

Chem. Ber. 118, 97–106 (1985)

Reaktionen von Magnesium-Cyclooctatetraen mit Dichlorphosphanen: Charakterisierung und Umlagerungen

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

Eingegangen am 23. Dezember 1983

Die Umsetzung von Magnesium-Cyclooctatetraen (MgCOT) mit Dichlorphosphanen RPCl_2 ($\text{R} = \text{tert-Butyl, Cyclohexyl, Menthyl}$) liefert 9-Phosphabicyclo[6.1.0]nonatriene **1b–d**, die thermisch zu *syn*-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nonatrienen **2b–d** umlagern. Zusätzlich lagern **1b** und **c** nach elektrocyclischer Ringöffnung und intramolekularer [4 + 2]-Addition zu *trans*-Dihydrophosphindolen **3b** und **c** um. In Gegenwart von Ni^0 -Verbindungen oder photochemisch lagern die Verbindungen **1** zu den zu **2** epimeren *anti*-Verbindungen **4** um. Mit RPCl_2 ($\text{R} = \text{OR, NR}_2$) und MgCOT erhält man die *syn*-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nonatriene **2e** und **f** unmittelbar.

Reactions of Magnesium-Cyclooctatetraene with Dichlorophosphanes: Characterization and Rearrangements

The reaction of magnesium-cyclooctatetraene (MgCOT) with dichlorophosphanes RPCl_2 ($\text{R} = \text{tert-butyl, cyclohexyl, menthyl}$) yields 9-phosphabicyclo[6.1.0]nonatrienes **1b–d**, which thermally rearrange to *syn*-9-phosphabicyclo[4.2.1]nonatrienes **2b–d**. However, **1b** and **c** also rearrange via electrocyclic ring opening and intramolecular [4 + 2] cyclization to *trans*-dihydrophosphindoles **3b** and **c**. The rearrangement of **1** in the presence of Ni^0 catalysts or photochemically was found to give the corresponding epimeric products **4** of the thermally induced process. With RPCl_2 ($\text{R} = \text{OR, NR}_2$) and MgCOT, the *syn*-9-phosphabicyclo[4.2.1]nonatrienes **2e, f** are obtained directly.

Wie *Katz* bereits 1966 zeigte, führt die Umsetzung des Dilithiumsalzes des Cyclooctatetraens (Li_2COT) mit Phenylphosphonigsäuredichlorid in glatter Reaktion zu 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nonatrien (**1a**)¹. Dieses Phosphiran-Derivat läßt sich bemerkenswert glatt unter 1,5-sigmatroper Verschiebung zu *syn*-9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**2a**) umlagern, woraus sich zahlreiche weitere cyclische Phosphorverbindungen synthetisieren lassen, unter anderem das entsprechende *anti*-9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**4a**). Mit anderen Phosphonigsäurederivaten führte diese Reaktion nicht zum Erfolg. Während unserer Untersuchungen mit Magnesium-Cyclooctatetraen (MgCOT)² und Phosphonigsäurechloriden erschien eine Arbeit von *Märkl* und *Alig*³, die Li_2COT bei tiefen Temperaturen auch mit Alkylphosphonigsäurechloriden zu 9-Phosphabicyclo[6.1.0]nonatrienen umsetzen konnten. Im folgenden wird über Synthesen und spektroskopische Charakterisierung von 9-Organo-9-phosphabicyclononatrienen sowie über deren thermisch oder durch Ni^0 -katalysierte Umlagerungsprodukte berichtet.

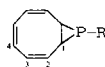
Darstellung von 9-Phosphabicyclo[6.1.0]nonatrienen

Während Magnesium-Cyclooctatetraen (+ 2.5 THF)² mit Phenylphosphonigsäuredichlorid in Toluol nicht reagiert, führt die Reaktion bei Verwendung sperriger Alkyl-

reste am Phosphoratom (R = *tert*-Butyl, Cyclohexyl oder Menthyl) bei 0°C in Toluol zu den erwarteten 9-substituierten 9-Phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen **1b**–**d**.

Die Charakterisierung dieser Verbindungen als Phosphiran-Derivate erfolgte überwiegend durch NMR-Methoden: Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen im Vergleich zu der Phenylverbindung **1a** ($\delta = -181$) eine entsprechende Tieffeld-Verschiebung ($\delta = -143.8$, -162.1 und -162.8 für **1b**, **c** und **d**); **1b** weist die stärkste Tieffeld-Verschiebung auf, die bisher für ein substituiertes Phosphiran gemessen wurde. Aus der Analyse von J_{CP} bzw. J_{PH} wird eine *trans*-Stellung des Substituenten am Phosphoratom und des anellierten Ringes gefolgert (s. Tab. 1). Die Zuordnung der Kohlenstoffatome des 8-Ringes im ¹³C-NMR-Spektrum erfolgte auf eindeutige Weise durch selektive Entkoppelung. Wegen des chiralen Menthylrestes in **1d** sind die Kerne im Bicyclus diastereotop; die Signalzuordnung ist deshalb nicht eindeutig. Die Frage, ob der Bicyclus eine „endo“- oder „exo“-Konformation besitzt, ließ sich für **1b** auch durch NOE-Experimente nicht eindeutig klären.

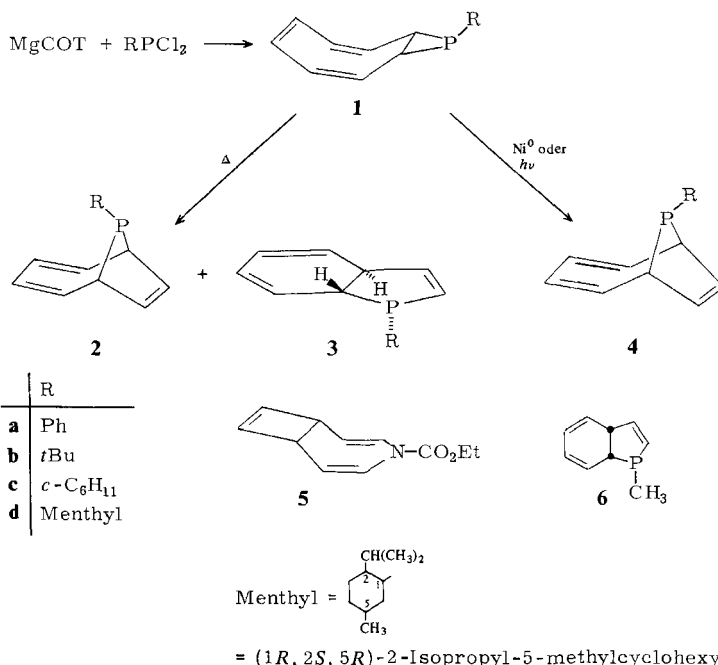
Tab. 1. Ausgewählte ¹³C- und ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **1b**–**d**¹³⁾ (J in Hz)



¹³ C-NMR						
	R	C-1	C-2	C-3	C-4	R
1b	<i>t</i> Bu	28.60	128.57	127.45	124.8	26.8 (<i>t</i> Bu) 28.9
		J_{PC} 37.2	8.4	12.7	–	36.2 15.7
1c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	30.39	128.28	126.75	124.5	40.44 (P–CH)
		J_{PC} 34.8	11.3	8.2	–	30.8
1d	Menthyl	32.9	128.8	127.1	124.8	44.6 (P–CH)
		J_{PC} 35.1	11.2	8.7	–	33.6
		30.4	128.2	127.1	124.8	
		J_{PC} 34.1	11.2	8.6	–	
¹ H-NMR						
	R	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	R
1b	<i>t</i> Bu	2.05	6.23	5.88	5.81	0.75 (C(CH ₃) ₃)
		$J_P = 5$	$J_P = 7$	$J_{2,3} = 11.5$		$J_P = 11.5$
1c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	1.96	6.32	5.89	5.83	
		$J_P = 4$	$J_P = 7$	$J_{2,3} = 11.5$		
1d	Menthyl	2.0	6.32	5.90	5.8	

Thermische Isomerisierung von **1**

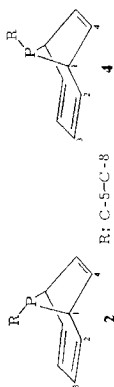
Während die Phosphirane **1** durch eine Kurzweg-Destillation gereinigt werden können, erfolgt bei längerer thermischer Belastung (2 h, Toluol-Rückfluß) bei den Verbindungen **1b** und **c** vollständige Isomerisierung zu zwei neuen Verbindungen, die sich u. a. in ihren ³¹P-NMR-Signalen stark unterscheiden; so erhält man aus **1b** die Isomeren **2b** und **3b** mit $\delta_P = -85.5$ und $+18.5$ im Verhältnis 3 : 5, und aus **1c** die Isomeren **2c** und **3c** mit $\delta_P = -101.3$ und $+2.5$ im Verhältnis 4 : 5.



Während den Verbindungen des Typs **2** die schon von der Phenylverbindung **2a**^{1a)} her bekannte 9-*syn*-substituierte 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-Struktur zukommt – kenntlich an der ²J_{PC}-Kopplung von 14–18 Hz bzw. der ³J_{PH}-Kopplung von 10–12 Hz⁴⁾ – bereitete die Aufklärung der Struktur von **3** zunächst Schwierigkeiten, zumal die Verbindung immer zusammen mit **2** auftrat und eine Abtrennung bisher nicht gelang. Durch unabhängige Synthese der 9-*anti*-substituierten 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene **4b** und **c** (s. nächster Abschnitt) konnte diese Struktur für **3b** und **c** ausgeschlossen werden. Auch die von der zu **1** homologen Stickstoffverbindung bekannte Cope-Umlagerung, die zum 4-Azabicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien **5** führt⁵⁾, konnte bei den Phosphorverbindungen **3b** und **c** nicht produktbestimmend sein, da im ¹H-NMR-Spektrum nicht das für **5** typische Singulett bei 3.7 ppm beobachtet wird, und die Zahl der ¹³C-NMR-Signale größer ist als für ein symmetrisches Bicyclo[5.2.0]nonatriengerüst möglich.

Für **3b** und **c** wird aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren eine *trans*-anellierte Dihydrophosphindol-Struktur vorgeschlagen: Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt 6 olefinische C-Atome (Dubletts) sowie 2 tertiäre C-Atome für das Ringsystem, die J_{PC}-Kopplungen sind alle unterschiedlich. In den ¹H-NMR-Spektren ist die Kopplung der beiden Protonen am Brückenkopf bemerkenswert (J_{HH} ≈ 20 Hz, s. Tab. 4). Aus den Kopplungskonstanten von H¹ und H⁶ folgt die *trans*-Konfiguration des Substituenten am Phosphor relativ zu H¹ und entsprechend *cis* zu H⁶⁶⁾. Als Literaturvergleich findet sich das von Mesch und Quin⁷⁾ durch Retro-McCormack-Reaktion aus einem 7-Phosphanorbornen hergestellte *cis*-3a,7a-Dihydro-1-methyl-1H-phosphindol (**6**), für das die

Tab. 2. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der Verbindungen **2** und **4** (3)
 (J in Hz; n. b. = nicht bestimmt, n. z. = nicht zugeordnet)



R	Konfiguration C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
2a Ph	<i>syn</i>	136.29	126.12	123.29	134.02	131.39	127.26	126.34
	J_{PC} 17.1	8.3	2.4	16.9	15.3	13.2	3.4	—
4a	<i>anti</i>	131.45	125.79	121.75	138.81	127.60	127.92	126.34
	J_{PC} 17.1	16.5	5.8	2.4	23.9	13.6	4.9	—
2b <i>t</i> Bu	<i>syn</i>	137.60	126.55	124.3	27.99	28.99		
	J_{PC} 24.7	7.9	2.0	18.1	14.4	17.9		
4b	<i>anti</i>	134.19	125.70	120.84	26.93	29.25		
	J_{PC} 22.7	14.9	5.9	2.0	26.6	15.8		
2c <i>c</i> - C_6H_{11}	<i>syn</i>	135.30	125.48	124.64	33.56	28.10	26.52	26.52
	J_{PC} 16.3	8.3	2.6	14.0	18.9	17.0	10.5	n. b.
4c	<i>anti</i>	134.71	125.43	122.12	32.47	29.99	26.52	26.31
	J_{PC} 17.9	12.9	5.1	2.2	18.8	15.9	10.5	n. b.
2d Menthyl	<i>syn</i>	137.21	125.3	123.48	n. z.			
	J_{PC} 20.7	8.0	2.1	15.1	n. z.			
		42.11	124.9	125.34				
	J_{PC} 20.1	7.5	—	12.9				
2e Et_2N	<i>syn</i>	135.73	126.79	124.98	42.82	15.29		
	J_{PC} 26.3	7.0	2.4	21.8	17.6	3.1		
2f <i>O</i> -Menthyl	<i>syn</i>	133.84	127.83	125.22	80.31	n. z.		
	J_{PC} 18.8	9.3	1.0	17.8	18.5	n. z.		
		42.38	127.76	125.07				
	J_{PC} 17.2	9.4	—	18.0				

Tab. 3. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **2** und **4**¹³⁾
(J in Hz; n. b. = nicht bestimmt)

	H ¹	H ²	H ³	H ⁴	R
2b	3.15 J_p 18.1	6.05 3.3	5.90 0	5.26 10.6	0.93 C(CH ₃) ₃ 11.5
4b	2.87 J_p 4.0	6.01 n. b.	5.75 n. b.	5.14 3.0	0.9 C(CH ₃) ₃ 11.5
2c	3.05 J_p 18.4	5.96 3.4	5.84 0	5.21 10.5	$\approx 1.2, \approx 1.5$ C ₆ H ₁₁
4c	2.93 J_p 3.0	≈ 6.0		5.26 2.0	$\approx 1.2, \approx 1.5$ C ₆ H ₁₁
2d	3.01 J_p 17.0	≈ 5.9		5.22 10.5	
2e	2.98 J_p 18.0	≈ 5.98		5.52 10.9	2.72 NCH ₂ 0.92 CH ₃ 9.0
2f	2.96 J_p 19.5	6.03 ($J_{1,2} = 8$)	5.75	5.18 11.0	3.44 POCH 9.0

Zuordnung der olefinischen $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale allerdings nicht eindeutig ist. Kürzlich wurde auch das analoge Phenyl-Derivat (**3a**) beschrieben, allerdings als *P*-Oxid⁸⁾. Aus diesem Grund ist ein Vergleich der PC-Kopplungskonstanten nicht möglich.

Vom Stammkohlenwasserstoff für **1**, Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien, sind die thermische und die durch Rh^I katalysierte Umlagerung zu Dihydroinden beschrieben⁹⁾; Isomerisierungsversuche von **1c** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Toluol führten allerdings nicht zu **2c**, sondern nur zu einem Isomerengemisch mit **4c** als Hauptkomponente. Im Gegensatz zum Isomerisierungsverhalten von **1b** erhält man bei thermischer Behandlung der Methyl-Verbindung **1d** nur den *syn*-substituierten Bicyclus **2d** und kein **3d**.

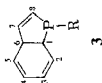
Photochemische und Ni^0 -katalysierte Umlagerung von **1**

Wir fanden, daß 9-Phosphabicyclo[6.1.0]nonatriene ganz ähnlich wie die von uns untersuchten 1-substituierten 2-Vinylphosphirane photochemisch und durch Ni^0 katalysiert zu substituierten Phospholenen umgelagert werden¹⁰⁾. Während bei den Vinylphosphiranen die thermisch und photochemisch bzw. durch Ni^0 -Katalyse erzeugten Umlagerungsprodukte (Phospholene) identisch sind, erhält man von **1** ausgehend in Toluol bei Raumtemperatur das zu **2** epimere *anti*-9-substituierte 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien **4** als einziges Produkt.

Die Struktur von **4** folgt u. a. aus der relativ kleinen $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung zur olefinischen Doppelbindung ($^2J_{\text{PC}} = 2.0 - 2.4$ Hz, s. Tab. 2) sowie aus der entsprechend kleinen $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung. Auch die Verbindung **1a** wurde mit Ni^0 zu **4a** isomerisiert und ermöglicht so den Vergleich mit Literaturwerten¹⁾. Durch Bestrahlung mit einem HPK-125 W-Brenner in Benzol erhält man die gleichen Produkte **4**.

Eine Gegenüberstellung der epimeren Verbindungen **2** und **4** zeigt den großen Unterschied in der chemischen Verschiebung der $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale; die Differenz $\Delta\delta\text{P} = 90$ ppm übertrifft auch den für *syn*- und *anti*-substituierte 7-Phosphanorborene gefundenen Wert von $\Delta\delta\text{P} = 66.2$ ppm deutlich⁷⁾. Die Auswirkungen der Isomerie auf die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind so charakteristisch, daß sie ein gutes Unterscheidungskriterium für die Verbindungsklasse bilden.

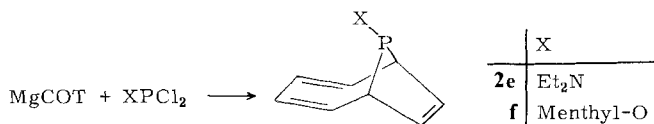
Tab. 4. Ausgewählte ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **3**, Vergleich mit **6**⁶⁾
 (Die Bezifferung der C-Atome entspricht nicht den systematischen Namen)



^{13}C -NMR	R	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
3b	<i>t</i> Bu	43.9	130.3	131.5	124.9	127.39	47.3	138.5	132.1
		J_{PC} 13.8	16.0	3.0	1.1	8.1	10.2	6.8	15.0
3c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	46.88	130.29	131.77	124.84	127.05	47.53	138.04	138.78
		J_{PC} 10.2	16.3	4.1	0	8.1	10.2	6.1	17.6
6	CH ₃	42.3	128.0	121.1	122.3	124.6	45.0	141.7	132.5
		J_{PC} 5.9	17.6	11.7	2.9	4.9	2.0	4.9	18.6
^1H -NMR		H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷	H ⁸
3b	<i>t</i> Bu	2.78	6.30	5.98	5.84	6.12	3.21	5.92	6.09
		J_{PH} 6.6	5.9	n. z.	0	1.4	0	28.2	2.4
3c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	2.73	6.30	6	5.9	6.14	3.19	n. z.	n. z.
		J_{PH} 7.2					0		
									$J_{1,6} = 20$
									$J_{1,6} = 21.4$

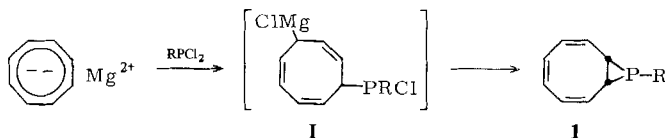
Umsetzungen von MgCOT mit Verbindungen des Typs $XPCl_2$ ($X = NR_2, OR$)

Die Reaktion von (Diethylamino)phosphorigsäuredichlorid mit MgCOT in Toluol ermöglicht die Isolierung und Charakterisierung des *syn*-Addukts **2e**, das bisher nur als Zwischenprodukt bei der entsprechenden Umsetzung mit Li_2COT postuliert wurde⁹⁾. Die *syn*-Struktur folgt aus den ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta = -52.3$) sowie aus $^2J_{PC} = 21.8$ und $^3J_{PH} = 9$ Hz (s. Tab. 2 und 3). Wir finden auch bei schonender Aufarbeitung keinen Hinweis auf die primäre Bildung des ebenfalls postulierten Phosphirans **1e**. Dieses Ergebnis entspricht dem Verhalten von Et_2N-PCl_2 gegenüber Magnesium-Butadien; auch hier konnte keine Phosphiran-Bildung beobachtet werden¹⁰⁾. Auch eine stärker elektronegative Gruppe wie OR am Phosphoratom wirkt in der gleichen Richtung: Die Umsetzung von (Menthylloxy)phosphorigsäuredichlorid mit MgCOT ergibt nur das *syn*-Addukt **2f** und wiederum keine Hinweise auf ein Primärprodukt **1f**. Die Struktur von **2f** folgt eindeutig aus den NMR-Spektren, wie Tab. 2 und 3 zeigen ($\delta P = +11.6$, $^2J_{PC} \approx 18$ Hz), wobei die Protonen bzw. die Kohlenstoffatome des Bicyclus durch den chiralen Menthylloxy-Substituenten wie schon in **2d** diastereotop sind.



Diskussion und Ergebnisse

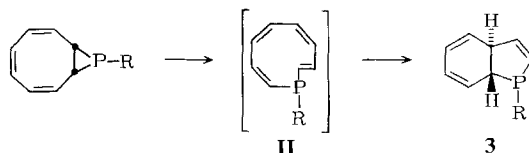
Wie die experimentellen Befunde zeigen, lassen sich Alkylphosphonigsäuredichloride, die am α -Kohlenstoffatom verzweigt sind, mit MgCOT in guten Ausbeuten ($\approx 50\%$) zu 9-Organo-9-phosphabicyclo[6.1.0]nonatrienen umsetzen. Orientierende Versuche mit unverzweigten Resten am P-Atom wie $MePCl_2$ oder $PhCH_2PCl_2$ führten bisher stets zu komplexen Gemischen, in denen die Phosphiran-Derivate nur als Nebenprodukte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisbar waren ($\delta = -163$ bzw. -176). Die beobachtete Phosphiran-Bildung läßt sich durch eine zweifache Substitution am P-Atom beschreiben, wobei eine Crotyl-analoge Zwischenstufe **I** durchlaufen würde.



Die charakteristische Eigenschaft einer Crotyl-Grignard-Verbindung, bevorzugt in 3-Stellung zum Magnesium zu reagieren¹¹⁾, würde auch hier die formale 1,2-Addition erklären. Damit ist auch der Befund im Einklang, daß MgCOT mit Diorganochlorphosphanen ausschließlich Produkte liefert, die aus einem *trans*-7,8-disubstituierten Cyclooctatrien abgeleitet werden können¹²⁾.

Die thermische Umlagerung von **1**, die zu *syn*-substituierten 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nonatrienen **2** führt, läßt sich als sigmatrope 1,5-Verschiebung aus der „endo“-

Konformation interpretieren¹⁾. Die Bildung von **3b** und **c** setzt eine electrocyclische Öffnung des *cis*-anellierten 3-Rings zum substituierten Phosphonin (**II**) mit *trans/cis/cis/cis*-Struktur voraus.



Aus dem Phosphonin bildet sich dann durch intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition das entsprechende *trans*-3a,7a-Dihydrophosphindol **3**. Ein analoger Weg ist kürzlich auch für die thermische Isomerisierung des von **1a** abgeleiteten Phosphiranoxids vorgeschlagen worden, das zum 3a,7a-Dihydro-1-phenylphosphindol-1-oxid führt⁸⁾. Daß bei der thermischen Isomerisierung von **1d** nur **2d**, nicht aber das analoge Dihydrophosphindol-Derivat **3d** beobachtet wird, mag an der höheren Temperatur liegen, die für die Umlagerung erforderlich ist.

Die durch Ni⁰-katalysierte Umlagerung von **1** nach **4** folgt dem Schema einer 1,3-sigmatropen Verschiebung, die thermisch verboten ist, wenn keine Inversion am Phosphoratom stattfindet. Gleichzeitige Inversion am Phosphoratom würde aber zu dem bereits bekannten Produkt **2** führen. Auch die ebenfalls zu **4** führende photochemische Reaktion ist im Sinne einer 1,3-sigmatropen Verschiebung zu deuten.

Die Bildung der *syn*-Derivate **2e** und **f**, für die keine Phosphiran-Derivate **1e**, **f** nachgewiesen werden konnten, ist entweder auf die geringe thermodynamische Stabilität von **1e** und **f** zurückzuführen oder aber auf eine andersartige Substitution des postulierten Zwischenprodukts **I** mit Crotyl-Grignardstruktur; die P(OR)Cl- bzw. P(NR₂)Cl-Substitution in 4-Stellung zum Magnesium könnte im Gegensatz zum PRCl-Substituenten die Zweitsubstitution in 1-Stellung zum Metall begünstigen. Unterstützung findet dieses Argument auch dadurch, daß (CH₃)₂SiCl₂ mit Magnesium-COT ebenfalls das 1,4-Addukt, 9,9-Dimethyl-9-silabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien liefert¹³⁾.

Mein Dank gilt den Herren Dr. R. Mynott und Dr. R. Benn und ihren Mitarbeitern aus der NMR-Abteilung sowie Frau J. Jakobs und Frau B. Neugebauer für ihre experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in wasserfreiem Lösungsmittel durchgeführt. – MS: Varian MAT CH-5. – ¹H-NMR: Bruker WP 80 bzw. HX 400 (C₆D₆, innerer Standard TMS). – ¹³C-NMR: Varian XL-100 (CDCl₃, innerer Standard TMS). – Elementaranalysen: Dornis und Kolbe, Mikrochemisches Laboratorium Mülheim a. d. Ruhr.

9-tert-Butyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1b**): Zu einer Suspension von 6.7 g (22 mmol) Magnesium-Cyclooctatetraen (MgCOT × 2 1/2 THF)²⁾ in 100 ml absol. Toluol tropft man während 2 h bei 0 °C eine Lösung von 3.0 g (19 mmol) *t*BuPCl₂ in 40 ml absol. Toluol. Man läßt 18 h nachreagieren und filtriert den bräunlichen Niederschlag über eine D 3-Fritte. Vom gelben Filtrat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand umkondensiert. Man erhält bei 68–70 °C/Hochvak. 2.4 g **1b** (66%). – ³¹P-NMR: δ = –143.8. – ¹H- und ¹³C-NMR: s. Tab. 1. – MS (70 eV): *m/z* = 192, 136 (90%), 135, 133, 108, 91, 57 (100%).

C₁₂H₁₇P (192.3) Ber. C 74.96 H 8.91 P 16.12 Gef. C 74.84 H 8.86 P 15.94

9-Cyclohexyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1c**) wird entsprechend aus 3.9 g (13 mmol) MgCOT und 2.2 g (12 mmol) $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{PCl}_2$ in absol. Toluol hergestellt. Die entstandene Suspension wird mit 120 ml luftfreiem Wasser zersetzt und mit NaHCO_3 neutralisiert. Nach Phasentrennung und Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen und der braune Rückstand umkondensiert. Man erhält bei 95–100°C/Hochvak. 1.1 g **1c** (50%). – ^{31}P -NMR: $\delta = -163.0$. – ^1H - und ^{13}C -NMR: s. Tab. 1. – MS (70 eV): $m/z = 218, 136$ (80%), 135 (100%), 108, 91, 57, 55, 41.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{P}$ (218.3) Ber. C 77.04 H 8.77 P 14.19 Gef. C 77.19 H 8.70 P 14.20

9-Menthyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1d**) wird entsprechend aus 3.1 g (10 mmol) MgCOT und 2.1 g (7.8 mmol) Menthyl- PCl_2 in absol. Toluol hergestellt; Aufarbeitung wie bei **1c**. Der orangefarbene viskose Rückstand läßt sich nicht unverändert destillieren oder umkondensieren; Kristallisationsversuche waren bisher nicht erfolgreich. Die Verbindung enthält $\approx 5\%$ der Neomenthylverbindung. – ^{31}P -NMR: $\delta = -160.1, -167.3$ ($\approx 5\%$). – ^1H - und ^{13}C -NMR: s. Tab. 1. – MS (70 eV): $m/z = 274, 163, 136, 135$ (100%), 91, 55.

Isomerisierung von **1b** zu *syn*-9-tert-Butyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**2b**) und *trans*-1-tert-Butyl-3a,7a-dihydro-1H-phosphindol (**3b**): Die Lösung von 2.6 g (13.5 mmol) **1b** in 10 ml absol. Toluol wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 63–65°C/Hochvak. destilliert. Ausb. 2.5 g (96%) **2b** und **3b**. – ^{31}P -NMR: $\delta = -85.5$ und $+18.5$, Verhältnis 36:51. – ^1H - und ^{13}C -NMR: s. Tab. 2–4. – MS (70 eV): $m/z = 192, 136$ (100%), 135, 133, 108, 91, 65, 57, 41; beide Isomere unterscheiden sich nur in der Intensität von $m/z = 135$.

Isomerisierung von **1c** zu *syn*-9-Cyclohexyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**2c**) und *trans*-1-Cyclohexyl-3a,7a-dihydro-1H-phosphindol (**3c**): Die Lösung von 1.5 g (6.8 mmol) **1c** in 10 ml Toluol wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvak. bei ca. 110°C umkondensiert, 1.3 g (87%) **2c** und **3c**. – ^{31}P -NMR: $\delta = -101.3$ und $+2.5$, Verhältnis 37:50. – ^1H - und ^{13}C -NMR: s. Tab. 2–4. – MS (70 eV): $m/z = 218$ (50%), 136 (100%), 135 (90%), 108, 91, 65, 55.

Isomerisierung von **1d** zu *syn*-9-Menthyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**2d**): Aus 2.7 g (10 mmol) **1d** erhält man nach 4 h Kochen in 15 ml absol. Toluol eine dunkelbraune Lösung, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkondensieren bei $\approx 130^\circ\text{C}$ /Hochvak. 2.0 g (72%) **2d** als gelbe, viskose Flüssigkeit ergibt. – ^{31}P -NMR: $\delta = -90.6$. – ^1H - und ^{13}C -NMR: s. Tab. 2 und 3. – MS (70 eV): $m/z = 274$ (20%), 163, 136 (50), 135 (100), 91, 55.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{P}$ (274.4) Ber. C 78.78 H 9.91 P 11.29 Gef. C 78.66 H 9.99 P 11.23

Umlagerung von **1b** mit Ni^0 zu *anti*-9-tert-Butyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**4b**): Zu 20 mg (0.073 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in 3 ml absol. C_6D_6 werden 500 mg (26 mmol) **1b** gegeben; die Lösung verfärbt sich sofort orangebraun. Man läßt 48 h bei Raumtemp. rühren und kondensiert die flüchtigen Bestandteile im Hochvak. ab; dabei bleibt ein dunkelbrauner Rückstand. Aus dem Kondensat lassen sich 430 mg (84%) **4b**, Sdp. 72°C/Hochvak., isolieren. – ^{31}P -NMR: $\delta = +6.7$. – ^1H - und ^{13}C -NMR: s. Tab. 2 und 3. – MS (70 eV): $m/z = 192, 136$ (100%), 135, 108, 91, 57.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{P}$ (192.3) Ber. C 74.96 H 8.91 P 16.12 Gef. C 75.09 H 8.88 P 15.93

Umlagerung von **1c** mit Ni^0 zu *anti*-9-Cyclohexyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**4c**): Aus 640 mg (29 mmol) **1c** werden in 3 ml absol. C_6D_6 in Gegenwart einer katalytischen Menge von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ auf entsprechende Weise 600 mg (93%) **4c**, Sdp. 98°C/Hochvak., gewonnen. – ^{31}P -NMR: $\delta = -10.5$. – ^1H - und ^{13}C -NMR: s. Tab. 2 und 3. – MS (70 eV): $m/z = 218$ (50%), 136 (70), 135 (100), 108, 91, 55.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{P}$ (218.3) Ber. C 77.04 H 8.77 P 14.19 Gef. C 76.93 H 8.72 P 14.05

Umlagerung von 1a mit Ni⁰ zu anti-9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (4a): Zu Vergleichszwecken wurde **1a** nach Lit.¹⁾ hergestellt und 450 mg (21 mmol) davon entsprechend zu 430 mg (95%) **4a**¹⁾ umgelagert. – ³¹P-NMR: $\delta = -13.2$. – ¹³C-NMR: s. Tab. 2.

Isomerisierung von 1c mit Bis(dicarbonylchlororhodium(I)): 0.40 g (19 mmol) **1c** werden mit 20 mg (0.10 mmol) [(CO)₂RhCl]₂ in absol. C₆D₆ versetzt, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. und Kondensation im Hochvak. erhält man ein Gemisch von Verbindungen, darunter **4c** (60%) als Hauptkomponente.

Photoisomerisierung von 1b zu 4b: Die Lösung von 150 mg **1b** in 0.8 ml absol. C₆D₆ wird in einem 5-mm-NMR-Röhrchen eingeschmolzen. Nach 4 h Belichtung mit einem HPK-Brenner 125 W ist die Probe vollständig umgelagert; das Hauptprodukt ($\approx 92\%$) ist **4b**, wie der Spektrenvergleich zeigt (³¹P-NMR: $\delta = +6.8$).

Photoisomerisierung von 1c zu 4c: **1c** wird entsprechend wie **1b** im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 4 h in C₆D₆ belichtet und das Umlagerungsprodukt als **4c** ($\approx 90\%$) identifiziert (³¹P-NMR: $\delta = -10.5$).

Photoisomerisierung von 1d zu 4d: **1d** wird entsprechend in C₆D₆ zu **4d** ($\approx 70\%$) isomerisiert (³¹P-NMR: $\delta = -7.7$).

syn-9-(Diethylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (2e): Darstellung wie bei **1b**. Aus 1.5 g (8.8 mmol) Dichlor(diethylamino)phosphan und 3.0 g (9.7 mmol) MgCOT erhält man 1.5 g (82%) **2e**, Sdp. 125–128°C/Hochvak. – ³¹P-NMR: $\delta = -52.3$. – ¹H- und ¹³C-NMR: s. Tab. 2 und 3. – MS (70 eV): $m/z = 207, 135, 103, 74$ (100%), 46.

C₁₂H₁₈NP (207.3) Ber. C 69.54 H 8.75 P 14.94 Gef. C 69.15 H 8.70 P 13.99

syn-9-(Menthyloxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (2f): Darstellung wie bei **1b**. Aus 3.8 g (15 mmol) Dichlor(menthyloxy)phosphan und 4.7 g (15 mmol) MgCOT erhält man bei 130–135°C/Hochvak. 2.3 g (54%) **2f** als gelbes, hochviskoses Öl. – ³¹P-NMR: $\delta = +11.6$. – ¹H- und ¹³C-NMR: s. Tab. 2 und 3. – MS (70 eV): $m/z = 290, 153$ (80%), 152 (100), 134, 105, 55.

C₁₈H₂₇PO (290.4) Ber. C 74.45 H 9.37 P 10.6 Gef. C 75.00 H 9.30 P 10.4

- ¹⁾ Th. J. Katz, R. Nicholson und C. A. Reilly, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3832 (1966); E. W. Turnblom und Th. J. Katz, ebenda **95**, 4292 (1973).
- ²⁾ H. Lehmkuhl, S. Kintopf und K. Mehler, J. Organomet. Chem. **1972**, 46, C 1.
- ³⁾ G. Märkl und B. Alig, Tetrahedron Lett. **23**, 4915 (1982).
- ⁴⁾ Vgl. L. D. Quin, The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus, Wiley-Interscience, New York 1981.
- ⁵⁾ S. Masamune und N. T. Castellucci, Angew. Chem. **76**, 569 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 582 (1964).
- ⁶⁾ NMR-Datensammlung, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.
- ⁷⁾ K. A. Mesch und L. D. Quin, Tetrahedron Lett. **21**, 4791 (1980); vgl. ¹³C NMR Spectral Data, Thermodynamics Research Center, Hydrocarbon Project, Serial No. 823.
- ⁸⁾ N. A. Rao und L. D. Quin, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5960 (1983).
- ⁹⁾ R. Grigg, R. Hayes und S. Sweeney, Chem. Commun. **1971**, 1248.
- ¹⁰⁾ W. J. Richter, Chem. Ber. **116**, 3293 (1983).
- ¹¹⁾ R. A. Benkeser, Synthesis **1971**, 347.
- ¹²⁾ R. Benn, R. Mynott und W. J. Richter, Z. Naturforsch. **39b**, 79 (1984).
- ¹³⁾ Th. J. Barton und M. Juvel, Tetrahedron Lett. **1975**, 2561.

[418/83]