

Untersuchungen über elektronische Einflüsse auf die Reaktivität von Aroyl- und Acyldiphenylphosphanen und deren Folgeprodukte

Ekkehard Lindner* und Dieter Hübner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 19. November 1982

Die luftempfindlichen Aroyl- und Acyldiphenylphosphane $RC(O)-PPh_2$ (**2a–i**) erhält man durch Umsetzung der Säurechloride $RC(O)Cl$ (**1a–i**) mit $(CH_3)_3Si-PPh_2$ in Petrolether. Bei Zutritt von Wasser erfolgt sofort Hydrolyse von **2a–i**. Ausgehend von $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2THF$ (**3x**), $BrMn(CO)_5$ (**3y**) und **2c–f**, werden die stabilen Komplexe $L_nMn-PPh_2-C(O)R$ (**4cx, dx, ey, fx**) gebildet. **1b–d, f–i** lassen sich durch Arbusov-Reaktion mit Ph_2POCH_3 in die Phosphanoxide $RC(O)-P(O)Ph_2$ (**5b–d, f–i**) überführen. Aus den Oxiden **5b–d, f** und Wasser, durch Eintropfreaktion von **2b–d, f** mit $HP(O)Ph_2$ und Sauerstoff, oder bei der Einwirkung von $HP(O)Ph_2$ auf **5a, f** entstehen die Phosphinate $[(O)PPh_2]CHR[OP(O)Ph_2]$ (**6a–d, f**). **6a** fällt auch in Form des Picoliniumchlorids **6a'** an. Die elektronischen Einflüsse der verschiedenen Aroylreste auf die Reaktivität der Aroylphosphane **2c, d, f** werden mit Hilfe der Elektronen- und IR-Spektren von **4cx, dx, fx** untersucht. Die ungewöhnliche Stabilität der Methoxyverbindung **5f** ist auf den starken +M-Effekt des 4-Methoxybenzoylrestes zurückzuführen.

Investigations about the Electronic Influences on the Reactivity of Aroyl- and Acyldiphenylphosphanes and their Resulting Products

The air sensitive aroyl- and acyldiphenylphosphanes $RC(O)-PPh_2$ (**2a–i**) are obtained by reaction of the acyl chlorides $RC(O)Cl$ (**1a–i**) with $(CH_3)_3Si-PPh_2$ in petroleum ether. On access of water **2a–i** are hydrolysed immediately. Starting from $\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_2THF$ (**3x**), $BrMn(CO)_5$ (**3y**) and **2c–f** the stable complexes $L_nMn-PPh_2-C(O)R$ (**4cx, dx, ey, fx**) are formed. **1b–d, f–i** can be transformed into the phosphane oxides $RC(O)-P(O)Ph_2$ (**5b–d, f–i**) by Arbusov reaction with Ph_2POCH_3 . From the oxides **5b–d, f** and water, by a one pot reaction of **2b–d, f** with $HP(O)Ph_2$ and oxygen, or by the action of $HP(O)Ph_2$ on **5a, f**, the phosphinates $[(O)PPh_2]CHR[OP(O)Ph_2]$ (**6a–d, f**) are formed. **6a** is produced also in form of the picolinium chloride **6a'**. The electronic influences of the different aroyl residues on the reactivity of the aroylphosphanes **2c, d, f** are investigated on the basis of the electronic and i.r. spectra of **4cx, dx, fx**. The unusual stability of the methoxy compound **5f** can be traced back to the strong +M effect of the 4-methoxybenzoyl residue.

Acyldiorganylphosphane zeigen gegenüber molekularem Sauerstoff ambivalentes Verhalten, das in den letzten Jahren ausführlich untersucht worden ist^{1–5}. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen erhält man dabei eine Vielzahl ganz unterschiedlicher Reaktionsprodukte^{1,2,6–9}. Um sterische und elektronische Einflüsse auf die Reaktivität von Acyldiorganylphosphanen und deren Folgeprodukte zu studieren,

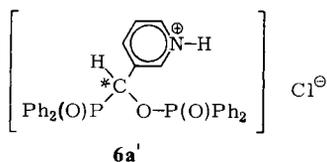
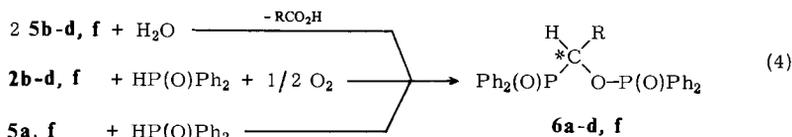
troskopischen Daten wurden auch die bereits beschriebenen Verbindungen **2d, f** mit in diese Arbeit aufgenommen. Während die aliphatischen Vertreter **2g–i** nach Entfernung des Lösungsmittels als farblose, nicht destillierbare, sich der Kristallisation hartnäckig widersetzen, aber analysenreine Öle anfallen, kristallisieren die Aroyldiphenylphosphane **2a–f** aus der Reaktionslösung bei -40°C als gelbe, in den üblichen organischen Solventien leicht lösliche Feststoffe aus. Die Verbindungen **2a–i** erweisen sich als durchweg luft- und feuchtigkeitsempfindlich, schon mit Spuren von Wasser tritt hydrolytische Zersetzung ein. **2a–f** zeigen bis zu ihrem Schmelzpunkt von ca. 90°C keinerlei thermischen Zerfall.

Das freie Elektronenpaar am Phosphor in Acyldiorganylphosphanen steht für eine Komplexierung an Übergangsmetall-Ligand-Fragmenten zur Verfügung. Besitzt das Übergangsmetall terminale $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen, so stellen deren Valenzschwingungen eine gute Sonde für den Einfluß der Acylgruppe auf die Basizität des Phosphors dar. Außerdem lassen Farbe und die Elektronenspektren solcher Komplexe Aussagen über die elektronischen Verhältnisse der Liganden zu. Beispielhaft wurden hierzu die Acylphosphane **2c–f** mit unterschiedlichem mesomerem Effekt an die Carbonylmangan-Verbindungen $\text{L}_n\text{MnL}'$ (**3x, y**) unter Austausch von L' gegen **2c–f** fixiert [Gl. (2)]. Auffallend sind die Farbunterschiede der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Komplexe **4cx, dx, fx**. Während **4cx, dx** tief karmिनrot auskristallisieren, erhält man **4fx** als hellorangefarbene Verbindung, was offensichtlich auf den unterschiedlichen Einfluß der Substituenten am Phenylring der Acylgruppe zurückzuführen ist. Der orangefarbene Komplex **4ey** spielt in der Chemie der Metallacycloalkane im Rahmen der reduktiven Cycloelimination eine Rolle^{22,23}. Insgesamt handelt es sich bei den komplexstabilisierten Spezies **4cx, dx, ey, fx** um thermisch und gegenüber Sauerstoff und Wasser wenig empfindliche Verbindungen, welche sich in polaren organischen Medien leicht lösen.

Zu den in anwendungstechnischer Hinsicht (Photopolymerisation^{13–16}) und Pflanzenschutz^{17–19}) zweifellos wichtigsten und interessantesten Folgeprodukten von Acylphosphanen gehören die Acyldiorganylphosphanoxide, welche als Ausgangsmaterial für eine Fülle von weiteren Reaktionen dienen^{1–4, 6, 24–30}. Für ihren Zugang eignen sich neben der direkten Oxidation der Acylphosphane mit getrocknetem Sauerstoff^{1–5, 10, 25, 31} Umsetzungen eines Säurechlorids bzw. -anhydrids mit $\text{HP}(\text{O})\text{R}_2$ ^{2, 3, 10, 11} oder von Chlordiorganylphosphanen mit Carbonsäuren^{32, 33}. Besonders einfach und übersichtlich verläuft in vielen Fällen die Arbusov-Reaktion^{34–36}. Auf diese Weise sind die Acylphosphanoxide **5b–d, f** direkt aus **1b–d, f** und Ph_2POCH_3 ohne Verwendung eines Lösungsmittels nahezu quantitativ und analysenrein zugänglich [Gl. (3)]. **5a** entzieht sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen der Isolierung und somit jeder weiteren spektroskopischen Untersuchung, da ziemlich rasch Dimerisierung oder sogar Polymerisierung eintritt. Führt man jedoch die Arbusov-Reaktion in verdünnter Lösung durch, so ist ein indirekter Nachweis über eine Abfangreaktion mit $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ möglich, die zum gelbbraunen, schon bekannten³⁷ Phosphinat **6a** führt [(Gl. (4)]. Unterwirft man **1e** einer Arbusov-Reaktion, so greift Ph_2POCH_3 auch an der CH_2Cl -Funktion der Alkylgruppe am Aromaten an, so daß neben dem gewünschten Oxid **5e** auch Nebenprodukte entstehen, die sich nicht ohne Zersetzung von **5e** abtrennen lassen.

Die Säurechloride **1g**–**i** reagieren mit Methoxydiphenylphosphan ebenfalls im Sinne von Arbusov. Auf Grund der IR-Spektren fallen jedoch nur Gemische aus den Oxiden **5g**–**i** und den dazu isomeren Acyloxydiphenylphosphanen an^{38,39}, die sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht befinden^{29,40}. Versuche, die in der Reaktionslösung vorhandenen Oxide **5g**–**i** durch Nucleophile abzufangen, scheitern, da sie in Gegenwart der stöchiometrisch erforderlichen Menge Wasser zwar unter Abspaltung der entsprechenden Carbonsäure die phosphorylierten Alkohole $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}(\text{OH})\text{R}$ liefern, diese aber mit $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ und den Oxiden **5g**–**i** in einem Gleichgewicht stehen^{25,39}, das schon beim Methylderivat $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$ nachgewiesen werden konnte²⁹. Dieses Gleichgewicht liegt aber im Falle von länger-kettigen Alkylgruppen, unabhängig von der Temperatur, praktisch völlig auf der Seite der Zerfallsprodukte. Bemühungen, die aus **5g**–**i** gebildeten Alkohole aus verschiedenen Lösungsmitteln auszufällen und dadurch dem Gleichgewicht zu entziehen, mißlingen deshalb, weil ihre Löslichkeit infolge der langen Alkylkette weitgehend derjenigen von **5g**–**i** entspricht. Zwar gelang es, geringe Mengen des Alkohols $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}(\text{OH})n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ aus *n*-Hexan auszufällen und IR-spektroskopisch nachzuweisen [$\nu(\text{P}=\text{O}) = 1176$ sst, $\nu(\text{OH}) = 3190 \text{ cm}^{-1}$ s, b (fest/KBr)], doch selbst in festem Zustand zerfällt dieser schon nach kurzer Zeit wieder in **5h** und $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$. Oxidiert man **2g**–**i** mit getrocknetem Sauerstoff, so tritt ihr ambivalenter Charakter schon bei langsamer Oxidation in Erscheinung, so daß neben **5g**–**i** auch die durch CO_2 -Eliminierung radikalisch entstandenen Rekombinationsprodukte massen- und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können¹.

Bezüglich der chemischen Eigenschaften der erstmals isolierten Aroyldiphenylphosphanoxide **5b**–**d, f** stellt man überraschende Unterschiede fest. Die am Aromaten chlorierten, orangefarbenen Spezies **5b**–**d** verhalten sich gegenüber Nucleophilen erwartungsgemäß reaktionsfreudig oder dimerisieren in Lösung bei Abwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners innerhalb weniger Minuten^{2,8}. Neben dem erwarteten Singulett für **5b**–**d** treten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum stets auch die beiden für das jeweilige Dimerisierungsprodukt $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})]\text{C}(\text{R})[\text{C}(\text{O})\text{R}][\text{OP}(\text{O})\text{Ph}_2]$ charakteristischen Dubletts auf^{2,8,10}. Außerdem zersetzen sich **5b**–**d** schon oberhalb von 40°C . Demgegenüber verfügt das hellgelbe **5f** über eine beachtliche Resistenz und ungewöhnliche Eigenschaften. So läßt es sich ohne Schwierigkeiten aus halogenierten Kohlenwasserstoffen umkristallisieren, wobei Einkristalle mit monokliner Elementarzelle anfallen. Der Schmelzpunkt liegt mehr als doppelt so hoch als die Zersetzungspunkte von **5b**–**d**. Selbst an feuchter Luft beobachtet man nur langsamen Abbau von **5f**. Die hohe Affinität von **5b**–**d** gegenüber Nucleophilen zeigt sich besonders bei der gezielten Hydrolyse



mit stöchiometrischen Mengen Wasser, welche schon nach kurzer Zeit die farblosen Phosphinate **6b–d** liefert [Gl. (4)]. Deren Bildung verläuft über die instabilen phosphorylierten Alkohole $(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}(\text{OH})\text{R}^{1,2,10}$. **6b–d** erhält man auch durch Oxidation von **2b–d** in Ether mit trockenem Sauerstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ [Gl. (4)]. Dieser Weg erweist sich auch für den Zugang zu **6f** erfolgreich, da die Reaktivität von **5f** nur im Augenblick des Entstehens ausreicht, um mit einem vorhandenen Nucleophil sofort abzureagieren. Isoliertes **5f** ist dagegen – wie oben erwähnt – so stabil, daß es sich mit Wasser bei Raumtemperatur erst nach Tagen oder mit $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ nur in siedendem THF zu **6f** umsetzt [Gl. (4)].

Neben **6a**, dessen Synthese bereits oben beschrieben wurde, fällt dabei stets auch das farblose, wasserlösliche HCl-Addukt **6a'** an. Dessen Entstehung kann man sich so erklären, daß in der Reaktionslösung noch vorhandenes **1a** mit zugesetztem $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ unter HCl-Eliminierung in vorübergehend auftretendes **5a** übergeht. Der Chlorwasserstoff kann sich nun unter Bildung des Pyridiniumsalzes **6a'** an schon entstandenes **6a** anlagern oder sich auch mit **5a** umsetzen, welches unter anschließender Weiterreaktion mit $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ ebenfalls **6a'** liefert. Die thermisch durchweg sehr stabilen Phosphinate **6a–d, f** und **6a'** sind weitgehend indifferent gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit, erst unter energischen Bedingungen erfolgt in Wasser hydrolytischer Zerfall in die entsprechenden Carbonsäuren und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

Die Bedeutung von Organophosphorsäureestern auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist bekannt^{17–19}. Auch von den stabilen Verbindungen **5f, 6a–d, f** und **6a'** war zu erwarten, daß sie physiologische Aktivität zeigen, zumal dies bereits an einer sehr ähnlich gebauten Verbindung $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ ² gezeigt werden konnte. Überraschenderweise ist aber die insektizide Wirkung durch die hier verwendeten Arylreste eher vermindert. Eine höhere Aktivität konnte dagegen bei der Bekämpfung von Mehltau erzielt werden. Dieses Verhalten steht im Einklang mit demjenigen einer kürzlich patentierten Verbindungsklasse mit ähnlichen oder identischen Strukturmerkmalen⁴¹. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob **6a–d, f** und **6a'** potentielle Ergostaminhemmer darstellen, da sie wegen ihrer Molekülgröße und dem zwischen den Phosphoratomen befindlichen positivierten C-Atom die Voraussetzung für ein Spezialfungizid besitzen könnten¹⁹.

Massen-, IR- und NMR-Spektren

Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren der Acylphosphane **2a–i**, der Oxide **5c, d, f** und der Phosphinate **6a–d, f** sind durch ein einheitliches Zerfallsschema charakterisiert. Neben den mit unterschiedlicher Intensität auftretenden Molekülpeaks beobachtet man in allen Fällen die durch P–C-Bindungsbruch gebildeten Fragmente $[\text{PPh}_2]^+$ bzw. $[\text{OPPh}_2]^+$ und $[\text{RCO}]^+$. Auffallend ist die zum Teil hohe Intensität des $[\text{RCO}]^+$ -Peaks. Sämtliche $[\text{PPh}_2]^+$ - und $[\text{OPPh}_2]^+$ -Bruchstücke werden nach einem bekannten Schema abgebaut^{42–44}. Die im Vergleich zu **5c, d** relativ hohe Intensität des Molekülpeaks von **5f** ist ein Hinweis auf die besondere Stabilität dieser Verbindung. Der monomere Aufbau der Metallkomplexe **4cx, dx, ey, fx** wird im wesentlichen durch Felddesorptions-Massenspektren bewiesen.

In den IR-Spektren der Acylphosphane **2a–i** (vgl. Tab. 1) absorbieren die >C=O -Valenzschwingungen im Bereich analoger Verbindungen^{5,7,9,10,45–51}. Bei den Acylphosphanoxiden **5b–d** sind diese Banden in charakteristischer Weise um ca. 45 cm^{-1}

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) und $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Daten (δ in ppm, in CHCl_3) der Phosphane **2a**–**i**, der Phosphanoxide **5b**–**d**, **f** und der Metallkomplexe **4cx**, **dx**, **ey**, **fx**

	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i
$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{a)}$	1651 sst	1651 sst	1648 sst	1652 sst	1631 sst	1643 sst	1675 sst ^{e)}	1675 sst ^{e)}	1675 sst ^{e)}
^{31}P	15.24	14.00	14.44	13.47	19.76	11.32	16.59	16.48	16.39
4cx	4dx	4ey	4fx	5b	5c	5d	5f		
$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{a)}$	1632 m	1646 m	1651 m	1634 m				1624 m	
$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{b)}$	1651 s-m	1655 s 1636 ss	1667 s-m	1641 s-m					
$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{c)}$	1657 s 1650 sch	1660 s 1637 ss							
$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{d)}$	1942 sst 1937 sst	1935 sst	2091 st 2028 sst	1923 sst	1700 m	1699 m	1694 m-st	1641 m	
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{a)}$	1876 sst 1870 sch	1882 st 1872 sst	2011 sst 1975 sst	1861 sst					
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{b)}$	1946 sst 1880 sst	1945 sst 1879 sst	2098 st 2031 sst 2016 sst 1973 st	1944 sst 1876 sst					
$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^{\text{c)}$	1951 sst 1895 sst	1950 st 1893 sst							
$\nu(\text{P}=\text{O})^{\text{d)}$					1204 st	1204 sst	1201 sst	1175 sst	
^{31}P	104.86	104.55	59.07	102.88	22.73	22.70	22.56	22.22	

a) In KBr. – b) In CHCl_3 . – c) In *n*-Hexan. – d) In CCl_4 . – e) Film.

kurzwellig verschoben. Die Dimerisierungstendenz von **5b–d** läßt sich auch in den IR-Spektren verfolgen. In Lösung (CCl₄) beobachtet man jeweils eine zusätzliche >C=O-Bande bei 1770 cm⁻¹ für **5b,c** bzw. 1783 cm⁻¹ für **5d** und mehrere P=O-Absorptionen (vgl. auch ³¹P{¹H}-NMR-Daten im experimentellen Teil).

Im 5- μ -Bereich der IR-Spektren von **4cx,dx,fx** findet man die Banden für die antisymmetrische (A'') und die symmetrische (A') Streckschwingung der beiden terminalen C \equiv O-Gruppen, im Feststoffspektrum (KBr) sind diese infolge von Kristalleffekten aufgespalten (vgl. Tab. 1). Das Spektrum von **4ey** zeigt die für *cis*-ständige C \equiv O-Liganden charakteristischen vier intensiven Absorptionen. $\nu(>C=O)$ ist bei **4cx,dx** zum Teil aufgespalten, was schon früher bei ähnlichen Verbindungen²³⁾ beobachtet worden ist.

Die ³¹P-NMR-Daten von **4cx,dx,ey,fx** (vgl. Tab. 1) erfahren gegenüber den Phosphanen **2c–f** auf Grund paramagnetischer und anisotroper Abschirmungseffekte eine Tieffeldverschiebung^{22,52)}, die bei **4cx,dx,fx** durch die zusätzlich induzierten Ringströme im η^5 -C₅H₅-Ring noch verstärkt ist⁵³⁾.

Durch Wechselwirkung der beiden unterschiedlichen Phosphoratom in den Phosphinaten **6a–d,f** und **6a'** treten in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zwei Dubletts auf. Hervorgerufen durch ³¹P-Kopplung zeigen die ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren dieser Verbindungen neben den Multipletts für die Aromaten stets auch ein Dublett von Dubletts für das Proton am chiralen C-Atom bzw. für den optisch aktiven Kohlenstoff.

Aus ¹³C{¹H}-NMR-Untersuchungen an den Acylphosphanen **2a–f** und dem Oxid **5f** geht hervor, daß die Kopplung des Phosphors mit dem Acyl-C-Atom von **5f** um fast 50 Hz größer ist als diejenige von **2a–f**. Die Wechselwirkung benachbarter Kerne ist beim fünfbindigen Phosphor bekanntlich erheblich größer als beim dreibindigen^{54–56)}. Bei **4ey** beträgt diese Kopplung dagegen weniger als 10 Hz (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. ¹³C{¹H}-NMR-Daten (δ in ppm, in CDCl₃) der >C=O-Gruppe in den Acylphosphanen **2a–f**, im Acylphosphanoxid **5f** und Metallkomplex **4ey**, sowie der Substituenten am Aromaten

	2a	2b	2c	2d	2e
¹³ C=O	210.69	213.89	211.07	213.12	216.92
¹ J _{CP} [Hz]	38.78	39.03	39.42	38.55	38.15
¹³ C					43.46 (CH ₂ Cl)
	2f	5f	4ey		
¹³ C=O	210.02	201.62	209.61		
¹ J _{CP} [Hz]	36.24	83.38	8.27		
¹³ C	55.28 (OCH ₃)	55.31 (OCH ₃)	43.22 (CH ₂ Cl)		

Diskussion der Ergebnisse

Die enorme Reaktivität der Acylphosphanoxide **5a–d** und analoger Derivate^{1–4,10,11,25,31)} ist auf die an die Carbonylgruppe gebundenen elektronegativen Phosphoryl- und Organylreste zurückzuführen, welche eine positive Partialladung am Carbonyl-C-Atom induzieren, wodurch dieses einen ausgezeichneten Angriffspunkt für Nucleophile jeglicher Art bietet. In Anbetracht der technischen Bedeutung dieser

Verbindungsklasse^{13–16,41)}, bei der häufig eine ausreichende Stabilität Voraussetzung ist, bestehen verschiedene Möglichkeiten, einen nucleophilen Angriff zu verhindern oder zu erschweren:

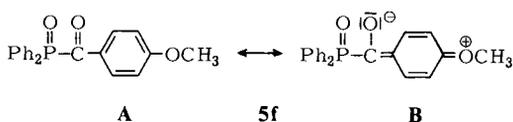
1. Einführung von elektropositiven aliphatischen Resten^{29,39)}, wie dies auch bei **5g** – **i** verwirklicht ist.

2. Sterische Hinderung eines nucleophilen Angriffs durch Einführung eines Aroylrestes mit sperrigen Substituenten in *o*-Stellung^{13–16)}.

3. Einführung von Substituenten in *p*-Stellung des Aroylrings mit starkem +M-Effekt.

Durch die Substitution gemäß 3) entsteht ein System mit einerseits verminderter positiver Partialladung am Carbonyl-C-Atom, dessen Mesomerie andererseits im Übergangszustand eines nucleophilen Angriffs gestört wird, so daß die Energiedifferenz zwischen diesem und dem Edukt so groß wird, daß die Reaktion nicht freiwillig abläuft. Für einen erheblichen Anteil der Grenzstruktur **B** sprechen Dipolmessungen an ähnlichen Verbindungen²⁷⁾ und die spektroskopischen Daten von **5f** (vgl. Tab. 1 und 2). So erscheint im IR-Spektrum von **5f** $\nu(\text{C}=\text{O})$ mit 1641 cm^{-1} gegenüber **5b** – **d** um ca. 60 cm^{-1} nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben, entsprechend einem höheren Einfachbindungsanteil. Von dieser Mesomerie profitiert auch die Phosphorylgruppe²⁷⁾ in **5f**, da $\nu(\text{P}=\text{O})$ gegenüber **5b** – **d** um bis zu 30 cm^{-1} langwellig verschoben ist. Eigentlich sollte man beim Übergang von **2f** → **5f** eine Verschiebung des ^{13}C -Signals im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach höheren (positiven) ppm-Werten erwarten. Tatsächlich erscheint das Signal des Acyl-C-Atoms bei **5f** jedoch um etwa 10 ppm bei höherem Feld, was für eine größere Elektronendichte und damit bessere Abschirmung spricht.

Obwohl Chlor auch einen +M-Effekt besitzt und somit **5d** grundsätzlich ähnliche Erscheinungen wie **5f** aufweisen sollte, zeigt ein Vergleich der Hammett-Konstanten⁵⁷⁾ für *p*-Cl und *p*-OCH₃, daß bei Chlor der negative induktive Effekt überwiegt und somit den +M-Effekt überspielt.



Der mesomere Effekt der Aroylsubstituenten macht sich besonders bemerkbar, wenn das freie Elektronenpaar am Phosphor durch Bindung an ein O-Atom oder an ein Metall-Komplex-Fragment betätigt ist. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der Acylphosphanoxide **5b** – **d, f** und der Komplexe **4cx, dx, fx** mit den Phosphanen **2b** – **d, f**. Innerhalb der Acylphosphane **2b** – **d, f** macht allerdings auch hier **2f** eine Ausnahme. Gegenüber **2b** – **d** absorbiert $\nu(\text{C}=\text{O})$ um etwa 10 cm^{-1} bei niedrigeren Wellenzahlen, was auf eine stärkere Einbeziehung der Carbonylgruppe in das Konjugationssystem hinweist. In Übereinstimmung damit findet man das ^{31}P -Signal von **2f** um etwa 2 ppm bei höherem Feld, entsprechend einer höheren Elektronendichte am Phosphor (vgl. Tab. 1).

In den Komplexen **4cx, dx, fx** geben die Elektronen- (vgl. Tab. 3 und Abb. 1) und die IR-Spektren (vgl. Tab. 1) Auskunft über die elektronischen Verhältnisse der Liganden **2c, d, f**. Die langwellige Absorption in den UV-Spektren von **4cx, dx, fx** ist auf Charge-

Transfer-Übergänge vom Metall zum Ligandensystem zurückzuführen^{58,59}), wofür auch die merkliche Lösungsmittelabhängigkeit der Banden (zunehmende Polarität des Solvens bewirkt ein Ansteigen zu größeren Wellenzahlen⁵⁹) spricht. Sie überdecken die weniger intensiven d-d-Banden, welche, wie bei ähnlichen Komplexen⁵⁹), im gleichen Gebiet erscheinen. Während die Energie der CT-Übergänge in der Reihe $4cx < 4dx < 4fx$ schrittweise zunimmt, stellt man bei dem π - π^* -Transfer, der zwischen 265 und ca. 300 nm zugeordnet wird, den umgekehrten Verlauf fest.

Tab. 3. UV-Spektren (in nm) der Metallkomplexe $4cx, dx, fx$

Solvens	$4cx$	$4dx$	$4fx$	Zuordnung
C_2H_5OH	478	467	452	$M \rightarrow \pi^*$ (CT)
	335	333	—	
$CHCl_3$	481	472	453	$M \rightarrow \pi^*$ (CT)
	342	340	—	
	265	271	301	
CCl_4	488	481	462	$M \rightarrow \pi^*$ (CT)
	345	340	337	

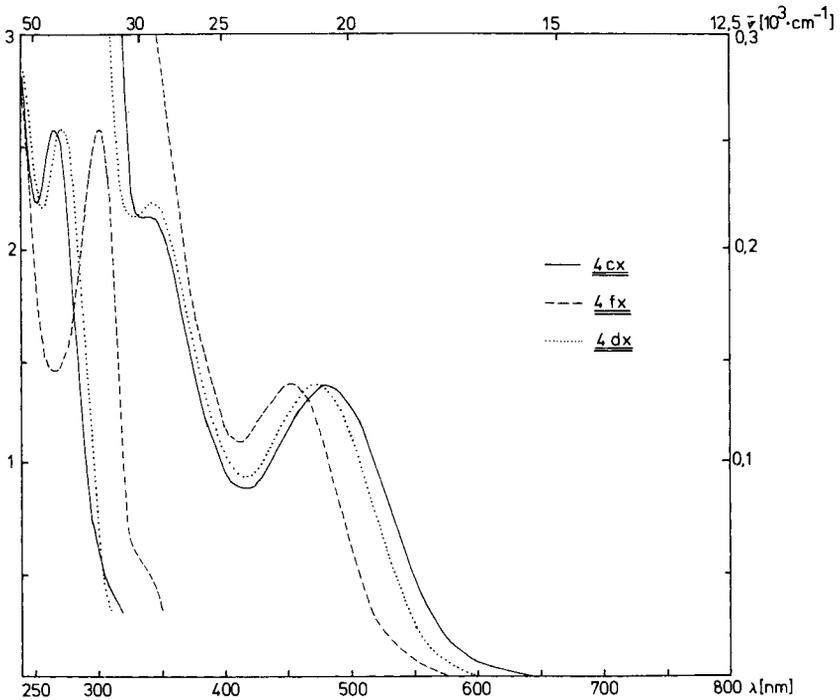


Abb. 1. UV-Spektren (in $CHCl_3$) der Metallkomplexe $4cx, dx, fx$

Das Ansteigen der Energie der CT-Übergänge in den Spektren von $4cx, dx, fx$ korreliert mit Untersuchungen an verschiedenen substituierten Pyridin-Wolfram-Komplexen, bei denen festgestellt wurde, daß elektronenliefernde Substituenten eine kurzweilige

Verschiebung dieser Banden bewirken⁶⁰). Die höhere Elektronendichte, wie sie in **2f** vorliegt, erschwert einen Elektronenübergang vom Metall zum Liganden bei **4fx**. In Übereinstimmung damit nimmt die π -Acceptorfähigkeit der Liganden in der Reihe **2c** > **2d** > **2f** ab. Dies wirkt sich auf die Lage der terminalen C \equiv O-Streckschwingungen in den IR-Spektren von **4cx**, **4dx**, **4fx** aus, die in der angegebenen Reihenfolge nach niedrigeren Frequenzen verschoben werden^{61,62}). Hand in Hand damit beobachtet man in den ³¹P-NMR-Spektren von **4cx**, **4dx**, **4fx** eine schrittweise Hochfeldverschiebung des ³¹P-Signals. Demgegenüber wird durch den zunehmenden +M-Effekt der Substituenten in der Folge **2c** \rightarrow **2d** \rightarrow **2f** die Energiedifferenz zwischen dem obersten besetzten π -(HOMO) und dem untersten leeren π^* -(LUMO) Molekülorbital geringer, so daß eine Rotverschiebung der π - π^* -Bande von **4cx**, **4dx**, **4fx** eintritt. Durch diese bathochrome Verschiebung wird die mittlere Bande bei ca. 340 nm in **4fx** fast vollständig verdeckt und ist nur als Schulter erkennbar. Der Unterschied in den IR-, UV- und NMR-spektroskopischen Daten zwischen **4cx** und **4dx** ist zwar erkennbar, aber im Vergleich zu **4fx** wesentlich geringer. Die Ausnahmestellung der methoxyhaltigen Derivate **2f**, **4fx**, **5f** bezüglich der Reaktivität und den spektroskopischen Daten gegenüber den chlorierten Vertretern **2**, **5b** – **d**, **4cx**, **4dx** ist also auf den unterschiedlichen mesomeren und induktiven Effekt zurückzuführen.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, und vom *Consortium für elektrochemische Industrie GmbH*, München, unterstützt. Außerdem sind wir der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Schering AG* für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N₂-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, LiAlH₄, Molekularsieb) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – Massenspektren: Varian MAT 711A. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 114c. – ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (Meßfrequenzen 80, 20.12, 32.39 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O). – UV-Spektren: Beckman Acta M VII. – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Manganbestimmungen: Atomabsorptionsspektrophotometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 4000. – Mitteldruckchromatographie: Pumpe der Fa. CfG, Modell Duramat, Lobar-Fertigsäule Li-Chroprep Si 60, Gr. B der Fa. Merck, UV-Detektor UA-5 der Fa. Isco.

I. Darstellung der Acylphosphate RC(O)PPh₂ (**2**)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 2a – i aus 1a – i und (CH₃)₃SiPPh₂: Zu einer Lösung von 10 mmol des in 25 ml Petrolether (Sdp. 30 – 50 °C) gelösten oder suspendierten Säurechlorids **1** tropft man unter Rühren innerhalb 1/2 h die äquimolare Menge (CH₃)₃SiPPh₂ in ebensoviele Petrolether. Die Aufarbeitung erfolgt nach verschiedenen Methoden. A) Beim Abkühlen der Reaktionslösung auf –45 °C fallen **2a** – **f** analysenrein als gelbe Festprodukte an, die bei –45 °C abfiltriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet werden. B) Beim vollständigen Entfernen von Lösungsmittel und (CH₃)₃SiCl i. Vak. erhält man **2g** – **i** als farblose Öle; eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich.

1) (*Nicotinoyl*)diphenylphosphan (**2a**): Ausb. 2.42 g (83%), Schmp. 73 °C (aus Petrolether). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 265, 300, 392 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 291 (15%, M⁺); 263 (14, M – CO); 186 (59, PPh₂ + H); 185 (20, PPh₂); 183 (47, PPh₂ – 2 H); 108 (100, PPh); 107 (50, PPh – H); 106 (83, C₅H₄NCO); 78 (51, C₅H₄N).

C₁₈H₁₄NOP (291.3) Ber. C 74.22 H 4.84 N 4.81 P 10.63
Gef. C 74.43 H 4.95 N 4.62 P 10.24

2) (*3,4-Dichlorbenzoyl*)diphenylphosphan (**2b**): Ausb. 3.10 g (86%), Schmp. 72 °C (aus Petrolether). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 266, 300, 390 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 358 (4%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl); 186 (69, PPh₂ + H); 185 (7, PPh₂); 183 (30, PPh₂ – 2 H); 173 (24, C₆H₃Cl₂CO); 145 (5, C₆H₃Cl₂); 108 (100, PPh); 107 (43, PPh – H).

3) (*3,5-Dichlorbenzoyl*)diphenylphosphan (**2c**): Ausb. 3.52 g (89%), Schmp. 79 °C (aus Petrolether). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 257, 295, 390 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 358 (37%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl); 186 (15, PPh₂ + H); 185 (73, PPh₂); 183 (98, PPh₂ – 2 H); 173 (100, C₆H₃Cl₂CO); 145 (19, C₆H₃Cl₂); 108 (15, PPh); 107 (20, PPh – H).

C₁₉H₁₃Cl₂OP (359.2) Ber. C 63.53 H 3.65 Cl 19.74 P 8.62
2b: Gef. C 63.39 H 3.59 Cl 19.96 P 8.36
2c: Gef. C 63.68 H 3.61 Cl 19.93 P 8.74

4) (*4-Chlorbenzoyl*)diphenylphosphan (**2d**)⁹): Ausb. 3.00 g (92%), Schmp. 90 °C (aus Petrolether) (Lit.⁹ 97–98 °C). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 268, 295, 390 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 324 (19%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl); 186 (38, PPh₂ + H); 185 (14, PPh₂); 183 (78, PPh₂ – 2 H); 139 (100, C₆H₄ClCO); 111 (23, C₆H₄Cl); 108 (77, PPh); 107 (40, PPh – H).

C₁₉H₁₄ClOP (324.7) Ber. C 70.27 H 4.35 Cl 10.92 P 9.54
Gef. C 70.51 H 4.55 Cl 11.29 P 8.97

5) (*2-Chlormethylbenzoyl*)diphenylphosphan (**2e**): Ausb. 3.05 g (90%), Schmp. 63 °C (aus Petrolether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.2–8.2 (m, Ph); 4.86 (s, CH₂Cl). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 238, 256, 385 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 338 (2%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl); 186 (12, PPh₂ + H); 185 (2, PPh₂); 183 (11, PPh₂ – 2 H); 153 (100, C₇H₆ClCO); 125 (28, C₇H₆Cl); 108 (23, PPh); 107 (12, PPh – H).

C₂₀H₁₆ClOP (338.8) Ber. C 70.91 H 4.76 Cl 10.47 P 9.14
Gef. C 70.62 H 4.58 Cl 10.74 P 9.36

6) (*4-Methoxybenzoyl*)diphenylphosphan (**2f**)⁹): Ausb. 3.04 g (95%), Schmp. 80 °C (aus Petrolether) (Lit.⁹ 86–87 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.7–8.0 (m, Ph); 3.79 (s, OCH₃). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 300, 355 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 320 (2%, M⁺); 186 (2, PPh₂ + H); 185 (3, PPh₂); 183 (10, PPh₂ – 2 H); 135 (100, C₇H₇OCO); 108 (3, PPh); 107 (9, C₇H₇O und PPh – H).

C₂₀H₁₇O₂P (320.3) Ber. C 74.99 H 5.35 P 9.67 Gef. C 74.75 H 5.47 P 10.13

7) (*n-Decanoyl*)diphenylphosphan (**2g**): Ausb. 3.40 g (100%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3–8.0 (m, Ph); 2.50 (td, ³J_{HH} = 7.34; ³J_{PH} = 3.68 Hz; CH₂C(O)P); 0.8–1.7 (m, C₈H₁₇). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 245, 268, 275, 350 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 340 (6%, M⁺); 312 (9, M – CO); 186 (100, PPh₂ + H); 185 (14, PPh₂); 183 (36, PPh₂ – 2 H); 155 (53, C₉H₁₉CO); 127 (6, C₉H₁₉); 108 (69, PPh); 107 (24, PPh – H); 99 (4, C₇H₁₅); 85 (20, C₆H₁₃); 71 (49, C₅H₁₁); 57 (63, C₄H₉).

C₂₂H₂₉OP (340.4) Ber. C 77.62 H 8.59 P 9.10 Gef. C 78.19 H 9.33 P 8.83

8) (*n-Dodecanoyl*)diphenylphosphan (**2h**): Ausb. 3.68 g (100%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3–8.0 (m, Ph); 2.51 (td, ³J_{HH} = 7.32; ³J_{PH} = 3.66 Hz; CH₂C(O)P); 0.8–1.7 (m, C₁₀H₂₁). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 241, 265, 275, 343 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 368 (2%, M⁺); 340 (3, M

– CO); 186 (82, PPh₂ + H); 185 (11, PPh₂); 183 (36, PPh₂ – 2H und C₁₁H₂₃CO); 155 (4, C₁₁H₂₃); 108 (100, PPh); 107 (41, PPh – H); 99 (4, C₇H₁₅); 85 (12, C₆H₁₃); 71 (18, C₅H₁₁); 57 (37, C₄H₉); 43 (41, C₃H₇).

C₂₄H₃₃OP (368.5) Ber. C 78.23 H 9.03 P 8.41 Gef. C 78.19 H 8.89 P 8.64

9) *Diphenyl(n-undec-10-enoyl)phosphan (2i)*: Ausb. 3.52 g (100%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3–8.0 (m, Ph); 4.82–5.94 (m, CH₂=CH); 2.51 (d, ³J_{HH} = 7.30; ³J_{PH} = 3.81 Hz; CH₂C(O)P); 1.1–2.2 (m, [CH₂]₇). – UV (CHCl₃): λ_{max} = 245, 268, 275, 344, 355 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 352 (7%, M⁺); 324 (9, M – CO); 186 (68, PPh₂ + H); 185 (24, PPh₂); 183 (56, PPh₂ – 2H); 167 (6, C₁₀H₁₉CO); 139 (1, C₁₀H₁₉); 108 (39, PPh); 107 (14, PPh – H); 97 (15, C₇H₁₃); 83 (44, C₆H₁₁); 69 (45, C₅H₉); 55 (100, C₄H₇); 41 (66, C₃H₅).

C₂₃H₂₉OP (352.4) Ber. C 78.38 H 8.29 P 8.79 Gef. C 78.21 H 8.12 P 9.35

II. Darstellung der acylphosphansubstituierten Metallkomplexe L_nMnPPh₂C(O)R (4)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 4cx, dx, fx aus 2c, d, f und η⁵-C₅H₅Mn(CO)₃: 5 mmol η⁵-C₅H₅Mn(CO)₃ werden in 200 ml THF 1 h mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, Original Hanau) belichtet, wobei eine Lösung von 3x entsteht. Anschließend tropft man hierzu die äquimolare Menge Acylphosphan 2c, d, f in 100 ml THF und rührt die Mischung 2 h. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 2 ml CCl₄ aufgenommen, mit CCl₄ als Fließmittel mittelsdruckchromatographisch gereinigt und aus *n*-Hexan umkristallisiert.

1) *Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl){(3,5-dichlorbenzoyl)diphenylphosphan}mangan (4cx)*: Ausb. 1.50 g (59%), Schmp. 119 °C (aus *n*-Hexan). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1–7.9 (m, Ph); 4.33 (d, ³J_{HP} = 1.71 Hz; C₅H₅). – MS (70 eV): *m/e* = 534 (9%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl); 478 (100, M – 2 CO); 358 (5, C₆H₃Cl₂COPPh₂); 305 (81, C₅H₅MnPPh₂), 228 (10, C₅H₅MnPPh); 185 (17, PPh₂); 183 (43, PPh₂ – 2H); 173 (29, C₆H₃Cl₂CO); 145 (5, C₆H₃Cl₂); 120 (75, C₅H₅Mn); 108 (5, PPh); 107 (6, PPh – H).

C₂₆H₁₈Cl₂MnO₃P (535.2) Ber. C 58.34 H 3.39 Cl 13.25 Mn 10.26 P 5.79
Gef. C 58.27 H 2.97 Cl 14.19 Mn 10.58 P 5.03

2) *Dicarbonyl{[(4-chlorbenzoyl)diphenylphosphan](η⁵-cyclopentadienyl)mangan (4dx)*: Ausb. 1.55 g (62%), Schmp. 141.5 °C (aus *n*-Hexan). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1–7.9 (m, Ph); 4.32 (d, ³J_{HP} = 1.95 Hz; C₅H₅). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 500 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl).

C₂₆H₁₉ClMnO₃P (500.8) Ber. C 62.36 H 3.82 Cl 7.08 Mn 10.97 P 6.18
Gef. C 61.75 H 4.57 Cl 8.03 Mn 10.44 P 5.73

3) *Dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl){[(4-methoxybenzoyl)diphenylphosphan]mangan (4fx)*: Ausb. 1.37 g (55%), Schmp. 186 °C (aus *n*-Hexan). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1–7.9 (m, Ph); 4.32 (d, ³J_{HP} = 1.71 Hz; C₅H₅); 3.80 (s, OCH₃). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 496 (M⁺).

C₂₇H₂₂MnO₄P (496.4) Ber. C 65.33 H 4.47 Mn 11.07 P 6.24
Gef. C 65.07 H 4.32 Mn 10.83 P 6.11

4) *Bromotetracarbonyl{[(2-chlormethylbenzoyl)diphenylphosphan]mangan (4ey)*: Je 5 mmol 2e und BrMn(CO)₅ (3y) werden in 100 ml *n*-Hexan/Diethylether (95:5) gelöst. Nach 1 h fällt ein analysenreiner, gelber Niederschlag von 4ey an. Ausb. 2.70 g (93%), Schmp. 117 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.2–8.2 (m, Ph); 4.85 (s, CH₂Cl). – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 584 (M⁺, bez. auf ⁷⁹Br und ³⁵Cl).

C₂₄H₁₆BrClMnO₅P (585.7) Ber. C 49.22 H 2.75 Mn 9.38 P 5.29
Gef. C 49.22 H 2.75 Mn 9.73 P 5.83

III. Darstellung der Acylphosphanoxide RC(O)P(O)Ph₂ (5)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von **5b–d, f–i** aus **1b–d, f–i** und Ph₂POCH₃: 10 mmol Ph₂POCH₃ werden mit der äquimolaren Menge an Säurechlorid **1** bei –196 °C ohne Lösungsmittel vereinigt. Man erwärmt auf 25 °C, kühlt die exotherme Reaktion unter kräftigem Rühren mit Wasser und erhält nach Abziehen von gebildetem CH₂Cl i. Vak. die Acylphosphanoxide **5b–d, f–i**.

1) (3,4-Dichlorbenzoyl)diphenylphosphanoxid (**5b**): Ausb. 3.75 g (100%), Zers.-P. 41–44 °C. – UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 268, 278, 288, 303, 390 nm. – MS (Felddesorption, 8 kV): *m/e* = 374 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl). – Nachweis des Dimerisierungsproduktes: ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 34.0 (d, ³J_{PP} = 9.17 Hz; PCOP); 30.7 (d, ³J_{PP} = 9.17 Hz; POCP).

2) (3,5-Dichlorbenzoyl)diphenylphosphanoxid (**5c**): Ausb. 3.75 g (100%), Zers.-P. 49–51 °C. – UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 258, 275, 310, 395 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 374 (1%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl); 201 (5, Ph₂PO); 173 (100, C₆H₃Cl₂CO); 145 (53, C₆H₃Cl₂). – Nachweis des Dimerisierungsproduktes: ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 35.0 (d, ³J_{PP} = 8.26 Hz; PCOP); 31.9 (d, ³J_{PP} = 8.26 Hz; POCP).

C₁₉H₁₃Cl₂O₂P (375.2) Ber. C 60.82 H 3.49 Cl 18.90 P 8.26

5b: Gef. C 60.93 H 3.63 Cl 19.17 P 8.41

5c: Gef. C 61.03 H 3.57 Cl 19.06 P 8.57

3) (4-Chlorbenzoyl)diphenylphosphanoxid (**5d**): Ausb. 3.41 g (100%), Zers.-P. 44–45 °C. – UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 268, 277, 290, 302, 395 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 340 (1%, M⁺, bez. auf ³⁵Cl); 201 (8, Ph₂PO); 139 (100, C₆H₄ClCO); 111 (42, C₆H₄Cl). – Nachweis des Dimerisierungsproduktes: ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 33.0 (d, ³J_{PP} = 8.26 Hz; PCOP); 30.1 (d, ³J_{PP} = 8.26 Hz, POCP).

C₁₉H₁₄ClO₂P (340.7) Ber. C 66.97 H 4.14 Cl 10.40 P 9.09

Gef. C 66.68 H 4.06 Cl 10.74 P 8.64

4) (4-Methoxybenzoyl)diphenylphosphanoxid (**5f**): a) Durch Arbusov-Reaktion: Ausb. 3.36 g (100%), Schmp. 101 °C (aus CCl₄). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.7–8.0 (m, Ph); 3.87 (s, OCH₃). – IR (KBr): 1193 sst, 1178 cm⁻¹ sst [ν(P=O)]. – UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 272, 277, 315, 380 nm. – MS (70 eV): *m/e* = 336 (6%, M⁺); 201 (14, Ph₂PO); 135 (100, C₇H₇OCO); 107 (11, C₇H₇O).

b) Aus **2f** durch Oxidation: Man löst 10 mmol **2f** in 50 ml Diethylether und leitet bei 20 °C getrockneten Sauerstoff in die Lösung. Die Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. **5f** fällt als analysenreiner, schwachgelber Niederschlag an. Ausb. 2.79 g (83%).

C₂₀H₁₇O₃P (336.3) Ber. C 71.42 H 5.09 P 9.21 nach a) Gef. C 71.68 H 4.91 P 8.92

nach b) Gef. C 71.27 H 4.93 P 9.02

5) (*n*-Decanoyl)diphenylphosphanoxid (**5g**): IR (Film): 1696 st [ν(C=O)]; 1177 cm⁻¹ sst [ν(P=O)]. – Nachweis von (*n*-Decanoyloxy)diphenylphosphan: IR (Film): 1737 cm⁻¹ m [ν(C=O)].

6) (*n*-Dodecanoyl)diphenylphosphanoxid (**5h**): IR (Film): 1696 m-st [ν(C=O)]; 1178 cm⁻¹ sst [ν(P=O)]. – Nachweis von (*n*-Dodecanoyloxy)diphenylphosphan: IR (Film): 1729 cm⁻¹ st-st [ν(C=O)].

7) Diphenyl(*n*-undec-10-enoyl)phosphanoxid (**5i**): IR (Film): 1690 st [ν(C=O)]; 1175 cm⁻¹ sst [ν(P=O)]. – Nachweis von Diphenyl(*n*-undec-10-enoyloxy)phosphan: IR (Film): 1722 cm⁻¹ m [ν(C=O)].

IV. Darstellung der Phosphinate $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}(\text{R})-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (6)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 6b–d aus 5b–d durch Hydrolyse: 10 mmol **5b–d** werden in 100 ml Diethylether gelöst und mit 5 mmol H_2O versetzt. Unter kräftigem Rühren fallen nach ca. 5 min **6b–d** kristallin an. Die Lösung wird filtriert (D3) und **6b–d** i. Vak. getrocknet.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 6b–d, f aus 2b–d, f durch Oxidation in Gegenwart von $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$: Man löst je 10 mmol **2b–d, f** und $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$ in 100 ml Diethylether und leitet bei 20°C getrockneten Sauerstoff bis zur Entfärbung in die Lösung. Die Gaszufuhr muß so reguliert werden, daß der Sauerstoff vollständig absorbiert wird. **6b–d, f** fallen als analysenreine, farblose Niederschläge an, die abfiltriert (D3) und i. Vak. getrocknet werden.

1) [3,4-Dichlor- α -(diphenylphosphoryl)benzyl]diphenylphosphinat (**6b**): a) Aus **5b** und H_2O : Ausb. 2.43 g (84%), Schmp. 234°C (aus CCl_4). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.0-8.1$ (m, Ph); 6.25 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 9.63$; $^3J_{\text{HP}} = 3.29$ Hz; *CH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 124.8-133.0$ (m, Ph); 73.30 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 84.44$; $^2J_{\text{CP}} = 7.34$ Hz; PCOP). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 35.81$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.84$ Hz; PCOP); 28.65 (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.84$ Hz; POCP). – IR (KBr): 2920 s [$\nu(\text{*CH})$]; 1208 sst, 1198 sst [$\nu(\text{P=O})$]; 1025 cm^{-1} sst [$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-*C})$]. – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 241, 260, 267, 273\text{ nm}$. – MS (70 eV): $m/e = 576$ (7%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 402 (16, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{COH}$); 375 (2, $\text{M} - \text{OPPh}_2$); 359 (3, $\text{M} - \text{Ph}_2\text{PO}_2$); 325 (20, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}$); 262 (41, PPh_3); 201 (100, Ph_2PO); 185 (3, PPh_2); 183 (12, $\text{PPh}_2 - 2\text{H}$); 173 (7, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$); 145 (3, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$); 108 (4, PPh).

b) Aus **2b** durch Oxidation in Gegenwart von $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$: Ausb. 5.25 g (91%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (577.4) Ber. C 64.49 H 4.19 Cl 12.28 P 10.73
nach a) Gef. C 63.76 H 4.17 Cl 12.57 P 11.14
nach b) Gef. C 64.58 H 3.95 Cl 12.07 P 10.35

2) [3,5-Dichlor- α -(diphenylphosphoryl)benzyl]diphenylphosphinat (**6c**): a) Aus **5c** und H_2O : Ausb. 2.34 g (81%), Schmp. 212°C (aus CCl_4). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.9-8.1$ (m, Ph); 6.36 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 10.12$; $^3J_{\text{HP}} = 3.05$ Hz; *CH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 127.1-136.2$ (m, Ph); 73.45 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 83.98$; $^2J_{\text{CP}} = 7.34$ Hz; PCOP). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 35.99$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.86$ Hz; PCOP); 28.79 (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.86$ Hz; POCP). – IR (KBr): 2943 s [$\nu(\text{*CH})$]; 1210 sst, 1195 sch [$\nu(\text{P=O})$]; 1011 cm^{-1} st [$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-*C})$]. – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 242, 262, 268, 275\text{ nm}$. – MS (70 eV): $m/e = 576$ (6%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 402 (10, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{COH}$); 375 (2, $\text{M} - \text{OPPh}_2$); 359 (3, $\text{M} - \text{Ph}_2\text{PO}_2$); 325 (15, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}$); 262 (23, PPh_3); 201 (83, Ph_2PO); 185 (3, PPh_2); 183 (8, $\text{PPh}_2 - 2\text{H}$); 173 (100, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}$); 145 (27, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$); 108 (13, PPh).

b) Aus **2c** durch Oxidation in Gegenwart von $\text{HP}(\text{O})\text{Ph}_2$: Ausb. 5.20 g (90%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2$ (577.4) Ber. C 64.49 H 4.19 Cl 12.28 P 10.73
nach a) Gef. C 64.15 H 4.23 Cl 12.43 P 11.14
nach b) Gef. C 64.28 H 4.06 Cl 12.39 P 10.42

3) [4-Chlor- α -(diphenylphosphoryl)benzyl]diphenylphosphinat (**6d**): a) Aus **5d** und H_2O : Ausb. 2.00 g (92%), Schmp. 202°C (aus CCl_4). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.9-8.1$ (m, Ph); 6.27 (dd, $^2J_{\text{HP}} = 10.01$; $^3J_{\text{HP}} = 2.69$ Hz; *CH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 126.3-134.4$ (m, Ph); 73.89 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 78.24$; $^2J_{\text{CP}} = 7.11$ Hz; PCOP). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CHCl_3): $\delta = 35.53$ (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.86$ Hz; PCOP); 28.59 (d, $^3J_{\text{PP}} = 23.86$ Hz; POCP). – IR (KBr): 2930 s [$\nu(\text{*CH})$]; 1221 st-sst, 1208 sst [$\nu(\text{P=O})$]; 1012 cm^{-1} sst [$\nu_{\text{as}}(\text{P-O-*C})$]. – UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 240, 264, 268, 288\text{ nm}$. – MS (70 eV): $m/e = 542$ (4%, M^+ , bez. auf ^{35}Cl); 402 (26, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4\text{ClCOH}$); 341 (14, $\text{M} - \text{OPPh}_2$); 325 (23, $\text{M} - \text{Ph}_2\text{PO}_2$ und $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{P}(\text{O})\text{Ph}$); 262 (33, PPh_3); 201 (100,

Ph₂PO); 185 (4, PPh₂); 183 (10, PPh₂ - 2H); 139 (58, C₆H₄ClCO); 111 (16, C₆H₄Cl); 108 (3, PPh).

b) Aus **2d** durch Oxidation in Gegenwart von HP(O)Ph₂: Ausb. 4.78 g (88%).

C₃₁H₂₅ClO₃P₂ (542.9) Ber. C 68.58 H 4.64 Cl 6.53 P 11.41
 nach a) Gef. C 68.01 H 4.50 Cl 7.50 P 11.02
 nach b) Gef. C 68.41 H 4.56 Cl 6.76 P 11.33

Darstellung von 6a und 6a': Zu einer Aufschlammung von 10 mmol **1a** in 50 ml THF wird bei -25 °C rasch eine äquimolare Menge an Ph₂POCH₃ in 50 ml des gleichen Solvens getropft, worauf sich die Reaktionsmischung gelbbraun färbt. Nach ca. 10 min werden 10 mmol HP(O)Ph₂ in 50 ml THF zur Lösung gegeben, wobei sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag von **6a'** bildet, der abfiltriert (D3) und i. Vak. getrocknet wird. **6a** erhält man aus dem Filtrat durch Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. Der ölige Rückstand wird aus CCl₄ umkristallisiert.

4) [(Diphenylphosphoryl)(3-pyridyl)methyl]diphenylphosphinat (**6a**)³⁷⁾: Ausb. 1.48 g (29%), Schmp. 182 °C (aus CCl₄) (Lit.³⁷⁾ 186–187 °C). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1–8.4 (m, Ph und C₅H₄N); 6.37 (dd, ²J_{HP} = 10.25; ³J_{HP} = 2.93 Hz; *CH). - ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 122.9–152.7 (m, Ph und C₅H₄N); 72.40 (dd, ¹J_{CP} = 84.99; ²J_{CP} = 7.42 Hz; PCOP). - ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 35.99 (d, ³J_{PP} = 23.40 Hz; PCOP); 29.20 (d, ³J_{PP} = 23.40 Hz; POCP). - IR (KBr): 2908 s [v(*CH)]; 1228 st, 1194 sst [v(P=O)]; 990 cm⁻¹ sst [v_{as}(P-O-*C)]. - UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 252, 257, 263, 268, 275 nm. - MS (70 eV): m/e = 509 (11%, M⁺); 402 (10, M - C₅H₄NCOH); 325 (16, Ph₂P(O)P(O)Ph); 308 (4, M - Ph₂PO); 292 (10, M - Ph₂PO₂); 262 (24, PPh₃); 201 (100, Ph₂PO); 185 (6, PPh₂); 183 (17, PPh₂ - 2H); 108 (9, PPh); 106 (4, C₅H₄NCO); 78 (14, C₅H₄N).

C₃₀H₂₅NO₃P₂ (509.5) Ber. C 70.73 H 4.95 N 2.75 P 12.16
 Gef. C 70.15 H 5.55 N 2.95 P 12.87

5) 3-[(Diphenylphosphoryl)(diphenylphosphoryloxy)methyl]pyridinium-chlorid (**6a'**): Ausb. 3.22 g (59%), Schmp. 227 °C (aus THF). - ¹H-NMR (D₂O, Standard: Natrium-3-(trimethylsilyl)propansulfonat): δ = 7.3–8.8 (m, Ph und C₅H₄N); 6.68 (dd, ²J_{HP} = 9.35; ³J_{HP} = 6.05 Hz; *CH). - ¹³C{¹H}-NMR (D₂O, Standard: Natrium-3-(trimethylsilyl)propansulfonat): δ = 124.4–147.4 (m, Ph und C₅H₄N); 73.52 (dd, ¹J_{CP} = 82.50; ²J_{CP} = 7.50 Hz; PCOP). - ³¹P{¹H}-NMR (H₂O): δ = 41.40 (d, ³J_{PP} = 23.86 Hz; PCOP); 35.25 (d, ³J_{PP} = 23.86 Hz; POCP). - IR (KBr): 2926 s-m [v(*CH)]; 2230 m, 2070 st, 1970 st [v(NH)]; 1232 sst, 1189 sst, 1177 sst [v(P=O)]; 995 cm⁻¹ st-sst [v_{as}(P-O-*C)]. - UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 262, 267, 275 nm. - MS (Feld-desorption, 8 kV): m/e = 510 (M - Cl); 308 (C₅H₄NCHOP(O)Ph₂); 201 (Ph₂PO).

C₃₀H₂₆ClNO₃P₂ (545.9) Ber. C 66.00 H 4.80 Cl 6.49 N 2.57 P 11.35
 Gef. C 65.92 H 4.78 Cl 6.73 N 2.61 P 11.83

6) [α-(Diphenylphosphoryl)-4-methoxybenzyl]diphenylphosphinat (**6f**): a) Aus **5f** und H₂O: 10 mmol **5f** werden in 250 ml Diethylether aufgenommen und mit 5 mmol H₂O versetzt. Nach 48 h liegt **6f** als kristalliner, farbloser Niederschlag vor, welcher filtriert (D3) und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.99 g (74%), Schmp. 197 °C (aus CCl₄). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.5–8.2 (m, Ph); 6.28 (dd, ²J_{HP} = 10.01; ³J_{HP} = 2.08 Hz; *CH); 3.67 (s, OCH₃). - ³¹P{¹H}-NMR (CHCl₃): δ = 35.05 (d, ³J_{PP} = 25.24 Hz; PCOP); 28.63 (d, ³J_{PP} = 25.24 Hz; POCP). - IR (KBr): 2920 ss [v(*CH)]; 1210 sst, 1180 st [v(P=O)]; 1030 cm⁻¹ st [v_{as}(P-O-*C)]. - UV (CHCl₃): λ_{max} = 240, 267, 274, 285 nm. - MS (70 eV): m/e = 538 (2%, M⁺); 402 (6, M - CH₃OC₆H₄COH); 337 (24, M - Ph₂PO); 325 (2, Ph₂P(O)P(O)Ph); 321 (10, M - Ph₂PO₂); 262 (3, PPh₃); 201 (100, Ph₂PO); 185 (2, PPh₂); 183 (13, PPh₂ - 2H); 135 (69, CH₃OC₆H₄CO); 108 (3, PPh); 107 (13, CH₃OC₆H₄).

b) Aus **2f** durch Oxidation in Gegenwart von $HP(O)Ph_2$: Ausb. 3.72 g (69%).

c) Aus **5f** und $HP(O)Ph_2$: 10 mmol **5f** werden in 100 ml THF gelöst, mit der äquimolaren Menge $HP(O)Ph_2$ versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des öligen Rückstandes aus CCl_4 erhält man **6f** als farblose Kristalle. Ausb. 2.53 g (47%).

$C_{32}H_{28}O_4P_2$ (538.5) Ber. C 71.37 H 5.24 P 11.50 nach b) Gef. C 71.48 H 5.17 P 11.03
nach a) Gef. C 71.57 H 5.29 P 10.98 nach c) Gef. C 71.23 H 5.09 P 11.63

- 1) H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 793 (1979).
- 2) E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 1456 (1979).
- 3) E. Lindner, H.-D. Ebert, H. Lesiecki und G. Vordermaier, Angew. Chem. **89**, 276 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 269 (1977).
- 4) E. Lindner und H. Lesiecki, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 849 (1978).
- 5) E. Lindner und G. Vordermaier, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1457 (1978).
- 6) R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1968**, 1700.
- 7) K. Issleib und E. Priebe, Chem. Ber. **92**, 3183 (1959).
- 8) E. Lindner und H. Lesiecki, Chem. Ber. **112**, 773 (1979).
- 9) H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **49**, 149 (1973).
- 10) G. Frey, H. Lesiecki, E. Lindner und G. Vordermaier, Chem. Ber. **112**, 763 (1979).
- 11) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 2769 (1980).
- 12) E. Lindner und G. Frey, Chem. Ber. **113**, 3268 (1980).
- 13) BASF Aktiengesellschaft (Erf. A. Hesse, P. Lechtken, W. Nicolaus und D. Scholz), D.B.P. 2830928 (31. Jan. 1980) [Chem. Abstr. **92**, 182106u (1980)].
- 14) BASF Aktiengesellschaft (Erf. P. Lechtken, I. Buethe und A. Hesse), D.B.P. 2830927 (31. Jan. 1980) [Chem. Abstr. **93**, 46823u (1980)].
- 15) BASF Aktiengesellschaft (Erf. A. Hesse, P. Lechtken, W. Nicolaus und D. Scholz), E.P. 0007086 (10. Febr. 1982) [Chem. Abstr., im Erscheinen].
- 16) BASF Aktiengesellschaft (Erf. P. Lechtken, I. Buethe, B. Bronstert, A. Hesse, G. Hoffmann, M. Jacobi, J. Lynch, W. Trimborn und R. Vyvial), E.P.A. 0007508 (Anmeldung 06. Febr. 1980).
- 17) G. Schrader, Angew. Chem. **62**, 471 (1950).
- 18) G. Schrader, Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- 19) K. H. Büchel, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 20) H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, Chem. Ber. **106**, 177 (1973).
- 21) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Chem. Ber. **115**, 2181 (1982).
- 22) E. Lindner, G. Funk und S. Hoehne, Chem. Ber. **114**, 2465 (1981).
- 23) E. Lindner, M. Steinwand und S. Hoehne, Chem. Ber. **115**, 2478 (1982).
- 24) Y. Ogata und H. Tomioka, J. Org. Chem. **35**, 596 (1970).
- 25) E. Lindner und M. Steinwand, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 407 (1982).
- 26) L. A. R. Hall und C. W. Stephens, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2565 (1956).
- 27) K. D. Berlin und H. A. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3862 (1964).
- 28) M. Kojima, M. Yamashita, H. Yoshida und T. Ogata, Synthesis **1979**, 147.
- 29) J. A. Miller und D. Stewart, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 1898.
- 30) A. N. Pudovik und T. M. Sudakova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **190**, 1121 (1970) [Chem. Abstr. **72**, 132877n (1970)].
- 31) E. Lindner und G. Frey, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1150 (1980).
- 32) D. J. H. Smith und S. Trippett, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1975**, 963.
- 33) P. Sartori und R. Hochleitner, Z. Anorg. Allg. Chem. **404**, 164 (1974).
- 34) A. E. Arbusov, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **42**, 395 (1910) [Chem. Zentralbl. **1910/II**, 453].
- 35) A. E. Arbusov und K. V. Nikonorov, Zh. Obshch. Khim. **18**, 2008 (1948) [Chem. Abstr. **43**, 3801i (1949)].
- 36) M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaya, Bull. Acad. Sci. U.R.S.S., Classe Sci. Chim. **1945**, 364 [Chem. Abstr. **40**, 4688⁵ (1946)].
- 37) R. S. Davidson, R. A. Sheldon und S. Trippett, J. Chem. Soc. C **1967**, 1547.
- 38) B. Ackerman, T. A. Jordan, C. R. Eddy und D. Swern, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4444 (1956).

- 39) E. Lindner und H. Kern, Chem. Ber., im Erscheinen.
40) E. Lindner und J. C. Wuhrmann, Chem. Ber. **114**, 2272 (1981).
41) Fisons Ltd. (Erf. A. C. Baillie, B. J. Wright und K. Wright), E.P. 0009348 (02. Apr. 1980) [Chem. Abstr. **93**, 186559n (1980)].
42) H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden Day, San Francisco 1967.
43) D. H. Williams, R. S. Ward und R. G. Cooks, J. Am. Chem. Soc. **90**, 966 (1968).
44) R. G. Kostyanovsky, V. G. Plekhanov, K. Khafizov, L. M. Zagurskaya, G. K. Kadorkina und Y. I. Elnatanov, Org. Mass Spectrom. **7**, 1113 (1973).
45) G. Becker, O. Mundt und M. Rössler, Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 55 (1980).
46) E. Lindner und H. Kranz, Chem. Ber. **101**, 3438 (1968).
47) R. Tyka und E. Plazek, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. **9**, 577 (1961) [Chem. Abstr. **60**, 4182a (1964)].
48) J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz und H. Simon, Phosphorus **6**, 247 (1976).
49) R. G. Kostyanovsky, V. V. Yakshin und S. L. Zimont, Tetrahedron **24**, 2995 (1968).
50) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 242 (1976).
51) K. Issleib und O. Löw, Z. Anorg. Allg. Chem. **346**, 241 (1966).
52) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5573 (1967).
53) H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmeier und U. Niederreuther, J. Organomet. Chem. **28**, 105 (1971).
54) G. A. Gray, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7736 (1973).
55) B. E. Mann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1972**, 30.
56) S. Sørensen, R. S. Hansen und H. J. Jakobsen, J. Am. Chem. Soc. **94**, 5900 (1972).
57) J. Shorter, Correlation Analysis in Organic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1973.
58) G. L. Geoffroy und M. S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York 1979.
59) P. J. Giordano und M. S. Wrighton, Inorg. Chem. **16**, 160 (1977).
60) M. S. Wrighton, H. B. Abrahamson und D. L. Morse, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4105 (1976).
61) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).
62) C. Barbeau, Can. J. Chem. **45**, 161 (1967).

[349/82]