

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>

PHOSPHORVERBINDUNGEN UNGEWÖHNLICHER KOORDINATION, 6.¹ ABFANGVERSUCHE VON PHENYL-THIOXOUND PHENYL-SELENOXOPHOSPHAN MIT PROTISCHEN NUKLEOPHILEN

Rita Hussong^a; Heinrich Heydt^a; Manfred Regitz^a

^a Fachbereich Chemie der Universität, Kaiserslautern

To cite this Article Hussong, Rita , Heydt, Heinrich and Regitz, Manfred(1985) 'PHOSPHORVERBINDUNGEN UNGEWÖHNLICHER KOORDINATION, 6.¹ ABFANGVERSUCHE VON PHENYL-THIOXOUND PHENYL-SELENOXOPHOSPHAN MIT PROTISCHEN NUKLEOPHILEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 25: 2, 201 – 212

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508072735

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508072735>

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.

PHOSPHORVERBINDUNGEN UNGEWÖHNLICHER KOORDINATION, 6.¹ ABFANGVERSUCHE VON PHENYL-THIOXO- UND PHENYL-SELENOXOPHOSPHAN MIT PROTISCHEN NUKLEOPHILEN

RITA HUSSONG, HEINRICH HEYDT und MANFRED REGITZ*

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

(Received April 10, 1985)

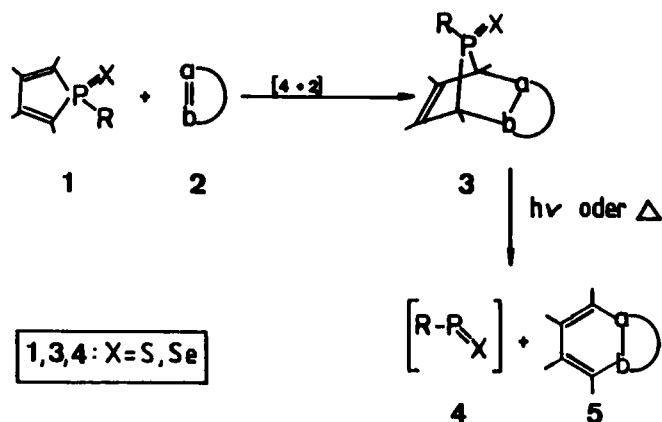
The thioxophosphole **6** undergoes Diels-Alder reaction with the triazolidindiones **7a** and **b** to the adducts **8a** and **b**. Analogously **11a** and **b** are formed from the selenoxophosphole **9** and the maleic acid derivatives **10a** and **b**. The triazolidindion reactions of **6**, **9** and also of **12** suffer considerably under the presence of water. Apart from elemental sulfur and selenium on the one hand phosphole oxides (**15**) such as secondary products and triazolidindiones (**19**) on the other hand are formed. Thermolysis of the Diels-Alder adducts **8a** and **b** in toluene proceeds under [4 + 1] cycloreversion to **20** and phenyl thioxophosphan (**21**) which is trapped by alcohols (**22**, **24**) under production of phosphinothioates (**23**, **25**). Phenyl selenoxophosphane (**27**) is generated by photochemical decomposition of **11a** and **b**. The trapping reaction with methanol leads to the phosphinoselenoate **29** which is transformed into the phosphonoselenoate **28** under the conditions of the photolysis.

Das Thioxophosphol **6** geht mit den Triazolidindionen **7a** und **b** Diels-Alder-Reaktion zu den Addukten **8a** und **b** ein. Analog entstehen **11a** und **b** aus dem Selenoxophosphol **9** und den Maleinsäurederivaten **10a** und **b**. Die Triazolidindion-Reaktionen von **6** und **9** und auch von **12** leiden erheblich unter der Anwesenheit von Wasser. Neben elementarem Schwefel bzw. Selen entstehen einerseits Phospholoxide (**15**) sowie Folgeprodukte und andererseits Triazolidindione (**19**). Die Thermolyse der Diels-Alder-Addukte **8a** und **b** in Toluol verläuft unter [4 + 1]-Cycloreversion zu **20** und Phenyl-thioxophosphan (**21**), das mit Alkoholen (**22**, **24**) unter Bildung von Thiophosphonigsäureestern (**23**, **25**) abgefangen wird. Phenyl-selenoxophosphan (**27**) wird durch photochemische Zersetzung von **11a** und **b** erzeugt. Die Abfangreaktion mit Methanol führt zum Selenoxophosphonigsäureester **29**, der unter den Photolysebedingungen in den Selenophosphonsäureester **28** umgewandelt wird.

EINLEITUNG

Die Chemie ungewöhnlich koordinierter Phosphorverbindungen hat in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung genommen, deren Ende noch nicht absehbar ist. Dies gilt insbesondere auch für Verbindungen mit $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphor² als deren bekannteste Vertreter wohl die Methylenphosphane ("Phosphaalkene") gelten dürfen; bei kinetischer Stabilisierung sind sie ohne weiteres zu isolieren.³ Darüberhinaus sind auch Verbindungen des gleichen Strukturtyps bekannt geworden, in denen der Phosphor eine Doppelbindung mit Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe eingeht. So gelingt es, sterisch aufwendig substituierte Iminophosphane⁴ oder auch Phos-

*Author to whom all correspondence should be addressed.



phanylidienphosphane⁵ herzustellen und deren Eigenschaften zu untersuchen. Im Gegensatz dazu stellen Oxo-⁶ und die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden Thioxo- und Selenoxophosphane nur hochreaktive, kurzlebige Zwischenstufen dar, die meistens durch Abfangreaktionen mit Alkoholen nachgewiesen werden.

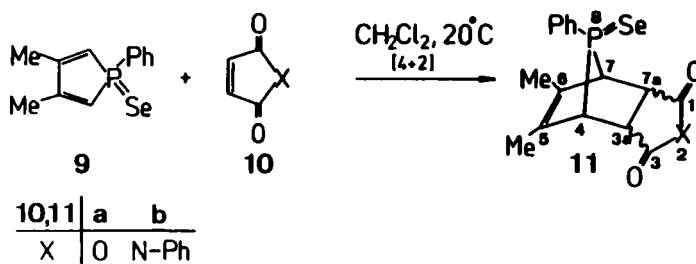
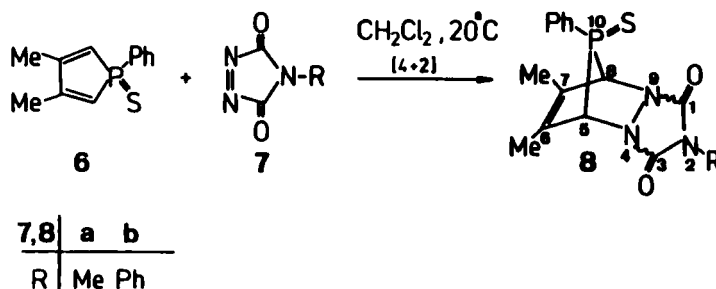
So erzeugt man etwa Phenyl-thioxophosphan (**21**) durch photochemische [4 + 1]-Cycloreversion von 2,5-Dihydro-1-phenylphosphol-1-sulfid.⁷ Häufiger geht man aber so vor, daß man die aus Phospholchalkoniden und Dienophilen erhaltenen Diels-Alder-Addukte photochemisch oder thermisch zersetzt ($1 + 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 + 5$);⁸⁻¹² auf diesem Wege wurde kürzlich auch erstmals Phenyl-selenoxophosphan erzeugt.¹² Die Enthalogenerung von Methylthiophosphonsäure-dichlorid mit Magnesium zu Methyl-thioxophosphan¹³ sowie die thermische Erzeugung von Thioxo-p-tolylphosphan aus Lawesson's Reagenz¹⁴ ist bisher nicht auf Verallgemeinerungsfähigkeit untersucht. In beiden Fällen wurden die erwähnten Thioxophosphane durch Fixierung in Metallkomplexen nachgewiesen.

Wir setzen uns in der vorliegenden Arbeit mit der Erzeugung der beiden Titelverbindungen aus den Phosphor-überbrückten Bicyclen **8** und **11** auseinander, berichten über Abfangreaktionen der Fragmente **21** und **27** und gehen auf ungewöhnlichen Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Thioxo- und Selenoxophospholen (**6**, **9**, **12**) mit Triazolindionen (**7a**, **b**) ein.

DIELS-ALDER-REAKTIONEN VON **6** UND **9**

Setzt man das Thioxophosphol **6** in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit den Triazolindionen **7a** und **b** um, so erhält man die Diels-Alder-Addukte **8a** und **b** (34 bzw. 49%) als endo/exo-Isomerengemische (9:1 bzw. 7:3, ¹H-NMR-spektroskopisch;¹⁵ die Konfiguration am Brückenphosphor ist einheitlich mit anti-Phenylrest und syn-Thioxogruppe (s. später). Durch wiederholtes Umkristallisieren der Isomerengemische lassen sich endo-**8a** und **b** rein erhalten.

Das Selenoxophosphol **9** reagiert im Gegensatz zu **6** bei Raumtemperatur nicht mehr mit den Triazolindionen **7a** und **b**. Da sich drastischere Reaktionsbedingungen schon wegen der Gefahr der Phenyl-selenoxophosphan-Abspaltung aus den



Cycloaddukten von selbst verboten, wurde die Umwandlung von **9** in fragmentierungsfähige Bicyclen mit den Maleinsäurederivaten **10a** und **b** ausgeführt; hierbei entstehen die Addukte **11a** und **b** (49 bzw. 72%). Der Phenylrest an P-8 nimmt erneut die anti-Position ein; der endo/exo-Frage, die für unser Vorhaben ohne Belang ist, wurde nicht weiter nachgegangen, doch darf man aufgrund von Analogiefällen endo-Anordnung des ursprünglichen Dienophils annehmen.^{8,11}

Die Diels-Alder-Addukte **8** und **11** besitzen C_s -Symmetrie, was sich auch in den linienarmen NMR-Spektren ausdrückt. Die 6,7-Methylgruppen von endo-**8a** und **b** sowie die 5,6-Methylreste von **11a** und **b** treten jeweils als Dubletts bei $\delta = 1.58$ – 1.75 mit $^4J_{P,H}$ -Kopplungen von 1.5–2.2 Hz in Resonanz (s. Tabelle I). Diese relative Hochfeldlage wird dem anti-Phenylrest an P-10 zugeschrieben und geht naturgemäß beim syn-Isomer verloren; auch die zuvor erwähnte P-Kopplung tritt nicht mehr auf.¹⁶

Die Wasserstoffatome in 5- und 8-Position von endo-**8a** und **b** absorbieren bei $\delta = 5.18$ bzw. 5.28 und sind mit einer $^2J_{P,H}$ -Kopplung von 1.5 Hz aufgespalten. Diese bemerkenswert kleine Kopplung tritt in ähnlichen Diels-Alder-Addukten nur bei endo-Anordnung des Dienophileites auf (im exo-Fall liegt sie um 4 Hz) und wird auch bei **8a** und **b** zur Klärung der Stereochemie an der Bindung N-4/N-9 herangezogen.¹⁷

Die Gerüstkohlenstoffe C-1,3,5 und 8 von endo-**8a** und **b** sowie C-1,3,3a,4,7 und 7a von **11a,b** lassen sich in den ^{13}C -NMR-Spektren eindeutig zuordnen, während die olefinischen Kohlenstoffe aller Addukte durch Aromaten-C überlagert sind (s. auch Tabelle I). Die Brückenkohlenstoffe C-5,8 sowie C-4,7 erscheinen als Dubletts bei $\delta = 68.87$ und 69.04 (endo-**8a,b**) bzw. $\delta = 52.37$ und 52.40 (**11a,b**) mit $^1J_{P,C}$ -Kopplungen von 43.64–49.30 Hz. Entsprechende Kopplungen von 7-Oxo-7-phosphanornbornadienen betragen etwa 60 Hz.¹⁸ Auch die C-Atome 3a und 7a von **11a,b** sind

TABELLE I
Spektroskopische Daten der Cycloaddukte **8a,b** und **11a,b**

Cyclo- addukt	IR(KBr) $\nu(\text{cm}^{-1})$	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)^a$ $\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)^b$ $\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$	$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)^c$ $\delta(\text{ppm}), J(\text{Hz})$
endo-8a^d	1460 (P-Phenyl), 1730, 1785 (C=O)	1.75 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5, 6,7\text{-CH}_3$), 3.13 (s, 2-CH_3) 5.18 (d, $^2J_{\text{PH}} = 1.5, 5,8 - \text{H}$)	13.62, 25.95 ($2,6,7\text{-CH}_3$), 68.87 ($^1J_{\text{PH}} = 49.3, ^1J_{\text{HC}} = 168.1$, C-5,8), 158.51 (C-1,3) ^e	79.72 (P-10)
	endo-8b^f 1450 (P-Phenyl), 1720, 1790 (C=O)	1.73 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5, 6,7\text{-CH}_3$), 5.25 (d, $^2J_{\text{PH}} = 1.5, 5,8\text{-H}$)	14.09 ($6,7\text{-CH}_3$) 69.04 ($^1J_{\text{PC}} = 49.2, ^1J_{\text{HC}} = 141.5$, C-5,8), 156.19 (C-1,3)	79.99 (P-10)
				102.64 ($^1J_{\text{Se,P}} = 757, \text{P-8}$)
11a	1430 (P-Phenyl), 1770, 1850 (C=O)	1.60 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.1, 5,6\text{-CH}_3$), 3.48-3.68 (m, $3a,7a\text{-H}$), 4.42-4.62 (m, $4,7\text{-H}$)	15.24, 15.28 ($5,6\text{-CH}_3$), 46.05 ($^2J_{\text{PC}} = 20.64, ^1J_{\text{HC}} = 149.13$, C-3a,7a), 52.37 ($^1J_{\text{PC}} = 43.64, ^1J_{\text{HC}} = 156.09$, C-4,8), 170.10, 170.45 (C-1,3)	
	11b 1450 (P-Phenyl), 1640, 1790 (C=O)	1.58 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.2, 5,6\text{-CH}_3$), 3.54-3.74 (m, $3a,7a\text{-H}$), 4.31-4.47 (m, $4,7\text{-H}$)	15.16, 15.20 ($5,6\text{-CH}_3$), 44.87 ($^2J_{\text{PC}} = 20.19, ^1J_{\text{HC}} = 146.54$, C-3a,7a), 52.40 ($^1J_{\text{PC}} = 44.70, ^1J_{\text{HC}} = 153.61$, C-4,7), 175.05, 175.37 (C-1,3)	104.33 ($^1J_{\text{Se,P}} = 754, \text{P-8}$)

^a Phenyl-H sind nicht aufgeführt.

^b Phenyl-C sind nicht aufgeführt; Meßfrequenz 50.28 MHz.

^c Meßfrequenz 80.82 MHz.

^d $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **exo-8a**: 1.88 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5, 6,7\text{-CH}_3$), 3.13 (s, 2-CH_3), 5.10 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.0, 5,8\text{-H}$).

^e In CD_3CN .

^f $^1\text{H-NMR}$ -Daten für **exo-8b**: 1.88 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5, 6,7\text{-CH}_3$), 5.17 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.0, 5,8\text{-H}$).

noch durch Phosphor aufgespalten ($^2J_{\text{P,C}} = 20.19$ bzw. 20.64 Hz) (weitere Daten s. Tabelle I).

Die ^{31}P -NMR-Daten der Cycloaddukte spiegeln die Tatsache wider, daß sich der Phosphor in einer winkelgespannten Brücke befindet. Dies äußert sich in einer markanten Tieffeldlage (vgl. Tabelle I) relativ zur ^{31}P -Resonanz nichtwinkelgespannter Phosphorheterocyclen;¹⁹ hierbei fällt die größere Entschirmung des Selenoxo-Phosphors von **11** gegenüber dem Thioxo-Phosphor von **8** auf. Schließlich sei auf die Se-Satelliten in den ^{31}P -Spektren von **11a** ($^1J_{\text{P,Se}} = 757$ Hz) und **11b** ($^1J_{\text{P,Se}} = 754$ Hz) verwiesen.

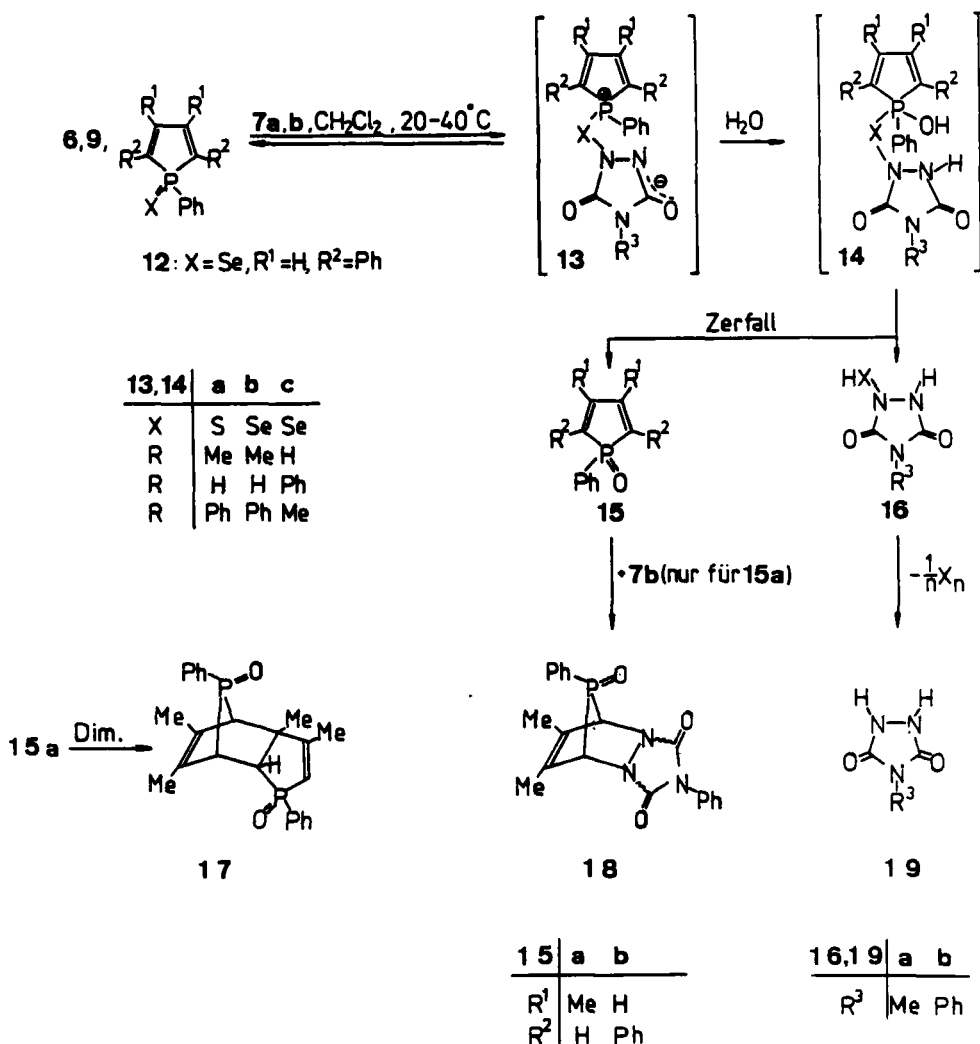
WASSEREINFLUSS

Bei ersten Umsetzungen von **6** mit **7** entstanden—da zunächst nicht unter striktem Ausschluß von Wasser gearbeitet wurde—komplexe Produktgemische, die auch die Cycloaddukte **8** enthielten. Wir nahmen dies zum Anlaß, den Einfluß von Wasser auf obige Reaktion zu untersuchen und haben die Selenoxophosphole **9** und **12** miteinbezogen.

Bei der 1 : 1-Umsetzung von **6** mit **7b** in einer Dichlormethan/Wasser-Emulsion, die stark exotherm ist, bildet sich Schwefelwasserstoff, elementarer Schwefel sowie ein nicht auftrennbares Gemisch aus dem Triazolindionaddukt **18** und dem Triazolindion **19b**. Trotzdem ist **18** eindeutig ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert; **19b** wird durch Oxidation mit *N*-Bromsuccinimid zu **7b** identifiziert. Schließlich bleibt noch ein Teil der Ausgangsverbindung **6** unverändert. Wählt man dagegen ein Reaktandenverhältnis von 1 : 2 bei sonst gleichen Bedingungen, so reagiert das Thioxophosphol vollständig ab.

Grundsätzlich analog spielt sich die 1 : 1-Umsetzung des Selenoxophosphols **9** (das nicht komplett abreagiert) mit **7b** in Dichlormethan/Wasser ab. Neben elementarem Selen wird das Triazolindion **19b** sowie ein Substanzgemisch, das u.a. das Oxophospholdimer **17** und das Triazolindion-Addukt **18** enthält (^{31}P -NMR-spektroskopisch; ^1H -NMR-Daten von **18** s. experimenteller Teil), isoliert. Schließlich kann aus der Umsetzung **12** + **7a** neben Selen noch das phenylsubstituierte, weniger reaktive Oxophosphol **15b** unmittelbar isoliert werden. Es ist bemerkenswert, daß weder **9** noch **12** bei Wasserausschluß [4 + 2]-Cycloaddition mit **7** eingehen.

Um dieses überraschende Resultat zu erklären, nehmen wir an, daß in einem ersten, reversiblen Reaktionsschritt ein Phosphoniumtriazolid (**13**) gebildet wird, indem der Schwefel bzw. das Selen der Phosphole den hochelektrophilen Stickstoff von **7** angreifen.^{20,21} Ist nun Wasser zugegen, so wird dieses zu **14** addiert, womit endgültig der Rückweg zu den Edukten abgeschnitten ist. Für den Zerfall des Phosphorans in das Oxophosphol **15** und das Triazolidin **16** gibt es eine unmittelbare Parallele in der Bildung tertiärer Phosphanoxide aus Phosphoniumsalzen unter Hydrolysebedingungen, wobei Hydroxyphosphorane als Zwischenstufen auftreten.²² Das hochreaktive 1,3-Dien **15a**^{23,24} dimerisiert entweder zu **17** oder geht Diels-Alder-Reaktion mit **7b** zu **18** ein. Verbleibt noch die Bildung von Schwefel bzw. Selen zu erklären: Sie geht von **16** aus und ist mit dem Entstehen von **19** verbunden. Auch die bei der Reaktion **6** + **7b** beobachtete H_2S -Entwicklung kann von **16** ausgehen und zur Rückbildung von **7b** führen, das erneut in den Reaktionscyclus eintritt.



THERMOLYSE VON 8a,b

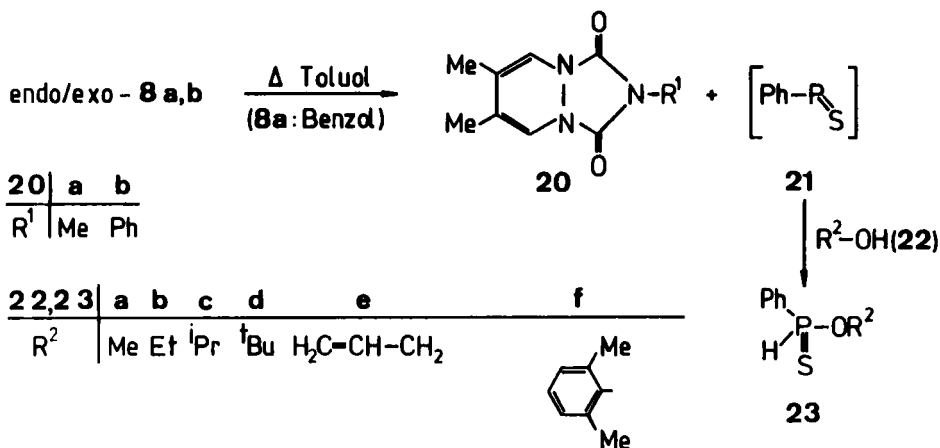
Erhitzt man endo/exo-**8a** in Benzol/Methanol, so zerfällt dieses in das Dihydropyridazin **20a** sowie Phenyl-thioxophosphan (**21**), das durch das protische Nukleophil unter Bildung des Thiophosphonigsäureesters **23a** (63%) abgefangen wird. Analog erhält man aus endo/exo-**8b** und den Alkoholen **22a-e** bzw. 2,6-Dimethyl-phenol (**22f**) in siedendem Toluol die Thiophosphonigsäureester **23a-f** (48–69%, Ausnahme **23f**: 29%) sowie **20b**. Die Freisetzung des hochreaktiven Phenyl-thioxophosphans (**21**) geht sicher mit der Aufhebung von Ringspannung einher. Selbst OH-Verbindungen mit sterisch aufwendigen Resten wie **22d** und **f** sind geeignete Abfangreagenzien.

Die Thiophosphonigsäureester sind elementaranalytisch und vor allem durch Kernresonanzspektroskopie (s. Tabelle 2) abgesichert. In den ¹H-NMR-Spektren

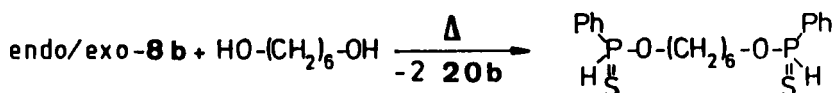
TABELLE II

¹H-NMR- und ³¹P-NMR-spektroskopische Daten der Phenyl-thiophosphonigsäure-O-alkyl(aryl)ester **23a–f**

Thiophos- phonig- säureester	H-P (¹ J _{P,H})	¹ H-NMR(CDCl ₃), δ(ppm), J(Hz) ^a Andere Signale	³¹ P-NMR(CDCl ₃), δ(ppm) P (Literaturwerte)
23a	8.26 (540)	3.70 (d, ³ J _{P,H} = 12.5, OCH ₃)	69.59
23b	8.27 (540)	1.33(t, ³ J _{H,H} = 6.7, OCH ₂ CH ₃), 3.90–4.37 (m, OCH ₂ CH ₃) ^b	65.81 (65.0, ¹ J _{P,H} = 540) (65.3, ¹ J _{P,H} = 544)
23c	8.33 (537)	1.22, 1.38 (d, ³ J _{H,H} = 6.3, OCHCH ₃), 4.84 (dh, ³ J _{P,H} = 12.6, ³ J _{H,H} = 6.3, OCHCH ₃)	62.45
23d	8.45 (525)	1.60 (s, OCCCH ₃),	51.67
23e		4.12–4.85, 5.15–5.48 und	66.66
23f	8.68 (538)	5.72–6.12 (m, OCH ₂ –CH=CH ₂), 2.23 (s, CH ₃ -Phenyl)	64.30

^aPhenyl-H sind nicht aufgeführt.^bAB-Teil eines ABM₃X-Systems; nicht aufgelöst.

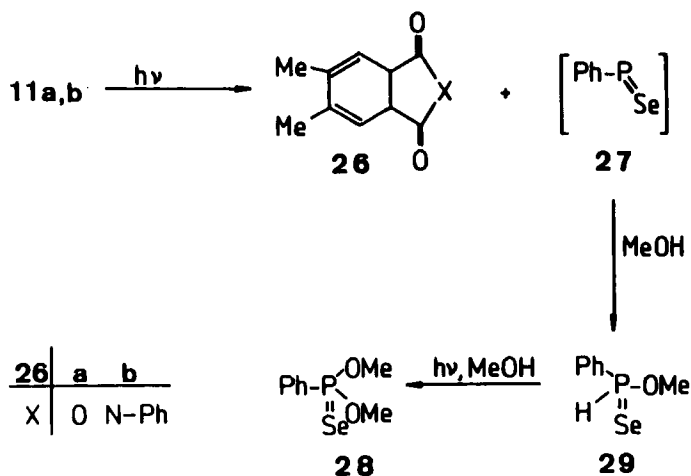
treten PH-Signale im Bereich von $\delta = 8.26\text{--}8.68$ auf, die durch Phosphorkopplungen von 525–540 Hz aufgespalten sind. Die Größe dieser Kopplung bestätigt, daß die Abfangprodukte $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor besitzen und schließt durchaus denkbare Alkoxy(Aryloxy)-mercapto-phenylphosphan-Tautomere von vorneherein aus. Die Thiophosphonigsäureester **23b,c** und **e** enthalten diastereotopie Gruppen, was im Falle von **23c** am Auftreten zweier Methyl dubletts für den Isopropylrest zum Ausdruck kommt (s. Tabelle II).²⁵ Auch die ³¹P-NMR-Daten ($\delta = 51.67\text{--}69.59$) liegen in einem für $\lambda^5\sigma^4$ -Phosphor typischen Absorptionsbereich.²⁶ Es fällt auf, daß die P-Resonanz bei zunehmendem Substitutionsgrad der Ester-Alkylgruppe systematisch zu höherem Feld verschoben wird (**23a** → **23b** → **23c** → **23d**, s. Tabelle II). Die literaturbekannte Phosphorresonanz von **23b** stimmt innerhalb der Fehlengrenzen mit dem von uns gemessenen Wert überein.^{27,28}



Schließlich konnte das aus endo/exo-**8b** thermisch erzeugte **21** auch mit dem bifunktionellen Alkohol **24** abgefangen werden. Der aus dieser Reaktion hervorgehende Bis(thiophosphonigsäureester) **25** zeigt die gleichen NMR-spektroskopischen Charakteristika wie die Monoester **23** (s. experimenteller Teil).

PHOTOLYSE VON **11a,b**

Versuche, Phenyl-selenoxophosphan (**27**) in siedendem Toluol aus **11a** und **b** zu erzeugen, scheiterten an der thermischen Stabilität der Diels-Alder-Addukte. Photochemisch läßt sich dagegen die Phosphorbrücke glatt in Toluol/Methanol eliminieren; dabei muß allerdings eine Folgereaktion von primär aus **27** und Methanol gebildetem Phenyl-selenophosphonigsäure-methylester (**29**) in Kauf genommen werden.



Nach einer Bestrahlungsdauer von einer Stunde hat sich im Falle von **11a** ein 1:1-Gemisch der beiden Ester **29** und **28** gebildet [$^1\text{H-NMR}$: **29**: $\delta = 8.83$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 540$ Hz, PH), 3.63 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 15.2$ Hz, POCH_3); **28**: $\delta = 3.72$ (d, $^3J_{\text{P,H}} = 14.2$ Hz, POCH_3)]. Nach insgesamt drei Stunden schließlich ist das primäre Abfangprodukt **29** fast völlig in den Phenyl-selenophosphonsäureester **28** (64%)²⁹ umgewandelt. Unseres Wissens ist diese Photoreaktion bisher nicht bekannt, wohl aber die analoge Umwandlung von Phenyl-thiophosphonigsäure-methylester in Phenyl-thiophosphonsäure-dimethylester (**29** \rightarrow **28**, S statt Se).⁷

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler FP 61 (Aufheizrate $1^\circ\text{C}/\text{min}$). Elementaranalysen: Perkin-Elmer Analyzer 240. IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spektrometer 397. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 200 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). Säulenchromatographie: Kieselgel Macherey & Nagel 0.063–0.2 mm; der Fortgang der Trennungen wurde an DC-Fertigplatten Macherey & Nagel Polygram SIL G/UV₂₅₄ mit den für die Säulenchromatographie verwendeten Fließmitteln verfolgt. Alle verwendeten Lösungsmittel waren destilliert und wasserfrei.

Ausgangsverbindungen. Phospholsulfid **6**,³⁰ Phospholselenide **9**³¹ und **12**,³² Triazoldione **7a**³³ und **7b**.³³

DIELS-ALDER-ADDUKTE³⁴

endo-5,9-Dihydro-2,6,7-trimethyl-10anti-phenyl-5,8-phosphiniden-1H-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-1,3(2H)-dion-10-sulfid (8a). Zu der Lösung von 0.44 g (2.00 mmol) **6** in 20 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 20°C die Lösung von 0.23 g (2.03 mmol) **7a** in 30 ml Dichlormethan. Nach 5 h wird das nunmehr farblose Reaktionsgemisch i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Aceton/Diethylether (1 : 2) umkristallisiert. Ausb. 0.23 g (34%) farblores *endo/exo-8a* (Isomerenverhältnis 9 : 1, ¹H-NMR-spektroskopisch). Wiederholtes Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch liefert isomeren-freies *endo-8a* vom Zers.-P. 127°C (Lit.⁸: 128°C). Spektroskopische Daten s. Tabelle I. C₁₅H₁₆N₃O₂PS (333.34) (mit 4% Aceton³⁵: Ber.: C, 54.38; H, 5.07; N, 12.08. Gef.: C, 53.9; H, 5.28; N, 11.8.

endo-5,8-Dihydro-6,7-dimethyl-2,10anti-diphenyl-5,8-phosphiniden-1H-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-1,3(2H)-dion-10-sulfid (8b). Zu der Lösung von 5.99 g (27.20 mmol) **6** in 30 ml Dichlormethan gibt man unter Rühren bei 20°C 4.77 g (27.20 mmol) **7b**. Die anfangs tiefrote Lösung entfärbt sich innerhalb weniger min und beginnt zu siedeln. Man kühlt auf Raumtemp. ab, dampft i. Vak. bis auf etwa 10 ml ein, versetzt mit 30 ml Diethylether, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht mit Diethylether nach. Ausb. 5.27 g (49%) blaßgelbes *endo/exo-8b* (Isomerenverhältnis 5 : 1, ¹H-NMR-spektroskopisch). Wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether (1 : 1) liefert 1.92 g (18%) isomerenfreies, farblores *endo-8b* vom Zers.-P. 160°C. Spektroskopische Daten s. Tabelle I. C₂₀H₁₈N₃O₂PS (395.40): Ber.: C, 60.75; H, 4.59; N, 10.63. Gef.: C, 60.6; H, 4.64; N, 10.6.

5,6-Dimethyl-8anti-phenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-phosphiniden-isobenzofuran-1,3-dion-8-selenid (11a). Die Lösung von 2.16 g (8.08 mmol) **9** und 1.26 g (12.85 mmol) **10a** in 10 ml Dichlormethan wird 15 h bei 20°C belassen, i. Vak. eingedampft und der Rückstand an 50 g Kieselgel mit 500 ml Essigsäure-ethylester chromatographiert. Das so erhaltene Rohprodukt wird noch mit 40 ml Dichlormethan/Diethylether (1 : 6) bei 0°C behandelt und abgesaugt. Ausb. 1.49 g (49%) farblores **11a** vom Schmp. 178°C. Spektroskopische Daten s. Tabelle I. C₁₆H₁₅O₃PSe (365.21): Ber.: C, 52.61; H, 4.14. Gef.: C, 52.3; H, 4.13.

5,6-Dimethyl-2,8anti-diphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-phosphiniden-isoindol-1,3-dion-8-selenid (11b). Die Lösung von 2.16 g (8.08 mmol) **9** und 2.22 g (12.82 mmol) **10b** in 30 ml Dichlormethan wird 15 h bei 20°C belassen und anschließend i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird bei 0°C mit 40 ml Dichlormethan/Diethylester (1 : 3) behandelt, der so erhaltene Niederschlag abgesaugt und aus Dichlormethan/n-Hexan (1 : 7) umkristallisiert. Ausb. 2.57 g (72%) farblores **11b** vom Zers.-P. 235–239°C. Spektroskopische Daten s. Tabelle I. C₂₂H₂₀NO₂PSe (440.32): Ber.: C, 60.01; H, 4.58; N, 3.18. Gef.: C, 59.8; H, 4.59; N, 3.2.

AUSWEICHREAKTIONEN IN GEGENWART VON WASSER

Umsetzung von 6 mit 7b. (a) 3.00 g (13.62 mmol) **6** in 7.5 ml Dichlormethan/2.5 ml Wasser werden unter Rühren bei 20°C mit 2.38 g (13.59 mmol) **7b** versetzt. Die anfangs tiefrote Lösung entfärbt sich innerhalb weniger min und beginnt zu siedeln. Im Gasraum über der Lösung läßt sich Schwefelwasserstoff mit Bleinitratpapier nachweisen. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in 50 ml Acetonitril suspendiert, wobei 190 mg (43%) Schwefel ungelöst bleiben. Der nach Entfernen des Acetonitrils verbleibende Rückstand besteht aus nicht umgesetztem **6** sowie **18** [NMR-Daten s. unter (b)] und **19b**³⁶ (¹H-NMR-spektroskopisch); er konnte nicht aufgetrennt werden.

(b) Die 1 : 2-Umsetzung von **6** mit **7b** gemäß vorstehendem Versuch liefert bei vergleichbarer Aufarbeitung lediglich ein aus **18** und **19b**³⁶ bestehendes Gemisch. Aus diesem lassen sich für **18** die folgenden NMR-Daten bestimmen: ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.90 (d, ⁴J_{P,H} = 1.5 Hz, 6,7-Me), 5.17 (d, ²J_{P,H} = 3.9 Hz, 5,8-H). ³¹P-NMR(CDCl₃): δ = 55.40, P-10).

Umsetzung von 9 mit 7b. 2.00 g (7.48 mmol) **9** in 10 ml Dichlormethan/3 ml Wasser werden unter Rühren bei 0°C mit 1.31 g (7.48 mmol) **7b** versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion (ca. 5 min) hat sich u.a. rotes Selen abgeschieden und die ursprünglich tiefrote Lösung weitgehend entfärbt. Absaugen und Suspendieren des Filtrerrückstandes in 50 ml Aceton liefert 0.31 g (53%) rotes Selen.³⁷ Aus dem Filtrat erhält man durch Eindampfen 0.35 g (26%) **19b** als farblose Kristalle vom Schmp. 202°C (Lit.³⁸: 209–210°C). Das ursprüngliche Methylenchlorid-Filtrat enthält aufgrund ³¹P-NMR-spektroskopischer Untersuchungen nicht umgesetztes **9** (22%, δ = 31.78, P-1), ³¹**18** (28%, δ = 55.40), **17** (39%, δ = 74.68, P-1 sowie 54.81, P-8, ³J_{P,P} = 39.3 Hz)³¹ sowie weitere nicht identifizierte Phosphorverbindungen (11%). Das Gemisch konnte nicht aufgetrennt werden.

Umsetzung von 12 mit 7a. Zu der Lösung von 1.06 g (2.71 mmol) **12** in 20 ml Wasser-gesättigtem Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 20°C die Lösung von 0.30 g (2.65 mmol) **7a** in 30 ml Dichlormethan, wobei rotes Selen ausfällt.³⁷ Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert und zur weiteren Reinigung an 100 g Kieselgel (Säule: 85 × 1.3 cm) mit 800 ml Chloroform chromatographiert. Ausb. 0.23 g (26%) **15b** als farblose Kristalle vom Schmp. 231°C (Lit.³²: 237–239°C). IR(KBr): 1450 (P-Phenyl), 1185 cm⁻¹ (PO). ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.20–8.07 (m, Phenyl-H/Phosphol-H).

ABFANGREAKTIONEN VON 21 UND 27

Thermolyse von endo/exo-8a in Gegenwart von Methanol. Die Suspension von 1.51 g (4.53 mmol) endo/exo-**8a** in 50 ml Benzol/8 ml Methanol wird 10 h unter Rückfluß erhitzt, die dann gelbe Lösung i.Vak. eingedampft, der Rückstand in 10 ml Chloroform gelöst und mit 20 ml Diethylether versetzt, wobei 0.55 g (63%) **20a** als farblose Kristalle vom Schmp. 233°C ausfallen (Lit.⁸: 235°C). IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe.⁸ Eindampfen des Filtrates i.Vak. und Chromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel (Säule: 50 × 2 cm) mit 500 ml Chloroform liefert 0.49 g (63%).

Phenyl-thiophosphonigsäure-O-methylester (23a)³⁹ als farbloses Öl. Spektroskopische Daten s. Tabelle II. C₇H₉OPS (172.18): Ber.: C, 48.83; H, 5.27. Gef.: C, 49.1; H, 5.40.

Thermolyse von endo/exo-8b in Gegenwart der Alkohole 22a–e sowie 2,6-Dimethylphenols (22f)-Allgemeine Vorschrift. Die Suspension von 2.00 g (5.06 mmol) endo/exo-**8b** in 50 ml Toluol wird mit 5 ml Alkohol **22b–e** bzw. 2.0 g 2,6-Dimethylphenol (**22f**) versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Eindampfen i.Vak. und Chromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel (Säule: 50 × 2 cm) mit 2000 ml Chloroform liefert nacheinander die Thiophosphonigsäure-alkyl (bzw. aryl)ester **23a–f**, die im Einzelfall beschrieben werden (spektroskopische Daten s. Tabelle II), sowie 6,7-Dimethyl-2-phenyl-1H-[1,2,4]triazolo[1,2-a]pyridazin-1,3(2H)-dion (**20b**). Ausb. 0.93–1.10 g (72–85%), farblose Kristalle aus *n*-Hexan vom Schmp. 162°C. IR(KBr): 1670–1790 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.82 (s, 6,7-Me), 6.73 (s, 5,8-H), 7.22–7.52 (m, Aromaten-H). C₁₄H₁₃N₃O₂ (255.26): Ber.: C, 65.87; H, 5.13; N, 16.46. Gef.: C, 65.6; H, 5.22; N, 16.5.

Phenyl-thiophosphonigsäure-O-methylester (23a)³⁹. Ausb. 0.44 g (51%) farbloses Öl. IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit dem aus endo/exo-**8a** erhaltenen Produkt.

Phenyl-thiophosphonigsäure-O-ethylester (23b)⁴⁰. Ausb. 0.65 g (69%) farbloses Öl. C₉H₁₁OPS (186.21): Ber.: C, 51.60; H, 5.97. Gef.: C, 51.5; H, 5.93.

Phenyl-thiophosphonigsäure-O-isopropylester (23c). Ausb. 0.49 g (48%) farbloses Öl. C₉H₁₃OPS (200.23): Ber.: C, 53.98; H, 6.54. Gef.: C, 53.5; H, 6.37.

Phenyl-thiophosphonigsäure-O-tert-butylester (23d). Ausb. 0.68 g (68%) farblose Kristalle vom Schmp. 41°C. C₁₀H₁₅OPS (214.26): Ber.: C, 56.04; H, 7.05. Gef.: C, 55.6; H, 6.92.

Phenyl-thiophosphonigsäure-O-allylester (23e). Ausb. 0.55 g (55%) farbloses Öl. C₉H₁₁OPS (198.22): Ber.: C, 54.53; H, 5.59. Gef.: C, 54.5; H, 5.57.

Phenyl-thiophosphonigsäure-O-(2,6-dimethylphenyl)ester (23f). In Abänderung der allgemeinen Vorschrift wird zur Abtrennung von überschüssigem **22f** der nach Eindampfen des Toluols i.Vak. verbleibende Rückstand in 30 ml Chloroform gelöst und zweimal mit je 50 ml 1N wässriger Natronlauge ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, i.Vak. eingedampft und der Rückstand mit Dichlormethan (anstelle von Chloroform) wie zuvor beschrieben chromatographiert. Ausb. 0.39 g (29%) farbloses, bei 20°C erstarrendes Öl. C₁₄H₁₅OPS (262.30). Ber.: C, 64.10; H, 5.76. Gef.: C, 64.1; H, 5.87.

Thermolyse von endo/exo-8b in Gegenwart des 1,6-Diols 24. Die Suspension von 2.00 g (5.06 mmol) endo/exo-**8b** und 0.30 g (2.54 mmol) **24** in 50 ml Toluol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und i.Vak. eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel (Säule: 50 × 2 cm) mit 250 ml Dichlormethan liefert 0.41 g (41%) Hexamethylen-1,6-bis(phenyl-thiophosphonigsäure-O-ester (**25**) als farbloses Öl. ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.17–2.00 (m, 2,3,4,5-CH₂), 3.70–4.28 (m, 1,6-CH₂), 7.30–8.13 (m, Aromaten-H), 8.17 (d, ¹J_{P,H} = 534 Hz, Ph). ³¹P-NMR(CDCl₃): δ = 66.51. C₁₈H₂₄O₂P₂S₂ (398.45): Ber.: C, 54.25; H, 6.07. Gef.: C, 53.8; H, 6.01.

Auf die Isolierung von **20b** wurde verzichtet

Photolyse von **11a** in Gegenwart von Methanol. Die Lösung von 0.77 g (1.75 mmol) **11b** in 35 ml Toluol/35 ml Methanol wird 3 h in einer Photolyseapparatur aus Quarzglas nach Schenck mit einer Philips HPK-125 W-Lampe bestrahlt und i.Vak. eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel (Säule: 50 × 2 cm) mit 100 ml Dichlormethan liefert 0.28 g (64%) Phenyl-selenophosphonsäure-dimethylester (**28**) als blaßgelbes Öl. IR- und ¹H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe.²⁹ Auf die Isolierung von **26a** wurde verzichtet. Die analoge Photolyse von **11a** liefert 0.25 g (61%) **28**.

DANKSAGUNG

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

LITERATUR

5. Mitteilung: F. Zurmühlen, W. Rösch und M. Regitz, *Z. Naturforsch.*, **40b**, (1985), im Druck.
- Übersichtsarbeiten: (a) B. Weber und M. Regitz, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, **E1**, S.22ff., Thieme, Stuttgart 1982; (b) E. Fluck, *Topics in Phosphorus Chemistry*, **10**, 193 (1980); (c) R. Appel, F. Knoll und I. Ruppert, *Angew. Chem.*, **93**, 771 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 731 (1981); (d) N. J. Shvetsov-Shilovskii, R.-G. Bobkova, N. P. Ignatova und N. N. Mel'nikov, *Russ. Chem. Rev.*, **46**, 514 (1977); (e) E. Niecke und O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.*, **23**, 395 (1975).
- S. z.B. [Bis(trimethylsilyl)methyliden]-tert-butylphosphan: K. Issleib, H. Schmidt und C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 85 (1981).
- S. z.B. O. J. Scherer und N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107**, 2123 (1974).
- S. z.B. M. Yoshifuji, N. Inamoto, K. Hirotau und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981); A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5820 (1982).
- S. z.B. H. Tomioka, Y. Hirano und Y. Izawa, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1865; H. Quast und M. Heuschmann, *Chem. Ber.*, **115**, 901 (1982).
- H. Tomioka, S. Takata, Y. Kato und Y. Izawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1980**, 1017.
- Y. Kashman, J. Wagenstein und A. Rudi, *Tetrahedron*, **32**, 2427 (1976).
- D. G. Holah, A. N. Hughes und D. Kleemola, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 705 (1977).
- C. C. Santini, J. Fischer, F. Mathey und A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5809 (1980).
- S. Holand und F. Mathey, *J. Org. Chem.*, **46**, 4386 (1981).
- H. Tomioka, S. Miura und Y. Izawa, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 3353.
- E. Lindner, K. Auch, W. Hiller und R. Fawzi, *Angew. Chem.*, **96**, 287 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 320 (1984).
- H. Alper, F. W. B. Einstein, J.-F. Petrignani und A. C. Willis, *Organometallics*, **2**, 1422 (1983).
- Anhand der Methylsignale der beiden Isomeren; s. Tabelle I sowie die Fußnoten (d) und (f).
- S. hierzu die Verhältnisse am syn/anti-Isomerenpaar **11b** (S anstelle von Se): F. Mathey und F. Mercier, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 19 (1981) und Lit.¹¹.
- S. hierzu Lit.^{8,10}.
- L. D. Quin, *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, 1. Aufl., S.305, Wiley, New York 1981.
- Z. B. absorbiert der Brücken-Phosphor von dimerem 1-Methyl-phospholsulfid (**17**, Me anstelle von Ph, S anstelle von O, H anstelle von Me) bei $\delta = 110.3$ während der 2-Phospholen-Phosphor bei $\delta = 62.0$ in Resonanz tritt; s. Lit.¹⁸, S.216.
- Zur Elektrophilie von **7** s. z.B. W. Theis, W. Bethäuser und M. Regitz, *Chem. Ber.*, **118**, 28 (1985).
- Ähnlich stellt man sich die ebenfalls mit Schwefelabscheidung verbundene Reaktion von 4-Methyl-5-phenyl-1,2-dithiolen-3-thion mit **7b** vor: G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, A. E. Kalinin, A. A. Sherbakov, G. S. Bobomolova und V. N. Drozd, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1979**, 545; engl. 502; *Chem. Abstr.*, **91**, 38668r (1979).
- Übersicht: H. Heydt und M. Regitz, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie*, **E2**, S.51ff., Thieme, Stuttgart 1982.
- Y. Kashman und O. Awerbouch, *Tetrahedron*, **31**, 53 (1975).
- F. Mathey und R. Mankowski-Favelier, *Bull. Soc. Chim. France*, **1970**, 4433.
- R. Marty, D. Houalla und R. Wolf., *Org. Magn. Res.*, **2**, 141 (1970).
- S. Lit.¹⁸, S.199ff..
- N. A. Andreev, O. N. Grishina und K. M. Enikeev, *Zh. Obshch. Khim.*, **52**, 1530 (1982); *Chem. Abstr.*, **97**, 163239b (1982); $\delta = 65.0$, $^1J_{\text{P,H}} = 540$ Hz.

28. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **49**, 1249 (1966): $\delta = 65.3$, $^1J_{\text{P,H}} = 544$ Hz.
29. Unabhängige Synthese: A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 179 (1969).
30. F. Mathey, *Comp. Rend. Acad. Sci., Sér. C*, **269**, 1066 (1969).
31. F. Mathey, *Tetrahedron*, **28**, 4171 (1972).
32. I. G. M. Cambell, R. C. Cookson, M. B. Hocking und A. M. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2184.
33. H. Wamhoff und K. Wald, *Org. Prep. and Proc. Int.*, **7**, 251 (1975).
34. Nomenklatur nach *Chem. Abstr. Parent Compound Handbook*, Index I (1981).
35. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.17$ (s, Me-Aceton, 4%), getrocknet bei 20°C/0.05 Torr).
36. Qualitativer Nachweis mit *N*-Bromsuccinimid, wobei die tiefrote Farbe von **7b** auftritt; vgl. Lit.³³.
37. Qualitativer Nachweis mit konzentrierter Schwefelsäure: G. Jander und E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 11. Auf., S.189, Hirzel, Stuttgart 1979.
38. R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, *Org. Synth.*, **51**, 121 (1971).
39. Unabhängige Synthesen: Lit.¹¹ sowie R. Schliebs, *Z. Naturforsch.*, **26b**, 111 (1970).
40. Unabhängige Synthesen: Lit.^{27,28} sowie J. Michalski und Z. Tulimowski, *Roczn. Chem.*, **36**, 1781 (1962); D. Houalla und R. Wolf, *Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. C*, **259**, 180 (1964).