

Chem. Ber. 116, 3293–3300 (1983)

Synthese und Umlagerungen von 2-Vinylphosphiranen

*Wolf Jürgen Richter*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 1. Februar 1983

Aus Organodichlorphosphanen mit sperrigen Resten am Phosphoratom wie *tert*-Butyl, Cyclohexyl sowie Menthyl und Magnesium-Butadien erhält man die 2-Vinylphosphirane **1**, **2** und **3** mit 36–58% Ausbeute, das entsprechende 1-Phenylderivat nur zu 7%. Aufgrund der ^{13}C , ^{31}P -NMR- bzw. der ^1H , ^{31}P -NMR-Kopplungskonstanten werden die bei dieser Reaktion überwiegend gebildeten Diastereomeren als *cis*-Isomere identifiziert, das Phenylderivat **4** dagegen als *trans*-Isomeres. Durch Anlagerung von Diisobutylaluminiumhydrid und anschließende Hydrolyse erhält man aus **1** 1-*tert*-Butyl-2-ethylphosphiran (**5**). Photochemisch sowie durch Ni^0 - oder Pd^0 -Komplexe katalysiert isomerisieren die Verbindungen zu den Phospholenen **6–9**. Aus Dichlor(diethylamino)phosphan erhält man unter gleichen Bedingungen direkt das Aminophospholen **10**.

2-Vinylphosphiranes: Synthesis and Rearrangements

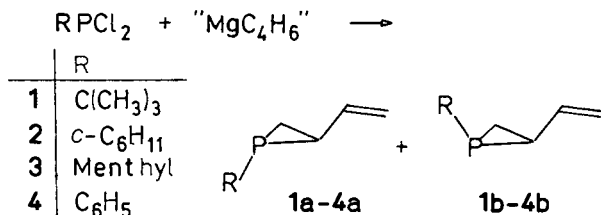
A straight-forward route to vinyl substituted phosphiranes is described in which organodichlorophosphanes with bulky groups such as *tert*-butyl (**1**), cyclohexyl (**2**), and menthyl (**3**) are reacted with magnesium-butadiene. The yields range from 36 to 58%. The structural assignment of the major isomer formed as *cis* follows unambiguously from a study of the ^{13}C , ^{31}P NMR and ^1H , ^{31}P NMR coupling constants; however, the phenyl derivative, which is obtained only in 7% yield, is the *trans*-isomer. Diisobutylaluminium hydride adds smoothly to **1** to give (after hydrolysis) 1-*tert*-butyl-2-ethylphosphirane (**5**). Phosphirane **1** isomerizes photochemically and in the presence of Ni^0 or Pd^0 complexes catalytically to give the corresponding phospholene **6**; similar behaviour is observed for the other phosphiranes **2**, **3** and **4**. Reaction of dichloro(diethylamino)-phosphane with magnesium-butadiene gives phospholene **10** directly.

Die Phosphirane nehmen unter den Phosphorheterocyclen eine gewisse Sonderstellung ein: Einerseits ist von dieser Verbindungsklasse nur eine kleine Zahl von Beispielen bekannt – in der Literatur finden sich nur fünf monocyclische P^{III} -Phosphirane^{1,2)} –, andererseits ist ihre geringe Lewis-Basizität verbunden mit unspezifischen Reaktionen gegenüber Nucleophilen und Lewis-Säuren bemerkenswert; so ist es noch nicht gelungen, den dreibindigen Phosphor in diesen Verbindungen ohne Zerstörung des Ringes in das Quartärsalz zu überführen. Phosphiran-Komplexe sind lediglich mit bestimmten Molybdän-Carbonylen wie z. B. $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}^-$ beschrieben³⁾. Die besonderen Bindungsverhältnisse im Phosphiran – denen des Cyclopropanes und des Thiirans eng verwandt⁴⁾ – spiegeln sich in der extremen Hochfeldverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale wider. Die ^{31}P -NMR-Spektren sind daher von besonderem diagnostischem Wert für diese Verbindungsklasse.

Wir haben kürzlich über die Synthese von 1-substituierten 2-Vinylphosphiranen, ausgehend von Organodichlorphosphanen und Magnesium-Butadien, berichtet⁵⁾; in der vorliegenden Arbeit werden spektroskopische Charakterisierung und Umlagerungsreaktionen zu Phospholenen beschrieben.

Synthese von 2-Vinylphosphiranen

Während die bisher beschriebenen Phosphiran-Synthesen von Natrium-phosphiden und vicinalen Dichloriden²⁾ bzw. $\text{Li}_2(\text{COT})^{2-}$ sowie $\text{K}_2(\text{COT})^{2-}$ und Phenyldichlorphosphan⁶⁾ ausgehen, haben wir in der Umsetzung von sterisch anspruchsvollen Organodichlorphosphanen mit Magnesium-Butadien einen einfachen Zugang zu 2-Vinylphosphiranen gefunden:



Während die Reaktion von $\text{R} \text{P} \text{Cl}_2$ mit Magnesium in guter Ausbeute zu Cyclooligophosphanen führt, wobei ein Phosphiniden ($\text{R}\bar{\text{P}}$) als Zwischenstufe postuliert wird⁷⁾, und auch der Zusatz von Tolan oder Butadien keines der denkbaren Addukte liefert⁸⁾, gelingt bei Verwendung von Magnesium-Butadien die gesuchte Phosphiranbildung. Die Oligophosphanbildung wird weitgehend unterdrückt, besonders wenn man statt THF das weniger polare Toluol verwendet. Erwartungsgemäß hängt die Ausbeute auch in starkem Maße vom Substituenten am Phosphoratom ab; mit $\text{R} = \textit{tert}$ -Butyl lassen sich Ausbeuten bis 58% erzielen, mit $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$ bzw. $\text{R} = \text{Ment hyl}$ sinkt diese auf 37%; mit $\text{R} = \text{Methyl}$ bzw. Phenyl erhält man nur noch 10 bzw. 7% Phosphiran, wobei die Reindarstellung der letzteren noch nicht gelungen ist. Doch ließ sich die Konstitution des Phenylvinylphosphirans **4** eindeutig bestimmen.

Die Umsetzung von *tert*-Butyl- und Ment hyl-dichlorphosphan mit Magnesium-Butadien kann bei 0°C , die der Cyclohexylverbindung **2** muß bei -78°C durchgeführt werden; bei 0°C liegt die Ausbeute viel tiefer, man findet dann nur ein Diastereomeres (**2b**). Die Phenylverbindung **4** wird nur isoliert, wenn man festes Magnesium-Butadien zu einer auf -78°C gekühlten toluolischen Lösung von Dichlorphenylphosphan gibt und die Suspension schon kurz nach beendeter Zugabe filtriert. Diese Lösung enthält neben **4** bereits 10% Phenylphospholen (**9**). Die gebildeten *cis/trans*-Isomeren lassen sich bisher nur im Falle der *tert*-Butylverbindung **1** mittels präparativer GC trennen, die übrigen Phosphirane erwiesen sich als thermisch zu unbeständig.

Strukturbestimmung

Die Phosphirane weisen im Vergleich zu anderen Phosphanen extreme Hochfeldverschiebung der ^1P -NMR-Signale auf; für die Vinylphosphirane werden Verschiebungen von $\delta_{\text{P}} = -160$ bis -205 gefunden (s. experimenteller Teil). Diese Werte sind aber deutlich niedriger als die in der Literatur beschriebenen chemischen Verschiebungen für monocyclische Phosphirane – was wohl in der stärkeren Substitution des Dreiringes seine Erklärung findet. Die ^{31}P -NMR-Spektren belegen auch die Diastereomerie der Produkte, wenn auch im Falle der Cyclohexylverbindung **2** sich beide Isomere nur um $\Delta\delta = 0.1$ unterscheiden. Deshalb erscheint eine sterische Zuordnung aufgrund der

Tab. 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Phosphirane **1**–**4** (n. b. = nicht bestimmt)

Nr.	R	Konfiguration	^{13}C -NMR-Daten							
			$\delta_{\text{C-2}}$	J_{PC}	$\delta_{\text{C-3}}$	J_{PC}	$\delta_{\text{C-4}}$	$^2J_{\text{PC}}$	$\delta_{\text{C-5}}$	$^3J_{\text{PC}}$
1a	<i>tert</i> -Butyl	<i>trans</i>	11.3	46.7	22.4	40.0	140.4	11.5	111.8	7.3
1b	<i>tert</i> -Butyl	<i>cis</i>	12.1	45.0	25.7	46.4	137.9	2.3	114.8	0
2a	Cyclohexyl	<i>trans</i>	13.5	43.6	23.7	41.7	140.1	10.5	111.5	6.9
2b	Cyclohexyl	<i>cis</i>	12.2	40.3	25.0	37.4	136.5	2.3	113.4	0
3b	Menthyl	<i>cis</i>	12.9	40.8	22.5	41.5	137.2	2.3	113.2	0
3b'	Menthyl	<i>cis</i>	13.9	40.0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	113.6	0
4a	Phenyl	<i>trans</i>	16.5	43.5	30.9	36.9	139.0	11.0	112.5	7.3

 Tab. 2. ^1H -NMR-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Phosphirane **1**–**4**⁹⁾ (n. b. = nicht bestimmt)

Nr.	R	Konfiguration	^1H -NMR-Daten										
			$\delta_{\text{H-1}}$	J_{HP}	$\delta_{\text{H-2}}$	J_{HP}	$\delta_{\text{H-3}}$	J_{HP}	$\delta_{\text{H-4}}$	J_{HP}	$\delta_{\text{H-5}}$	J_{HP}	$\delta_{\text{H-6}}$
1a	<i>tert</i> -Butyl	<i>trans</i>	5.65	5.00	4.86	2.3	1.89	2.8	0.9	1.10	0.87 C(CH ₃) ₃	11.9	11.9
			$J_{1\text{P}} = 4.2$	$J_{1\text{P}} = 2.9$	$J_{2\text{P}} = 2.3$	$J_{1,3} = 16.9$	$J_{4\text{P}} = 2.8$	$J_{4,5} = 7.4$	$J_{5\text{P}} = 18.5$	$J_{6\text{P}} = 2.7$	$J_{7\text{P}} = 11.9$		
			$J_{1,2} = 10.2$	$J_{1,4} = 7.9$			$J_{4,6} = 9.8$	$J_{5,6} = -7.7$					
1b	<i>tert</i> -Butyl	<i>cis</i>	5.75	5.18	4.95		1.82	15.8	1.19	1.09	0.94 C(CH ₃) ₃	12.5	12.5
			$J_{1\text{P}} = 1.5$	$J_{4\text{P}} = 15.8$	$J_{4,5} = 8.7$	$J_{4,6} = 9.0$	$J_{4,5} = 8.7$	$J_{5,6} = -7.2$					
2b	Cyclohexyl	<i>cis</i>	5.74	4.99	4.95		1.81	8.7	0.87	0.94			
			$J_{1\text{P}} = 1.5$	$J_{4,5} = 8.7$	$J_{4,6} = 9.0$	$J_{4,6} = 1.8$							
3b	Menthyl	<i>cis</i>	5.73	5.0	4.95		1.8	n. b.	n. b.	n. b.	2.45 (-CH, Menthyl)		
			$J_{1\text{P}} = 1.5$										
4a	Phenyl	<i>trans</i>	5.67	5.05	4.90		2.09	1.26	1.4	1.4	7.1 (Phenyl)		
			$J_{1\text{P}} = 4$	$J_{4\text{P}} = 3$									

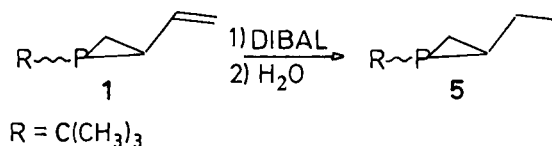
^{31}P -NMR-Spektren allein problematisch; die in der Literatur vorgetragene Argumentation, das *trans*-2-Ethylphosphiran müsse wegen geringerer sterischer Wechselwirkung der Substituenten zu höherem Feld verschoben sein als das *cis*-Isomere ($\delta_{\text{P}} = -288$ bzw. -271)², scheint kein ausreichender Grund für die Erklärung des gemessenen geringen Unterschiedes beider Cyclohexylverbindungen zu sein. Hier würde sogar eine stärkere sterische Wechselwirkung zwischen Cyclohexyl- und Vinylgruppe erwartet als zwischen Ethylgruppe und dem Wasserstoffatom wie im zitierten Beispiel.

Die erstmals vorgenommene Analyse der ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren zeigte dann aber doch die Richtigkeit der obigen Annahme, d. h. die ^{31}P -Resonanz des *trans*-Isomeren erscheint relativ zu der des *cis*-Isomeren bei höherem Feld.

Als verlässliches Hilfsmittel für die Isomerenzuordnung haben sich ^{13}C , ^{31}P - sowie die ^1H , ^{31}P -Kopplungskonstanten bewährt, die zusammen ein konsistentes Bild der Isomeren ergeben (s. Tabellen 1 und 2). Die ^{13}C , ^{31}P -Kopplungskonstanten $^2J_{\text{PC}}$ bzw. $^3J_{\text{PC}}$ sollten für das *cis*-Isomere wesentlich kleiner sein als für das *trans*-Isomere. Für die ^1H -NMR-Spektren erwarten wir entsprechend eine größere $^2J_{\text{HP}}$ - und eine kleinere $^3J_{\text{HP}}$ -Kopplung für das *cis*-Isomere als für das *trans*-Isomere. Die Isolierung der reinen *cis*- und *trans*-Isomeren von **1** (**1b** und **1a**) macht die Zuordnung möglich. Auch die Stereochemie des Menthylphosphirans **3**, das als Gemisch von vier Diastereomeren gebildet wird, läßt sich für die Hauptkomponente **3b** aus den Kopplungskonstanten als *cis* bestimmen ($^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, $J_{1\text{P}} = 1.5$ Hz). Während somit die Phosphirane **1**, **2** und **3** überwiegend *cis*-konfiguriert vorliegen, folgt aus den Kopplungskonstanten für **4** ($^2J_{\text{PC}} = 11$ Hz, $J_{1\text{P}} = 4$ Hz) dessen *trans*-Konfiguration. Das entsprechende *cis*-Isomere **4b** – im ^{31}P -NMR-Spektrum als kleines Signal bei $\delta_{\text{P}} = -193.8$ erkennbar – läßt sich im ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum nicht sicher nachweisen. Entweder wird **4** auf andere Weise als **1**–**3** gebildet, oder **4b** reagiert besonders schnell ab, etwa im Sinne einer Cope-Umlagerung wie die homologen Aziridine¹⁰.

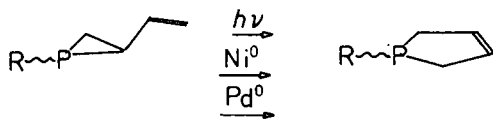
Reaktionen von Vinylphosphiranen

Umsetzungen der Vinylphosphirane mit Methyljodid sowie mit Oxidationsmitteln wie O_2 , *m*-Chlorperbenzoesäure oder elementarem Schwefel führen stets zu komplexen Gemischen, wobei die für Phosphirane typischen ^{31}P -NMR-Signale verschwinden. Von den untersuchten Reaktionen hat nur die Hydroaluminierung mit einem geringen Unterschuß von $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ zu einer Addition unter Erhalt des Dreirings geführt:



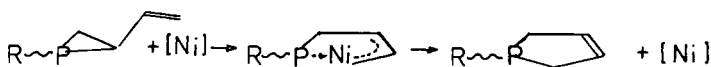
Die Addukte wurden durch ihre ^{31}P -NMR- und IR-Spektren ($\delta_{\text{P}} = -169.1$ und -183.9) sowie durch anschließende Hydrolyse zu den diastereomeren *tert*-Butylethylphosphiranen **5a** bzw. **5b** charakterisiert. Diese zeigen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung von 11 bzw. 14 ppm.

Die UV-Spektren der Vinylphosphirane zeigen von 280 nm an eine stark ansteigende Absorptionskurve mit einer Schulter bei 228 nm ($\epsilon \approx 4800$). Bei Bestrahlung mit einem HPK-Brenner von **1** in Pentan findet eine glatte Umlagerung zu 1-*tert*-Butyl-3-phospholen (**6**) statt; **6** wurde durch NMR-Methoden charakterisiert. Auch die Cyclohexyl- und die Menthylverbindung **2** und **3** lassen sich photochemisch zu 3-Phospholen isomerisieren, allerdings bilden sich in geringem Maße auch andere Isomere. Die Charakterisierung der Hauptkomponente als 1-Cyclohexyl- bzw. 1-Menthyl-3-phospholen (**7** bzw. **8**) erfolgt zweifelsfrei über die olefinischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 5.7$, d, $^3J_{\text{HP}} = 7$ Hz).



	R	
1	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	6
2	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	7
3	Ment hyl	8
4	C_6H_5	9

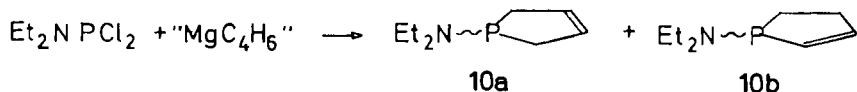
Auch durch Übergangsmetall-Komplexe, die leicht Allylverbindungen bilden wie Ni^0 und Pd^0 , wird ebenfalls eine glatte Umlagerung zu 3-Phospholen katalysiert. So erhält man durch Zugabe von ca. 2 mol-% $\text{Ni}(\text{COD})_2$, Cp_2Ni oder $\text{Pd}(\text{allyl})_2$ zu einer toluolischen Lösung der Vinylphosphirane bei Raumtemperatur in kurzer Zeit die Phospholene **6**–**9**. Bei Verwendung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ als Isomerisierungskatalysator findet man im Kondensat nur etwa 2/3 der eingesetzten Phosphorverbindung wieder, zusätzlich auch 20% 1,5-COD, das in einer Nebenreaktion aus dem Phosphiran gebildet wird. Durch langsames Erwärmen einer toluolischen Lösung von **1** mit einer katalytischen Menge Cp_2Ni im ^{31}P -NMR-Spektrometer beobachtet man eine Umlagerung erst oberhalb von -10°C ; beim Erreichen von $+20^\circ\text{C}$ ist sie abgeschlossen. Die Umlagerung, die formal einer 1,3-s-Verschiebung entspricht, wird nur bei Vinylphosphiranen beobachtet, die Ethylverbindung **5** ist gegenüber Ni^0 -Komplexen stabil. Die hohe Stereospezifität der metallkatalysierten Isomerisierung läßt sich somit auch als präparativer Zugang zu 1-substituierten 3-Phospholen nutzen.



Synthese von 1-(Diethylamino)-3-phospholen

Während Organodichlorphosphane mit Magnesium-Butadien überwiegend zu *cis*-1,2-disubstituierten Vinylphosphiranen reagieren, wird die entsprechende 1-Aminoverbindung nicht gefunden: Die Umsetzung von Dichlor(diethylamino)phosphan mit Magnesium-Butadien in Toluol ergibt in 25proz. Ausbeute ein 9:1-Gemisch von 1-(Diethylamino)-3-phospholen (**10a**) und 1-(Diethylamino)-2-phospholen (**10b**). Die Konstitution folgt aus den ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren; schon die im ^{31}P -NMR-Spek-

trum beobachtete Tieffeldverschiebung ($\delta_p = +53.5$ und $+51.3$) schließt eine Phosphiran-Struktur für das Produkt aus.



Ob die Bildung von **10** auch primär über ein Phosphiran verläuft, das sich schon bei niedrigeren Temperaturen umlagert, oder aber ein anderer Reaktionsweg direkt zu einem 1,4-Addukt führt, kann noch nicht entschieden werden.

Mein Dank gilt den Herren Dr. R. Mynott und Dr. R. Benn für ihre Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der NMR-Spektren sowie Frau B. Neugebauer und Frau J. Jakobs für ihre experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

1-tert-Butyl-2-vinylphosphiran (1): Zu einer Suspension von 10 g (45 mmol) Magnesium-Butadien in 100 ml absol. Toluol tropft man eine Lösung von 4.8 g (30 mmol) *t*-BuPCl₂ in 60 ml absol. Toluol während 4 h bei 0°C. Man läßt 18 h nachreagieren, wobei die vorher gelbliche Suspension grau wird und auf Raumtemp. kommt. Nach Filtration über eine D 3-Fritte wird die Lösung über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält bei 56°C/15 Torr 2.3 g **1** (58%), das nach GC und ³¹P-NMR aus zwei Isomeren im Verhältnis 72:28 (*cis*:*trans*) besteht. – ³¹P-NMR: $\delta_p = -160.1, -171.0$. – MS (70 eV): (*m/z*) = 142, 88, 86, 71, 57, 42 (100%). – ¹H-NMR und ¹³C-NMR s. Tabellen 1 und 2. IR: 1080, 3070 (Dreiring), 890, 980 cm⁻¹ (Vinyl).

C₈H₁₅P (142.2) Ber. C 67.58 H 10.63 P 21.78 Gef. C 67.65 H 10.70 P 21.65

Die Trennung der Diastereomeren gelingt durch präp. GC: 8 m DC 200, Ø 20 mm, 110°C Säulentemp., E 200°C, A 150°C, Strömungsgeschw. 750 ml N₂/min, Aufgabemenge 0.5 ml. *trans*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**1a**) 94.7% und *cis*-1-*tert*-Butyl-2-vinylphosphiran (**1b**) 94.4% Reinheit. Strukturzuordnung durch ¹H-NMR bzw. ¹³C-NMR.

1-Cyclohexyl-2-vinylphosphiran (2): Zur Erzielung einer befriedigenden Ausbeute ist es unbedingt erforderlich, nach Zugabe des Dichlorphosphans bei tiefen Temperaturen schnell abzufiltrieren. So erhält man aus 7.9 g (35.5 mmol) Magnesium-Butadien und 5.3 g (28.4 mmol) *c*-C₆H₁₁PCl₂ in absol. Toluol bei -78°C nach Aufarbeiten bei 48–50°C/Hochvak. 2.2 g **2** (45%), bestehend aus einem 83:17-Gemisch der *cis*- bzw. *trans*-Isomeren. – ³¹P-NMR: $\delta_p = -190.2, -190.3$. Zuordnung durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren s. Tabellen 1 und 2. – MS (70 eV): (*m/z*) = 168, 127, 114, 113, 81, 55, 42 (100%). Eine Isomerentrennung gelang bisher nicht.

C₁₀H₁₇P (168.2) Ber. C 71.40 H 10.18 P 18.41 Gef. C 71.25 H 10.02 P 18.20

1-Methyl-2-vinylphosphiran (3) wird entsprechend **1** aus 21.5 g (97 mol) Magnesium-Butadien und 12.0 g (50 mmol) (-)-MethylPCl₂ in absol. Toluol hergestellt. Sdp. 52–55°C/Hochvak. 4.1 g **3** (36%), das nach ³¹P-NMR aus 4 Komponenten im Verhältnis 4:82:8:6 besteht. $\delta_p = -190.0, -190.1, -190.4, -197.5$, GC: 50 m SE-54, FID, E 240°C, Säulentemp. 80–250°C, 8°/min, N₂, 1.2 bar, Retentionszeiten: 17.4, 17.7, 18.2, 18.7 min, dabei thermische Umlagerung; GC/MS-Kopplung (70 eV): 224, 209, 170, 137, 136, 87, 69, 55, 41 (100%), für alle 4 Peaks nahezu gleiches MS. Zuordnung der Hauptkomponente mit $\delta_p = -190.0$ als *cis*-1-Methyl-2-vinylphosphiran.

phiran (**3b**) sowie eines weiteren Isomeren (**3b'**) durch Analyse der Kopplungskonstanten, s. Tabellen 1 und 2. Die Isomeren ließen sich bisher nicht trennen.

$C_{14}H_{25}P$ (224.3) Ber. C 74.95 H 11.23 P 13.80 Gef. C 75.09 H 11.04 P 13.68

1-Phenyl-2-vinylphosphiran (4): 9.2 g (51.4 mmol) Dichlorphenylphosphan werden in 250 ml absol. Toluol vorgelegt und 11.3 g (50.9 mmol) Magnesium-Butadien bei $-78^{\circ}C$ während 6 h portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird der Niederschlag noch in der Kälte abfiltriert und mit wenig Toluol gewaschen. Das Lösungsmittel wird über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert, die nächste Fraktion von 1.2 g (Sdp. $60^{\circ}C/0.1$ Torr) enthält nach GC-Analyse noch 41% Toluol, d. h. 0.72 g Phosphiran **4** (8.7%). – ^{31}P -NMR: $\delta_P = -204.5, -193.8$ (5%), -26.3 . – 1H und ^{13}C -NMR s. Tabellen 1 und 2. – MS (70 eV): (m/z) = 162 (100%), 147, 134, 108, 84.

Umsetzung von 1 mit Schwefel: Zu einer Lösung von 760 mg (5.4 mmol) **1** in 4 ml Toluol werden 255 mg S_8 in CS_2 /Toluol bei $0^{\circ}C$ zugetropft; diese Lösung wird ca. 12 h gerührt, Toluol und CS_2 abgezogen und der Rückstand analysiert. – ^{31}P -NMR: $\delta_P = 95.5, 77.7$ (ca. 50%), 57.4. – MS (70 eV): $m/z = 206$ (142 + 2 S), 150, 57 (100%), sowie nicht zugeordnete Massen; kein $m/z = 174$ (142 + 1 S!).

Umsetzung von 1 mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL): Zu 560 mg (3.9 mmol) **1** in 3 ml absol. C_6D_6 werden 550 mg DIBAL in 2 ml C_6D_6 gegeben (Molverh. 1:0.95). Nach zwei Tagen zeigte das nahezu vollständige Verschwinden der Al–H-Bande im IR ($\nu_{AlH} = 1600\text{ cm}^{-1}$) das Reaktionsende an. ^{31}P -NMR: $\delta_P = -169.7, -183.9$, ein weiteres kleines Signal bei -194.9 . MS: Zersetzung der Probe. Die Lösung wird mit 10 ml Ether versetzt und zu luftfreier NH_4Cl -Lösung getropft. Nach Phasentrennung und Trocknung mit $MgSO_4$ wird der Ether abgezogen (**5a**, **5b**). – ^{31}P -NMR: $\delta_P = -171.2$ und -185.4 . – MS (70 eV): $m/z = 144, 88, 57$ (100%). – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.85, 0.89$ (d, $J_P = 12$ Hz; $C(CH_3)_3$). Das sehr komplexe Spektrum konnte nicht analysiert werden.

Photoisomerisierung von 1 zu 1-tert-Butyl-3-phospholen (6): In einer Umlauf-Belichtungsapparatur mit Quarzschacht werden 1 g (7 mmol) **1** in 60 ml absol. Pentan mit einem HPK-Brenner 125 W 25 h belichtet. Das Pentan wird abgezogen und 0.8 g Kondensat **6** isoliert, Sdp. $58^{\circ}C/15$ Torr. – ^{31}P -NMR: $\delta_P = -7.2$. – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.9$ (d, $J_P = 11$ Hz; 9H, $C(CH_3)_3$), 2.1 (m; 4H, CH_2), 5.7 (d, $^2J_P = 8$ Hz; 2H, HC=). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 29.3$ (t, $J_{CH} = 132$ Hz, $J_{PC} = 20.7$ Hz; CH_2), 130.1 (d, $J_{CH} = 161$ Hz; $J_{PC} = 3.9$ Hz; HC=), 27.6 (s, $J_{PC} = 16.3$ Hz; $C(CH_3)_3$), 26.7 (q, $J_{CH} = 127$ Hz, $J_{PC} = 15$ Hz; $C(CH_3)_3$). – MS: bis auf geringe Intensitätsunterschiede übereinstimmend mit dem Spektrum von **1**: $m/z = 142, 88, 86, 71, 52, 42$ (100%).

Umlagerung von 1 mit Ni^0 zu 6: Zu 18.4 mg (0.067 mmol) $Ni(COD)_2$ in 2 ml absol. C_6D_6 werden 486 mg (3.42 mmol) **1** gegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun. Man läßt über Nacht bei Raumtemp. rühren und kondensiert die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. um. Im Kondensat finden sich nur etwa 70% der eingesetzten Phosphorverbindung als **6** wieder, zusätzlich findet man ca. 80 mg 1,5-COD, charakterisiert durch GC-Vergleich mit authentischer Probe. Analog verläuft die Umlagerung mit katalytischen Mengen Cp_2Ni (1–2 mol-%) sowie $Pd(allyl)_2$ in C_6D_6 . Hier wird keine Bildung von COD beobachtet.

Umlagerung von 2 mit Pd^0 zu 1-Cyclohexyl-3-phospholen (7): Die Umlagerung von 900 mg (5.3 mmol) **2** in C_6D_6 mit 20 mg (0.1 mmol) $Pd(allyl)_2$ verläuft bei Raumtemp. glatt zu 840 mg (95%) **7**. – ^{31}P -NMR: $\delta_P = -21.1$. – 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.10, 1.65$ (m; 11H, C_6H_{11}), 2.3 (m; 4H, CH_2), 5.70 (d, $^3J_{PH} = 7$ Hz; 2H, HC=). – MS (wie Massenspektrum von **2**): $m/z = 168, 127, 114, 113, 81, 55, 42$ (100%).

Die photochemische Umlagerung von **2** führt zu Isomeren mit $\delta_P = -20.1, -22.6, -24.0$.

Umlagerung von 3 mit Pd⁰ zu 1-Methyl-3-phospholen (8): Die Umlagerung von 2.45 g (11 mmol) **3** in Toluol mit 30 mg (0.15 mmol) Pd(allyl)₂ führt zu einem Gemisch von 4 P-haltigen Verbindungen im Verhältnis 9:3:1:1 mit $\delta_P = -28.4, -23.4, +2.5, +4.2$. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben dem Dublett bei $\delta = 5.7$, ³J_{HP} = 7 Hz, weitere Dubletts, sonst ist das Spektrum für eine Analyse zu komplex. – MS (wie Massenspektrum von **3**): *m/z* = 224, 170, 137, 95, 87, 55, 41 (100%). Ausb. 2.1 g (85%) **8**, Sdp. 59°C/Hochvak.

Umlagerung von 4 mit Pd⁰ zu 1-Phenyl-3-phospholen (9): 350 mg **4** werden in 3 ml C₆D₆ mit 15 mg (0.07 mmol) Bis(methallyl)-palladium versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend im Ölpumpenvak. umkondensiert. Das Kondensat enthält 320 mg (91%) **9**; ³¹P-NMR: $\delta_P = -26.3$. – Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem in der Lit.¹¹⁾ beschriebenen überein. – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 34.78$ (t, *J*_P = 15.6 Hz; P–CH₂), 129.94 (d, *J*_P = 4.3 Hz; CH=), aromatische C-Atome: 142.41 (*J*_P = 23.1 Hz), 131.64 (*J*_P = 19.0 Hz), 128.64, 128.59.

1-(Diethylamino)phospholene (10): Zu 20 g (90 mmol) Magnesium-Butadien in 250 ml Toluol werden bei –70°C 15.3 g (88 mmol) Dichlor(diethylamino)phosphan in 50 ml Toluol zugetropft. Nach 18 h wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen; man erhält bei 28°C/0.1 Torr 3.1 g (22%) reines **10**, das aus einem 9:1-Gemisch von 3-Phospholen (**10a**) und 2-Phospholen (**10b**) besteht. – ³¹P-NMR: $\delta = +53.8, +51.3$. – MS (70 eV): *m/z* = 157, 103, 74 (100%), 46. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.87$ (t; 6H, CH₃), 2.13 (m, *J*_P = 0 Hz; 2H, P–CH_A), 2.32 (m, *J*_P = 14 Hz; 2H, P–CH_B), 2.73 (dq, *J*_P = 9.5 Hz; N–CH₂), 5.74 (2 m, *J*_P = 8 Hz; 2H, CH=) für **10a**, für **10b**: 1.05 (t; CH₃). – ¹³C-NMR (C₆D₆): $\delta = 129.8$ (d, *J*_P = 3.3 Hz; CH=), 35.1 (t, *J*_P = 19.1 Hz; CH₂), 43.8 (t, *J*_P = 13.1 Hz; N–CH₂), 15.2 (q, *J*_P = 3.7 Hz, *J*_{CH} = 125 Hz; CH₃).

C₈H₁₆NP (157.2) Ber. C 61.12 H 10.25 P 19.70 Gef. C 60.94 H 10.23 P 19.61

- 1) R. I. Wagner, Le Vern D. Freeman, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1102 (1967).
- 2) S. Chan, H. Goldwhite, H. Keyzer, D. G. Rowsell und R. Tang, Tetrahedron **25**, 1097 (1969).
- 3) R. Bausch, E. A. V. Ebsworth und D. W. H. Rankin, Angew. Chem. **83**, 111 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 125 (1971).
- 4) I. Absar, L. J. Schaad und J. R. Van Wazer, Theor. Chim. Acta **29**, 173 (1973).
- 5) W. J. Richter, Angew. Chem. **94**, 298 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 292 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 739.
- 6) Th. Katz, C. R. Nicholson und C. A. Reilly, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3832 (1966).
- 7) M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4587 (1981).
- 8) U. Schmidt, Angew. Chem. **87**, 535 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 523 (1975).
- 9) R. Benn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 10) H. P. Figeys und R. Jamar, Tetrahedron Lett. **21**, 2995 (1980).
- 11) G. Märkl und R. Potthast, Tetrahedron Lett. **14**, 1755 (1968).

[26/83]