz, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 40.3 [d, $^2J_{P,C} = 10.2$ Hz, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 127.4–128.1 (Aromaten-C), 138.4 (d, $^3J_{P,C} = 25.5$ Hz, Aromaten-C-1), 142.7 (d, $^1J_{P,C} = 116.6$ Hz, $=C-\text{CMe}_2\text{Et}$), 143.7 ($^2J_{P,C} = 21.6$ Hz, $=C-\text{Ph}$). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 37.6$ (dd, $^1J_{P,H} = 565$, $^3J_{P,H} = 36.0$ Hz).

E-(1-tert-Butyl-2-ethoxyvinyl)phosphonigsäure (17c): IR (CCl_4 , Film): $\tilde{\nu} = 2820 \text{ cm}^{-1}$ (POH), 2400 (PH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (t, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 3H, $O\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.20 (s, 9H, *tBu*), 3.93 (q, $^3J_{H,H} = 7.0$ Hz, 2H, $O\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.70 (d, $^1J_{P,H} = 15.0$ Hz, 1H, Olefin-H), 7.27 (d, $^1J_{P,H} = 569$ Hz, 1H, PH), 10.12 (breit, 1H, POH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.4$ ($O\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.5 [d, $^3J_{P,C} = 6.1$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 33.6 [d, $^2J_{P,C} = 7.9$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 70.9 ($O\text{CH}_2\text{CH}_3$), 111.3 (d, $^1J_{P,C} = 130$ Hz, $=C-t\text{Bu}$), 159.0 (d, $^2J_{P,C} = 32.4$ Hz, $=C-\text{OEt}$). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.7$ (dd, $^1J_{P,H} = 569$, $^3J_{P,H} = 15.0$ Hz).

E-(1-tert-Butyl-2-isobutoxyvinyl)phosphonigsäure (17d): IR (CCl_4 , Film): $\tilde{\nu} = 2860 \text{ cm}^{-1}$ (POH), 2400 (PH). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.89$ [d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 6H, $O\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.20 (s, 9H, *tBu*), 1.85 [m, 1H, $O\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.70 [d, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, $O\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.70 (d, $^3J_{P,H} = 13.5$ Hz, 1H, Olefin-H), 7.15 (d, $^1J_{P,H} = 576$ Hz, 1H, PH), 8.42 (breit, 1H, POH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.0$ [$O\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 29.6 [d, $^3J_{P,C} = 5.6$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 30.2 [$O\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 33.7 [d, $^2J_{P,C} = 7.2$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 81.9 [$O\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 111.9 (d, $^1J_{P,C} = 135.9$ Hz, $=C-t\text{Bu}$), 159.8 (d, $^2J_{P,C} = 31.5$ Hz, $=C-\text{OEt}$). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.5$ (dd, $^1J_{P,H} = 576$, $^3J_{P,H} = 13.5$ Hz).

1-Halogen-1-*H*-phosphirene durch nucleophile Substitutionsreaktionen. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 1-Fluor-1-*H*-phosphiren: Zu einer Lösung von Silber-tetrafluoroborat in 10 ml Ether tropft man bei -78°C die äquimolare Menge der 1-Chlor-1-*H*-phosphirene **10a,c** bzw. **e** in 2 ml Pentan. Man röhrt 10 min bei unveränderter Temp. und lässt dann auftauen. Das ausgefallene

Silberchlorid wird abzentrifugiert, das Lösungsmittel bei $20^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar entfernt und das erhaltene Rohöl (Ausb. 100%) der Kugelrohrdestillation unterworfen.

2,3-Di-tert-butyl-1-fluor-1*H*-phosphiren (19a): Aus 0.49 g (2.5 mmol) Silber-tetrafluoroborat und 0.56 g (2.5 mmol) **10a** erhält man nach Kugelrohrdestillation bei $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.14 g (29%) **19a** als farbloses hydrolyseempfindliches Öl. — $^{13}\text{C-NMR}$ (Ether, $[\text{D}_6]\text{Aceton-Kapillare}$): $\delta = 26.8$ [$C(\text{CH}_3)_3$], 30.7 [d, $^2J_{P,C} = 6.0$ Hz, $C(\text{CH}_3)_3$], 150.6 (dd, $^1J_{P,C} = 57.5$, $^2J_{P,F} = 19.0$ Hz, C-Ring). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Ether, $[\text{D}_6]\text{Aceton-Kapillare}$): $\delta = -44.3$ (d, $^1J_{P,F} = 1040$ Hz)²⁹.

2-tert-Butyl-1-fluor-3-phenyl-1*H*-phosphiren (19b ≡ 10l): Aus 0.49 g (2.5 mmol) Silber-tetrafluoroborat und 0.56 g (2.5 mmol) **10c** erhält man nach Kugelrohrdestillation bei $140^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.23 g (45%) **19b** als farbloses hydrolyseempfindliches Öl. — ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und $^{19}\text{F-NMR}$ -Vergleich mit dem aus **11j** und **8a** erhaltenen Produkt.

1-Fluor-2-tert-pentyl-3-phenyl-1*H*-phosphiren (19c): Aus 0.49 g (2.5 mmol) Silber-tetrafluoroborat und 0.60 g (2.5 mmol) **10e** erhält man nach Kugelrohrdestillation bei $150^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.19 g (34%) **19c** als farbloses hydrolyseempfindliches Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.94$ [t, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 3H, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.45 [s, 6H, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.83 [q, $^2J_{H,H} = 7.5$ Hz, 2H, $C(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$]. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 46.2$ (d, $^1J_{P,F} = 1041$ Hz). — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.0$ (d, $^1J_{P,F} = 1041$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 222.2 (53) [M^+], 207.2 (42) [$M^+ - \text{CH}_3$]²⁹.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 1-Brom- und 1-Iod-1*H*-phosphiren: Die 1-Chlor-1*H*-phosphirene **10c** und **e** werden in überschüssigem Brom- bzw. Iodtrimethylsilan³⁷ bei Raumtemp. gerührt, bis $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kein **10c** bzw. **e** mehr nachgewiesen werden kann. Das überschüssige Brom- bzw. Iodtrimethylsilan wird bei $20^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar entfernt und in einer Kühlzelle zusammen mit Chlortrimethylsilan bei -200°C kondensiert. Die anschließende Kugelrohrdestillation des Rückstands liefert die 1-Brom- bzw. 1-Iod-1*H*-phosphirene als farblose bzw. gelbe Öle.

1-Brom-2-tert-butyl-3-phenyl-1*H*-phosphiren (20a): Aus 0.23 g (1.0 mmol) **10c** und 1.53 g (10.0 mmol) Bromtrimethylsilan³⁷ erhält man nach Kugelrohrdestillation bei $150^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar 0.27 g (100%) **20a** als farbloses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 9H, *tBu*), 7.65 (m, 5H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.4$ [$C(\text{CH}_3)_3$], 34.8 [$C(\text{CH}_3)_3$], 126.9, 129.4, 130.9, 131.6 (Aromaten-C), 132.4 (d, $^1J_{P,C} = 65.9$ Hz, $=C-\text{Ph}$), 147.5 (d, $^1J_{P,C} = 72.3$ Hz, $=C-t\text{Bu}$). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -61.4$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BrP}$ (269.1) Ber. C 53.56 H 5.24 Gef. C 53.8 H 5.24

1-Brom-2-tert-pentyl-3-phenyl-1*H*-phosphiren (20b ≡ 10k): Aus 0.05 g (0.21 mmol) **10e** und 0.32 g (2.1 mmol) Bromtrimethylsilan³⁷ erhält man nach Kugelrohrdestillation bei $150^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.06 g (100%) **20b** als farbloses hydrolyseempfindliches Öl. — ^1H -, ^{13}C - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Vergleich mit dem aus **11i** und **8c** erhaltenen Produkt.

2-tert-Butyl-1-iod-3-phenyl-1*H*-phosphiren (21a): Aus 0.23 g (1.0 mmol) **10c** und 2.0 g (10.0 mmol) Iodtrimethylsilan³⁷ erhält man nach Kugelrohrdestillation bei $200^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar 0.32 g (100%) **21a** als gelbes Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 9H, *tBu*), 7.65 (m, 5H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.1$ [$C(\text{CH}_3)_3$], 34.6 [$C(\text{CH}_3)_3$], 126.4, 129.4, 130.9, 131.8 (Aromaten-C), 128.3 (d, $^1J_{P,C} = 63.9$ Hz, $=C-\text{Ph}$), 143.5 (d, $^1J_{P,C} = 71.6$ Hz, $=C-t\text{Bu}$). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -64.2$. — MS (70 eV): m/z (%) = 316 (4) [M^+], 189 (100) [$M^+ - \text{I}$], 57 (34) [C_4H_9^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{IP}$ (316.1) Ber. C 45.59 H 4.46 Gef. C 45.7 H 4.45

1-Iod-2-tert-pentyl-3-phenyl-1H-phosphiren (21b): Aus 0.10 g (0.40 mmol) **10e** und 0.80 g (4.0 mmol) Iodtrimethylsilan³⁷⁾ erhält man nach Kugelrohrdestillation bei 215°C/10⁻³ mbar 0.13 g (100%) **21b** als gelbes Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 [t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.35 [s, 6H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 1.75 [q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 7.60 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.3 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 26.2 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 34.2 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 37.9 [C(CH₃)₂CH₂CH₃], 128.4 (d, ¹J_{P,C} = 62.5 Hz, =C—Ph), 126.1, 129.1, 130.6, 131.3 (Aromaten-C), 142.8 (d, ¹J_{P,C} = 71.7 Hz, =C—tert-pentyl). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = -62.9³⁹⁾.

Kristallstrukturanalyse von 10c: Geeignete Einkristalle wurden aus dem durch Destillation gereinigten Produkt bei 0°C erhalten. — Kristalldaten: C₁₂H₁₄ClP, *M* = 224.7; monoklin, Raumgruppe P2(1)/c; *a* = 11.837(3), *b* = 10.243(3), *c* = 11.042(3) Å; β = 115.45(2)^o, *V* = 1208.9 Å³; *Z* = 4; *d*_{ber.} = 1.23 g cm⁻³, μ = 4.06 cm⁻¹. — Die Datensammlung erfolgte auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (Enraf Nonius CAD 4). Kristallabmessungen 0.5 × 0.5 × 0.5 mm. Messung im Bereich 2 < Θ < 24.0°, Mo-K_α (Graphitmonochromator), *h* = 13 → 0, *k* = 11 → 0, *l* = 11 → 12, Scanbreite (0.85 + 0.35 tan Θ)^o, ω/2Θ-Scan, Scangeschwindigkeit 1.03 – 5.03° min⁻¹, 2136 Reflexe insgesamt, davon 1906 unabhängige Reflexe. — Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Die anisotropen Verfeinerung (nur Schweratome, die Wasserstoffatome mit fixiertem *B*_{iso} = 6.0 Å²) mit 1657 Reflexen [*I* > 2σ(*I*)] konvergierte bei *R* = 0.051 und *R*_w = 0.059. Restelektronendichte: 0.56 eÅ⁻³ shift/error = 0.01^{38,39)}.

CAS-Registry-Nummern

- 7a: 69096-60-2 / 7b: 88211-07-8 / 7c: 19807-41-1 / 7d: 67894-87-5 / 7e: 131974-69-1 / 7f: 73047-50-4 / 7g: 82849-44-3 / 7h: 14541-26-5 / 7i: 17825-75-1 / 8a: 78129-68-7 / 8b: 101055-70-3 / 8c: 117972-60-8 / 10a: 118398-72-4 / 10b: 131974-54-4 / 10c: 118398-71-3 / 10d: 118398-75-7 / 10e: 118398-76-8 / 10f: 118398-74-6 / 10g: 131974-55-5 / 10h: 131974-56-6 / 10i: 118398-73-5 / 10j: 118398-77-9 / 10k: 131974-57-7 / 10l: 129687-23-6 / 11a: 4900-03-2 / 11b: 88211-05-6 / 11c: 4460-46-2 / 11d: 4222-27-9 / 11e: 131974-68-0 / 11f: 73047-51-5 / 11g: 82849-43-2 / 11h: 4222-25-7 / 11i: 87282-19-7 / 12a: 74203-39-7 / 12b: 131974-58-8 / 17a: 131974-59-9 / 17b: 131974-61-3 / 17c: 131974-62-4 / 17d: 131974-63-5 / 17e: 131974-60-2 / 19a: 131974-64-6 / 19c: 131974-65-7 / 20a: 129687-24-7 / 21a: 131974-66-8 / 21b: 131974-67-9

- ¹⁾ 47. Mitteilung: P. Binger, T. Wettling, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **102** (1990) 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 207.
²⁾ Herrn Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet.
³⁾ A. Padwa, A. D. Woulhouse in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, 1. Aufl., Bd. 7, S. 47ff, Pergamon Press, Oxford 1984.
⁴⁾ M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert, G. Fusser, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90** (1981) 615.
⁵⁾ A. Marinetti, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4484; Zusammenfassung: F. Mathey, *Angew. Chem.* **99** (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 275.
⁶⁾ A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 45.
⁷⁾ O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1257.
⁸⁾ Zusammenfassungen: ^{8a)} M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1484. —

- ^{8b)} M. Regitz, *Chem. Rev.* **90** (1990) 191. — ^{8c)} M. Regitz in E. Block (Hrsg.), *Heteroatom Chemistry*, 1. Aufl., S. 295ff, VCH Verlagsgesellschaft, New York 1990. — ^{8d)} M. Regitz in M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, 1. Aufl., S. 58ff, Thieme, Stuttgart 1990.
⁹⁾ W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 900; W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645; M. Hermesdorf, M. Birkel, H. Heydt, M. Regitz, P. Binger, *Phosphorus Sulfur* **46** (1989) 31.
¹⁰⁾ Kurzmitteilung: O. Wagner, M. Ehle, M. Regitz, *Angew. Chem.* **101** (1989) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 225. Orientierende Ergebnisse s. Lit. ^{8b)}, S. 198.
¹¹⁾ ¹J_{P,C}-Kopplungen in 1-Aryl- und 1-Alkyl-1H-phosphiren sind mit 40–50 Hz im allgemeinen kleiner als die von 10: S. z. B. Lit. ⁶⁾ sowie S. Lochschmidt, F. Mathey, A. Schmidpeter, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2635.
¹²⁾ Siehe Lit. ^{8d)}, S. 70.
¹³⁾ Siehe die in Lit. ¹⁰⁾ zitierten Arbeiten.
¹⁴⁾ B. Deschamps, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4595.
¹⁵⁾ F. Mercier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1323.
¹⁶⁾ B. Deschamps, F. Mathey, *New J. Chem.* **12** (1988) 755.
¹⁷⁾ M. Yoshifuji, Y. Kawai, M. Yasunami, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 6891.
¹⁸⁾ *International Tables of X-Ray Crystallography*, Bd. 3, S. 266, Kynoch Press, Birmingham 1968.
¹⁹⁾ R. Lal De, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 331.
²⁰⁾ G. Fritz, U. Braun, W. Schiek, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **472** (1981) 45.
²¹⁾ Die vollständige Dissoziation würde zum Hückel-aromatischen Phosphorenylium-Kation führen, mit dessen Existenz wir uns in einer späteren Arbeit auseinandersetzen.
²²⁾ D. J. Anderson, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 147.
²³⁾ D. E. C. Corbridge, *Top. Phosphorus Chem.* **6** (1969) 235.
²⁴⁾ L. D. Quinn, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, 1. Aufl., S. 199ff, Wiley, New York 1981.
²⁵⁾ D. G. Gorenstein in D. G. Gorenstein (Hrsg.), *Phosphorus-31 NMR – Principles and Applications*, 1. Aufl., S. 9ff, Academic Press, Orlando 1984.
²⁶⁾ W. H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4396.
²⁷⁾ G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1645.
²⁸⁾ M. T. H. Liu, R. V. Suresh, N. Soundararajan, E. G. Vessey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 12.
²⁹⁾ Trotz passender spektroskopischer Daten konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.
³⁰⁾ A. Padwa, M. J. Pulwer, T. J. Blacklock, *Org. Synth.* **60** (1981) 53.
³¹⁾ T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
³²⁾ W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 39.
³³⁾ N. P. Smith, I. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 1298.
³⁴⁾ Die Synthese erfolgt analog **11f**, vgl. Lit. ³³⁾.
³⁵⁾ R. A. Moss, L. A. Perez, J. Włostowska, W. Guo, K. Krogh-Jespersen, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4177.
³⁶⁾ R. A. Moss, J. Terpinski, D. P. Cox, D. Z. Dcnney, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2743.
³⁷⁾ Käufliches Produkt der Firma Merck-Schuchardt, D-6100 Darmstadt.
³⁸⁾ Alle Rechnungen wurden mit dem Structure Determination Paket von Enraf-Nonius (Delft, Holland) auf einem PDP 11/23-plus-Rechner durchgeführt.
³⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54916, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.