

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### AROMATISCHE PHOSPHINE MIT SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG, XVII SPEKTROSKOPISCHE SUBSTITUENTENKONSTANTEN, VII SYNTHESE UND UV-VIS-SPEKTREN VON 4-NITROPHENYL-PHOSPHINEN

G. P. Schiemenz<sup>a</sup>; P. Nielsen<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland

**To cite this Article** Schiemenz, G. P. and Nielsen, P.(1985) 'AROMATISCHE PHOSPHINE MIT SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG, XVII SPEKTROSKOPISCHE SUBSTITUENTENKONSTANTEN, VII SYNTHESE UND UV-VIS-SPEKTREN VON 4-NITROPHENYL-PHOSPHINEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 3, 259 – 266

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648508077667

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077667>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# AROMATISCHE PHOSPHINE MIT SUBSTITUENTEN ZWEITER ORDNUNG, XVII<sup>†</sup> SPEKTROSKOPISCHE SUBSTITUENTEN- KONSTANTEN, VII\* SYNTHESE UND UV-VIS-SPEKTREN VON 4-NITROPHENYL-PHOSPHINEN

G. P. SCHIEMENZ und P. NIELSEN

*Institut für Organische Chemie der Universität, Kiel, Deutschland*

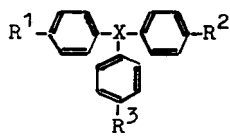
*(Received August 30, 1984)*

Triarylphosphines containing 4-nitrophenyl rings are prepared by PO-activated nucleophilic aromatic substitution of fluorine by nitrite and subsequent reduction of the phosphine oxides. In them, according to their UV-VIS spectra, the phosphorus exerts a rather strong +M effect but is a barrier to conjugation between the aryl rings.

Triarylphosphine mit 4-Nitrophenyl-Ringen sind durch PO-aktivierte nukleophile aromatische Substitution von Fluor durch Nitrit und anschließende Reduktion der Phosphinoxide zugänglich. Nach den UV-VIS-Spektren übt in ihnen der Phosphor einen +M-Effekt erheblicher Grösse aus, jedoch wirkt er zwischen den Aryl-Ringen als Konjugationssperre.

Der Phosphor organischer Phosphine ist zwar ein sehr gutes Nukleophil, kann aber nur sehr schlecht sein Elektronenpaar mit einem benachbarten aromatischen  $\pi$ -Bindungssystem wechselwirken lassen. So hatten wir für die Diphenylphosphino-Gruppe eine positive Hammett-Konstante, in summa also Elektronenakzeptor-Eigenschaften gefunden, aus IR-Daten von  $4\text{-NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  aber für ihre +M-Komponente einen Wert ähnlich der Hammett-Konstante der Methyl-Gruppe abgeleitet.<sup>1</sup> Diese Eigenschaft des Grundzustands fand sich im UV-Spektrum, also bei der Energiedifferenz von optischem Anregungs- und Grundzustand, eines Dialkyl-(4-nitrophenyl)-phosphins auch nicht andeutungsweise wieder.<sup>2</sup> Andererseits ist (4-Nitrophenyl)-diphenyl-phosphin (**1a**) im Gegensatz zu seinen Chalkogeniden **2**, **3a** gelb.<sup>3</sup> Eine Wechselwirkung zwischen dem  $\bar{\text{P}}$ -Elektronenpaar und dem aromatischen System ist mithin augenfällig, jedoch blieb ihre Natur bislang ungeklärt.

Wir wollten dem  $\bar{\text{P}}$ -Elektronenpaar optimale Mesomeriebedingungen anbieten und dazu die Triarylphosphine **1b**, **c** mit mehreren 4-Nitro-Gruppen herstellen. Wir hatten gefunden, dass der Phosphor, vorteilhaft in Phosphinchalkogeniden, infolge seines –M-Effekts die nukleophile Substitution 4-ständigen Fluors ermöglicht<sup>4</sup> und dass Substituenten zweiter Ordnung, z.B. Nitro-Gruppen, bei der Reduktion von Phosphinoxiden mit Trichlorsilan<sup>5</sup> nicht angegriffen werden.<sup>4,6</sup> Am Beispiel der Substitution von Fluor durch Piperidin hatten wir überdies festgestellt, dass bei **2e**, **f** das gesamte Fluor ausgetauscht werden kann.<sup>7</sup> Da die entsprechenden Phosphine **1e**, **f** aus 4-Fluorphenylmagnesiumbromid und Dichlor-phenyl-phosphin bzw. Phosphortrichlorid leicht zugänglich sind<sup>8</sup> und glatt zu **2e**, **f** oxidiert werden können,<sup>9</sup> schien damit ein Weg zu den Zielverbindungen offen zu stehen.

	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
	1 $\bar{\text{P}}$	a NO <sub>2</sub>	H	H
	2 P(O)	b NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H
	3 P(S)	c NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
	4 $\text{P}^{\oplus}(\text{CH}_3) \text{I}^{\ominus}$	d F	H	H
	5 $\bar{\text{N}}$	e F	F	H
		f F	F	F
		g NO <sub>2</sub>	F	H
		h NO <sub>2</sub>	F	F
		i NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	F

Analog der Reaktion von **2d** mit Lithiumnitrit in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)<sup>4</sup> entstanden aus **2e, f** Gemische von Mono-, Di- und ggf. Trisubstitutionsprodukt, die sich auf der Phosphinoxid-Stufe schlecht trennen liessen. Deswegen war **2c** aus **2f** nur in kleiner Ausbeute zugänglich. Unser Präparat gab eine korrekte Elementaranalyse und massenspektrometrisch die richtige Molmasse sowie im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Signal im erwarteten Bereich ( $\delta = -28.3$  ppm) und ein für 1,4-disubstituierte Aromaten typisches <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, schmolz aber viel niedriger als eine früher durch Oxidation von  $(4\text{-H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$  mit Permalleinsäure gewonnene Probe.<sup>10</sup> Trichlorsilan reduzierte die Oxide glatt zu den Phosphinen. Auf dieser Stufe waren die Gemische unschwer trennbar und die Phosphine meist im Gramm-Massstab erhältlich. Sie gaben mit Schwefel die Sulfide und mit Methyljodid die Methiodide.

Die Chalkogenide **2, 3a–c** und die Phosphoniumsalze **4a–c** gaben typische Nitrobenzol-Spektren mit einer Hauptbande, die die wenig intensive Vorbande weitgehend eingeholt hat und bereits stark zudeckt (Tabelle I). Die Hauptbande ist in allen Verbindungen fast lagegleich und—wie für Nitrobenzole mit 4-Akzeptor-Substituenten charakteristisch<sup>11</sup>—gegenüber Nitrobenzol geringfügig hypsochrom verschoben. Die  $\epsilon_{\text{max}}$ -Werte sind der Zahl  $n$  der  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen pro Molekel ungefähr proportional und erweisen derart zusammen mit der Lagekonstanz der Bande den Phosphor als Isolator. Entsprechend sind in der langwelligen Flanke der Bande von **2a** bei 265 und 272 nm als Schultern zwei der Schwingungsmaxima der Benzol- $\alpha$ -Bande der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppen sichtbar. Bei **3a** und **2, 3b** sind solche Schultern viel weniger deutlich. Dies entspricht der Erwartung, da einerseits im Triphenylphosphinsulfid-Spektrum diese Schwingungsmaxima schlechter ausgeprägt sind als im Oxid<sup>12</sup> und andererseits bei **2, 3b** die Intensitätsverhältnisse ungünstiger sind.<sup>13,14</sup>

Auch die Phosphine **1a–c, g, h** haben ihre Hauptbande in demselben engen Wellenlängenbereich, jedoch nimmt  $\epsilon_{\text{max}}/n$  mit steigendem  $n$  spürbar ab. Die gelbe Farbe der Phosphine beruht auf einer Vorbande im Bereich  $\lambda_{\text{max}} = 315\text{--}332$  nm. Sie zeigt zwischen Cyclohexan und Methanol eine positive Solvatochromie und kann deswegen einem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden,<sup>15</sup> hat aber dafür mit  $\epsilon_{\text{max}} = 8300$  schon in **1a** eine vergleichsweise mässige Intensität. Diese nimmt bei **1b, c** nur um den Faktor 1.8 bzw. 2.5, also etwas weniger als proportional  $n$ , zu, so dass  $\epsilon_{\text{max}}$  bei **1b** trotz doppelter Zahl von  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen den Wert des 4-Nitro-anisols nur wenig übersteigt.

Für einen Vergleich bieten sich die analogen Amine **5a–c** an. Bugai gab für Ethanol an:<sup>16</sup>  $\lambda_{\text{max}} = 297$  ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ ); 397, 282, 254 (**5a**); 403, 235 (**5b**); 405, 250

TABELLE I  
UV-VIS-Spektren der 4-Nitrophenyl-Verbindungen und einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung	Nr.	Lösungs <sup>a</sup>	Banden der 4-Nitrophenyl-Verbindungen			$\lambda_{\max}$ (nm)	Banden um 255 nm <sup>b</sup>			$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon_{\max}$ )	Sonstige Banden; Banden von Vergleichsverbindungen
			$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}/n$		$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\epsilon_{\max}/n$		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1a	I	332	8300	8300	255	15700	15700	15700		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1b	II	325	5300	5300	257	13500	13500	13500		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1c	II	322	15000	7500	253	21700	10850	10850		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	1d	II	317	21300 <sup>c</sup>	10650 <sup>c</sup>	251	37000 <sup>c</sup>	18500 <sup>c</sup>	18500 <sup>c</sup>		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4)	1g	I	315	20600	6900	253	27000	9000	9000		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4) <sub>2</sub>	1h	I	328	9150	9150	253	16850	16850	16850		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·P(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F-4) <sub>2</sub>	1i	I	327	11200	11200	252	19500	19500	19500		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2a	II	323	9700	9700	255	14700	14700	14700		Schultern bei 265, 272 nm
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2b	I	258	13700	13700	258	30200	15100	15100		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2c	I	258	30200	30200	258	45000	15000	15000		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3a	I	255	15500	15500	255	31100	15550	15550		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3b	I	255	31100	31100	255	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P(S)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3c	I	257	16400	16400	257	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·P <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Il <sup>e</sup>	4a	I	253	16400	16400	253	30700	15350	15350		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Il <sup>e</sup>	4b	I	251	30700	30700	251	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·P <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Il <sup>e</sup>	4c	I	253	37600	37600	253	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	5a	I	392	13800	13800	392	280 (6200), 256 (6800)	288 (8400)	238 (— <sup>d</sup> )		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·N	5b	II	380	15100	15100	380	280 (6200), 256 (6800)	288 (8400)	238 (— <sup>d</sup> )		
(4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·N	5c	I	393 <sup>e</sup>	— <sup>d</sup>	— <sup>d</sup>	393 <sup>e</sup>	230 (10500)	295 (25200)	301 (26000)		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·OCH <sub>3</sub>	—	I	304 <sup>17</sup>	12900	12900	304 <sup>17</sup>	283 (21800)	282 (21000)	244 (4100); Schultern bei 264, 271 nm		
4-O <sub>2</sub> N·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	I	386 <sup>17</sup>	19850	19850	386 <sup>17</sup>	245 (10700); Schultern angedeutet bei 270 und schwach bei 264 nm				
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	—	I	—	—	—	—					
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·NH	—	II	—	—	—	—					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·P(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub>	—	II	—	—	—	—					
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·P·CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	—	I	—	—	—	—					

<sup>a</sup> I = Methanol, II = Cyclohexan  
<sup>b</sup> Zum Vergleich: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> (in CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  = 259 nm.<sup>17</sup>  
<sup>c</sup> Unsicher wegen schlechter Löslichkeit.  
<sup>d</sup> Schwer löslich; gesättigte Lösung.  
<sup>e</sup> In II wegen zu geringer Löslichkeit nicht bestimmbar.

nm (**5c**). Wir fanden in Methanol die Hauptbande bei  $\lambda_{\max} = 295$  ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ ); 392 (**5a**); 393 nm (**5c**), bei **5a, c** also Lagekonstanz der längstwelligen Bande, deren Intensität wiederum auffallend niedrig ist. Die übrigen Maxima sind nach unserer Erfahrung nicht die von ausgeprägten Banden, sondern liegen bei **5a** auf einem Plateau, das sich von der Kante der Endabsorption (um 200 nm) bis ca. 290 nm erstreckt und offenbar durch die Überlagerung mehrerer Banden zustande kommt. Bei **5c** handelt es sich um eine ausgeprägte Schulter in der Endabsorption. In Cyclohexan liegt die zweite Bande von **5a** frei. Gegenüber Methanol ist sie etwas bathochrom verschoben; einen solchen Effekt zeigt auch die Hauptbande etlicher Dimethylaniline.<sup>17</sup> Die Bande ist der Hauptbande des Diphenylamins fast lagegleich, hat jedoch eine erheblich kleinere Intensität.

Mit diesen Befunden ist die folgende Interpretation verträglich: Ein Teil der **5a**-Molekeln liegt in einer Konformation vor, die einen Diphenylamin-Chromophor enthält. Wegen des pyramidalen Baus und/oder einer sterisch bedingten Verdrillung der Aryl-Reste partizipiert der Nitrophenyl-Rest nicht an diesem Chromophor, sondern gibt eine wenig gestörte Nitrobenzol-Absorption, die sich dem Diphenylamin-Spektrum überlagert. Die übrigen Molekeln haben eine Konformation, die einen  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \bar{\text{N}}<$ -Chromophor ermöglicht. Dieser gibt Anlass zu der langwelligen Bande, die gegenüber der des 4-Nitro-*N,N*-dimethylanilins etwas bathochrom verschoben und wegen der geringeren Population scheinbar weniger intensiv ist. Als Beitrag der dann unabhängigen  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Reste wäre ein Benzol-Spektrum zu postulieren, das aber von den stärkeren Banden in seinem Bereich zugedeckt wird. Die Pyramide am Amin- $\bar{\text{N}}$  könnte in **5a** gegenüber  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  etwas abgeflacht sein; das Orbital des freien Elektronenpaares hätte dann mehr *p*-Charakter. Dies käme der Überlappung mit dem benachbarten Aromaten-Orbitalsystem zugute und würde so zu der beobachteten Bathochromverschiebung führen. **5c** sollte den gleichen Chromophor haben und ausserdem Nitrobenzol-Absorption zeigen; die gefundenen Maxima sind damit in vorzüglicher Übereinstimmung.

Der Amin-Stickstoff wäre damit in diesem Konformeren zwischen den aromatischen Ringen eine Konjugationssperre. Wegen des stärker pyramidalen Baus bringt der Phosphor hierzu noch bessere Voraussetzungen mit.<sup>18</sup> Die Spektren von **1a-c, g, h** lassen sich dann so interpretieren: Die 255 nm-Bande von **1a** resultiert aus der Überlagerung einer Nitrobenzol-Absorption und der Absorption des näherungsweise unabhängigen Chromophors  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\bar{\text{P}}-$ . Dieser absorbiert im gleichen Bereich und unterscheidet sich im Beispiel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\bar{\text{P}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_{3-n}$ ,  $n = 1, 2$ , nicht in der Bandenlage, sondern nur in der etwa verdoppelten Intensität vom Chromophor  $\text{C}_6\text{H}_5\bar{\text{P}}<$ .<sup>18</sup> Ein anderes **1a**-Konformer mit dem Chromophor  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \bar{\text{P}}<$  gibt Anlass zur Vorbande. Daneben wäre wieder ein Benzol-Spektrum zu fordern. Schultern im Spektrum von **1a** in Cyclohexan bei 265 und 273 nm, weniger deutlich in Methanol um 270 nm, können ihm und/oder der Feinstruktur in der Absorption des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\bar{\text{P}}$ -Chromophors<sup>18</sup> zugeordnet werden. Die Population des zweiten Konformeren nimmt bei Einbau einer zweiten und dritten Nitro-Gruppe auf Kosten des bei **1a** noch dominierenden Konformeren zu:  $\epsilon_{\max}$  der Vorbande wird grösser. Da bei **1b, c** dieses Konformere ausserdem zu einer Nitrobenzol-Bande Anlass gibt, steigt zwar  $\epsilon_{\max}$  der Hauptbande ebenfalls an, jedoch wegen der verringerten Konzentration des anderen Konformeren nicht proportional *n*. Die bei  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2/\mathbf{5a}$  bescheidene Bathochromverschiebung fällt

beim Vergleich  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\bar{\text{P}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2/1\text{a}$  weitaus grösser aus und kann analog erklärt werden. Der Einbau *mehrerer* Nitro-Gruppen verbessert die Orbitalüberlappung dann offenbar nicht mehr; im Gegenteil bewirkt der  $-I$ -Effekt der nicht-konjugierten  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen am Phosphor eine verringerte Elektronendichte, damit einen kleineren  $+M$ -Effekt und eine Hypsochromverschiebung. Dieses Phänomen zeigt sich in geringerem Ausmass auch beim Einbau von Fluor (vgl. **1g, h** mit **1a**, Tabelle I).

Der Phosphor übt also einen erheblichen  $+M$ -Effekt aus, erreicht aber bei weitem nicht den von  $(\text{CH}_3)_2\bar{\text{N}}-$ ; überdies fungiert er zwischen den Ringen als Isolator. Dadurch kann die Doub-Vandenbelt-Gleichung<sup>19</sup> angewendet und mit ihr der  $+M$ -Effekt numerisch erfasst werden:  $\lambda_{\text{max}}$  der Vorbande gibt mit Gl. (46)<sup>17</sup> die folgenden Substituentenkonstanten:

$$\begin{array}{llll} (\text{C}_6\text{H}_5)_2\bar{\text{P}}-: & \delta\lambda_0 = 44.38 & (4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\bar{\text{P}}-: & \delta\lambda_0 = 39.85 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \bar{\text{P}}-: & = 41.79 & \text{C}_6\text{H}_5 \diagup \bar{\text{P}}-: & = 43.34 \\ 4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \diagup \bar{\text{P}}-: & & 4\text{-F} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \diagup \bar{\text{P}}-: & \\ (4\text{-F} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\bar{\text{P}}-: & & & = 43.08 \end{array}$$

Der elektronische Donatoreffekt der Diarylphosphino-Gruppe liegt danach in diesen Systemen zwischen dem von  $\text{CH}_3\text{O}-$  ( $\delta\lambda_0^{\text{OCH}_3} = 36.8$ ) und  $\text{HN}-$  ( $\delta\lambda_0^{\text{NH}_2} = 50.0$ ).<sup>19</sup>

Ein ähnliches Gleichgewicht von zwei Konformeren wurde auch bei den Dialkylphenyl-phosphinen  $\text{R}_2\bar{\text{P}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , gefunden;<sup>20</sup> mit grösser werdendem  $\text{R}$  nahm der Anteil des Konformeren ab, in dem das Elektronenpaar am Phosphor für eine Wechselwirkung mit dem aromatischen  $\pi$ -Orbitalsystem günstig steht.<sup>20</sup> Ein solcher sterischer Effekt kommt bei unseren Triarylphosphinen kaum in Betracht, jedoch scheinen elektronische Effekte eine subtile Rolle zu spielen: **1i** bildete zwar wie die anderen Phosphine gelbe Kristalle, gab jedoch in Methanol kein  $\text{Ar}_2\bar{\text{P}}-$ , kein Nitrobenzol-Spektrum und auch keine Vorbande, sondern die typische asymmetrische Bande von Triarylphosphinen, ähnlich z.B. der des Tri(*p*-tolyl)phosphins.<sup>12</sup> Die langwellig absorbierende Konformation ist hier offenbar nicht signifikant populiert, kann aber im Kristall vertreten sein und dessen gelbe Farbe bedingen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>21</sup>

Analysen und Spektren: Wie in loc. cit.<sup>7</sup> angegeben. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden alle Werte wie früher<sup>7</sup> durch Auswertung nach der 1. Ordnung gewonnen. Die Zuordnung von  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) und  $^3J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) ergab sich aus dem Dacheffekt. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Bruker HX 90 bei 36.4 MHz gegen 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (extern) gemessen.

(4-Fluorphenyl)(4-nitrophenyl)(phenyl)phosphinoxid (**2g**) und Di-(4-nitrophenyl)(phenyl)phosphinoxid (**2b**). Eine Lösung von 20.00 g (63.7 mmol) **2e**<sup>8,9</sup> und 8.76 g (141 mmol) Lithiumnitrit-Semihydrat<sup>22</sup> in 70 ml HMPT wurde 5 h bei 150 °C gerührt; die Farbe vertiefte sich dabei von gelb zu tiefrot. Die Lösung wurde in 500 ml Wasser gegossen und die Mischung dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Der Rückstand der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Auszüge wurde zwischen Benzol und Wasser verteilt, der Rückstand der Benzolphase durch eine Wasserdampfdestillation von wasserdampfgefährlichen Komponenten befreit und dann an 650 g Kieselgel (Säule  $\phi$  6.3 cm) in Methylenchlorid mit steigenden Mengen Ethylacetat (bis 10%) langwierig chromatographiert. Nach phosphorfreien Komponenten kamen 5.99 g (26%) **2b** als gelbliches, zähes Öl, das bei +5 °C aus Ethanol/Wasser kristallisierte: Schmp. 106–109 °C, farbl. Blättchen. IR (KBr): 1204 (PO), 1350, 1526  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.35$  (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 8.0 Hz,  $^4J$

( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 3.0 Hz; 4 H, 3,5-H von  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , 7.5–8.2 (m; 9H, übrige Aromaten-H).  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$  (368.3) Ber.: C, 58.70; H, 3.56; N, 7.61; P, 8.41. Gef.: C, 58.84; H, 3.55; N, 7.65; P, 8.41. Es folgten 2.80 g eines Gemischs von **2b** und **2g** und dann 1.65 g (8%) **2g** als gelbliches, zähes Öl.  $^1\text{H}$ -NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 8.38 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.3 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.7 Hz; 2 H, 3,5-H von  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , 7.1–8.2 (m, signalreicher als bei **2b** als Folge der  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungen; 11 H, übrige Aromaten-H).

(4-Fluorphenyl)(4-nitrophenyl)(phenyl)phosphin (**1g**) und Di-(4-nitrophenyl)(phenyl)phosphin (**1b**). Die zuvor beschriebene **2b**, g-Mischfraktion (2.80 g) wurde mit 5 ml Trichlorsilan in 100 ml Benzol 12 h zum Sieden erhitzt, nach Abkühlen mit weiteren 3 ml  $\text{HSiCl}_3$  versetzt und abermals 4 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Aufarbeitung, wie früher beschrieben,<sup>7</sup> verblieben 2.44 g Phosphin-Gemisch, das an 300 g Kieselgel mit Benzol/Petrolether (9 : 1) chromatographiert wurde. Zunächst kamen 1.65 g **1g**, aus dessen Ethanol-Lösung 1.31 g kristallisierten; Schmp.  $78\text{--}80^\circ\text{C}$ , gelbe Blättchen. IR (KBr): 1348,  $1510\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 8.10 (schlecht aufgelöstes dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ): nicht aufgelöst; 2 H, 3,5-H von  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , 6.9–7.5 (m; 11 H, übrige Aromaten-H). MS (70 eV):  $m/e$  = 325 (100%,  $\text{M}^+$ ), 326 (22%,  $^{13}\text{C}$ — $\text{M}^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{FNO}_2\text{P}$  (325.3) Ber.: C, 66.47; H, 4.03; N, 4.31; P, 9.52. Gef.: C, 66.44; H, 4.02; N, 4.37; P, 9.64. Molmasse 342 (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ).

Danach wurden 298 mg **1b** als grünelbes, zähes Öl eluiert, aus dessen Ethanol-Lösung 206 mg kristallisierten; Schmp.  $132\text{--}137^\circ\text{C}$ , gelb. MS (70 eV): 352 (100%,  $\text{M}^+$ ), 353 (20%,  $^{13}\text{C}$ — $\text{M}^+$ ). Analog wurden 846 mg (2.30 mmol) reines **2b** mit 2 ml  $\text{HSiCl}_3$  in 25 ml Benzol reduziert und an 50 g Kieselgel chromatographiert; Ausb. 634 mg (78%), Schmp.  $132\text{--}136^\circ\text{C}$  (aus Methanol).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.18 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 1.3 Hz; 4 H, 3,5-H von  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , 7.2–7.6 (m; 9 H, übrige Aromaten-H).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = +4.56 (Kopplung angedeutet, aber nicht aufgelöst).  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$  (352.3) Ber.: C, 61.37; H, 3.72; N, 7.95. Gef.: C, 60.98; H, 3.92; N, 7.83.

Methyl-di(4-nitrophenyl)(phenyl)phosphonium-iodid (**4b**). Eine Lösung von 341 mg (0.97 mmol) **1b** und 0.24 ml Methyljodid in 25 ml Benzol wurde 2 d bei Raumtemp. aufbewahrt, dann 2 h zum Sieden erhitzt und eingedampft und der Rückstand in Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von Diethylether bis zur Trübung kristallisierten sehr langsam 121 mg (25%) **4b** aus, Schmp.  $238\text{--}241^\circ\text{C}$ . IR (KBr): 1350,  $1526\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 3.34 (d,  $^2J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 15 Hz; 3 H,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 8.54 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.5 Hz; 4H, 3,5-H von  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.7–8.4 (m; 9H, übrige Aromaten-H).  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{IN}_2\text{O}_4\text{P}$  (494.2) Ber.: I, 25.68; N, 5.67. Gef.: I, 24.68; N, 5.58.

Di(4-nitrophenyl)(phenyl)phosphinsulfid (**3b**). 15.30 g (46.4 mmol) **3e**<sup>7</sup> und 6.40 g (103 mmol) Lithiumnitrit-Semihydrat<sup>22</sup> wurden in 90 ml HMPT 9.5 h auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt und die Mischung ähnlich, wie für **2b**, g beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Chromatographie an 350 g Kieselgel eluierte Methylenchlorid zunächst **3b** und danach 2.96 g (18%) **3g**, das nicht kristallisierte und nach  $^1\text{H}$ -NMR noch verunreinigt war:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 8.16 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 8.8 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.5 Hz; 2 H, 3,5-H von  $4\text{-O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , 7.3–8.0 (m, signalreich; 11 H, übrige Aromaten-H von **3g**), 7.05 (dd,  $J$  = 9.0 und 2.5 Hz; ca. 2.5 H, überzählig).

**3b** (4.62 g; 26%) fiel als Öl an, das aus Methanol kristallisierte; Schmp.  $102\text{--}105^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 8.38 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 8.5 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.5 Hz; 2 H, 3,5-H von  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.5–8.3 (m; 9 H, übrige Aromaten-H).  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}$  (384.4) Ber.: C, 56.25; H, 3.41; N, 7.29; S, 8.34. Gef.: C, 56.15; H, 3.68; N, 7.29; S, 8.22.

Di(4-fluorphenyl)(4-nitrophenyl)phosphin (**1h**), (4-Fluorphenyl)-di(4-nitrophenyl)phosphin (**1i**) und Tri(4-nitrophenyl)phosphin (**1c**). 20.05 g (60.4 mmol) **2f**<sup>23</sup> und 11.0 g (177 mmol)  $\text{LiNO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>22</sup> wurden in 60 ml HMPT 7 h auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Aufarbeitung, wie beschrieben, verblieben 19.5 g eines HMPT-haltigen, teilweise kristallinen Produkts, aus dessen Benzol-Lösung 2.57 g eines **2c**, h, i-Gemischs auskristallisierten. Der Rückstand der eingedampften Mutterlauge wurde an 400 g Kieselgel mit Methylenchlorid/Ethylacetat (10 : 1) chromatographiert. Nach Vorfraktionen kamen 7.05 g **2c**, h, i-Gemisch, aus dessen Ethanol-Lösung 2.13 g eines an **2c** angereicherten Produkts kristallisierten. Aus diesem wurden durch Drucksäulenchromatographie an 200 g Kieselgel in Methylenchlorid 204 mg **2c** abgetrennt, Schmp.  $202\text{--}203^\circ\text{C}$  (aus Ethanol) (Schmp. Lit.:<sup>10</sup>  $> 300^\circ\text{C}$ ). IR (KBr): 1208 (PO), 1347, 1523 ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 8.00 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 11.8 Hz; 6 H, 2,6-H), 8.40 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}$ — $^1\text{H}$ ) = 8.8 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}$ — $^{31}\text{P}$ ) = 2.0 Hz; 6 H, 3,5-H).  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  =  $-28.30$  (t,  $^3J$  ( $^{31}\text{P}$ — $^1\text{H}$ ) = 11 Hz). MS (70 eV):  $m/e$  = 413 (100%,  $\text{M}^+$  und  $^{13}\text{C}$ — $\text{M}^+ - 1$ ), 412 (77%,  $\text{M}^+ - 1$ ), 414 (19%,  $^{13}\text{C}$ — $\text{M}^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{P}$  (413.3) Ber.: C, 52.31; H, 2.93; N, 10.17. Gef.: C, 52.42; H, 3.03; N, 10.39.

**2c**, h, i-Gemisch-Fractionen der letzten Chromatographie wurden zusammen mit dem Rückstand der Mutterlauge der Ethanol-Kristallisation in 100 ml Benzol mit 5 ml Trichlorsilan 9.5 h, dann nach Zugabe weiterer 5 ml  $\text{HSiCl}_3$  abermals 13 h zum Sieden erhitzt. Auf die gleiche Weise wurden die beschriebenen 2.57 g Oxid-Gemisch reduziert (100 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 5 ml  $\text{HSiCl}_3$ , 17 h Rückfluss). Aufarbeitung wie

beschrieben und gemeinsame Chromatographie an 330 g Kieselgel in Benzol führte zu 2.25 g (11%) **1h**, 2.54 g (11%) **1i** und 1.03 g (4%) **1c** (Ausbeuten bezogen auf **2f**).

**1h**: derbe, gelbe Kristalle, Schmp. 101–102°C (aus Methanol). IR (KBr): 1340, 1512  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 8.21 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 8.3 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 1.3 Hz; 2 H, 3,5-H von 4- $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.1–7.7 (m; 10 H, übrige Aromaten-H). MS (70 eV):  $m/e$  = 343 (100%,  $\text{M}^+$ ), 344 (19%,  $^{13}\text{C}-\text{M}^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{NO}_2\text{P}$  (343.3) Ber.: C, 62.98; H, 3.53; N, 4.08; P, 9.02. Gef.: C, 63.14; H, 3.51; N, 4.14; P, 9.08.

**1i**: gelb, Schmp. 164–165°C (aus Methanol). IR (KBr): 1342, 1510 ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 8.24 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 8.3 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ )  $\approx$  1.8 Hz (nicht völlig aufgelöst); 4 H, 3,5-H von 4- $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.1–7.7 (m; 8 H, übrige Aromaten-H). UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 262 nm ( $\epsilon_{\text{max}}$  = 35200), Schultern bei 272, 282, 304 nm. MS (70 eV):  $m/e$  = 370 (100%,  $\text{M}^+$ ), 371 (19%,  $^{13}\text{C}-\text{M}^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{FN}_2\text{O}_4\text{P}$  (370.3) Ber.: C, 58.39; H, 3.27; N, 7.57; P, 8.36. Gef.: C, 58.29; H, 3.30; N, 7.72; P, 8.40.

**1c**: gelbe Blättchen, Schmp. 197°C/Zers. (aus Ethanol). IR (KBr): 1344, 1510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.21 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 8.8 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ )  $\approx$  1.5 Hz (nicht völlig aufgelöst); 6 H, 3,5-H), 7.47 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 8.8 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 7.0 Hz; 6 H, 2,6-H).  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = +5.09 (p,  $^3J$  ( $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ ) = 7.3 Hz). MS (70 eV):  $m/e$  = 397 (intensivster Peak über  $m/e$  = 118;  $\text{M}^+$ ), 398 (21% von  $m/e$  = 397,  $^{13}\text{C}-\text{M}^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}$  (397.3) Ber.: C, 54.42; H, 3.04; N, 10.58; P, 7.80. Gef.: C, 54.41; H, 3.11; N, 10.57; P, 7.73. Molmasse: 430 (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ).

**1c** bildete in Benzol in 48 h bei Raumtemp. sowie in 10 h bei 80°C mit Methyljodid kein **4c**. Aus einer Lösung von 50 mg **1c** und 0.1 ml  $\text{CH}_3\text{I}$  in 30 ml Ethylacetat schieden sich nach 5 d 15 mg (22%) gelbliche Nadeln ab: **4c**, Schmp. 249–251°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ):  $\delta$  = 3.41 (d,  $^2J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 15 Hz; 3 H,  $\text{P}-\text{CH}_3$ ), 8.17 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 13.3 Hz; 6 H, 2,6-H), 8.63 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 2.8 Hz; 6 H, 3,5-H).

Sulfid **3c**: 255 mg (0.65 mmol) des auch hier nicht sehr reaktiven Phosphins **1c** wurden mit 85 mg ( $\frac{1}{8} \cdot 2.66$  mmol  $\text{S}_8$ ) Schwefel in 50 ml zum Sieden erhitzt und das Produkt an 50 g Kieselgel in Methylchlorid chromatographiert; Ausb. 193 mg (70%), von denen aus Methanol/Wasser 82 mg als farbl. Blättchen kristallisierten, Schmp. 218–220°C. IR (KBr): 1348, 1520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.35 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 8.5 Hz,  $^4J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 2.5 Hz; 6 H, 3,5-H), 7.92 (dd,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) = 9.0 Hz,  $^3J$  ( $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ ) = 12.5 Hz; 6 H, 2,6-H). MS (70 eV):  $m/e$  = 429 (100%,  $\text{M}^+$ ), 430 (19%,  $^{13}\text{C}-\text{M}^+$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_6\text{PS}$  (429.3) Ber.: C, 50.36; H, 2.82; N, 9.78; S, 7.47. Gef.: C, 50.31; H, 2.87; N, 9.87; S, 7.52.

## DANK

Für die Elementaranalysen standen Mittel des Fonds der chemischen Industrie zur Verfügung. Wir danken dem Verband der chemischen Industrie für die Unterstützung.

## LITERATUR

- <sup>†</sup> 16. Mittel.: G. P. Schiemenz und M. Finzenhagen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 1476, 2097.
- \* 6. Mittel.: loc. cit.<sup>7</sup>
1. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 3023.
2. G. P. Schiemenz und H.-U. Siebeneick, *Phosphorus*, **1**, 179 (1971).
3. G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.*, **99**, 514 (1966).
4. G. P. Schiemenz und M. Finzenhagen, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 2126.
5. H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, *Chem. Ber.*, **98**, 171 (1965).
6. G. P. Schiemenz und J. Thobe, *Chem. Ber.*, **99**, 2663 (1966); G. P. Schiemenz und H.-U. Siebeneick, *Chem. Ber.*, **102**, 1883 (1969); G. P. Schiemenz und H. Kaack, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 1494.
7. G. P. Schiemenz, M. Finzenhagen und P. Nielsen, vorstehend.
8. R. F. de Ketelaere, E. G. Claeys und G. P. van der Kelen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80**, 253 (1971).
9. R. F. de Ketelaere, G. P. van der Kelen und Z. Eeckhaut, *Phosphorus*, **5**, 43 (1974).
10. Hsien-Hsuan Hsieh, Ph.D. Thesis, University of Pittsburgh 1964, S. 107. Wir danken Herrn Prof. C. E. Griffin für ein Exemplar der Dissertation.
11. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron*, **27**, 5723 (1971).
12. H. Schindlbauer, *Mh. Chem.*, **96**, 1793 (1965).
13. Vgl. G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 2729.
14. Vgl. G. P. Schiemenz und K. Röhlk, *Chem. Ber.*, **104**, 1722 (1971).
15. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 386, Verlag Chemie, Weinheim 1959.



16. P. M. Bugai, *Ž. obščej Chim.*, **26**, 1729 (1956); *Chem. Abstr.*, **51**, 854g (1957).
17. G. P. Schiemenz, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 439 (1969).
18. G. P. Schiemenz, *Naturwissenschaften*, **53**, 476 (1966).
19. L. Doub und J. M. Vandenbelt, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2714 (1947).
20. G. V. Ratovskii, A. M. Panov, V. I. Glukhikh, G. A. Kalabin, V. I. Dmitriev und I. A. Aliev, *Ž. obščej Chim.*, **51**, 1504 (1981), *J. Gen. Chem. (USSR)*, **51**, 1276 (1981); A. M. Panov, G. V. Ratovskii und V. I. Dmitriev, *Ž. obščej Chim.*, **53**, 1670 (1983), *J. Gen. Chem. (USSR)*, **53**, 1501 (1983).
21. Nach Vorarbeiten von M. Finzenhagen, Dissertation, Univ. Kiel 1973.
22. W. C. Ball und H. H. Abram, *J. Chem. Soc.*, **103**, 2130 (1913).
23. H. Schindlbauer, *Chem. Ber.*, **100**, 3432 (1967).