

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>

Zur Kenntnis Der Organophosphorverbindungen Xxiii₁ über Alkenylsubstituierte Amino-Bzw. Halogenphosphane Und Versuche Zum Intramolekularen Phosphinidenabfang

Klaus Diemert^a; Beatrix Kottwitz^a; Wilhelm Kuchen^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, Düsseldorf 1

To cite this Article Diemert, Klaus , Kottwitz, Beatrix and Kuchen, Wilhelm(1986) 'Zur Kenntnis Der Organophosphorverbindungen Xxiii₁ über Alkenylsubstituierte Amino-Bzw. Halogenphosphane Und Versuche Zum Intramolekularen Phosphinidenabfang', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 26: 3, 307 — 320

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648608084585

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648608084585>

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.

ZUR KENNTNIS DER ORGANOPHOSPHORVERBINDUNGEN XXIII¹ ÜBER ALKENYLSUBSTITUIERTE AMINO-BZW. HALOGENPHOSPHANE UND VERSUCHE ZUM INTRAMOLEKULAREN PHOSPHINIDENABFANG

KLAUS DIEMERT, BEATRIX KOTTWITZ²
UND WILHELM KUCHEN*

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität
Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1*

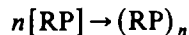
(Received July 11, 1985)

Aminophosphanes $\text{RP}(\text{NEt}_2)_2$ and $\text{R}_2\text{P}(\text{NEt}_2)$, obtained from alkenyl Grignard compounds RMgX ($\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $o-(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4-$, $o-(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4-$) and aminochlorophosphanes, reacted smoothly with hydrogen halide to give alkenylhalogenophosphanes RPX_2 and R_2PX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Properties and reactions of some of these compounds, e.g. with S_8 , H_2O_2 , H_2O and LiAlH_4 are reported. On reaction of RPX_2 with magnesium only alkenylcyclophosphanes $(\text{RP})_n$ were obtained while heterocycles as possible products of an intramolecular reaction of intermediately formed phosphinidenes were not observed.

Die aus Alkenylgrignardverbindungen RMgX ($\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $o-(\text{CH}_2=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4-$, $o-(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4-$) und Aminochlorphosphanen erhaltenen Aminophosphane $\text{RP}(\text{NEt}_2)_2$ und R_2PNEt_2 ergeben mit Halogenwasserstoff glatt die Halogenphosphane RPX_2 und R_2PX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Eigenschaften und Reaktionen einiger dieser Phosphane mit S_8 , H_2O_2 , H_2O und LiAlH_4 werden beschrieben. Bei der Umsetzung von RPX_2 mit Magnesium bildeten sich lediglich die entsprechenden Alkenylcyclophosphane $(\text{RP})_n$. Heterocyclusbildung, als mögliche Folge einer intramolekularen Reaktion intermediär entstandenen Phosphinidens, wurde nicht beobachtet.

1. EINLEITUNG

Durch Reduktion von Dihalogenphosphanen RPX_2 mit Metallen entstehen je nach Reaktandenverhältnis entweder Diphosphane $\text{R(X)P}-\text{P(X)R}$, Diphosphen $\text{RP}=\text{PR}$ oder Cyclophosphane $(\text{RP})_n$ ³⁻⁸. Hierbei wird das dem Carben und Nitren entsprechende Phosphiniden RP als Zwischenstufe mit folgendem Reaktionsmechanismus postuliert:



*Author to whom all correspondence should be addressed.

Abfangreaktionen zum Nachweis des Phosphinidens, z.B. mit Diethyldisulfan oder Benzil, untermauern diese These, denn sie führen zu Produkten, die eine RP-Gruppe beinhalten.⁹

Überraschenderweise konnten bis heute bei der Dehalogenierung der Halogenphosphane in Gegenwart von 1,3-Dienen, Alkinen oder Allylsulfiden keine unmittelbaren Abfangprodukte nachgewiesen werden. Auch komplexgebundenes "Phosphiniden" reagierte nur mit der labilen S—S-Bindung des Dimethyldisulfans oder unter Oligomerisierung zu komplexgebundenem Cyclophosphan.^{10,11} Während bisher zum Nachweis der Phosphinidene vorzugsweise also *intermolekulare* Abfangreaktionen mit Carbonylkomplexen oder mit im Überschuss vorliegenden organischen Agenzien dienten, wurden entsprechende *intramolekulare* Umsetzungen, Reaktionen also, bei denen die Phosphinidenquelle selbst als Abfangreagens dienen könnte, noch nicht beschrieben.

Als für diesbezügliche Untersuchungen geeignet erschienen uns Alkenyl-substituierte Halogenphosphane des Typs $\text{R}(\text{PCl}_2)_2$ **1** und $\text{R}(\text{PBr}_2)_2$ **2**, da bei ihnen eine intramolekulare Addition des "Phosphinidenphosphors" an die Doppelbindung aus sterischen Gründen am ehesten möglich sein sollte. Sie wären somit auch potentielle Ausgangsverbindungen für Phosphorheterocyklen. Zur Synthese von **1** und **2** boten sich folgende Möglichkeiten an:

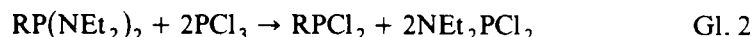
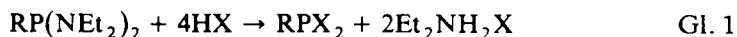
a. Umsetzungen von Metallalkenylen mit PX_3

Nach diesem Verfahren wurden die Vinyl-dihalogen- und Divinylhalogenphosphane aus Divinylquecksilber bzw. Tetravinylblei und PX_3 erhalten.¹²⁻¹⁶ Eigene Versuche, auf diesem Wege (2-Vinylphenyl) dichlorphosphan zu synthetisieren, führten stets zu einem Gemisch aus StyPCl_2 und Sty_2PCl , das sich destillativ nicht trennen ließ, da es polymerisierte. Daher wurde dieses Verfahren nicht weiter verfolgt.

b. Reaktion eines Alkenylhalogenids mit PCl_3 zum Tetrachlorphosphoran mit anschließender Reduktion zum Dichlorphosphan

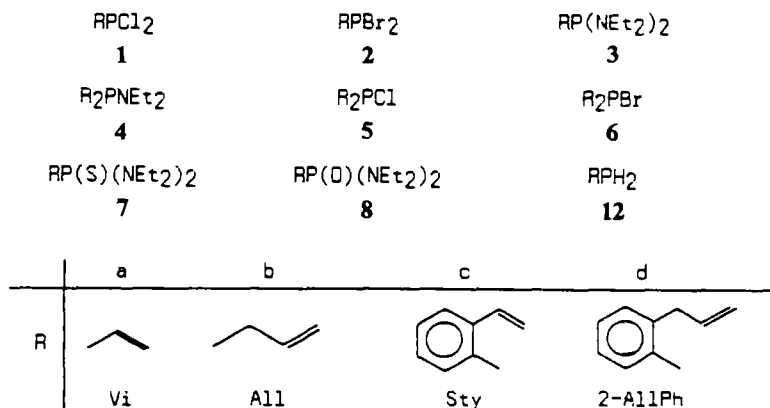
Diesen Weg wählten A. I. Razumov *et al.*¹⁷ zur Darstellung von Allyldichlorphosphan. Sie reduzierten Allyltetrachlorphosphoran, hergestellt aus Allylchlorid und PCl_3 unter AlCl_3 -Katalyse, mit Antimon zu AlIPCl_2 . Die Ausbeute war allerdings gering.

c. Spaltung der P-N-Bindung in Aminophosphanen mit Halogenwasserstoff bzw. durch Equilibrierung mit PCl_3 [18, 19].



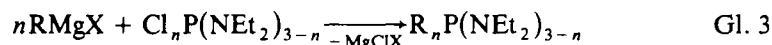
Letztere Umsetzung wurde von uns bevorzugt; denn die Alkenylaminophosphane sind, wie sich zeigte, nicht nur bequem zugänglich, sondern auch relativ stabil. Außerdem berichten wir auch noch über die Synthese von Dialkenylphosphanen des Typs **4**, **5** und **6**, deren ∂_p -Werte wir zu Vergleichszwecken benötigten. Weiterhin waren die Verbindungen **1–6** als potentiell zweizählige Liganden mit sigma- und pi-Donorfunktionen für von uns beabsichtigte komplexchemische Untersuchungen von Interesse. In der Tat erwiesen sich einige von ihnen als "hemilabil" und zeigten

damit ein Verhalten, das bei homogen-katalysierten Reaktionen von Bedeutung sein kann.²⁰



2. ALKENYLAMINOPHOSPHANE $\text{RP}(\text{NEt}_2)_2$ **3** und R_2PNEt_2 **4**

Man erhält sie, in dem man die entsprechenden Alkenylgrignardverbindungen in THF oder Ether mit $\text{Cl}_n\text{P}(\text{NEt}_2)_{3-n}$ bei ca. -25°C gemäß Gl. 3 umsetzt.



Als Nebenprodukt entsteht stets $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$, das sich jedoch zumeist durch Destillation leicht abtrennen läßt. Seine Bildung ist auf das stark temperaturabhängige Gleichgewicht gemäß Gl. 4 zurückzuführen,



das mit zunehmender Temperatur und fortschreitender Reaktionsdauer zugunsten des Trisaminophosphans verschoben wird.²¹ Bei der Darstellung von **3a** bereitete dessen Abtrennung allerdings Schwierigkeiten, so daß **3a** immer mit etwas $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ verunreinigt war.

Während $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ als Nebenprodukt ausschließlich im ersten Reaktionsschritt entsteht, beobachtet man beim Aufarbeiten, vor allem beim Konzentrieren von verdünnten Lösungen der Verbindungen **4c** und **4d** sowie beim Destillieren, Polymerisationsreaktionen, erkennbar an einer starken Viskositätssteigerung der Produkte

TABELLE I
Einige Eigenschaften der Aminophosphane
 $\text{RP}(\text{NEt}_2)_2$ **3** und R_2PNEt_2 **4**

	R	Siedepunkt	Ausbeute	Lit.
3b	All	47°C/0.1 Torr	62%	
3c	Sty	81–82°C/0.05 Torr	66%	
3d	2-AllPh	81–82°C/0.01 Torr	61%	
4a	Vi	34°C/3 Torr	50%	22
4b	All	44°C/0.1 Torr	50%	

TABELLE II
Eigenschaften der Halogenphosphane RPCl_2 1 und RPBr_2 2

	R	Siedepunkt	Ausbeute	Lit.
1a	Vi	104°C	30%	12–16, 12a
1b	All	51–52°C/46 Torr	65%	17
1c	Sty	62°C/0.1 Torr	75%	
1d	2-AllPh	68°C/0.1 Torr	65%	
2a	Vi	60°C/20 Torr	30%	13, 23, 12a
2d	2-AllPh	82°C/0.01 Torr	60%	

und der Bildung glasartiger Stoffe. Es gelang daher nicht, die Verbindungen **4c** und **4d** aus der Reaktionslösung in Reinsubstanz zu isolieren.

Alle anderen Verbindungen **3** und **4** sind jedoch sehr leicht und in guter Ausbeute zugänglich. Es sind luftempfindliche, unangenehm riechende, etwas zähe Flüssigkeiten, die sich unter inerten Bedingungen längere Zeit unzersetzt aufbewahren lassen.

3. ALKENYLHALOGENPHOSPHANE

Es zeigte sich, daß die P–N-Bindung in **3** und **4** durch Halogenwasserstoff HX glatt gespalten wird. Hierbei können **3** und **4** auch als Rohprodukte "in situ" mit HX umgesetzt werden, was insofern günstig ist, als **3a**, **4c** und **4d** nicht als Reinsubstanzen erhältlich waren.

Die auf diese Weise aus **4** zugänglichen Dialkenylhalogenphosphane R_2PCl **5** und R_2PBr **6** konnten ebensowenig wie einige der vorher erwähnten Aminophosphane in Reinsubstanz isoliert werden, da sie ebenfalls bereits in Lösung nach einiger Zeit unter Bildung unlöslicher Produkte polymerisierten. Dies gelang nur im Falle von Vi_2PCl **5a** und All_2PCl **5b** beides farblose Flüssigkeiten, die sich unter großem Ausbeuteverlust destillieren lassen und die sich beim Lagern nach einigen Tagen, selbst bei -30°C , allmählich zersetzen.

Diese Tendenz zur Zersetzung beobachtet man auch bei ViPCl_2 **1a**, ViPBr_2 **2a** und AllPBr_2 **2b**. Für die Vinylverbindungen **1a**, **2a** und **5a** geben R. Schmutzler *et al.*²³ einen Zersetzungsmechanismus an, der zu PCl_3 und polymeren Produkten führt, ein Befund, den wir bestätigen können.

Die übrigen Verbindungen RPCl_2 **1** und RPBr_2 **2** konnten hingegen ohne Schwierigkeiten isoliert werden. Die Dichlorphosphane **1b–d** sind farblose Flüssigkeiten, die bei ca. 0°C längere Zeit unverändert aufbewahrt werden können, StyPBr_2 **2c** und $(2\text{-AllPh})\text{PBr}_2$ **2d** hingegen gelbe Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation teilweise zersetzen und beim Lagern nach einiger Zeit verändern. Über die Darstellung und Reaktionen der Verbindung StyPBr_2 **2c** zum 1,3-Dibrom-phosphindolin **13** wird demnächst²⁴ ausführlich berichtet.

4. REAKTIONEN DER ALKENYLAMINO- BZW. CHLORPHOSPHANE

Die Aminophosphane enthalten in enger räumlicher Nachbarschaft zwei Zentren relativ hoher Elektronendichte, die P–N– und die C=C-Gruppe. Bei der Reaktion

mit Elektrophilen sollte daher eine Konkurrenz zwischen P—N-Gruppe und C=C-Doppelbindung zu erwarten sein. Zur Untersuchung dieses Sachverhaltes wurden einige charakteristische Reaktionen wie z.B. die Umsetzung mit Sauerstoff, Brom, Halogenwasserstoff und P—H-Verbindungen durchgeführt und zwar zunächst am Beispiel des $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ **3c**. Diese wurden dann z.T. auch auf $\text{AllP}(\text{NEt}_2)_2$ **3b** und $(2\text{-AllPh})\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ **3d** übertragen.

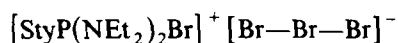
a. Addition von Schwefel und Sauerstoff

Die Umsetzung mit elementarem Schwefel in Toluol führt bei allen drei Verbindungen zu den Phosphansulfiden $\text{RP}(\text{S})(\text{NEt}_2)_2$ **7**. **7b** läßt sich durch Destillation im Vak. als hellgelbes Öl isolieren, **7c** und **7d** werden aus Ligroin in farblosen Kristallen erhalten. Die Darstellung der Phosphanoxide $\text{RP}(\text{O})(\text{NEt}_2)_2$ **8** gelingt am besten durch Oxidation mittels H_2O_2 . Es sind farblose Flüssigkeiten, von denen nur **8b** destillierbar ist.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen erwartungsgemäß nur ein Singulett und zwar bei 73–79 ppm im Falle von **7** und zwischen 28–32 ppm bei **8**. Die ^1H -NMR-Spektren von **7** und **8** sind im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindungen, nämlich der Aminophosphane, verändert. So werden in **7b** bzw. **8b** die Methylenprotonen der Allylgruppe infolge einer Tieffeldverschiebung durch die N— CH_2 -Protonen überlagert. In den IR-Spektren findet sich in allen Fällen die P(X)-Valenzschwingung bei folgenden Wellenzahlen (cm^{-1}): 1185 für P(O)²⁵ sowie 760 und 690 für P(S).²⁶

b. Umsetzung mit Brom

Die Umsetzung von $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ **3c** mit Brom in *n*-Pentan oder Benzol führt nicht zur Addition des Halogens an die Doppelbindung, sondern zur Phosphoniumverbindung



9

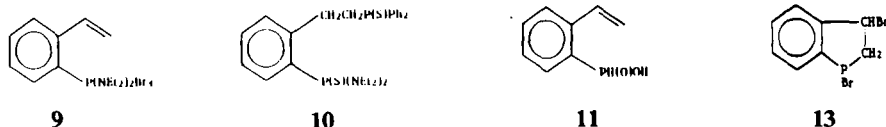
Hierbei entsteht vermutlich zunächst das Phosphoran $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2\text{Br}_2$, das jedoch offenbar schneller mit weiterem Brom reagiert als noch nicht umgesetzte Ausgangsverbindung **3c**, so daß dieses Zwischenprodukt nicht abgefangen werden konnte. Eine Bromaddition an die olefinische Doppelbindung fand selbst dann nicht statt, als Brom im Überschuß (1 : 3) eingesetzt wurde. Die Konstitution von **9** ergab sich aus der Analyse, insbesondere aus dem Verhältnis $\text{Br}_{\text{gesamt}}:\text{Br}(\text{O})$ sowie aus dem Ergebnis von Leitfähigkeitsmessungen in CH_2Cl_2 , in dem sich **9** als 1 : 1-Elektrolyt²⁷ erwies.

Daß die Bromaddition in $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ **3c** am Phosphor erfolgt, kann auf eine Desaktivierung der Vinylgruppe infolge Wechselwirkung ihrer π -Elektronen mit der P—N-Gruppe über das π -System des Aromaten hinweg zurückgeführt werden.

c. Reaktion mit Diphenylphosphan

Eine äquimolare Menge Diphenylphosphan addierte sich bereits bei Zimmertemperatur glatt an die Doppelbindung in $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ **3c**. Hierbei entsteht dem NMR-

spektroskopischen Befund zufolge (komplexes Multiplett von 4 Methylenprotonen bei 3.4 ppm; kein zusätzliches Signal für Methylprotonen) ausschließlich das anti-Markovnikov-Produkt. Dieser Reaktion liegt offensichtlich ein Radikalmechanismus^{28, 29} zugrunde, der auch ohne Anwesenheit eines üblichen Radikalkettenstarters wie α, α' -Azobis(isobutyronitril) (AIBN) vonstatten geht. Das entstandene farblose, viskose Öl wurde zur Charakterisierung mit Schwefel in das Diphosphandisulfid **10** übergeführt.



10 bildet farblose, luftstabile Kristalle, die weder im IR- noch im ^1H -NMR-Spektrum die für die Vinyl- und die P—H-Gruppe typischen Absorptionen zeigen.

d. Hydrolyse

Setzt man $\text{StyP}(\text{NEt}_2)_2$ **3c** mit Wasser unter Säurekatalyse um, so entsteht die (2-Vinylphenyl)phosphonige Säure $\text{StyPH}(\text{O})\text{OH}$ **11** in farblosen Kristallen. Das Dublett im ^{31}P -NMR-Spektrum von **11** liegt bei $\delta_{\text{P}} = 23.3$ ppm und zeigt die für Verbindungen $\text{RP}(\text{H})\text{O}(\text{OH})$ charakteristische P—H-Kopplung von 569.7 Hz. Im IR-Spektrum von **11** erscheint die $\nu\text{P—H}$ bei 2390 cm^{-1} .

e. Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid

Exemplarisch wurden die Dichlorphosphate StyPCl_2 **1c** und $(2\text{-AllPh})\text{PCl}_2$ **1d** mit LiAlH_4 in etherischer Lösung zu den Phosphanen RPH_2 **12** umgesetzt. Dabei entsteht bei der Synthese des (2-Vinylphenyl)phosphan **12c** ($\delta_{\text{P}} = -131.6$ ppm (t); $J_{\text{PH}} = 200.2$ Hz) ein Nebenprodukt unbekannter Struktur, bei dem es sich kernresonanzspektroskopischen Befunden zufolge um ein sekundäres Phosphan ($\delta_{\text{P}} = -82.5$ ppm (d); $J_{\text{PH}} = 229.5$ Hz) handelt, dessen Gehalt in der Reaktionslösung mit der Zeit stetig zunimmt, ebenso wie beim Konzentrieren der Lösung. Die Bildung des sekundären Phosphans kann durch intra- oder intermolekulare Addition einer P—H-Funktion an die Vinylgruppe erfolgt sein. Weder **12c** noch das sekundäre Phosphan konnten jedoch isoliert werden, da sie sich unter Bildung polymerer Produkte zersetzten, als die Reaktionslösung eingeeengt wurde.

Ähnliche Probleme traten bei der Synthese von (2-Allylphenyl)phosphan **12d** nicht auf. **12d** konnte als farblose, übelriechende Flüssigkeit in guter Ausbeute isoliert werden.

5. SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCHAFTEN

a. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Aminophosphate sind naturgemäß wesentlich bandenreicher als die der Halogenphosphate.

Die bei 1295, 1190, 1100 und 1055 cm^{-1} liegenden Banden gehören Schwingungen an, die auf das NC_2 -Gerüst der PNEt_2 -Gruppe beschränkt sind³⁰⁻³³; die Absorptionen bei 1010, 915 und 790 cm^{-1} sind auf die P—N-Bindung zurückzuführen^{30,31}. Die Absorptionen der Methyl- und Methylengruppen erscheinen lagekonstant im Bereich der Valenzschwingungen (2980–2860 cm^{-1}) und der Deformationsschwingungen (1465–1345 cm^{-1}).^{33,34} Neben den Banden für die asymmetrische und symmetrische Phosphor-Halogen-Schwingung bei 400–420 cm^{-1} (asymm.) sowie 370–390 cm^{-1} (symm.),^{35,36} die intensivsten in den Spektren der Halogenphosphane, tritt als typisches Kennzeichen noch $\nu\text{C}=\text{C}$ auf und zwar bei 3080–3050 cm^{-1} im Falle der Vinyl- und zwischen 1645–1610 cm^{-1} bei den Allylderivaten.

b. Massenspektren

Die Aminophosphane zeigen in den EI-MS-Spektren in weiten Bereichen ein einheitliches Zerfallsmuster, das im wesentlichen auf die Abspaltung stickstoffhaltiger Bruchstücke zurückgeht. Fragmente wie $\text{P}(\text{NEt}_2)_2$ ($m/e = 175$), PHNEt_2 (104), PNEt_2 (103), HNEt_2 (73) und NEt_2 (72) finden sich in allen Spektren. Daneben treten mit geringerer Intensität Fragmente auf, denen man von der Massenzahl her RPH bzw. RP zuordnen kann. Für die allylischen Verbindungen ist die Abspaltung eines Allylradikals, erkennbar an der Massendifferenz $\Delta = 41$, charakteristisch.

Ausgehend von den Molekülpeaks (Intensität 1–37%) beobachtet man bei den Halogenphosphanen stets Halogen- und Halogenwasserstoffabspaltung, sodann die schon bei den Aminophosphanen auftretende Fragmentierung der Alkenylphosphorgruppe. Basispeak ist bei den Bromphosphanen H^{79}Br , bei den Chlorphosphanen ein Fragment der Masse $\text{M}^+ - 72$.

c. NMR-Spektren

In ihren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen die Alkenylphosphane erwartungsgemäß Singulets. In Tabelle III sind die hierfür ermittelten δ_{P} -Werte angegeben, zusätzlich auch die Daten der nur in Lösung identifizierten Verbindungen.

Bei fast allen Verbindungen liegen die δ_{P} -Werte im erwarteten Bereich.³⁷ Bei **4c**, **4d**, **5c** und **5d** ist jedoch eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung gegenüber den entsprechenden Diphenylphosphanen erkennbar, die vermutlich auf den Einfluß der orthoständigen Alkenylgruppe zurückzuführen ist.

TABELLE III

δ_{P} -Werte von R_2PCl **1**, R_2PBr **2**, $\text{RP}(\text{NEt}_2)_2$ **3**, R_2PNEt_2 **4** sowie R_2PCl **5**

	R	1	2	3	4	5
a	Vi	158.1	148.6	85.5*	52.5	76.7
b	All	182.1		85.9	52.7	75.6
c	Sty	162.6	151.6*	93.5	47.5*	72.3*
d	2-AllPh	161.8	153.7	92.2	48.3*	72.4*
	Ph	162.1	152.1	95.6	60.8	81.5

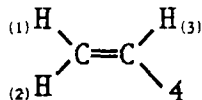
(* nur in Lösung charakterisiert, da sehr zersetzlich) Zum Vergleich sind die Werte der entsprechenden Phenylverbindungen mitaufgeführt (Literaturdaten³⁷).

Dieses Phänomen, von S. O. Grim³⁸ als "gamma"- oder "ortho-Effekt" bezeichnet, beruht auf der räumlichen Nähe einer oder mehrerer ortho-Gruppen zum freien Elektronenpaar des Phosphors.³⁹ Untersuchungen zeigen, daß dieser Effekt sowohl nach Quaternisierung des Phosphors⁴⁰ als auch bei para- oder metaständigem Alkenyl fehlt.^{38,41} Ob für diesen Effekt neben sterischen Gründen auch elektronische entscheidend sind, kann bis jetzt nicht eindeutig beantwortet werden, da die Größe des Effektes von Substituent zu Substituent schwankt.

Mit einer Differenz von nur 9 ppm gegenüber Diphenylchlorphosphan und Bis(4-Vinylphenyl)chlorphosphan⁴¹ fällt er im Falle von **5c** und **5d** etwas geringer aus als bei den Aminophosphanen. Dieses kann auf die durch die elektronenziehende Wirkung des Halogens verringerte Elektronendichte am Phosphor zurückgeführt werden, während bei den Aminophosphanen der mesomere Effekt der Aminogruppe den entgegengesetzten Einfluß ausübt.

Wesentlich komplexer erweisen sich hingegen die Protonenresonanzspektren. Vor allem der olefinische Bereich in den Protonenspektren dieser Verbindungen ist im Zusammenhang mit der in der Einleitung aufgezeigten Problemstellung dieser Arbeit von Interesse, denn bei einer intramolekularen Phosphinidenabfangreaktion wären hier die markantesten Veränderungen zu erwarten.

In dem für die Vinylprotonen



charakteristischem ABM-Spinsystem werden drei H—H-Kopplungskonstanten beobachtet, nämlich die geminale $^2J_{12}$ sowie die vicinalen $^3J_{13}$ (cis) und $^3J_{23}$ (trans). Im Falle der direkten Phosphorsubstitution in Position 4 (Verbindungsreihe *a*) werden die Spektren durch drei zusätzliche P—H-Kopplungen ($^2J_{34}$, $^3J_{24}$ und $^3J_{14}$) wesentlich komplexer. Während die beständigeren Aminophosphate vollständig spektroskopisch analysiert wurden, verhinderte die rasche Zersetzung der Halogenphosphate die Registrierung hochauflösender NMR-Spektren.

Bei den 2-Vinylphenyl-substituierten Verbindungen findet man im Falle des Aminophosphans **3c** Kopplungen zwischen dem Phosphoratom und Proton 2 und 3. Während es sich bei der Kopplung zu 3 um eine $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung, also bereits um eine long-range-Kopplung handelt, kann für die Kopplung zum Proton 2 nicht entschieden werden, ob hierbei eine sehr schwache long-range oder eventuell um eine through-space-Kopplung vorliegt. Auch bei dem entsprechenden Chlorphosphan **1c**

TABELLE IV

δ_{H} [ppm], J_{HH} - und J_{HP} -Werte [Hz] der Vinylprotonen in StyPCl₂ **1c**, StyP(NEt₂)₂ **3c** und Vi₂PNEt₂ **4a** (10% in C₆D₆)

	H(1)	H(2)	H(3)	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{14}	J_{24}	J_{34}
1c	5.15	5.41	7.13	0.98	10.86	17.09		2.69	
3c	5.11	5.53	7.36	1.59	10.86	17.33		0.73	2.81
4a	5.58	5.54	6.35	2.44	12.43	17.98	25.82	10.31	18.13

TABELLE V

δ_P - [ppm] und J_{HH} -Werte [Hz] der Allylprotonen bei (2-AllylPh)PCl₂ **1d**, (2-AllylPh)PBr₂ **2d**, AllP(NEt₂)₂ **3b**, (2-AllylPh)P(NEt₂)₂ **3d** und All₂PNEt₂ **4b**

	H(1)	H(2)	H(3)	H(5)	J_{12}	J_{13}	J_{23}	J_{15}	J_{25}	J_{35}
1d	5.25	4.90	6.20	3.52	1.48	10.70	16.80	1.20	1.20	6.65
2d	4.87	4.57	5.70	3.43	1.20	10.13	16.50	1.00	1.00	5.58
3b	5.05	5.10	5.86	2.47	2.30	8.66	16.49	1.22	1.22	7.32
3d	4.82	4.87	5.82	3.47	2.19	9.76	16.97	1.22	1.22	6.83
4b	5.05	5.10	5.87	2.27	12.30	9.58	15.51	1.22	1.22	7.32

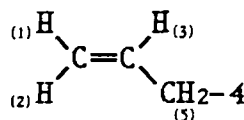
TABELLE VI

J_{PH} -Werte [Hz] der Allylprotonen von **3b**, **3d** und **4b**

	J_{14}	J_{24}	J_{34}	J_{54}
3b	4.30	4.30	5.62	3.17
3d				1.22
4b	4.20	4.20	5.13	13.43

tritt diese Kopplung auf, hier jedoch mit 2.69 Hz wesentlich verstärkt im Vergleich zu **3c** (0.73 Hz). Andererseits bleibt die Phosphorkopplung zu Proton 3 aus.

Bei den allylischen Verbindungen



beobachtet man zusätzlich zu den im Vinylteil auftretenden geminalen und vicinalen Kopplungen auch die Kopplungskonstanten $^4J_{15}$, $^4J_{25}$ und $^3J_{35}$. Bei der Phosphorsubstitution in Position 4 findet man P—H-Kopplungen mit allen allylischen Protonen, im Falle der 2-Allylphenyl-substituierten Verbindungen tritt ausschließlich bei **3d** eine long-range-Kopplung zwischen dem Proton 5 und dem Phosphoratom auf (siehe Tabellen V und VI).

6. VERSUCHE ZUM INTRAMOLEKULAREN ABFANG VON PHOSPHINIDEN

Es wurde erwartet, daß bei den Alkenylphosphinidenen in Analogie zur Carbenchemie eine *intramolekulare* Abfangreaktion gegenüber einer intermolekularen bevorzugt ist. Es ist nämlich bekannt, daß Carbene, die gleichzeitig in ortho-Stellung und damit in sterisch günstiger Position geeignete Gruppen enthalten, bevorzugt solche Reaktionen eingehen.^{42,45}

Um dies zu überprüfen, wurden Alkenylhalogenphosphane **1** und **2** mit Magnesium dehalogeniert. Zur Vermeidung intermolekularer Reaktionen primär entstandenen Phosphinidens wurde hierbei in verdünnter Lösung gearbeitet.

TABELLE VII

Aus RPX_2 durch Reduktion mit Magnesium erhaltene Cyclophosphane $(\text{RP})_n$

	R	<i>n</i>	Ausbeute	Schmp.	δ_P [ppm] (THF)
14	All	5	83%	92°C	− 2.5 (mc)
15	Sty	4	75%	75°C	− 52.6 (s)
16	2-AllPh	6	74%	145°C	17.6 (s)

Es zeigte sich, daß in allen Fällen nur Cyclophosphane $(\text{RP})_n$ mit $n = 4-6$ entstanden waren. Falls sich also intermediär Phosphinidene RP gebildet haben, so hätten sie ausschließlich intermolekular unter Oligomerisation miteinander reagiert, obwohl die sterischen Voraussetzungen für eine intramolekulare Reaktion offensichtlich gegeben waren: Denn StyPBr_2 ist, wie erwähnt, so instabil daß es spontan unter Addition einer P—Br-Bindung an die vinylische Seitenkette zur cyclischen Verbindung 1,3-Dibrom-Phosphindolin **13** reagiert.²⁴ Möglicherweise reicht daher die Elektrophilie des Phosphinidens zur Reaktion mit der C=C-Bindung nicht aus. Vergleichende Untersuchungen⁴⁶ haben gezeigt, daß die elektrophilen Eigenschaften des Nitrens und Silylens im Vergleich zum Carben⁴⁷ deutlich geringer sind und daher beim Phosphiniden eine weitere Abschwächung zu erwarten ist. Außerdem gilt für alle diese instabilen Intermediärverbindungen, daß ihre Reaktivität durch Substituenten, die zu einer Rückbindung befähigt sind, weiter erniedrigt wird.⁴⁶

Im einzelnen hatte sich bei der Reduktion des AllPCl_2 **1b** der Fünfring $(\text{AllP})_5$ **14** gebildet, im Falle von StyPCl_2 **1c** entstand der Vierring $(\text{StyP})_4$ **15**, mit $(2\text{-AllPh})\text{PCl}_2$ **1d** und $(2\text{-AllPh})\text{PBr}_2$ **2d** jedoch der Sechsring $(2\text{-AllPhP})_6$ **16** (vgl. Tabelle VII).

Bei **14–16** handelt es sich um farblose, feinkristalline Substanzen, die vom "Schmelzpunkt" ab unter Sintern allmählich zu einer glasähnlichen Masse zusammenbacken. Sie lösen sich relativ leicht in Tetrahydrofuran, Dioxan und Ether.

Ihre IR-Spektren enthalten die charakteristischen Absorptionsbanden der olefinischen Doppelbindung ($\nu_{\text{C-H}}$ bei ca. 3010–3080 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C}}$ bei ca. 1610–1640 cm^{-1}). Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei **15** und **16** ein Singulett (A_4 - bzw. A_6 -Spinsystem) in dem für Tetra- und Hexacyclophosphane erwarteten Bereich.^{48–50} Bei **14** erscheint, bedingt durch die Anordnung der Phosphoratome im Fünfring, das komplexe Multiplett des $[\text{AB}]_2\text{C}$ -Spinsystem.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Siede- und Schmelzpunkte (geschlossenes Röhrchen) sind nicht korrigiert. — ^{31}P -NMR(FT) und ^1H -NMR(CW und FT): HX 90 R und AM 200, Bruker Physik. —MS Varian MAT 311 A (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 60 μA , Quelltemperatur 180–200°C, Proben temperatur 40–200°C) —CHN-Analysen: Perkin-Elmer Analyzer 263. Alle Operationen werden unter Schutzgas (N_2 , Ar) und in trockenen, sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung der Halogenphosphane **1** und **2**

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Chlorphosphane 1. Auf 50 mmol Aminophosphan **3** in 250 ml Ligroin [30–50°C] kondensiert man bei -95°C 9.1 g (250 mmol) Chlorwasserstoff. Die Mischung rührt

man zunächst während 3 h bei -90°C und erwärmt sie sodann langsam auf Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren des Diethylaminhydrochlorid engt man das Filtrat bei Raumtemperatur ein und fraktioniert den Rückstand im Vakuum.

Vinyldichlorphosphan 1a. Sdp. 104°C ; Ausb. 30%; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 158.1$ (pur). Lit.^{12a,13,16} 104°C ; 50%.

Allyldichlorphosphan 1b. Sdp. $52^{\circ}\text{C}/46$ Torr; Ausb. 65%; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 182.1$ (pur). Lit.¹⁷ $52^{\circ}\text{C}/46$ Torr; 35%.

(2-Vinylphenyl)dichlorphosphan 1c. Sdp. $62^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; Ausb. 75%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 162.6$ (pur); EI-MS: $m/e = 204$ (50%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_2\text{P}$ (205.0) ber.: C, 46.87; H, 3.44; Cl, 34.58; P, 15.11. Gef.: C, 46.87; H, 3.49; Cl, 34.43; P, 15.03.

(2-Allylphenyl)dichlorphosphan 1d. Sdp. $68^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; Ausb. 65%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 161.8$ (pur); EI-MS: $m/e = 218$ (1%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2\text{P}$ (219.1) ber.: C, 49.35; H, 4.14; Cl, 32.37; P, 14.14. Gef.: C, 49.31; H, 4.36; Cl, 32.18; P, 14.03.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Bromphosphate 2. Auf 50 mmol Aminophosphan 3 in 250 ml Ligroin [$30\text{--}50^{\circ}\text{C}$] kondensiert man bei -80°C 20.2 g (250 mmol) Bromwasserstoff. Die Mischung wird 3 h bei -80°C gerührt und sodann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Diethylaminhydrobromid wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingengt und der Rückstand entweder fraktioniert oder aus Ligroin [$60\text{--}80^{\circ}\text{C}$] umkristallisiert.

Vinyldibromphosphan 2a. Sdp. $60^{\circ}\text{C}/20$ Torr; Lit.^{12,12a,17} $55^{\circ}\text{C}/13$ Torr, $163\text{--}5^{\circ}\text{C}$. Ausb. 30%; 34%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 148.6$ (pur).

(2-Allylphenyl)dibromphosphan 2d. Sdp. $82^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; Ausb. 60%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 153.7$ (pur); EI-MS: $m/e = 308$ (1%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_9\text{H}_9\text{Br}_2\text{P}$ (307.9) ber.: C, 35.10; H, 2.95; Br, 51.89; P, 10.06. Gef.: C, 35.41; H, 3.09; Br, 51.53; P, 9.93.

Darstellung der Aminophosphate 3 und 4. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 200 mmol Alkenylmagnesiumhalogenid in 500 ml THF (Ether) tropft man bei -25°C 42.1 g (200 mmol) Bis(diethylamino)chlorphosphan bzw. 17.4 g (100 mmol) Diethylaminodichlorphosphan und beläßt das Reaktionsgemisch noch 1 h unter ständigem Rühren bei dieser Temperatur. Anschließend versetzt man tropfenweise mit 150 ml Dioxan und filtriert über ein Schlenkrohr das ausgefällte Magnesiumhalogenid-Dioxanat ab. Das Filtrat wird bei Raumtemperatur eingengt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Allylbis(diethylamino)phosphan 3b. Sdp. $47^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; Ausb. 62%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 85.9$ (pur); EI-MS: $m/e = 216$ (45%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}$ (216.3) ber.: C, 61.08; H, 11.65; N, 12.95; P, 14.32. Gef.: C, 61.31; H, 11.91; N, 12.76; P, 14.29.

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphan 3c. Sdp. $81\text{--}82^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr; Ausb. 66%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 93.5$ (pur); EI-MS: $m/e = 278$ (7.6%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{P}$ (278.4) ber.: C, 69.03; H, 9.78; N, 10.06; P, 11.13. Gef.: C, 68.86; H, 9.97; N, 10.01; P, 11.20.

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphan 3d. Sdp. $81\text{--}82^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; Ausb. 62%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 92.2$ (pur); EI-MS: $m/e = 292$ (2%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{P}$ (292.4) ber.: C, 69.83; H, 10.00; N, 9.58; P, 10.59. Gef.: C, 69.76; H, 10.39; N, 9.29; P, 10.50.

Divinyldiethylaminophosphan 4a. Sdp. $34^{\circ}\text{C}/3$ Torr; Lit. [22] $34^{\circ}\text{C}/3$ Torr. Ausb. 50%; 52.9%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 52.5$ (pur).

Diallyldiethylaminophosphan 4b. Sdp. $44^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; Ausb. 50%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 52.7$ (pur); EI-MS: $m/e = 185$ (12.5%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NP}$ (185.4) ber.: C, 64.84; H, 10.88; N, 7.56; P, 16.72. Gef.: C, 64.76; H, 10.74; N, 7.67; P, 16.68.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Phosphansulfide 7. 7.2 mmol Aminophosphan 3 in 30 ml Toluol werden mit 0.23 g (7.2 mmol) Schwefel versetzt. Die Mischung wird 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Toluols wird der Rückstand entweder destilliert oder aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Allylbis(diethylamino)phosphansulfid 7b. Sdp. $88\text{--}90^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr; Ausb. 64%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 79.7$ (pur); EI-MS: $m/e = 248$ (11%) $[\text{M}]^{+}$. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{PS}$ (248.4) ber.: C, 53.19; H, 10.15; N, 11.28; P, 12.47; S, 12.91. Gef.: C, 52.99; H, 10.43; N, 11.37; P, 12.39; S, 12.90.

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphansulfid 7c. Schmp. 85°C ; Ausb. 72%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 72.6$

(10% in Toluol); EI-MS: $m/e = 310$ (2%) $[M]^+$. $C_{16}H_{27}N_2PS$ (310.4) ber.: C, 61.90; H, 8.77; N, 9.02; P, 9.98; S, 10.33. Gef.: C, 61.50; H, 8.64; N, 8.84; P, 10.58; S, 10.35.

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphansulfid **7d**. Schmp. 56°C; Ausb. 60%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = 73.1$ (10% in Toluol); EI-MS: $m/e = 324$ (6%) $[M]^+$. $C_{17}H_{29}N_2PS$ (324.5) ber.: C, 62.93; H, 9.01; N, 8.63; P, 9.55; S, 9.88. Gef.: C, 62.95; H, 9.26; N, 8.57; P, 9.82; S, 9.79.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Phosphanoxide 8. 7.2 mmol Aminophosphan **3** in 30 ml Toluol werden bei 0°C tropfenweise mit 1.5 ml 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt. Man beläßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren während 2 h bei dieser Temperatur, trennt sodann die organische Phase ab und trocknet sie über $MgSO_4$. Nach Abdampfen des Toluols wird der Rückstand destilliert.

Allylbis(diethylamino)phosphanoxid **8b**. Sdp. 80–81°C/0.01 Torr; Ausb. 66%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = 31.9$ (pur); EI-MS: $m/e = 232$ (7%) $[M]^+$. $C_{11}H_{25}N_2OP$ (232.3) ber.: C, 56.87; H, 10.85; N, 12.06; P, 13.33. Gef.: C, 56.52; H, 10.84; N, 11.85; P, 13.07.

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)phosphanoxid **8c**. Ausb. 94%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = 27.8$ (pur); EI-MS: $m/e = 294$ (10%) $[M]^+$. $C_{16}H_{27}N_2OP$ (294.4) ber.: C, 65.28; H, 9.25; N, 9.52; P, 10.52. Gef.: C, 65.39; H, 9.46; N, 9.49; P, 10.38.

(2-Allylphenyl)bis(diethylamino)phosphanoxid **8d**. Ausb. 77%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = 28.1$ (pur); EI-MS: $m/e = 308$ (15%) $[M]^+$. $C_{17}H_{29}N_2OP$ (308.4) ber.: C, 66.21; H, 9.48; N, 9.08; P, 10.04. Gef.: C, 66.13; H, 9.36; N, 8.88; P, 9.84.

(2-Vinylphenyl)bis(diethylamino)bromophosphoniumtribromid **9**. 7.2 mmol **3c** in 50 ml *n*-Pentan werden bei 0°C mit 2.31 g (14.4 mmol) Brom in 20 ml *n*-Pentan versetzt. Es bildet sich ein intensiv gelber Niederschlag, der abfiltriert und aus Chloroform/Pentan umkristallisiert wird und sich bei ca. 170°C zu zersetzen beginnt. Ausb. 50%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = 42.7$ (10% in CH_2Cl_2). $\Lambda_c = 21.7 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ (0.01 mol/l, CH_2Cl_2 , 25°C). $C_{16}H_{27}Br_4N_2P$ (597.9) ber.: Br_{ges.}, 53.45; P 5.98; Br₂, 51 26.72. Gef.: Br_{ges.}, 53.37; P, 5.89; Br₂, 51 26.53.

1-(Diphenylthiophosphoryl)-2-(2-bis(diethylamino)thiophosphoryl)phenyl)ethan **10**. 3.6 mmol **3c** und 3.6 mmol Diphenylphosphan werden 80 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Toluol und 2.3 g (7.2 mmol) Schwefel wird 2 h zum Rückfluß erhitzt. Toluol wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 74°C; Ausb. 63%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = 67.3$ (NEt_2)₂P(S)—37.5 $Ph_2P(S)$ —(10% in Toluol); EI-MS: $m/e = 528$ (2%) $[M]^+$. $C_{28}H_{38}N_2P_2S_2$ (528.7) ber.: C, 63.61; H, 7.24; N, 5.30; P, 11.72; S, 12.13. Gef.: C, 63.53; H, 7.24; N, 5.18; P, 11.93; S, 12.12.

(2-Vinylphenyl)phosphonige Säure **11**. 10 mmol **3c** werden in 40 ml Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt. Man beläßt das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren während 1 h bei dieser Temperatur, engt die Lösung ein und filtriert den Festkörper ab und trocknet ihn im Vakuum. Schmp. 63°C; Ausb. 69%. ^{31}P -NMR: $\delta_P = 23.3$ (10% in $CDCl_3$); $^1J_{PH} = 569.7$ Hz; $^2J_{PH} = 14.8$ Hz. 1H -NMR: $\delta_H = 8.1$ d; 5.5 q; 13.5 d; 7.5 mc. EI-MS: $m/e = 168$ (76%) $[M]^+$. $C_8H_9O_2P$ (168.1) ber.: C, 57.15; H, 5.40; P, 18.42. Gef.: C, 57.03; H, 5.53; P, 18.35. Säureäquivalentgewicht: 169.4.

(2-Allylphenyl)phosphan **12d**. 10 mmol **1d** in 20 ml Ether werden unter Eiskühlung tropfenweise zu 0.23 g (6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether gegeben. Man erhitzt 1 h zum Rückfluß und tropft dann 10 ml Wasser hinzu. Nach Trennung der Phasen werden die Etherphasen über $MgSO_4$ getrocknet, der Ether abgezogen und flüchtige Bestandteile aus dem zurückbleibenden Öl bei Raumtemperatur im Vak. entfernt. Ausb. 78%. ^{31}P -NMR: $\delta_P = -133.7$ (pur); $^1J_{PH} = 200.2$ Hz. EI-MS: $m/e = 150$ (54%) $[M]^+$. $C_9H_{11}P$ (150.2) ber.: C, 71.99; H, 7.38; P, 20.63. Gef.: C, 71.99; H, 7.29; P, 20.69.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Cyclophosphate 14–16. 10 mmol Dichlorphosphan **1** in 30 ml THF werden unter Eiskühlung tropfenweise zu einer Suspension von 0.24 g (10 mmol) Magnesiumpulver in 20 ml THF gegeben. Die Mischung wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, sodann tropfenweise mit 10 ml Dioxan versetzt. Sodann wird das ausgefallene $MgCl_2$ -Dioxanat abgetrennt, das Filtrat wird zur Trockne eingeeengt und der feste Rückstand aus THF umkristallisiert. Farblose, feinkristalline Substanzen.

Pentaallylcyclopentaphosphan **14**. Zers. bei ca. 92°C; Ausb. 83%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = -2.5$ mc (10% in THF). $[C_3H_5P]_5$ (360.5)* ber.: C, 50.02; H, 6.99; P, 42.99. Gef.: C, 49.71; H, 6.60; P, 42.87.

Tetrakis(2-Vinylphenyl)cyclotetraphosphan **15**. Zers. bei ca. 75°C. Ausb. 75%. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: $\delta_P = -52.6$ (10% in THF). $[C_8H_7P]_4$ (536.4)* ber.: C, 71.64; H, 5.26; P, 23.10. Gef.: C, 71.69; H, 5.35; P, 23.31.

Hexa(2-Allylphenyl)cyclohexaphosphan **16**. Zers. bei ca. 145°C; Ausb. 74%. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 17.6$ (10% in THF). $[\text{C}_9\text{H}_9\text{P}]_6$ (889.2)* ber.: C, 72.97; H, 6.12; P, 20.91. Gef.: C, 72.79; H, 6.28; P, 20.75.

Dem Fond der Chemie danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

8. LITERATUR

1. XXII. Mitteil.: A. Hinke und W. Kuchen, *Chem. Ber.*, **116**, 3003 (1983).
2. Teil der Dissertation B. Kottwitz, Univ. Düsseldorf, 1985.
3. M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4587 (1981).
4. L. Maier, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **8**, 1 (1967).
5. A. Hinke, Dissertation Universität Düsseldorf, 1981.
6. W. Kuchen und W. Grünwald, *Chem. Ber.*, **98**, 480 (1965).
7. M. Baudler, *Angew. Chem.*, **94**, 520 (1982).
8. L. Maier in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, 289, Wiley-Interscience, New York 1972.
9. U. Schmidt, *Angew. Chem.*, **87**, 535 (1975).
10. A. M. Hinke, A. Hinke und W. Kuchen, *International Conference on Phosphorus Chemistry*, Nizza, 1983.
11. H. P. Fritz und Th. Schötle, *J. Organomet. Chem.*, **265**, 175 (1984).
12. B. Bartocha, F. E. Brinkman, H. D. Kaesz und F. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 116.
- 12a. L. Maier, *Tetrahedron Letters*, Nr. 6, 1 (1959).
13. B. Bartocha, C. M. Douglas und M. Y. Gray, *Z. Naturforsch.*, **14b**, 809 (1959).
14. B. Bartocha, US Patent 3.100.217 (1963); C.A. **64**, 551h (1964).
15. H. D. Kaesz und F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.*, **24**, 635 (1959).
16. J. A. Pianfetti, US Patent 3.210.418 (1965); C.A., **64**, 2128c (1964).
17. A. I. Razumov, B. G. Liorber, M. B. Gazizov und Z. M. Khammatova, *Zh. Obs. Khim.*, **34**, 1851 (1964).
18. A. B. Burg und P. J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1107 (1958).
19. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 2135 (1964).
20. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann und D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5946 (1977).
21. L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 2129 (1964).
22. K. Issleib und H. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **428**, 282 (1977).
23. W. Althoff, M. Fild, H.-P. Rieck und R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **111**, 1845 (1978).
24. K. Diemert, B. Kottwitz und W. Kuchen, in Vorbereitung.
25. R. A. Chittenden und L. C. Thomas, *Spectrochim. Acta*, **20**, 467 (1964).
26. R. A. Chittenden und L. C. Thomas, *Spectrochim. Acta*, **20**, 1679 (1964).
27. H. Nöth und H. J. Vetter, *Chem. Ber.*, **93**, 1981 (1965).
28. F. R. Mayo und C. Walling, *Chem. Rev.*, **27**, 351 (1940).
29. L. Maier in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 1, 63, Wiley-Interscience, New York, 1972.
30. D. E. Corbridge in *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 6, Interscience Publish., New York, 1969.
31. R. A. Chittenden und L. C. Thomas, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1449 (1966).
32. A. Schmidpeter und H. Brecht, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 179 (1969).
33. L. J. Bellamy in *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 1966.
34. H. Günzler und H. Böck in *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
35. J. H. S. Green und W. Kynaston, *Spectrochim. Acta*, **25A**, 1677 (1969).
36. L. C. Thomas und R. A. Chittenden, *Spectrochim. Acta*, **21**, 861 (1965).
37. D. G. Gorenstein, *Prog. Nucl. Mag. Res. Spectr.*, **16**, 1 (1983).
38. S. O. Grim und A. W. Yankowsky, *Phosph. Sulf.*, **3**, 191 (1977).
39. L. D. Quin und J. J. Breen, *Org. Mag. Res.*, **5**, 17 (1973).

* Molmassenbestimmungen (kryoskopisch oder dampfdruckosmometrisch) konnten wegen der spärlichen Löslichkeit der Cyclophosphane nicht durchgeführt werden. Auch wurden von ihnen keine brauchbaren EI- oder FD-Massenspektren erhalten. Der angegebene Oligomerisationsgrad resultierte aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren nach Mills.⁴⁸

40. S. O. Grim und A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.*, **42**, 1236 (1977).
41. U. Braun, Dissertation Universität, Düsseldorf 1983.
42. W. Kirmse in *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, 1971.
43. R. A. Moss in *Reactive Intermediates*, Vol. 2, 59, Wiley-Interscience, New York, 1981.
44. W. Lwowski in *Reactive Intermediates*, Vol. 1, 197, Wiley-Interscience, New York, 1978.
45. W. Lwowski in *Reactive Intermediates*, Vol. 2, 315, Wiley-Interscience, New York, 1981.
46. C. Wentrup in *Reaktive Zwischenstufen*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1979.
47. P. P. Gaspar in *Reactive Intermediates*, Vol. 2, 335, Wiley-Interscience, New York, 1981.
48. L. R. Smith und J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3852 (1976).
49. J. P. Albrand und J. B. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 644.
50. J. P. Albrand, D. Gagnaire und J. B. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6498 (1973).
51. W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg und J. Metten, *Liebigs Ann. Chem.*, **652**, 28 (1962).