

Synthese von Triphenylphosphan-en-inen und Phosphindolen sowie Röntgenstrukturanalyse von zwei Phosphindolen

Thomas Butters und Werner Winter*

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

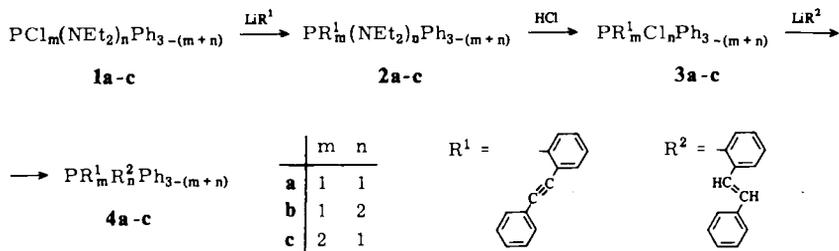
Eingegangen am 18. Mai 1983

Über Aminochlorphenylphosphane werden Triphenylphosphane hergestellt, die in *o*-Stellung wahlweise mit *trans*-Phenylethenyl- und Phenylethynyl-Gruppen substituiert sind (**4a–c** bzw. **5a–c**). Überraschenderweise können die als Zwischenprodukte auftretenden Chlorphosphane **3a–c** und **c** thermisch zu den Phosphindolen **6a, b** und **7** umgelagert werden. Die Röntgenstrukturanalysen von **6a** und **7** zeigen keine nennenswerte Verkürzung der endocyclischen P–C-Bindungen, obwohl es spektroskopische und chemische Hinweise auf eine Delokalisierung des freien P-Elektronenpaars gibt.

Synthesis of Triphenylphosphane-en-yne and Phosphindoles as well as X-Ray Analyses of two Phosphindoles

By means of aminochlorophenylphosphanes triphenylphosphanes are prepared, in which the *o*-positions are optionally substituted by *trans*-phenylethenyl and phenylethynyl groups (**4a–c** and **5a–c**). Surprisingly, the intermediate chlorophosphanes **3a** and **c** can be rearranged thermally to the phosphindoles **6a, b** and **7**. The X-ray analyses of **6a** and **7** reveal no significant shortening of the endocyclic P–C bonds, although there are some spectroscopic and chemical evidences of a delocalisation of the phosphorus free electron pair.

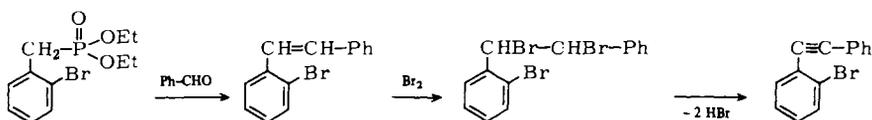
Wie berichtet¹⁾, addieren Triarylphosphane mit Acetylengruppierungen in *ortho*-Stellung Wasser, wobei Triarylphosphanoxide entstehen, in denen eine Acetylen- in eine *E*-Olefingruppierung umgewandelt ist. Die Reduktion dieser Phosphanoxide zu den entsprechenden Phosphanen ist aus sterischen Gründen nur beschränkt möglich. Wir haben daher nach einem anderen Syntheseweg gesucht, in dem die Zielmoleküle durch schrittweisen Aufbau von P–C-Bindungen hergestellt werden. Das Reaktionsschema zeigt einen solchen Syntheseweg, wobei die Diethylamino-gruppe die Rolle einer Schutzgruppe spielt^{2–4)}.



Die Ausgangsverbindungen **1a–c** werden aus $\text{PCl}_{m+n}\text{Ph}_3$ – $(m+n)$ und zwei Äquivalenten Diethylamin bzw. einem Äquivalent LiNEt_2 pro Cl-Atom hergestellt^{2,3,5–9}.

Darstellung der Triarylphosphan-en-ine **4a–c**

o-Bromstilben tritt als Zwischenprodukt in der von uns angewandten *o*-Bromtolan-Synthese^{10,11} auf:



Bei dieser Variante der Wittig-Reaktion entsteht ein *E/Z*-Gemisch, in dem die gewünschte *E*-Komponente zu ca. 70–80% vorliegt. Sie kann durch zweifache Vakuumdestillation isoliert werden.

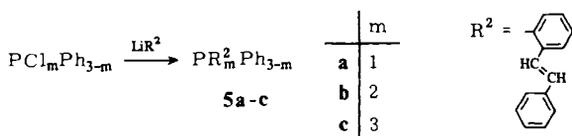
Mit 2 Äquivalenten *n*-BuLi gelingt der vollständige Halogen-Metall-Austausch. Die Überführung in eine Grignard-Verbindung ist uns trotz zahlreicher Versuche (selbst in siedendem THF) nicht gelungen. Auch *o*-Bromtolan^{11,12} reagiert nicht mit Magnesium.

Da weder **2a–c** noch **3a–c** chromatographisch (starke Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit) oder destillativ (thermische Umlagerungen bei **3a** und **c**, s. u.) gereinigt werden konnten, wurden die Reaktionen als Eintopfverfahren in absolutem Ether bei Raum- bzw. Rückflußtemperatur durchgeführt. Der Austausch der Diethylamino-Schutzgruppe gegen Chlor erfolgte durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur.

Die hier beschriebene Methode ist für die Darstellung größerer Mengen der Phosphate **4a–c** wegen der geringen Ausbeuten (9–12%) und der aufwendigen säulenchromatographischen Trennungen nur beschränkt brauchbar. Deshalb haben wir ein bequemeres Verfahren am Beispiel von **4a** getestet: Läßt man zum Gemisch der metallierten Liganden (LiR^1 und LiR^2) im Verhältnis 1:1 Dichlorphenylphosphan tropfen, so sollte rein statistisch die Bildung von **4a** doppelt so wahrscheinlich wie die von PhPR^1R^1 und PhPR^2R^2 sein. Tatsächlich entstehen laut Dünnschichtchromatogramm die Produkte PhPR^1R^1 : PhPR^1R^2 : PhPR^2R^2 etwa im Verhältnis 1:2:1. Allerdings können die entstandenen Phosphate aufgrund der geringen strukturellen Unterschiede nur über präparative HPLC getrennt werden.

Darstellung der Phosphate **5a–c**

In der Gruppe der rein olefinsubstituierten Phosphate **5a–c** konnte ein neuer Vertreter (**5c**) durch Umsetzen von Phosphortrichlorid mit *o*-Lithiostilben dargestellt wer-



den. Auch die Verbindungen **5a, b**, die schon mit Hilfe der „Wasseradditionsmethode“ und anschließender Reduktion mit Trichlorsilan¹⁾ erhalten werden konnten, sind so leicht zugänglich.

Die spektroskopischen Daten der neu synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

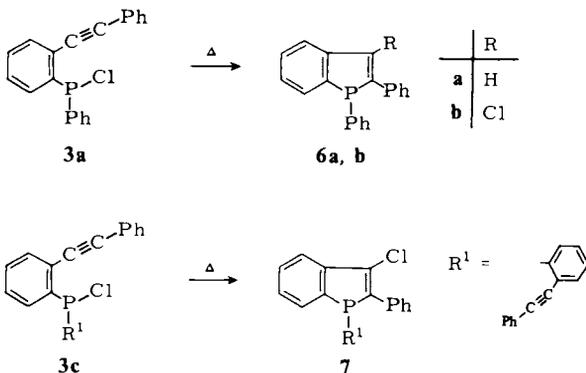
Die IR-Spektren zeigen alle eine *trans*-Olefin-Bande bei ca. 960 cm^{-1} ¹³⁾ und eine Acetylen-Schwingung bei ca. 2200 cm^{-1} (**4a–c**). Die *E*-Konfiguration der Olefin-gruppierung wird durch die Kopplungskonstante von ca. 16 Hz im AB-System der ¹H-NMR-Spektren bestätigt.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **4a–c** und **5c**

	IR (KBr) cm^{-1}	³¹ P{ ¹ H}-FT-NMR (CHCl ₃ , H ₃ PO ₄ ext., δ)
4a	C \equiv C 2210 (s), C = C _{trans} 960 (st)	– 17.5
4b	C \equiv C 2210 (s), C = C _{trans} 960 (st)	– 26.0
4c	C \equiv C 2210 (s), C = C _{trans} 955 (st)	– 23.4
5c	C = C _{trans} 955 (st)	– 33.3

Thermische Umwandlung von **3a** und **c** in Phosphindole

Bei der dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle fielen uns im Falle von **4a** und **c** jeweils stark hellblau fluoreszierende Nebenprodukte auf. Es handelt sich dabei um Umlagerungsprodukte vom Phosphindoltyp (monobenzokondensierte Phosphole). Durch Erhitzen (90°C , 1 h) von **3a** und **c** läßt sich diese Umlagerung quantitativ durchführen und eröffnet somit einen neuen, einfachen Weg zum Phosphindolsystem.



Von diesem heterocyclischen System sind bisher nur wenige Vertreter dargestellt und untersucht worden^{14–21)}. Während sich Phosphane vom Typ $\text{PR}_m^1\text{Ph}_{3-m}$ (für $m = 2$ ^{18–21)} und $m = 3$ ²²⁾, für $m = 1$ keine Reaktion¹⁸⁾ photochemisch quantitativ in Phosphindole überführen lassen, verläuft dieser Prozeß bei den Chlorphosphanen $\text{PR}_m^1\text{Cl}_n\text{Ph}_{3-(m+n)}$ (für $m = 1$ oder 2 , $n = 1$) thermisch. Im Fall **3a** entstehen zwei Phosphindole. In einem

Fall findet eine Cl-Abspaltung und eine Wasserstoffaddition statt (**6a**, Ausb. 31%), im andern kommt es zu einer echten Halogenwanderung (**6b**, Ausb. 11%, jeweils bezogen auf **1a**). Erhitzt man **3c**, so kann nur das Cl-haltige Phosphindol **7** nachgewiesen werden. Bei **3b** wird keine Cyclisierung beobachtet.

Die Quartärisierungstendenz und die Oxidierbarkeit der hier dargestellten Phosphindole sind deutlich geringer als z. B. die der Phosphane **4a** – **c** und **5a** – **c**. Verbindung **7** läßt sich durch 6-stündiges Kochen mit Methyljodid in Toluol nur zu einem geringen Prozentsatz in das Phosphoniumsalz überführen. Ebenso können diese Phosphindole zum Teil ohne Schutzgas chromatographiert oder umkristallisiert werden. Ein Vergleich der Oxidierbarkeit der Phosphindole **6a** und **b** zeigt jedoch, daß die Cl-Verbindung **6b** merklich sauerstoffempfindlicher ist. Die ^{31}P -NMR-Signale von **6a**, **b** und **7** (-1.1 , $+0.6$, -4.7 ppm) sind gegenüber denen der entsprechenden offenkettigen Phosphane um ca. 20–30 ppm nach tieferem Feld verschoben. All diese Befunde sprechen für eine verringerte Elektronendichte am P-Atom und eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares im Fünfring. In Anknüpfung an frühere Untersuchungen zur Struktur und Aromatizität von Phosphindolsystemen^{18–21)} haben wir daher von **6a** und **7** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, um den Einfluß der Delokalisierung des P-Elektronenpaares auf die P–C-Bindungslängen zu prüfen. Wir hatten damals an einem ähnlichen Phosphindol gefunden, daß nur *eine* endocyclische P–C-Bindung signifikant kürzer²³⁾ ist als die exocyclische P–C-Bindung.

Röntgenstrukturanalysen von **6a** und **7***

6a kristallisiert in langen, farblosen Stäbchen (Dampfdiffusionsmethode: Methylchlorid/Ether) mit Tendenz zur Schichtstrukturbildung. Für die Analyse verwendeten wir einen Einkristall der ungefähren Abmessungen $0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$, dessen Filmaufnahmen monokline Beugungssymmetrie zeigten (Kristalldaten s. Tab. 2).

Farblose Einkristalle von **7** wurden durch Dampfdiffusion (Essigester/*n*-Heptan) erhalten. Für die Buergeraufnahmen und die Intensitätsmessungen wurde ein Kristall der ungefähren Dimensionen $0.25 \times 0.25 \times 0.2 \text{ mm}^3$ verwendet. Die orthorhombische Symmetrie der Filmaufnahmen und die Auslöschungsregeln sprachen für die Raumgruppen *Pbcm* oder *Pca2*₁ (Kristalldaten s. Tab. 2).

Mit direkten Methoden (MULTAN) konnte für **6a** ein sinnvolles Fragment gefunden werden. Die P-Lage wurde mit Hilfe einer Patterson-Synthese überprüft und das Modell mit den üblichen Techniken (SHELX) verfeinert und vervollständigt (Nicht-H-Atome anisotrop). Im Verlauf der Strukturrechnung wurde festgestellt, daß die Moleküle zu ca. 14% fehlgeordnet sind, wobei allerdings das fehlgeordnete Molekül nicht vollständig lokalisiert werden konnte. Die Fehlordnung entsteht durch Drehen der Moleküle um 180° um eine gedachte Achse, die parallel zu C3–C4 verläuft und die Bindungen P1–C1 und C1–C2 halbiert. Die H-Atomlagen wurden geometrisch berechnet ($d_{\text{C-H}} = 0.96 \text{ \AA}$). Der *R*-Faktor konvergierte bei 0.078 ($R_G = 0.077$). Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte eine max. Restelektronendichte von $\pm 0.6 e/\text{\AA}^3$.

Mit direkten Methoden konnten für **7** in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe *Pca2*₁ (*E*-Statistik) die P- und Cl-Lagen von zwei unabhängigen Molekülen lokalisiert werden. Nach

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50572, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Vervollständigung des Strukturmodells mit den üblichen Verfeinerungs- und Differenz-Fourier-Techniken (geometrische Berechnung der Wasserstofflagen, $d_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$) resultierte ein R -Wert von 0.065 ($R_G = 0.068$) für den Mo- und $R = 0.051$ ($R_G = 0.045$) für den Cu-Datensatz. In den abschließenden Differenz-Fourier-Synthesen betragen die max. Restelektronendichten ± 0.3 bzw. $\pm 0.2 e/\text{\AA}^3$.

Tab. 2. Kristalldaten von **6a** und **7** (Enraf-Nonius-CAD4, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -scan)

	6a		7	
Verwendete Wellenlänge	Cu		Mo	Cu
Raumgruppe	$P2_1$		$Pca2_1$	
Zellkonstanten [\AA]	<i>a</i>	10.474(2)	18.873(5)	18.808(7)
	<i>b</i>	5.939(3)	8.499(5)	8.479(1)
	<i>c</i>	13.019(3)	27.51(1)	27.481(8)
	β	112.55(2)		
Volumen [\AA^3]	747.9		4411.9	4382.3
Zahl der Moleküle	2		8	
Dichte [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1.42		1.27	
Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]	14.23		2.14	21.98
θ -Bereich [$^\circ$]	5–70		3–25	3–70
Gemessene Reflexe	2736		4374	4743
Symmetrieunabhängige Reflexe	2293		1910	3087
mit $F_o \geq$	$3\sigma(F_o)$		$1\sigma(F_o)$	$1\sigma(F_o)$

Tab. 3. Atomkoordinaten und Schwingungsparameter der Nichtwasserstoffatome in **6a** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern (Atombezeichnung s. Abb. 1)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
P1	0.7897(2)	0.1006(11)	0.3122(2)	C11	0.3868(3)	0.2915(12)	0.1252(3)				
C1	0.8110(7)	0.3450(11)	0.4005(6)	C12	0.3412(3)	0.1055(12)	0.0552(3)				
C2	0.8945(8)	0.4998(15)	0.3865(6)	C13	0.4291(3)	-0.0777(12)	0.0669(3)				
C3	0.9320(7)	0.4478(16)	0.2879(5)	C14	0.5625(3)	-0.0749(12)	0.1487(3)				
C4	0.8829(6)	0.2469(16)	0.2378(5)	C15	0.7542(5)	0.3599(13)	0.4897(3)				
C5	0.9156(9)	0.1768(17)	0.1464(8)	C16	0.6794(5)	0.1737(13)	0.5009(3)				
C6	1.0003(8)	0.3122(18)	0.1123(6)	C17	0.6237(5)	0.1722(13)	0.5825(3)				
C7	1.0436(8)	0.5170(18)	0.1664(7)	C18	0.6429(5)	0.3569(13)	0.6531(3)				
C8	1.0114(9)	0.5794(19)	0.2520(6)	C19	0.7177(5)	0.5432(13)	0.6419(3)				
C9	0.6081(3)	0.1112(12)	0.2188(3)	C20	0.7734(5)	0.5447(13)	0.5603(3)				
C10	0.5202(3)	0.2943(12)	0.2070(3)								

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P1	0.071	0.036	0.066	-0.004	0.016	0.001	C11	0.060	0.066	0.066	0.007	0.024	0.004
C1	0.059	0.032	0.070	-0.005	0.002	0.002	C12	0.055	0.088	0.057	0.007	0.011	-0.006
C2	0.069	0.042	0.070	0.011	0.005	0.002	C13	0.083	0.079	0.062	-0.018	0.027	-0.041
C3	0.048	0.068	0.051	0.005	0.017	0.014	C14	0.077	0.038	0.077	-0.017	0.022	-0.013
C4	0.050	0.071	0.045	0.016	0.021	0.009	C15	0.057	0.081	0.038	0.014	0.021	0.024
C5	0.073	0.060	0.071	-0.004	0.008	0.018	C16	0.078	0.049	0.058	-0.010	0.011	0.007
C6	0.059	0.089	0.061	-0.004	0.017	0.016	C17	0.106	0.049	0.133	0.006	0.052	0.011
C7	0.056	0.084	0.074	0.028	0.019	-0.005	C18	0.076	0.092	0.063	0.005	0.025	0.019
C8	0.080	0.052	0.055	0.004	0.015	0.010	C19	0.084	0.064	0.065	-0.016	0.017	0.023
C9	0.055	0.038	0.063	0.001	0.005	-0.010	C20	0.064	0.039	0.070	0.004	0.011	-0.001
C10	0.062	0.039	0.060	-0.005	0.013	0.003							

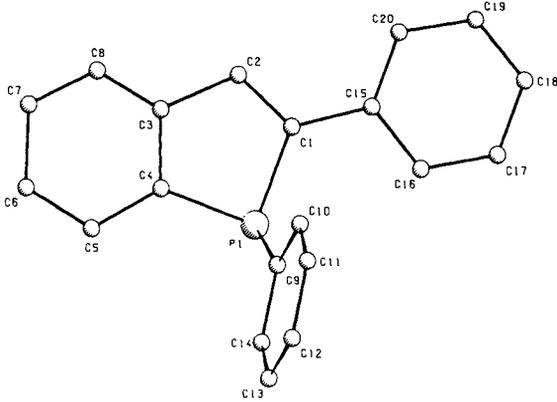


Abb. 1. Perspektivische Molekülsicht von 6a

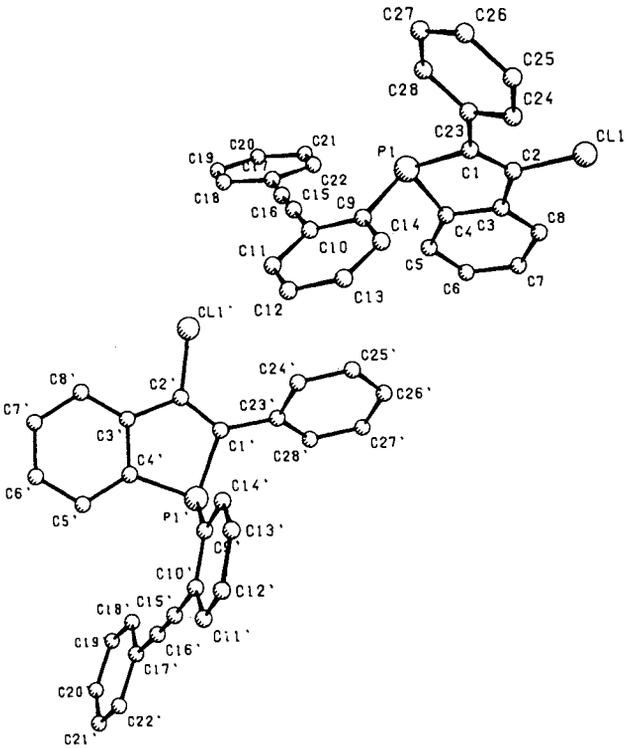


Abb. 2. Perspektivische Ansicht der beiden unabhängigen Moleküle von 7

Die Lageparameter von 6a und 7 sind in Tab. 3 und 5, die sich daraus ergebenden Bindungslängen- und -winkel in Tab. 4 und 6 enthalten. Die Daten der Tab. 5 und 6 resultieren aus dem Cu-Datensatz, da dieser um den Faktor 2 bessere geschätzte Standardabweichungen liefert.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **6a** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)	Atome	Bindungswinkel (°)	Atome	Bindungswinkel (°)
P1-C1	1.812(6)	C1-P1-C4	89.7(4)	C3-C4-C5	119.3(6)
P1-C4	1.836(6)	C1-P1-C9	103.8(3)	C4-C5-C6	119.1(7)
P1-C9	1.824(3)	C4-P1-C9	105.2(3)	C5-C6-C7	117.9(7)
C1-C2	1.329(10)	P1-C1-C2	113.2(6)	C6-C7-C8	121.8(8)
C1-C15	1.497(8)	P1-C1-C15	123.4(5)	C7-C8-C3	121.0(8)
C2-C3	1.512(10)	C2-C1-C15	123.0(6)		
C3-C4	1.362(9)	C1-C2-C3	112.0(6)		
C3-C8	1.348(12)	C2-C3-C4	114.4(6)		
C4-C5	1.422(12)	C2-C3-C8	124.8(7)		
C5-C6	1.390(13)	C4-C3-C8	120.8(7)		
C6-C7	1.391(12)	P1-C4-C3	110.0(5)		
C7-C8	1.335(12)	P1-C4-C5	130.6(6)		

Tab. 5. Atomkoordinaten und Schwingungsparameter der Nichtwasserstoffatome in den beiden unabhängigen Molekülen von **7** mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern (Atombezeichnung s. Abb. 2)

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
P1	0.5388(1)	0.2689(2)	0.0812(0)	P1'	0.2866(1)	0.4831(2)	0.3882(1)
C11	0.5630(1)	0.5771(2)	-0.0412(1)	C11'	0.4274(1)	0.1495(2)	0.3208(1)
C1	0.5259(3)	0.3329(7)	0.0178(2)	C1'	0.3488(3)	0.4066(7)	0.3424(2)
C2	0.5510(3)	0.4780(8)	0.0140(2)	C2'	0.3629(3)	0.2574(8)	0.3519(2)
C3	0.5722(3)	0.5615(8)	0.0585(2)	C3'	0.3249(3)	0.1806(8)	0.3921(3)
C4	0.5620(3)	0.4683(8)	0.0993(2)	C4'	0.2781(3)	0.2876(9)	0.4136(2)
C5	0.5765(4)	0.5295(9)	0.1455(3)	C5'	0.2359(4)	0.2390(10)	0.4535(3)
C6	0.5998(4)	0.6831(10)	0.1491(3)	C6'	0.2423(5)	0.0839(12)	0.4686(4)
C7	0.6117(4)	0.7754(9)	0.1094(3)	C7'	0.2893(5)	-0.0184(11)	0.4476(3)
C8	0.5978(3)	0.7161(9)	0.0617(3)	C8'	0.3316(4)	0.0272(9)	0.4080(3)
C9	0.4494(2)	0.2380(5)	0.1064(1)	C9'	0.2039(2)	0.5037(5)	0.3530(1)
C10	0.4441(2)	0.1641(5)	0.1516(1)	C10'	0.1471(2)	0.5788(5)	0.3761(1)
C11	0.3774(2)	0.1314(5)	0.1714(1)	C11'	0.0836(2)	0.6039(5)	0.3510(1)
C12	0.3160(2)	0.1725(5)	0.1459(1)	C12'	0.0769(2)	0.5541(5)	0.3028(1)
C13	0.3213(2)	0.2464(5)	0.1007(1)	C13'	0.1337(2)	0.4791(5)	0.2797(1)
C14	0.3880(2)	0.2792(5)	0.0810(1)	C14'	0.1972(2)	0.4539(5)	0.3048(1)
C15	0.5068(4)	0.1286(8)	0.1796(2)	C15'	0.1519(3)	0.6201(8)	0.4263(3)
C16	0.5577(3)	0.1015(8)	0.2032(2)	C16'	0.1583(3)	0.6496(8)	0.4684(3)
C17	0.6224(2)	0.0820(6)	0.2307(2)	C17'	0.1676(2)	0.6775(7)	0.5191(1)
C18	0.6241(2)	-0.0116(6)	0.2724(2)	C18'	0.2333(2)	0.6483(7)	0.5409(1)
C19	0.6860(2)	-0.0207(6)	0.3002(2)	C19'	0.2421(2)	0.6740(7)	0.5907(1)
C20	0.7463(2)	0.0637(6)	0.2862(2)	C20'	0.1853(2)	0.7289(7)	0.6186(1)
C21	0.7447(2)	0.1573(6)	0.2445(2)	C21'	0.1196(2)	0.7581(7)	0.5967(1)
C22	0.6827(2)	0.1665(6)	0.2167(2)	C22'	0.1108(2)	0.7324(7)	0.5470(1)
C23	0.4979(2)	0.2274(5)	-0.0198(1)	C23'	0.3800(2)	0.5094(5)	0.3045(1)
C24	0.4620(2)	0.2891(5)	-0.0599(1)	C24'	0.3822(2)	0.4582(5)	0.2563(1)
C25	0.4345(2)	0.1881(5)	-0.0953(1)	C25'	0.4130(2)	0.5533(5)	0.2206(1)
C26	0.4429(2)	0.0254(5)	-0.0905(1)	C26'	0.4414(2)	0.6997(5)	0.2332(1)
C27	0.4787(2)	-0.0364(5)	-0.0503(1)	C27'	0.4392(2)	0.7509(5)	0.2814(1)
C28	0.5062(2)	0.0647(5)	-0.0150(1)	C28'	0.4085(2)	0.6557(5)	0.3171(1)

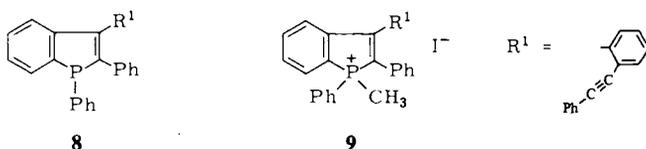
Tab. 5 (Fortsetzung)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
P1	0.053	0.065	0.059	0.012	-0.003	0.003	P1'	0.054	0.070	0.056	-0.010	-0.003	0.003
C11	0.089	0.086	0.070	0.023	0.017	-0.004	C11'	0.072	0.070	0.103	-0.019	0.005	0.012
C1	0.053	0.057	0.055	0.010	0.003	0.010	C1'	0.048	0.062	0.051	-0.011	-0.002	-0.002
C2	0.053	0.065	0.057	0.017	0.007	0.006	C2'	0.051	0.058	0.072	-0.019	-0.010	-0.004
C3	0.044	0.064	0.077	0.001	0.002	-0.003	C3'	0.056	0.061	0.070	-0.013	-0.019	-0.007
C4	0.046	0.069	0.070	0.012	-0.001	-0.003	C4'	0.057	0.086	0.065	-0.015	-0.014	-0.007
C5	0.068	0.088	0.077	0.003	-0.015	-0.007	C5'	0.075	0.096	0.067	0.009	0.002	-0.003
C6	0.087	0.090	0.079	-0.017	-0.010	-0.005	C6'	0.102	0.114	0.105	0.023	0.001	-0.017
C7	0.073	0.075	0.110	-0.006	-0.015	-0.009	C7'	0.119	0.080	0.106	0.031	-0.013	-0.023
C8	0.055	0.074	0.094	0.009	0.002	-0.007	C8'	0.097	0.070	0.095	0.008	-0.024	-0.010
C9	0.056	0.054	0.059	0.002	-0.006	-0.002	C9'	0.054	0.065	0.057	0.001	-0.001	0.002
C10	0.059	0.062	0.052	-0.004	-0.006	-0.006	C10'	0.054	0.059	0.055	0.005	0.006	0.003
C11	0.070	0.076	0.063	0.001	0.004	-0.016	C11'	0.057	0.073	0.081	0.009	0.003	0.006
C12	0.068	0.106	0.086	0.003	0.006	-0.014	C12'	0.052	0.093	0.076	0.007	-0.009	-0.004
C13	0.052	0.118	0.097	0.002	-0.004	-0.001	C13'	0.065	0.121	0.065	-0.004	-0.012	-0.005
C14	0.064	0.092	0.076	0.019	-0.005	0.004	C14'	0.063	0.110	0.063	-0.012	0.002	0.002
C15	0.076	0.070	0.043	0.009	0.003	-0.008	C15'	0.056	0.061	0.066	0.004	0.007	0.003
C16	0.071	0.071	0.046	0.006	-0.003	0.002	C16'	0.057	0.077	0.079	-0.005	0.017	-0.004
C17	0.059	0.066	0.054	-0.001	-0.001	-0.002	C17'	0.063	0.089	0.061	0.004	0.006	-0.010
C18	0.072	0.124	0.083	0.046	-0.011	-0.022	C18'	0.062	0.157	0.080	0.015	0.005	-0.000
C19	0.090	0.134	0.088	0.051	-0.016	-0.008	C19'	0.087	0.241	0.083	0.002	-0.024	-0.012
C20	0.063	0.097	0.100	0.012	-0.008	-0.005	C20'	0.108	0.199	0.068	-0.019	-0.009	-0.026
C21	0.066	0.132	0.121	0.039	0.012	-0.013	C21'	0.108	0.158	0.059	-0.029	0.014	0.004
C22	0.067	0.142	0.079	0.043	-0.002	-0.010	C22'	0.067	0.115	0.085	-0.015	0.007	-0.003
C23	0.052	0.062	0.061	-0.005	0.009	0.007	C23'	0.045	0.062	0.069	-0.006	0.000	0.013
C24	0.091	0.070	0.080	0.005	-0.019	0.012	C24'	0.062	0.079	0.075	-0.008	0.004	0.002
C25	0.100	0.081	0.072	-0.006	-0.019	0.008	C25'	0.077	0.081	0.077	0.004	0.015	0.013
C26	0.088	0.084	0.089	-0.017	0.009	0.000	C26'	0.077	0.079	0.104	0.015	0.029	0.012
C27	0.129	0.069	0.095	-0.000	-0.018	0.010	C27'	0.070	0.063	0.134	0.002	0.019	0.002
C28	0.100	0.072	0.076	0.004	-0.016	0.011	C28'	0.057	0.066	0.099	-0.022	0.004	0.004

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in 7 mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern

Atome	Abstand (Å)		Atome	Bindungswinkel (°)		Atome	Bindungswinkel (°)	
	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
P1-C1	1.842(6)	1.836(6)	C1-P1-C4	90.9(3)	89.9(3)	P1-C4-C5	129.8(5)	128.1(6)
P1-C4	1.815(7)	1.805(7)	C1-P1-C9	106.2(2)	102.2(2)	C3-C4-C5	119.8(6)	119.5(7)
P1-C9	1.838(4)	1.843(4)	C4-P1-C9	104.4(2)	102.3(3)	C4-C5-C6	118.4(7)	117.5(7)
C11-C2	1.749(6)	1.744(6)	P1-C1-C2	107.5(4)	109.3(5)	C5-C6-C7	122.7(8)	122.1(9)
C1-C2	1.322(9)	1.318(9)	P1-C1-C23	122.3(4)	121.8(4)	C6-C7-C8	120.2(7)	121.4(8)
C1-C23	1.463(7)	1.479(7)	C2-C1-C23	130.1(5)	128.7(5)	C3-C8-C7	116.8(7)	117.0(7)
C2-C3	1.466(9)	1.467(9)	C11-C2-C1	124.1(5)	123.1(5)	C9-C10-C15	120.8(4)	120.2(4)
C3-C4	1.385(9)	1.396(9)	C11-C2-C3	117.1(5)	118.3(5)	C11-C10-C15	119.1(4)	119.7(4)
C3-C8	1.400(10)	1.377(10)	C1-C2-C3	118.8(6)	118.5(6)	C10-C15-C16	178.7(7)	177.0(7)
C4-C5	1.401(10)	1.415(10)	C2-C3-C4	111.1(6)	109.7(6)	C15-C16-C17	174.8(7)	177.2(7)
C5-C6	1.378(12)	1.385(13)	C2-C3-C8	126.8(6)	127.9(6)	C16-C17-C18	120.9(4)	120.1(4)
C6-C7	1.360(12)	1.367(13)	C4-C3-C8	122.0(6)	122.5(7)	C16-C17-C22	119.0(4)	119.9(4)
C7-C8	1.427(12)	1.402(13)	P1-C4-C3	110.1(5)	112.1(5)			
C10-C15	1.438(8)	1.427(8)						
C15-C16	1.179(9)	1.189(10)						
C16-C17	1.442(7)	1.424(8)						

Erstaunlicherweise kristallisiert die Verbindung **7** als Konglomerat mit zwei unabhängigen Molekülen pro asymmetrische Einheit in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe. Die beiden Moleküle unterscheiden sich sowohl in ihrer Konfiguration als auch in ihrer Konformation am P-Atom. Von besonderem Interesse sind die Geometrien der Phospholringe, vor allem im Hinblick auf eine mögliche Bindungsverkürzung der endocyclischen P–C-Bindungen, die man aufgrund der verminderten Reaktivität am Phosphor erwarten könnte. Zur Verdeutlichung sind die Phosphol-Bindungslängen von **6a**, **7** und den von uns früher bestimmten Phosphindolstrukturen **8** und **9**^{19–21}) in Tab. 7 zusammengestellt.



Tab. 7. Bindungslängen (Å) in den Phospholringen der Phosphindole **6a**, **7**, **8** und **9**

	6a	7	8 ²¹)	9
P1–C1	1.812(6)	1.842(6) 1.836(6)	1.826(2)	1.780(8)
P1–C4	1.836(6)	1.815(7) 1.805(7)	1.805(2)	1.764(12)
P1–C9	1.824(3)	1.838(4) 1.843(4)	1.832(2)	1.778(10)
C1–C2	1.33(1)	1.32(1) 1.32(1)	1.352(3)	1.35(1)
C2–C3	1.51(1)	1.47(1) 1.47(1)	1.466(3)	1.47(1)
C3–C4	1.36(1)	1.39(1) 1.40(1)	1.402(3)	1.39(2)

Unter Berücksichtigung der Summe der P–C-Einfachbindungskovalenzradien bei Phosphanen (1.84 Å)²⁴) ist bei den λ^3 -Phosphindolen **6a**, **7** und **8** keine signifikante Verkürzung beider endocyclischer P1–C1- und P1–C4-Bindungen festzustellen, wobei betont werden muß, daß die Genauigkeit der Bindungslängenangaben in **6a** stark eingeschränkt ist. Die aus der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung abgeleiteten Parameter und geschätzten Standardabweichungen in **6a** berücksichtigen nicht in ausreichendem Maß die durch die schon erwähnte Fehlordnung bedingten systematischen Fehler. Stellt man ferner in Rechnung, daß die P–C-Bindungslängen im Phosphoniumsalz **9** a priori kürzer sind, dann fällt bei den zuverlässigeren Daten der Verbindungen **7–9** die leichte Verkürzung der P1–C4-Bindung auf. Ob diese Verkürzung bei den Phosphindolen **7** und **8** im Zusammenhang mit einer eventuellen P-Elektronenpaardelokalisation zu verstehen ist, bleibt eine offene Frage. Auf jeden Fall drückt sich das chemische Verhalten der bisher untersuchten Phosphindole nicht in deutlich kürzeren endocyclischen P–C-Bindungslängen aus.

Wie in den bisher untersuchten, einfachen Phospholen^{25,26)} nehmen die Fünfringe in **6a** und **7** eine Briefumschlag-Konformation ein mit quasi-äquatorialer Konfiguration der exocyclischen P-Substituenten. In **7** ist die Abweichung des P-Atoms aus der C1 bis C4-Ebene besonders stark: 0.26 Å (zweites Molekül = 0.14 Å) (**6a**: 0.15 Å, **8**: 0.09 Å, 1,2,5-Triphenylphosphol²⁵⁾ 0.16 Å, 1-Benzylphosphol²⁶⁾ 0.21 Å). Die Verbindungen **6a** und **7** entsprechen in dieser Beziehung den einfachen Phospholen, und eine Einebnung durch den ankondensierten Sechsring, wie er bei **8** vermutet wurde²⁰⁾, kann hier nicht beobachtet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. Absol. Ether wurde über Na/Paraffin-Suspension gekocht, abdestilliert und über Na-Draht aufbewahrt. Bei allen Umsetzungen wurde unter Ar-Atmosphäre und mit Ar-gesättigten Lösungsmitteln gearbeitet.

Säulenchromatographie: Kieselgel (Merck, 0.063–0.2 mm Korngröße). – HPLC: Pneumatisch gesteuerte Mitteldrucksäule²⁷⁾ (35 × 4 cm); Kieselgel (Merck, Si 60, 25–40 Lichroprep); Detektor: Differenz-Refraktometer Waters. – Dünnschichtchromatographie: Kieselgelplatten Merck (60 F 254) mit Fluoreszenzindikator. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli (unkorrigiert). – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 oder HFX 90. – ³¹P-NMR-Spektren: Bruker HFX 90. – Massenspektren: MAT 711 Varian. – IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 221. – Elementaranalysen: vom hiesigen Institut.

Darstellung der Lithiumverbindungen

o-Lithiotolan wurde nach Lit.^{10,11)} erhalten.

In Abwandlung einer Vorschrift¹¹⁾ wurde *o*-Bromstilben dargestellt: Mit 10% überschüssigem Benzaldehyd wird der Phosphonester zum Olefin umgesetzt, das durch zweifache Destillation über eine verspiegelte 20-cm-Vigreuxkolonne gereinigt wird. Ausb. 71%; blaßgelbe Flüssigkeit, Sdp. 116–122°C/0.02 Torr (Lit.¹¹⁾ 140–148°C/0.3 Torr). Zu 1.05 g (4.0 mmol) *o*-Bromstilben in 20 ml absol. Ether werden bei Raumtemp. 3.5 g (± 8.0 mmol BuLi) einer 15proz. *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (Merck bzw. EGA) getropft. Die so hergestellte Lösung wird für die nachstehend beschriebenen Reaktionen verwendet.

Darstellung der Aminochlorphosphate 1

a) *Analog Chan et al.*⁹⁾

Chlorbis(diethylamino)phosphan (1b): Zu 43 g (0.10 mol BuLi) *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan werden bei –16°C 7.3 g (0.10 mol) Diethylamin in 50 ml absol. Ether getropft. Man läßt die weiße Suspension bei Raumtemp. 30 min rühren und tropft dann bei 0°C 6.9 g (0.050 mol) Phosphortrichlorid in 50 ml absol. Ether zu. Es wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann der Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert und der Ether abgezogen. Das Rohprodukt wird i. Vak. destilliert. Ausb. 3.3 g (31%) einer viskosen, gelblichen Flüssigkeit, Sdp. 53–56°C/0.02 Torr (Lit.⁸⁾ 55–57°C/0.2 Torr).

b) Die Darstellungen mit Hilfe der Diethylamino-Überschußmethode wurden zum Teil in Abwandlung bzw. Übertragung (von Dimethyl- auf Diethylamin) von bestehenden Vorschriften durchgeführt:

*Chlor(diethylamino)phenylphosphan (1a)*⁴⁻⁶⁾: Zu 53.7 g (0.30 mol) Dichlorphenylphosphan in 500 ml vorgetrocknetem Ether werden unter Kühlung in einem Eis-Kochsalz-Bad innerhalb von 2 h 43.8 g (0.60 mol) Diethylamin in 150 ml Ether getropft. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Absaugen, mehrfachem Waschen des Hydrochlorids mit Ether und Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer wird das Produkt im Hochvak. ohne Kolonne abdestilliert. Ausb. 37.1 g (58%) einer farblosen, hochviskosen Flüssigkeit, Sdp. 74–75°C/0.03 Torr (Lit.⁴⁾ 82–84°C/0.05 Torr, Lit.⁵⁾ 146–148°C/2 Torr).

1b⁶⁾: Zu 137.3 g (1.0 mol) Phosphortrichlorid in 1200 ml Ether werden bei 0°C langsam 292 g (4.0 mol) Diethylamin in 500 ml Ether getropft. Die Lösung wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Absaugen und mehrmaligem Waschen des Hydrochlorids wird der Ether abgezogen und das entstandene **1b** im Hochvak. über eine Vigreuxkolonne gereinigt. Ausb. 112.7 g (53%) einer leicht gelblichen, schwerbeweglichen Flüssigkeit, Sdp. 57–60°C/0.02 Torr (Lit.⁸⁾ 55–57°C/0.2 Torr).

Dichlor(diethylamino)phosphan (1c) wurde nach Literaturvorschrift⁷⁾ dargestellt, Ausb. 73% einer klaren, schwerbeweglichen Flüssigkeit, Sdp. 70–71°C/11 Torr (Lit.⁷⁾ 73–74°C/13 Torr).

Allgemeines Darstellungsverfahren für die Phosphan-en-ine 4a–c (Eintopfverfahren): Eine äquimolare Menge der Aminochlorphosphate (im gleichen Volumen absol. Ether) wird so zu der Lithiumverbindung in Ether getropft, daß die Lösung gelinde siedet. Anschließend wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird HCl eingeleitet, bis die Wärmetönung der Reaktion wieder deutlich abgeklungen ist. Diese Reaktionslösung wird nun so zu der Lithiumverbindung getropft, daß die Lösung siedet. Nach 1 h Rückflußkochen und Abkühlen wird mit 50 ml Toluol versetzt, mit Wasser hydrolysiert, einmal mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende Öl über Kieselgel chromatographiert.

Phenyl[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl][2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (4a): 1.1 g (5.0 mmol) **1a**; 1.3 g (5.0 mmol) *o*-Bromtolan in 10 ml absol. Ether durch 2.2 g (\approx 5.0 mmol BuLi) *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. 1.3 g (5.0 mmol) *o*-Bromstilben in 10 ml absol. Ether durch 4.4 g (\approx 10 mmol BuLi) *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. Säule: 35 \times 3 cm Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol (4:1), Ar. Ausb. 200 mg (9%) farblose Kristalle, Schmp. 86–88°C (nach Zugabe von *n*-Hexan und mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank). – MS (200°C): *m/e* (%) = 464 (13, M⁺), 387 (13), 286 (100), 253 (20), 207 (20), 178 (18).

C₃₄H₂₅P (464.6) Ber. C 87.91 H 5.42 Gef. C 87.62 H 5.21

Bis[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl][2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (4b): 1.3 g (6.0 mmol) **1b**; 1.55 g (6.0 mmol) *o*-Bromtolan in 10 ml absol. Ether mit 2.6 g (\approx 6.0 mmol BuLi) *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. 3.1 g (12 mmol) *o*-Bromstilben in 20 ml absol. Ether mit 10.4 g (\approx 24 mmol BuLi) *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. Säule: 40 \times 3 cm Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol (4:1), Ar. Ausb. 360 mg (11%) gelbliches Öl. – MS (200°C): *m/e* (%) = 566 (2, M⁺), 388 (100), 311 (22), 178 (26).

C₄₂H₃₁P (566.7) Ber. C 89.05 H 5.48 Gef. C 88.86 H 5.37

[2-(trans-2-Phenylethenyl)phenyl]bis[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphan (4c): 1.05 g (6.0 mmol) **1c**; 3.1 g (12 mmol) *o*-Bromtolan in 20 ml absol. Ether, mit 5.2 g (\approx 12 mmol BuLi) *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. 1.55 g (6.0 mmol) *o*-Bromstilben in 10 ml absol. Ether, mit 5.2 g (\approx 12 mmol BuLi) *n*-Butyllithium in Hexan metalliert. Säule: 30 \times 3 cm Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol (2:1), Ar. Ausb. 420 mg **4c** (12%) und 210 mg **7** (8%). Farblose Kristalle

(*n*-Hexan, Kühlschrank), Schmp. 148 °C. – MS (200 °C): *m/e* (%) = 564 (100, M⁺), 487 (68), 386 (96), 307 (52), 178 (28).

C₄₂H₂₉P (564.7) Ber. C 89.34 H 5.18 Gef. C 88.97 H 5.17

Isolierung von 4a durch HPLC: 2.6 g (10 mmol) *o*-Bromstilben und 2.6 g (10 mmol) *o*-Bromtolan werden mit BuLi metalliert (s. o.). Zu dem Gemisch der beiden Lösungen werden 1.8 g (10 mmol) Dichlorphenylphosphan so zugetropft, daß die Lösung siedet. Aufarbeitung s. Eintopfverfahren (Säule: 20 × 3 cm Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol 3:1, Ar). Das so vorgereinigte Phosphan-Gemisch wird mittels HPLC*) getrennt. Säule: Pneumatisch gesteuerte Mitteldrucksäule, 35 × 4 cm Kieselgel, Petrolether (30–50 °C)/Toluol (3:2), Ar, 30 ml/min, 4 bar/13 bar.

Allgemeines Darstellungsverfahren für die Phosphane 5a–c: 1.55 g (6.0 mmol) *o*-Bromstilben werden in 20 ml absol. Ether bei Raumtemperatur metalliert (s. oben). Dazu tropft man die äquimolare Menge der Chlorphosphane, in 5 ml Ether gelöst. Dabei kommt die Reaktionsmischung zum Sieden. Nach 1 h Rückflußkochen wird hydrolysiert, die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen und der Ether abgezogen. Es verbleiben gelbe Öle, die chromatographisch gereinigt werden. Nach Übersichten der isolierten Fraktion mit wenig *n*-Hexan kristallisieren die Verbindungen **5a, b** im Kühlschrank.

Diphenyl[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]phosphan (5a): 1.33 g (6.0 mmol) Chlordiphenylphosphan, Säule: 25 × 3 cm Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol (2:1), Ar. Ausb. 840 mg (38%) farblose Kristalle, Schmp. 98 °C.

Phenylbis[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]phosphan (5b): 0.54 g (3.0 mmol) Dichlorphenylphosphan, Säule: 30 × 3 cm Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol (3:1), Ar. Ausb. 500 mg (36%) gelbliche Kristalle, Schmp. 114–115 °C.

Tris[2-(trans-2-phenylethenyl)phenyl]phosphan (5c): 0.28 g (2.0 mmol) Phosphortrichlorid, Säule: 25 × 3 cm Kieselgel, zuerst *n*-Hexan, dann *n*-Hexan/Toluol (2:1), Ar. Ausb. 360 mg (32%) gelbes Öl. – MS (200 °C): *m/e* (%) = 568 (69, M⁺), 477 (100), 388 (25), 178 (53).

C₄₂H₃₃P (568.7) Ber. C 88.73 H 5.81 Gef. C 88.46 H 5.63

1,2-Diphenyl-1*H*-phosphindol (6a) und 3-Chlor-1,2-diphenyl-1*H*-phosphindol (6b): Die Darstellung von **3a** erfolgt gemäß dem allgemeinen Darstellungsverfahren für **4a–c** (s. oben) (Ansatzgröße: 0.010 mol Chlor(diethylamino)phenylphosphan). Das entstandene Aminhydrochlorid wird unter Schutzgas abfiltriert, der Ether abgezogen und das verbleibende Öl 1 h unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Säulenchromatographie (45 × 3 cm, *n*-Hexan/Toluol 7:1) ergibt:

1. Fraktion **6b**: Ausb. 350 mg (11%) gelbliche Kristalle, Schmp. 145–147 °C. – ³¹P{¹H}-FT-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ extern): δ = +0.6. – MS (200 °C): *m/e* (%) = 320 (100, M⁺), 283 (46), 252 (33), 207 (22), 141 (16), 77 (5).

C₂₀H₁₄ClP (320.8) Ber. C 74.89 H 4.40 Cl 11.05 Gef. C 74.58 H 4.62 Cl 11.06

2. Fraktion **6a**: Ausb. 900 mg (31%) farblose Kristalle, Schmp. 164–167 °C. – ³¹P{¹H}-FT-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ extern): δ = –1.1. – MS (200 °C): *m/e* (%) = 286 (100, M⁺), 254 (17), 207 (16), 178 (6), 77 (1).

C₂₀H₁₅P (286.3) Ber. C 83.90 H 5.28 Gef. C 83.81 H 5.41

3-Chlor-2-phenyl-1-[2-(phenylethynyl)phenyl]phosphindol (7): Darstellung von **3c** (s. oben unter **4c**) (Ansatzgröße 0.015 mol Dichlor(diethylamino)phosphan). Cyclisierung und Isolierung des Phosphindols analog **6a, b** (Säule: 30 × 3 cm Kieselgel, *n*-Hexan/Toluol 5:1). Ausb. 2.3 g (37%)

*) Herrn Dipl.-Chem. *H.-P. Seelmann-Eggebert* danken wir für die Betreuung der HPLC-Ver-suche.

farblose Kristalle, Schmp. 112–113 °C. – IR (KBr): C≡C 2210 cm⁻¹ (s). – ³¹P{¹H}-FT-NMR (CDCl₃, H₃PO₄ extern): δ = -4.7. – MS (200 °C): m/e (%) = 420 (87, M⁺), 385 (92), 307 (100), 176 (79).

C₂₈H₁₈ClP (420.9) Ber. C 79.91 H 4.31 Cl 8.42 Gef. C 80.43 H 4.73 Cl 9.03

- 1) T. Butters, I. Haller-Pauls und W. Winter, Chem. Ber. **115**, 578 (1982); s. dort weitere Literatur.
- 2) A. B. Burg und P. J. Slota jr., J. Am. Chem. Soc. **80**, 1107 (1958).
- 3) K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. **92**, 2681 (1959).
- 4) Wir danken Herrn Prof. M. A. Bennett, Canberra, für den Hinweis auf die Diethylaminoschutzgruppe.
- 5) G. Ewart, D. S. Payne, A. L. Porte und A. P. Lane, J. Chem. Soc. **1962**, 398.
- 6) A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, W. R. Jackson und W. B. Jennings, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5206 (1970).
- 7) H. Nöth und H.-J. Vetter, Chem. Ber. **96**, 1109 (1963).
- 8) E. W. Abel, D. A. Armitage und G. R. Willey, J. Chem. Soc. **1965**, 57.
- 9) S. Chan, S. Distefano, F. Fong, H. Goldwhite, P. Gysegem und E. Mazzola, Synth. Inorg. Met. Org. Chem. **2**, 13 (1972).
- 10) I. E. Mulvaney und L. J. Carr, J. Org. Chem. **33**, 3286 (1968); R. L. Letsinger, T. E. Feare, T. J. Savereide und J. R. Nazy, ebenda **26**, 1271 (1961).
- 11) C. Beissner, Dissertation, Tübingen 1976.
- 12) W. Winter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13) E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden, S. I 25, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- 14) M. D. Rausch und L. P. Klemann, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5732 (1967); T. H. Chan und L. T. L. Wong, Can. J. Chem. **49**, 530 (1971).
- 15) W. Egan, R. Tang, G. Zon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6205 (1971); R. H. Bowman und K. Mislow, ebenda **94**, 2861 (1972).
- 16) A. N. Hughes, K. Amornraksa, S. Phisithkul und V. Reutrakul, J. Heterocycl. Chem. **13**, 65 (1976).
- 17) F. Nief, C. Charrier, F. Mathey und M. Simalty, Phosphorus Sulfur **13**, 259 (1982).
- 18) W. Winter, Tetrahedron Lett. **1975**, 3913.
- 19) W. Winter und J. Strähle, Chem. Ber. **110**, 1477 (1977).
- 20) W. Winter, Chem. Ber. **110**, 2168 (1977).
- 21) T. Butters und W. Winter, Chem. Ber. **116**, 3271 (1983).
- 22) T. Butters, Dissertation, Tübingen (1983).
- 23) D. W. J. Cruickshank und A. P. Robertson, Acta Crystallogr. **6**, 698 (1953).
- 24) M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, Tetrahedron **5**, 166 (1959).
- 25) W. P. Ozbirn, R. A. Jacobson und J. C. Clardy, J. Chem. Soc. D **1971**, 1062.
- 26) P. Coggon und A. T. McPhail, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1888.
- 27) E. Godbille und P. Devaux, J. Chromatogr. Sci. **12**, 564 (1974).

[181/83]