

## Intramolekulare Cycloadditionsreaktionen von Phosphor-Yliden; 8,13-Methano-5*H*-dibenzo[*b,e*]phosphonin-Derivate

Dieter Hellwinkel\*<sup>a</sup>, Wolfgang Krapp<sup>a</sup> und William S. Sheldrick<sup>b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1, und  
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung<sup>b</sup>,  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 30. September 1980

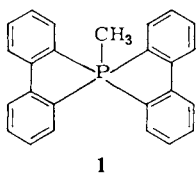
[Bis(2-isopropenylphenyl)phenylphosphonio]- bzw. [*tert*-Butylbis(2-isopropenylphenyl)phosphonio]methanid (**8a** und **b**) lagern sich im Verlauf von 2–3 Tagen zu den isomeren Phosphanen 6,7,8,13-Tetrahydro-8,13-dimethyl-5-phenyl (bzw. -5-*tert*-butyl)-8,13-methano-5*H*-dibenzo[*b,e*]phosphonin (**13a** und **b**) um. Die Struktur von **13a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

### Intramolecular Cycloaddition Reactions of Phosphorus Ylides;

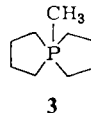
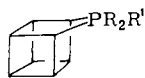
### 8,13-Methano-5*H*-dibenzo[*b,e*]phosphonin Derivatives

[Bis(2-isopropenylphenyl)phenylphosphonio]- and [*tert*-butylbis(2-isopropenylphenyl)phosphonio]methanide (**8a** and **b**) rearrange in 2–3 days to give the isomeric phosphanes 6,7,8,13-tetrahydro-8,13-dimethyl-5-phenyl(or-5-*tert*-butyl)-8,13-methano-5*H*-dibenzo[*b,e*]phosphonin (**13a** and **b**). The structure of **13a** was proven by x-ray analysis.

Während Pentaarylphosphorane in großer Variationsbreite zugänglich sind, können Alkylgruppen enthaltende Pentaorganylphosphorane nur in Form polycyclischer Derivate mit speziellen spirocyclischen Gerüsten oder dann, wenn potentielle Ylid-Bildungsreaktionen aus sterischen Gründen sehr beeinträchtigt sind, gewonnen werden. So ließen sich spirocyclische Alkyltetraarylphosphorane des Typs **1** erstmals durch Reaktion von Lithiumalkylen mit Bis(2,2'-biphenylylen)phosphoniumsalzen herstellen<sup>1)</sup>. Dialkyltriaryl-, Trialkyldiaryl- und Tetraalkylarylphosphorane waren bislang nur unter Einbeziehung des sehr starren Phosphahomocuban-Systems aus entsprechenden Phosphonium-Salz-Vorstufen erhältlich (**2a**–**c**)<sup>2)</sup>. Der gleiche Gerüsttyp ermöglichte dann



**1**

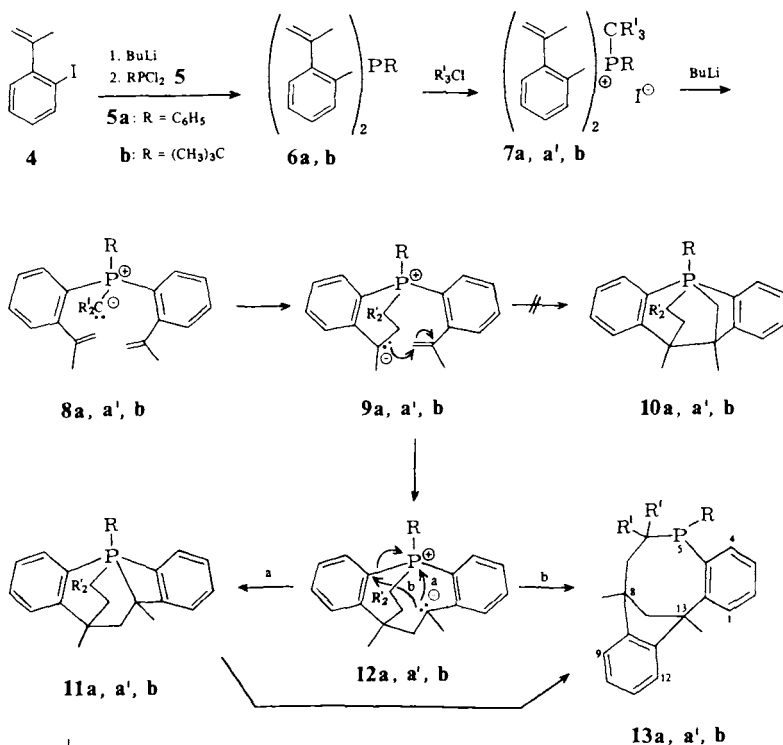


**3**

	R	R'
<b>2a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

auch die Realisierung des erstaunlich stabilen Pentaalkylphosphorans **2d**<sup>2)</sup>. In jüngster Zeit ist schließlich in analoger Weise das voll gesättigte Grundgerüst **3** der Spirophosphorane **1** zugänglich geworden<sup>3)</sup>.

Wir versuchten auf einem völlig anderen Wege, nämlich über intramolekulare Cycloadditionen<sup>4)</sup>, zu polycyclischen Triaryldialkylphosphoranen zu gelangen. Bekräftigt wurden diese Ideen unter anderem durch einen Bericht, demzufolge Bis(2-acetylphenoxy)phenylphosphan intramolekular zu einem sehr interessanten polycyclischen Phosphoran cyclisiert<sup>5)</sup>. Gleichartige Reaktionen könnten zumindest formal z. B. bei [Bis(2-isopropenylphenyl)phenyl]phosphonio]methanid (**8a**) zur Bildung der pentakoordinierten Phosphorane **10a** und/oder **11a** führen, bei denen allerdings mit erheblichen Verzerrungen der trigonal-bipyramidalen Standardgeometrien<sup>6)</sup> zu rechnen war.



7-13	R	R'
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>a'</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	D
<b>b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H

Setzt man das gemäß dem Formelschema erhaltene Phosphoniumsalz **7a** bzw. **a'** in Ether mit Butyllithium um, so entsteht eine orangefarbene Lösung, die sich bei Raumtemperatur binnen 2–3 Tagen entfärbt. Nach Hydrolyse erhält man mit hohen Ausbeuten farblose Kristalle, die sich als isomer zum Edukt erweisen. Bei der analogen Re-

aktion mit dem *tert*-Butylphosphoniumsalz **7b** wird keine Orangefärbung beobachtet. Die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Produkte ( $-18.5$  und  $-2.9$ , nach hohem Feld rel. zu 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) waren wenig aussagekräftig, da sie sowohl mit Phosphan- als auch mit Phosphoran-Strukturen vereinbar waren<sup>7)</sup>. Auch aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren konnten keinerlei definitive Aussagen zugunsten der angestrebten Konstitutionen **10a** (**a'**) und **11a** (**a'**) hergeleitet werden. Da weiterhin das aus der Isomerisierung des Ylids **8a** hervorgegangene Produkt mit Hydroperoxid leicht in ein Phosphanoxid, mit Iodmethan in ein Phosphoniumsalz umgewandelt werden konnte, war klar, daß hier nur ein Phosphan und kein Phosphoran vorliegen konnte.

Ein plausibler, mit den spektroskopischen Daten vereinbar Konstitutionsvorschlag – der sich vor allem auch auf das 300-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des deuterierten Derivats **13a'** stützte – ließ sich unter der Annahme ableiten, daß die carbanionisch gelöste „Dimerisierung“ der beiden Doppelbindungen dem Prinzip optimaler Zwischenprodukt-Stabilitäten folgt; das primäre Additionsprodukt **9a, b** nimmt nicht den formal zwar möglichen, elektronisch aber ungünstigen Weg zum relativ spannungsarmen Phosphoran **10a, b**, sondern addiert erneut zu einem benzylicischen Anion **12a, b**. Letzteres kombiniert mit dem Phosphoniumzentrum (Weg a) zum Phosphoran **11a, b**, das wegen des gespannten Vierrings im Sinne einer „Phosphoran-Phosphan-Umlagerung“<sup>8)</sup> sofort zum methanoverbrückten Dibenzophosphonin **13a, b** reagiert. Andererseits könnte **13a, b** auch direkt gebildet werden, indem in einem nucleophilen Angriff das Phosphoniumzentrum vom gegenüberliegenden Phenylrest verdrängt wird (Weg b). Die eindeutige Entscheidung zugunsten eines der beiden Reaktionswege ist derzeit nicht möglich.

Aus Drahtmodellen und schließlich der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß man die Struktur von 6,7,8,13-Tetrahydro-8,13-dimethyl-5-phenyl-8,13-methano-5H-dibenzo[*b,e*]phosphonin (**13a**) anschaulich erfassen kann, wenn man ein 1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1-benzophosphocin-Gerüst mit leicht verzerrtem sesselförmigen Achtring<sup>9)</sup> zugrunde legt, dessen 4,6-Positionen mit einer *ortho*-Benzeno-Einheit überbrückt sind. Versuche, auf analogem Wege das **8a** entsprechende Phosphanoxid umzuwandeln, blieben selbst beim Arbeiten unter Hochdruck ohne Erfolg.

### Röntgenstrukturanalyse

**13a**,  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{P}$ , kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 997.5$  (1),  $b = 1206.90$  (1),  $c = 873.0$  (1) pm,  $\alpha = 93.88$  (1),  $\beta = 99.80$  (1),  $\gamma = 69.96$  (1)°,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex  $P2_1$ -Diffraktometer in  $\Theta$ - $2\Theta$ -Betrieb gemessen ( $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 154.178$  pm, Graphitmor.ochromator,  $2\Theta < 145^\circ$ ). Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet [ $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 11.7 \text{ cm}^{-1}$ ]. Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson- und sukzessiven Differenz-Synthesen gelöst und zu  $R_w = 0.047$ ,  $R = 0.043$  für 3599 unabhängige Reflexe mit  $F^2 \geq 1.5 \cdot \sigma(F^2)$  verfeinert. Hierbei wurden die Gewichte durch die Gleichung  $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$  gegeben, wobei  $k$  sich auf 2.9307 verfeinerte. Die Wasserstoffatome wurden frei mit einzelnen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Kristallographische Berechnungen wurden mit dem Programm SHELX (G. M. Sheldrick) und mit eigenen Programmen durchgeführt. Die Strukturfaktorliste sowie die Lageparameter der Wasserstoffatome können angefordert werden.

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **13a**. Bindungslängen und -winkel (Tab. 2) liegen in den zu erwartenden Bereichen. Der endo-

cyclische P–C(*ar*)-Abstand P–C(21) ist mit 186.0(2) signifikant länger als der exocyclische Abstand P–C(11) von 184.0(1) pm.

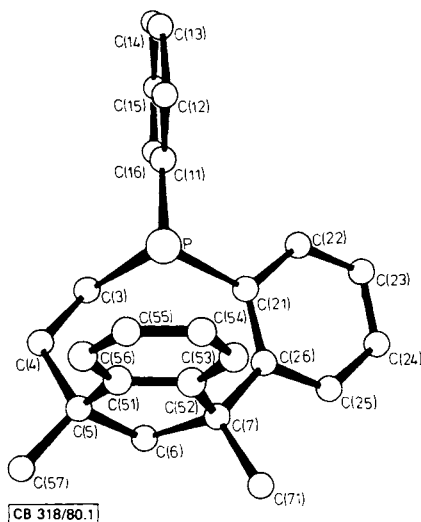


Abb. 1. Molekülstruktur von **13a**

Tab. 1. Lageparameter der Atome ( $\cdot 10^4$ ) und anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm} \cdot 10^7$ ) von **13a** in der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hlc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	x/a	y/b	z/c		$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P	7542(1)	9582(1)	7028(1)	P	50(1)	31(1)	40(1)	0(1)	9(1)	-9(1)
C(11)	6721(2)	11166(1)	7445(2)	C(11)	51(1)	37(1)	41(1)	0(1)	8(1)	-7(1)
C(12)	5486(2)	11510(2)	8126(2)	C(12)	46(1)	56(1)	52(1)	-3(1)	6(1)	-6(1)
C(13)	4852(2)	12684(2)	8557(2)	C(13)	49(1)	77(1)	67(1)	-20(1)	6(1)	7(1)
C(14)	5435(2)	13517(2)	8290(3)	C(14)	74(1)	45(1)	76(1)	-22(1)	-12(1)	7(1)
C(15)	6659(2)	13190(2)	7610(3)	C(15)	83(1)	37(1)	82(1)	-6(1)	3(1)	-12(1)
C(16)	7311(2)	12027(1)	7206(2)	C(16)	72(1)	37(1)	69(1)	-3(1)	22(1)	-14(1)
C(21)	7501(2)	9589(1)	4891(2)	C(21)	43(1)	33(1)	43(1)	2(1)	4(1)	-11(1)
C(22)	6563(2)	10594(1)	4076(2)	C(22)	60(1)	37(1)	48(1)	3(1)	2(1)	-6(1)
C(23)	6441(2)	10697(2)	2489(2)	C(23)	67(1)	46(1)	50(1)	15(1)	-4(1)	-12(1)
C(24)	7265(2)	9789(2)	1661(2)	C(24)	65(1)	57(1)	41(1)	12(1)	5(1)	-19(1)
C(25)	8165(2)	8764(1)	2425(2)	C(25)	55(1)	50(1)	39(1)	4(1)	11(1)	-15(1)
C(26)	8288(2)	8619(1)	4023(2)	C(26)	41(1)	36(1)	38(1)	2(1)	7(1)	-12(1)
C(3)	9448(2)	9463(1)	7813(2)	C(3)	57(1)	37(1)	51(1)	-2(1)	1(1)	-13(1)
C(4)	10459(2)	8285(1)	8520(2)	C(4)	55(1)	42(1)	49(1)	-1(1)	-5(1)	-11(1)
C(5)	10626(2)	7183(1)	7466(2)	C(5)	49(1)	37(1)	45(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
C(51)	9299(2)	6827(1)	7330(2)	C(51)	56(1)	28(1)	41(1)	0(1)	7(1)	-5(1)
C(52)	8498(2)	7011(1)	5852(2)	C(52)	48(1)	27(1)	42(1)	0(1)	7(1)	-8(1)
C(53)	7203(2)	6787(1)	5519(2)	C(53)	54(1)	40(1)	60(1)	2(1)	8(1)	-17(1)
C(54)	6726(2)	6364(2)	6679(3)	C(54)	69(1)	47(1)	83(1)	1(1)	26(1)	-22(1)
C(55)	7539(2)	6158(2)	8147(2)	C(55)	91(1)	43(1)	71(1)	1(1)	37(1)	-21(1)
C(56)	8820(2)	6392(1)	8490(2)	C(56)	88(1)	38(1)	45(1)	2(1)	16(1)	-12(1)
C(57)	11997(2)	6189(2)	8149(3)	C(57)	65(1)	48(1)	73(1)	2(1)	-14(1)	4(1)
C(6)	10672(2)	7432(1)	5765(2)	C(6)	41(1)	49(1)	51(1)	-1(1)	8(1)	-8(1)
C(7)	9235(2)	7418(1)	4731(2)	C(7)	45(1)	35(1)	39(1)	-1(1)	7(1)	-8(1)
C(71)	9602(2)	6451(1)	3474(2)	C(71)	72(1)	41(1)	47(1)	-7(1)	15(1)	-7(1)

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel in 13a

Bindungslängen (pm)				Bindungswinkel (°)			
C(11) - P	184.0(1)	C(21) - P	186.0(2)	C(21) - P - C(11)	101.4(1)	C(3) - P - C(11)	96.8(1)
C(3) - P	186.7(2)	C(12) - C(11)	138.2(2)	C(3) - P - C(21)	102.7(1)	C(12) - C(11) - P	117.3(1)
C(16) - C(11)	139.9(3)	C(13) - C(12)	139.3(3)	C(16) - C(11) - P	124.4(1)	C(16) - C(11) - C(12)	118.1(1)
C(14) - C(13)	137.1(4)	C(15) - C(14)	137.3(3)	C(13) - C(12) - C(11)	120.6(2)	C(14) - C(13) - C(12)	120.3(2)
C(16) - C(15)	137.9(2)	C(22) - C(21)	140.2(2)	C(15) - C(14) - C(13)	119.8(2)	C(16) - C(15) - C(14)	120.3(2)
C(26) - C(21)	141.8(2)	C(23) - C(22)	138.0(2)	C(15) - C(16) - C(11)	120.8(2)	C(22) - C(21) - P	117.6(1)
C(24) - C(23)	137.0(2)	C(25) - C(24)	138.8(2)	C(26) - C(21) - P	124.3(1)	C(26) - C(21) - C(22)	118.0(1)
C(26) - C(25)	139.7(2)	C(7) - C(26)	153.6(2)	C(23) - C(22) - C(21)	122.6(1)	C(24) - C(23) - C(22)	119.4(1)
C(4) - C(3)	153.0(2)	C(5) - C(4)	154.2(2)	C(25) - C(24) - C(23)	119.3(2)	C(26) - C(25) - C(24)	122.7(1)
C(5) - C(5)	150.9(3)	C(57) - C(5)	153.6(2)	C(25) - C(26) - C(21)	117.7(1)	C(7) - C(26) - C(21)	123.9(1)
C(6) - C(5)	154.7(2)	C(52) - C(51)	138.6(2)	C(7) - C(26) - C(25)	118.4(1)	C(4) - C(3) - P	117.6(1)
C(56) - C(51)	139.2(3)	C(53) - C(52)	138.9(3)	C(5) - C(4) - C(3)	116.6(1)	C(51) - C(5) - C(4)	110.0(1)
C(7) - C(52)	151.5(2)	C(54) - C(53)	138.3(3)	C(57) - C(5) - C(4)	108.6(1)	C(57) - C(5) - C(51)	111.7(1)
C(55) - C(54)	138.3(3)	C(56) - C(55)	138.1(3)	C(6) - C(5) - C(4)	112.3(1)	C(6) - C(5) - C(51)	103.2(1)
C(7) - C(6)	156.3(2)	C(71) - C(7)	153.9(2)	C(6) - C(5) - C(57)	111.0(1)	C(52) - C(51) - C(5)	112.2(1)
				C(56) - C(51) - C(5)	127.9(1)	C(56) - C(51) - C(52)	119.9(2)
				C(53) - C(52) - C(51)	120.7(2)	C(7) - C(52) - C(51)	112.1(1)
				C(7) - C(52) - C(53)	127.2(1)	C(54) - C(53) - C(52)	119.1(2)
				C(55) - C(54) - C(53)	120.3(2)	C(56) - C(55) - C(54)	120.8(2)
				C(55) - C(56) - C(51)	119.2(2)	C(7) - C(6) - C(5)	108.9(1)
				C(52) - C(7) - C(26)	111.8(1)	C(6) - C(7) - C(26)	113.9(1)
				C(6) - C(7) - C(52)	102.7(1)	C(71) - C(7) - C(26)	111.8(1)

## Experimenteller Teil

Arbeiten mit Butyllithium erfolgten unter Reinststickstoff. Etherische Solventien wurden mit Natrium, anschließend mit Lithiumalanat getrocknet. - Schmelzpunkte: unkorrigiert. - Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute, Universität Heidelberg. - IR (KBr): Beckman 4240. - <sup>1</sup>H-NMR: Standard TMS, 60 MHz: A 60 und EM 360 (Varian); 90 MHz: HX 90 (Bruker); 300 MHz: WT-300 (Bruker). - <sup>13</sup>C-NMR: CFT-20 (Varian), Standard TMS. - <sup>31</sup>P-NMR: Bruker HX-90 (Standard 85proz. Phosphorsäure; Verschiebungen nach höherem Feld: negatives Vorzeichen).

*Bis[2-(1-methylethenyl)phenyl]phenylphosphan (6a)*: Zur Lösung von 24.4 g (0.10 mol) 1-Iod-2-isopropenylbenzol (**4**)<sup>10</sup> in 200 ml Ether tropfte man bei -78°C unter kräftigem Rühren 50 ml (0.10 mol) 2M n-Butyllithium-Lösung, wobei sich sofort ein farbloser Niederschlag von 2-Isopropenylphenyllithium bildete. Zu dieser Suspension tropfte man nach 1 h Rühren bei -78°C 8.95 g (0.050 mol) Phenyldichlorphosphan (Fa. Schuchardt, München) in 40 ml Ether, ließ auftauen und rührte noch 3 h bei Raumtemp. Nach Hydrolyse mit Wasser erhielt man aus der organischen Phase ein orange gefärbtes Öl, das man mit 30 ml Ethanol aufnahm. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Tiefkühlfach schieden sich gelbliche Kristalle ab. Noch zweimal aus Ethanol: 6.85 g (40%) farblores **6a** vom Schmp. 68-69°C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.05 (6H, t, J = 1 Hz), 4.53, 5.07 je (2H, m).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>P (342.4) Ber. C 84.18 H 6.77 P 9.05 Gef. C 84.05 H 6.87 P 8.90

*Methylbis[2-(1-methylethenyl)phenyl]phenylphosphoniumiodid (7a)*: 2.78 g (8.12 mmol) **6a** wurden in 40 ml Methyljodid bei Raumtemp. gerührt. Bereits nach wenigen min begann sich das leichtere Salz auszuscheiden. Nach Rühren über Nacht wurde überschüssiges Methyljodid abdestilliert, das verbliebene farblose Salz mit Benzol gewaschen und getrocknet: 3.9 g (99%), Schmp. 240-241°C. Zur Analyse zweimal aus Isopropylalkohol: bernsteinfarbene Kristalle, Schmp. 240°C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.0-6.95 (13H, m), 5.10 (2H, m), 4.40 (2H, s breit), 3.11 (3H, d, J = 13.5 Hz), 2.01 (6H, s breit). - <sup>13</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.9.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>IP (484.4) Ber. C 61.99 H 5.41 I 26.20 P 6.39 Gef. C 61.84 H 5.39 I 25.98 P 6.10

*Bis[2-(1-methylethenyl)phenyl]phenyl(trideuteriomethyl)phosphoniumiodid (7a')*: 3.0 g (8.8 mmol) **6a** wurden im Achatmörser pulverisiert und mit 6 ml  $[D_3]$ Methyliodid bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Die teigige Masse wurde mit trockenem Benzol in eine Fritte übergeföhrt und getrocknet: 4.23 g (99%), Schmp. 238°C. – IR: C–D 2242, 2220, 2117, 2005  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.9$ – $7.1$  (13H, m), 5.12 (2H, m), 4.4 (2H, s breit), 2.03 (6H, s breit).

*6,7,8,13-Tetrahydro-8,13-dimethyl-5-phenyl-8,13-methano-5H-dibenzo[b,e]phosphonin (13a)*: Zu 8.0 g (16.4 mmol) **7a**, suspendiert in 150 ml Ether, tropfte man 16.4 mmol Butyllithium in 60 ml Ether. Nach 30h Röhren war nach Absitzenlassen von farblosem suspendiertem Material noch immer die orangerote Ylidfarbe wahrzunehmen. Nach weiteren 50h wurde der nunmehr nahezu farblose Ansatz hydrolysiert. Aus der organischen Phase Rohausb. 4.6 g (85%) (unter Berücksichtigung von 0.6 g zurückgewonnenem **7a**, Misch.-Schmp., DC-Vergleich), Schmp. 140–150°C. Aus 400 ml Ethanol 2.9 g (50%) Reinausb., Schmp. 157°C (bei Wiederholung mit 10% Butyllithium-Überschuß: 66% Reinausb.). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ Benzol):  $\delta = 7.65$  (1H, dd,  $J_1 = 7.4$ ,  $J_2 = 3.8$  Hz), 7.5–6.6 (12H, m), 2.51 (1H, d,  $J = 15$  Hz), 1.91 (1H, d,  $J = 15$  Hz),  $\approx 1.6$ – $2.4$  (4H, m), 1.73 (3H, s), 1.35 (3H, s). –  $^{13}C$ -NMR ( $[D_6]$ Benzol):  $\delta = 153.8$ – $122.8$  (25 Signale), 53.46 (–CH<sub>2</sub>–), 51.31 (–C–), 47.77 (–C–,  $J_{PC} = 2$  Hz), 40.92 (C-7,  $J_{PC} = 15.6$  Hz), 34.43 (CH<sub>3</sub>), 31.95 (CH<sub>3</sub>), 28.45 (C-6,  $J_{PC} = 20.1$  Hz). –  $^{31}P$ -NMR ( $[D_6]$ Benzol):  $\delta = -18.5$ .

$C_{25}H_{25}P$  (356.5) Ber. C 84.24 H 7.07 P 8.68

Gef. C 84.20 H 6.91 P 8.48 Molmasse 356 (rassenspektroskopisch)

*6,7,8,13-Tetrahydro-8,13-dimethyl-5-phenyl-8,13-methano-[6,6-D<sub>2</sub>]-5H-dibenzo[b,e]phosphonin (13a')*: Ein 8.7-mmol-Ansatz (Durchföhung wie oben, aber mit 7% Butyllithiumüberschuß) ergab mit 91% Ausb. **13a'**, Schmp. 152°C (aus Ethanol/Essigester). –  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $[D_6]$ Benzol):  $\delta = 7.605$  (1H, dd,  $J_1 = 7.3$ ,  $J_2 = 4.2$  Hz), 7.4–7.0 ( $\approx 11$ H, m), 6.85–7.00 (3H, m), 2.489 (1H, d,  $J = 14.6$  Hz), 1.888 (2H, d,  $J = 14.2$  Hz), 1.713 (3H, s), 1.700 (1H, dd,  $J_1 = 29.2$ ,  $J_2 = 13.7$  Hz), 1.330 (3H, s).

$C_{25}H_{23}D_2P$  (358.4) Ber. C 83.78 H + D 7.58 P 8.64 Gef. C 83.71 H + D 7.16 P 8.51

*6,7,8,13-Tetrahydro-8,13-dimethyl-5-phenyl-8,13-methano-5H-dibenzo[b,e]phosphonin-5-oxid*: Die Lösung von 1.7 g (4.8 mmol) **13a** in 60 ml Ethanol wurde mit 0.7 ml 30proz. Hydroperoxid 30 min erwärmt (40°C), kurz aufgekocht und vom Solvens befreit. Der amorphe Rückstand kristallisierte nach Aufnahmen in Toluol. Aus Toluol sandige Kristalle vom Schmp. 210°C, Ausb. 1.37 g (77%). – IR: P=O 1167/1157  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.51$  (1H, ddd,  $J_1 = 13.6$ ,  $J_2 = 7.6$ ,  $J_3 = 1.5$  Hz), 8.0–6.8 (12H, m), 2.9–1.6 (4H, m), 2.63 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 1.90 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz), 1.72 (3H, s), 1.36 (3H, s). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 41.7$ .

$C_{25}H_{25}OP$  (372.5) Ber. C 80.62 H 6.77 P 8.32 Gef. C 80.88 H 6.85 P 8.19

*6,7,8,13-Tetrahydro-5,8,13-trimethyl-5-phenyl-8,13-methano-5H-dibenzo[b,e]phosphoniumiodid*: 2.0 g (5.6 mmol) **13a** wurden in 25 ml Benzol mit 5 ml Methyliodid versetzt. Nach 24h wurde das ausgeschiedene Salz abgefrittet: lufttrocken 3.15 g, Schmp. 175°C. Aus Isopropylalkohol/Ethanol: Schmp. ab 124°C, Zers. unter Gasentwicklung (enthält Lösungsmittel). Nach 20h bei 130°C in der Trockenpistole Schmp. 310–314°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 300 MHz:  $\delta = 8.137$  (1H, t breit,  $J_1 \approx J_2 \approx 7.5$  Hz), 8.0–7.6 (8H, m), 7.324 (1H, td,  $J_1 = J_2 = 7.6$ ,  $J_3 = 1.1$  Hz), 7.229 (1H, td,  $J_1 = J_2 = 7.5$ ,  $J_3 = 1.4$  Hz), 7.116 (1H, d,  $J = 7.5$  Hz), 6.879 (1H,  $J = 7.5$  Hz), 4.35 (1H, td,  $J_1 = J_2 = 15$ ,  $J_3 = 5$  Hz), 2.54 (3H, d,  $J = 12$  Hz), 2.35 (1H, dd,  $J_1 = 16.3$ ,  $J_2 = 1.3$  Hz), 2.19 (1H, d,  $J = 16.4$  Hz), 1.55–2.35 (3H, m), 1.78 (3H, s), 1.43 (3H, s). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 154.5$ – $115.11$  (26 Signale), 52.94 (–CH<sub>2</sub>–), 50.54 (–C–,  $J_{PC} = 2.2$  Hz), 45.84

( $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$ ), 38.33 (C-7,  $J_{\text{PC}} = 6.7$  Hz), 36.87 (CH<sub>3</sub>), 28.66 (CH<sub>3</sub>), 25.05 (C-6,  $J_{\text{PC}} = 45.1$  Hz), 17.88 (H<sub>3</sub>CP,  $J_{\text{PC}} = 60.7$  Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 29.3$ .

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>P (498.4) Ber. C 62.66 H 5.66 I 25.46 P 6.21 Gef. C 62.54 H 5.64 I 25.20 P 6.11

*tert*-Butylmethylbis[2-(1-methylethenyl)phenyl]phosphoniumiodid (**7b**): Zu 148 mmol 1-Lithio-2-(1-methylethenyl)benzol (aus 1-Iod-2-isopropylbenzol (**4**) und Butyllithium in 200 ml Ether) wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  11.8 g (74 mmol) *tert*-Butyldichlorphosphan (Fa. Ventron, Karlsruhe) in 50 ml Ether getropft. Nach Rühren über Nacht wurde die nach der Hydrolyse aus der organischen Phase erhaltene amorphe Substanz in Toluol aufgenommen und mit 50 ml Methyljodid versetzt. Das ausgeschiedene Salz wurde anderntags abgesaugt, gewaschen und getrocknet: 27.5 g (80%), Schmp.  $\approx 170^{\circ}\text{C}$ , farblos und nahezu NMR-rein. Aus Isopropylalkohol (6 h bei  $120^{\circ}\text{C}$ ): gelbe Kristalle, Schmp.  $200^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.0-7.2$  (8H, m), 5.26 (2H, m), 4.71 (2H, s breit), 2.76 (3H, d,  $J = 12.8$  Hz), 1.86 (6H, s breit), 1.64 (9H, d,  $J = 16.5$ ). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 33.8$ .

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>P (464.4) Ber. C 59.49 H 6.51 I 27.33 P 6.67 Gef. C 59.38 H 6.75 I 27.34 P 6.41

5-*tert*-Butyl-6,7,8,13-tetrahydro-8,13-dimethyl-8,13-methano-5-H-dibenzo[b,e]phosphonin (**13b**): 5.0 g (10.8 mmol) **7b**, suspendiert in 150 ml Ether, wurden mit 11.3 mmol Butyllithium in 50 ml Ether unter Wasserkühlung versetzt. Nach Verschwinden einer graublauen Färbung (ca. 30 min) wurde hydrolysiert. Das aus der organischen Phase erhaltene gelbe Öl ergab beim Verreiben mit Ethanol 3.2 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp.  $90-95^{\circ}\text{C}$ . Aus Ethanol Schmp.  $100^{\circ}\text{C}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.8-6.85$  (7H, m), 6.62 (1H, m), 2.42 (1H, d,  $J = 14$  Hz), 1.90 (1H, d,  $J = 14$  Hz),  $\approx 2.4-1.6$  (4H, m), 1.77 (3H, s), 1.39 (3H, s), 1.04 (9H, d,  $J = 12$  Hz). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -2.90$ .

C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>P (336.5) Ber. C 82.11 H 8.69 P 9.21 Gef. C 82.03 H 8.92 P 9.11

- <sup>1)</sup> D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).
- <sup>2)</sup> T. J. Katz und E. W. Turnblom, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6701 (1970); E. W. Turnblom und T. J. Katz, ebenda **93**, 4065 (1971); **95**, 4292 (1973).
- <sup>3)</sup> H. Schmidbaur, P. Holl und F. H. Köhler, Angew. Chem. **89**, 748 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 722 (1977); H. Schmidbaur und P. Holl, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 249 (1979).
- <sup>4)</sup> Zu Phosphoranen führende intermolekulare Cycloadditionen von Yliden sind bekannt, siehe z. B. H. Schmidbaur und P. Holl, Chem. Ber. **112**, 501 (1979), und dort weitere Literatur; vgl. auch H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. **14**, 205 (1976).
- <sup>5)</sup> G. M. L. Cragg, B. Davidowitz, G. V. Fazakerley, L. Nassimbeni und R. J. Haines, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 510.
- <sup>6)</sup> Siehe hierzu W. S. Sheldrick, Top. Curr. Chem. **73**, 1 (1978); R. R. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **100**, 433 (1978); Acc. Chem. Res. **12**, 257 (1979).
- <sup>7)</sup> L. Maier in Organic Phosphorus Compounds, Herausg. L. Maier und G. M. Kosolapoff, Vol. 1, S. 1, Wiley, New York 1972. D. Hellwinkel, daselbst, Vol. 3, S. 185.
- <sup>8)</sup> D. Hellwinkel und W. Lindner, Chem. Ber. **109**, 1497 (1976); vgl. dazu auch E. Zbiral, Monatsh. Chem. **95**, 1760 (1964).
- <sup>9)</sup> Zur Stereochemie von achtegliedrigen Ringen: F. A. L. Anet, Fortschr. Chem. Forsch. **45**, 169 (1974).
- <sup>10)</sup> D. Hellwinkel, G. Aulmich und M. Melan, Chem. Ber. **109**, 2770 (1976).

[318/80]