

Synthese und Struktur von 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen und 1,4-Dihydro-1,4-phospharsininen

Gottfried Märkl*, Wilhelm Weber und Wilfried Weiß

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 12. Juni 1984

Die cyclisierende Addition von Phenylphosphan bzw. Phenylarsan an *tert*-Butyl(Benzyl, Diethylamino)diethinylphosphan (**14**) zu den 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen*¹ **11a–d** bzw. 1,4-Dihydro-1,4-phospharsininen **12a–d** gelingt radikalisch (AIBN) und basenkatalysiert (NaNH₂/NH₃fl.; KOH/[18]-Krone-6); **11** und **12** entstehen als *cis/trans*-Isomerenmische, in denen nach den Spektren die *cis*-Isomere in der (e,e)-Konformation bevorzugt sind. Dies wird durch eine Röntgenstrukturanalyse von 1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (**11a**) bestätigt. Die cyclisierende Addition von primären Alkylphosphanen (*tert*-Butylphosphan, Benzylphosphan) an die Diethinylphosphane gelingt nur bei Katalyse durch KOH/[18]-Krone-6 (**11e–f**). Eine NOEDS-Untersuchung an 1-Benzyl-4-*tert*-butyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (**11e**) bestätigt die *cis*(e,e)-Struktur. 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (**11g**) läßt sich nicht isolieren, Folgereaktionen über das 1,4-Diphosphinin werden diskutiert. Nur bei der basenkatalysierten cyclisierenden Addition von Aryl-, Alkylphosphanen und Phenylarsan an Di-1-propinylphosphane (NaNH₂/NH₃fl., KOH/[18]-Krone-6) entstehen ausschließlich die 1,4-Dihydro-3,5-dimethyl-1,4-diphosphinine **23** bzw. -phospharsinine **24** als *cis/trans*-Isomerenmische, deren Konfiguration und Konformation chemisch und spektroskopisch festgelegt wird.

Synthesis and Structure of 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinines and 1,4-Dihydro-1,4-phospharsinines

The cyclizing addition of phenylphosphane or phenylarsane to *tert*-butyl(benzyl, diethylamino)diethinylphosphane (**14**) with formation of the 1,4-dihydro-1,4-diphosphinines*¹ **11a–d** and 1,4-dihydro-1,4-phospharsinines **12a–d**, resp., occurs by a radical mechanism (AIBN) as well as base-catalyzed (NaNH₂/NH₃l.; KOH/[18]-crown-6); **11** and **12** are formed as mixtures of *cis/trans*-isomers with the *cis*-isomers with (e,e)-conformation prevailing. This is confirmed by X-ray analysis of 1-*tert*-butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinine (**11a**). The cyclizing addition of primary alkylphosphanes (*tert*-butylphosphane, benzylphosphane) to diethinylphosphanes is possible only by KOH/[18]-crown-6 catalysis (**11e–f**). — A NOEDS-study of 1-benzyl-4-*tert*-butyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine (**11e**) confirms the assigned *cis*(e,e)-structure. 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinine (**11g**) cannot be isolated, following reactions via the 1,4-diphosphinine are discussed. Only by base-catalyzed (NaNH₂/NH₃l.; KOH/[18]-crown-6) cyclizing addition of aryl-, alkylphosphanes, and phenylarsane to di-1-propinylphosphane the 1,4-dihydro-3,5-dimethyl-1,4-di-

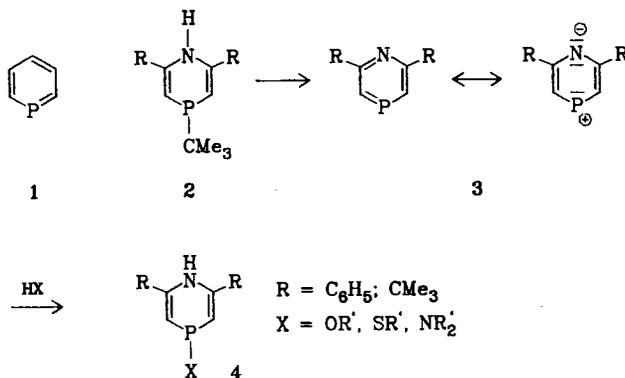
*¹ Phosphorine heißen nach den neuen IUPAC-Regeln (W. H. Powell, Pure Appl. Chem. 55, 409 (1983)) Phosphinine.

phosphinines **23** and -1,4-phospharsinines **24**, resp. (*cis/trans*-isomeric mixtures), are formed exclusively. Their configuration and conformation is assigned by chemical and spectroscopic means.

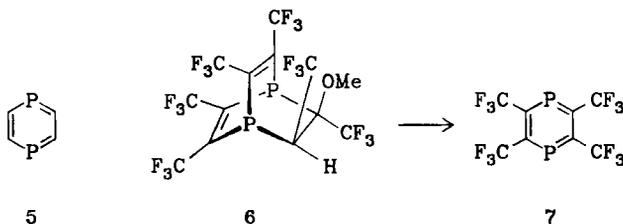
Phosphinine **1** sind – bei Ausschluß von Luftsauerstoff – stabile, aromatische Ringsysteme; für ihre Darstellung wurden mehrere allgemeine Synthesen beschrieben: Umsetzung von Pyryliumsalzen mit PH_3 ¹⁾, $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ²⁾ oder $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ³⁾. Zinn/Phosphor-Austausch in 1,4-Dihydrostanninen mit PBr_3 ^{4,5)}. Umsetzung von (1*Z*,4*Z*)-1,5-Dilithio-3-*R*-3-methoxy-1,4-pentadienen mit *n*-Butoxydichlorphosphan und nachfolgende Reduktion mit LiAlH_4 ⁶⁾.

Von den von Phosphininen sich ableitenden Heteroaromaten mit einem zweiten Heteroatom im Ring sind bislang nur wenige Vertreter bekannt.

Die durch Thermolyse von 4-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-1,4-azaphosphininen **2** zugänglichen 1,4-Azaphosphinine **3**⁷⁾ sind zwar thermisch stabil, ihre nahezu säurechloridartige Reaktivität gegenüber Alkoholen, Thioalkoholen und Aminen unter Bildung der 1,4-Dihydro-4-*X*-1,4-azaphosphinine **4** zeigt aber, daß **3** infolge der Elektronegativitätsdifferenz von Stickstoff und Phosphor sehr stark polarisiert ist⁸⁾.



Hiernach war zu erwarten, daß die 1,4-Diphosphinine **5** gegenüber Nucleophilen deutlich weniger oder überhaupt nicht reaktiv sind.

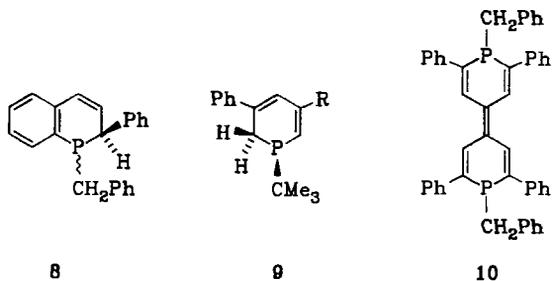


Das einzige bislang bekannte 1,4-Diphosphinin wurde aus dem durch RhCl_3 -katalysierte Addition von Methanol an Hexakis(trifluormethyl)-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien⁹⁾ zugänglichen 7-Methoxy-2,3,5,6,7,8-hexakis(tri-

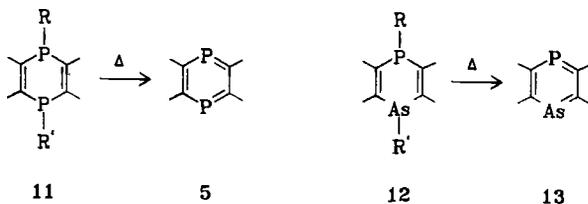
fluormethyl)-1,4-diphosphabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (**6**)¹⁰⁾ erhalten, das bereits in siedendem *n*-Hexan zu 2,3,5,6-Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-diphosphinin (**7**) zerfällt. Von **7** wurden in der Tat bislang keine Additionsreaktionen mit Nucleophilen beschrieben. Daß das Diphosphinin **7** trotzdem eine hohe Reaktivität besitzt – es konnte bislang aus der *n*-Hexanlösung nicht in Substanz isoliert werden und geht bereits unter sehr milden Bedingungen Cycloadditionsreaktionen mit Hexafluorbutin, Acetylendicarbonester und 2-Butin ein¹⁰⁾ – ist wohl ein Ergebnis des elektronenziehenden Effekts der Trifluormethylgruppen. Die Reaktivität der 1,4-Azaphosphinine **3** und des 1,4-Diphosphinins **7** ist also offensichtlich auf ganz verschiedene Ursachen zurückzuführen.

Zur Erhärtung dieser Annahme war die Synthese einfacher – nicht durch starke \pm I- bzw. \pm M-Effekt in ihrer Reaktivität verfälschter – alkyl- oder aryl-substituierter 1,4-Diphosphinine wünschenswert.

Geeignete Vorstufen für deren Synthese sollten die 1-R,4-R'-1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **11** sein, denn die Thermolyse von 1,2- bzw. 1,4-Dihydrophosphininen mit guten Abgangsgruppen am Phosphor erwies sich in vielen Fällen als gute Methode zur Darstellung von Phosphininen. Wir haben sie z. B. zur Darstellung von 2-Phenyl-1-phosphanaphthalin aus 1-Benzyl-1,2-dihydro-2-phenyl-1-phosphanaphthalin (**8**)¹¹⁾, von 3,5-disubstituierten λ^3 -Phosphininen aus den 1-*tert*-Butyl-1,2-dihydrophosphininen **9**¹²⁾ und von 4,4'-Dibenzyl-4,4'-diphosphaphenyl aus der Dibenzylidihydrovorstufe **10**¹³⁾ herangezogen¹⁴⁾.



Es konnte also erwartet werden, daß die 1,4-Dihydrodiphosphinine **11**, z. B. für $R = R' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ oder CMe_3 , zu den 1,4-Diphosphininen **5** thermolysiert werden können.

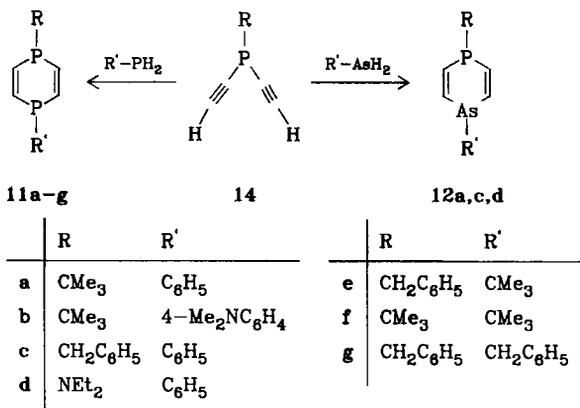


Da die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Arsen und Phosphor relativ gering ist, konnte man überdies erwarten, daß auch die 1,4-Phospharsinine **13** gegenüber

Nucleophilen nicht reaktiv und damit stabil sind; ihre Darstellung sollte durch Thermolyse der 1-R,4-R'-1,4-Dihydro-1,4-phospharsinine **12** möglich sein.

Synthese von 1-R,4-R'-1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen (**11**) und -1,4-phospharsininen (**12**)

Die Synthese der Titelverbindungen gelingt durch cyclisierende Addition von primären Phosphanen und Arsanen an die Diethinylphosphate **14**.



Durch cyclisierende, thermische, radikalische oder basenkatalysierte Addition von primären Phosphanen und Arsanen an Diene haben wir und andere Autoren bereits Phosphole¹⁵⁾ und Arsole¹⁶⁾, 4,5-Dihydrophosphepine, -arsepine¹⁷⁾, 1-Thia-4-phospha-2,5-cyclohexadiene, 1-Thia-4-arsa-2,5-cyclohexadiene¹⁸⁾ und 1,4-Dihydro-1,4-phosphaborine¹⁹⁾ dargestellt. In vorläufigen Mitteilungen wurde von uns auch über die Synthesen von 1,4-Dihydrophosphininen, -arsininen, 1,4-Dihydro-silaphosphininen, -silaarsininen und 1,4-Dihydro-4-stannaphosphininen berichtet^{20, 21)}.

Während diese Addition an Diene bislang auf Arylphosphate und Arylarsane beschränkt waren, gelingt bei der Katalyse durch KOH/[18]-Krone-6 nunmehr auch die Addition von primären Alkylphosphanen, z. B. Benzyl- und *tert*-Butylphosphan.

Synthese der Diethinylphosphate **14a-d**

Die Synthese der Diethinylphosphate **14a-d** durch Umsetzung von Ethinyl-MgBr mit Dihalogenphosphanen^{20, 22, 23)} erfolgte z. T. nach Literaturvorschriften²⁴⁻²⁶⁾; Benzyl-diethinylphosphan (**14c**) und (Diethylamino)diethinylphosphan (**14d**)^{26, 27)} wurden von uns erstmals dargestellt.

Cyclisierende Addition von Phenylphosphan und -arsan an die Diethinylphosphate **14**

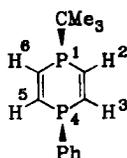
Die zu den 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen **11** und -1,4-phospharsininen **12** führende Addition gelingt sowohl radikalisch in Gegenwart von Radikalstartern (z. B. AIBN) in siedendem Benzol (Methode A), basenkatalysiert mit LiNH₂ in

flüssigem Ammoniak (Methode B) und mit gepulvertem KOH/[18]-Krone-6 in Benzol (Methode C).

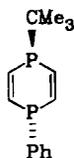
1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (11a)

Bei der Umsetzung von *tert*-Butyldiethinylphosphan (**14a**) mit Phenylphosphan erhält man **11a** mit Ausbeuten von 45, 57 und 64% (Methoden A–C). Das Massenspektrum (70 eV) bestätigt die Bildung des 1:1-Addukts [$m/z = 248$ (80%, M^+), 192 (73, $M - C_4H_8$), 191 (100, $M - ^\cdot C_4H_9$), 147 (18, $191 - HC\equiv P$)], nach dem 1H -NMR-Spektrum (siehe unten) kann die auch noch mögliche Bildung des zu **11a** isomeren 1-*tert*-Butyl-2,3-dihydro-2-methylen-3-phenyl-1*H*-1,3-diphosphols (**15a**) ausgeschlossen werden.

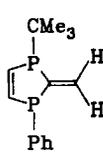
Schmelzpunkt (53–57°C) und 1H -NMR-Spektrum weisen **11a** als *cis/trans*-Isomerengemisch aus. Aus der Integration des CM_e_3 -Signals im 1H -NMR-Spektrum ergibt sich für alle Darstellungsmethoden (A–C) – nach der Destillation – ein Isomerenverhältnis von etwa 82:18. Eine Zuordnung zu den *E/Z*-Isomeren ist zunächst nicht möglich.



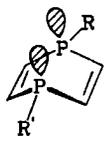
cis-**11a**



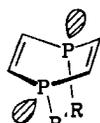
trans-**11a**



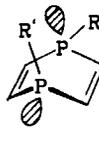
15a



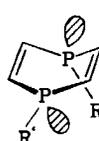
11-cis(e,e)



11-cis(f,f)



11-trans(f,e)



11-trans(e,f)

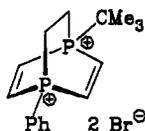
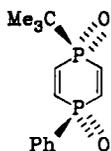
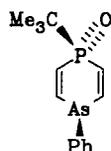
Das Auftreten von *cis/trans*-Isomeren ist das Ergebnis der Inversionsstabilität *tert*. Phosphane bei Raumtemperatur ($\Delta H^\ddagger = 30-40$ kcal/mol). Durch mehrfache fraktionierende Umkristallisation aus Acetonitril wird das in größerer Konzentration auftretende Isomere **11a** (A) rein erhalten, Schmp. 56–57°C. Nach mehrstündigem „Tempern“ bei 150°C unter Reinststickstoff ist das reine Isomere wieder in das 82:18-Isomerengemisch übergegangen, bei dem es sich demnach um die Gleichgewichtszusammensetzung handeln muß. Die ausschließlich säulenchromatographische Aufarbeitung des nach Methode C erhaltenen Rohprodukts **11a** weist dieses – nach dem 1H -NMR-Spektrum – als Gemisch mit einem Isomerenverhältnis von 77:23 aus, hier muß das kinetisch kontrollierte Produktspektrum vorliegen; nach der Destillation wird **11a** wieder im oben angegebenen, thermodynamisch kontrollierten Isomerenverhältnis erhalten.

Ähnlich den von *Mann* dargestellten 9,10-Dihydro-9,10-diphosphaanthracenen²⁸⁾ und 9,10-Dihydro-9,10-diarsaanthracenen²⁹⁾ muß für die *cis*-1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **11** – bei Annahme der Wannenform – mit einem Konformerengleichgewicht *cis*(*e,e*)/*cis*(*f,f*) (*f* = flagpole-Position) gerechnet werden, wobei die *cis*(*f,f*)-Form aus Gründen der sterischen Wechselwirkung der Substituenten am Phosphor untereinander nur eine geringe Anteiligkeit haben sollte (s. Formeln).

Bei den *trans*-Isomeren **11** ist zu erwarten, daß die Einstellung des Konformerengleichgewichts *trans*(*f,e*)/*trans*(*e,f*) jeweils von den Substituenten R und R' am Phosphor abhängig ist.

Aus der Analyse der hochaufgelösten 250-MHz-¹H-NMR-Spektren von **11** nach LAOCOON-LAME³⁰⁾ (s. unten) lassen sich zunächst keine verlässlichen Aussagen über die Stereochemie herleiten, da über die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten ²J_{P/H} vom Torsionswinkel Θ des „lone pairs“ des Phosphanphosphors mit den Protonen am benachbarten sp²-C-Atom (Θ beträgt in der *e*-Position $\approx 90^\circ$, in der *f*-Position $0 - 15^\circ$) keine verlässlichen Angaben zu finden waren.

Einen ersten Hinweis zur Stereochemie von **11a** liefert die verbrückende Quartärsalzbildung mit 1,2-Dibromethan in siedendem *n*-Propanol. Das Isomere **11a** (A), Schmp. 56–57°C, liefert in 53proz. Ausbeute das Quartärsalz **16a**; hiernach liegt in **11a** (A) das *cis*-Isomere, wahrscheinlich (*e,e*)-**11a**, vor. Den endgültigen Beweis für die *cis*(*e,e*)-Struktur liefert die Röntgenstrukturanalyse (s. unten).

**16a***cis*-**17a***cis*-**18a**

Die Luftoxidation der ethanolischen Lösung von *cis*-**11a** liefert das Dioxid *cis*-**17a**, das auch durch fraktionierende Umkristallisation der Oxide des *cis/trans*-Isomerengemisches aus Acetonitril erhalten wird.

Die ¹H-NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-**11a** werden weiter unten diskutiert.

Röntgenstrukturanalyse von **11a***)

Durch Umkristallisieren des *cis*-Isomeren von **11a** aus Acetonitril lassen sich farblose, quadratisch bipyramidale Einkristalle, Schmp. 56–57°C, züchten. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit $R = 0.027$.

Die Analyse zeigt, daß **11a** entsprechend unserer Annahme in der *cis*(*e,e*)-Wannenform vorliegt. Die Struktur zeigt Abb. 1, die Strukturdaten sind in Tab. 1–4 aufgeführt. Die P–C-Bindungsabstände von etwa 1.80 Å und die C–P–C-Bin-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51164, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von *cis*-11a

Atom	x	y	z	B(A2)	Atom	x	y	z	B(A2)
P 1	0.8000(1)	0.1927(1)	0.7617(9)	3.87(3)	H 2	0.557(3)	0.142(2)	0.715(2)	3.1(7)*
P 4	0.7555(1)	-0.0527(1)	0.60947(9)	4.34(3)	H 3	0.525(3)	-0.016(2)	0.625(2)	4.2(6)*
C 2	0.6368(4)	0.1109(3)	0.7060(3)	4.3(1)	H 5	0.986(3)	-0.066(3)	0.744(3)	4.4(8)*
C 3	0.6213(4)	0.0163(3)	0.6470(3)	4.5(1)	H 6	1.020(3)	0.100(3)	0.834(3)	4.9(6)*
C 5	0.9128(4)	-0.0132(3)	0.7290(4)	4.4(1)	H 11	1.065(4)	-0.312(3)	0.950(3)	8(1)*
C 6	0.9294(4)	0.0811(3)	0.7852(3)	4.4(1)	H 12	0.970(4)	-0.238(3)	1.024(3)	6(1)*
C 11	0.8063(4)	0.2253(3)	0.9065(3)	3.6(1)	H 13	1.060(4)	-0.356(3)	1.065(3)	9(1)*
C 12	0.9462(5)	0.2896(4)	0.9672(4)	6.8(2)	H 14	0.301(5)	-0.116(4)	0.653(4)	14(2)*
C 13	0.6816(5)	0.3033(4)	0.8958(4)	6.2(2)	H 15	1.402(4)	-0.272(3)	1.132(3)	6(1)*
C 14	0.7958(6)	0.1204(4)	0.9715(4)	6.7(2)	H 16	0.317(4)	-0.173(3)	0.528(3)	7(1)*
C 41	0.7276(4)	-0.1996(3)	0.6387(3)	3.7(1)	H 17	1.190(4)	-0.144(3)	0.960(3)	7(1)*
C 42	0.6703(4)	-0.2712(3)	0.5480(3)	4.5(1)	H 18	1.260(4)	-0.074(4)	1.068(3)	9(1)*
C 43	0.6436(5)	-0.3822(4)	0.5640(4)	5.9(1)	H 19	1.110(5)	-0.071(4)	1.021(4)	11(1)*
C 44	0.6755(5)	-0.4338(3)	0.6703(4)	6.0(2)	H 42	0.552(3)	-0.240(2)	0.478(2)	3.5(7)*
C 45	0.7333(5)	-0.3542(4)	0.7621(4)	5.6(1)	H 43	0.615(4)	-0.430(3)	0.494(3)	8(1)*
C 46	0.7576(4)	-0.2424(3)	0.7463(4)	4.9(1)	H 44	0.658(4)	-0.500(3)	0.687(3)	7(1)*
					H 45	0.756(4)	-0.386(3)	0.839(3)	7(1)*
					H 46	0.796(3)	-0.186(3)	0.813(3)	5.2(9)*

Name	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
P 1	0.0125(2)	0.0090(8)	0.00624(8)	-0.0018(2)	0.0075(3)	0.0003(2)
P 4	0.0140(2)	0.00720(8)	0.00686(8)	-0.0009(2)	0.0063(3)	-0.0009(2)
C 2	0.0084(5)	0.0080(3)	0.0086(4)	-0.0026(8)	0.0031(1)	-0.0000(6)
C 3	0.0091(5)	0.0078(3)	0.0083(4)	-0.0018(8)	0.0001(1)	0.0000(6)
C 5	0.0097(5)	0.0083(4)	0.0095(4)	0.0111(8)	0.009(1)	-0.0027(7)
C 6	0.0088(5)	0.0091(4)	0.0087(4)	-0.0027(8)	0.006(1)	-0.0039(7)
C 11	0.0107(5)	0.0074(3)	0.0064(3)	0.0032(8)	0.010(1)	-0.0013(6)
C 12	0.0163(7)	0.0154(5)	0.0103(4)	-0.006(1)	0.009(1)	-0.0103(8)
C 13	0.0165(7)	0.0122(4)	0.0118(4)	0.002(1)	0.013(1)	-0.0079(8)
C 14	0.028(1)	0.021(4)	0.0081(4)	-0.001(1)	0.017(1)	0.0036(7)
C 41	0.0097(5)	0.0071(3)	0.0068(3)	-0.0003(8)	0.007(1)	-0.0015(6)
C 42	0.0128(6)	0.0082(4)	0.0077(3)	0.0001(9)	0.008(1)	-0.0010(6)
C 43	0.0161(7)	0.0065(4)	0.0126(5)	-0.0014(9)	0.010(1)	-0.0053(7)
C 44	0.0141(6)	0.0068(3)	0.0168(5)	0.0009(9)	0.013(1)	0.0021(8)
C 45	0.0156(7)	0.0099(4)	0.0105(4)	0.0032(9)	0.010(1)	0.0037(7)
C 46	0.0145(6)	0.0081(3)	0.0084(4)	-0.0006(9)	0.007(1)	-0.0031(7)

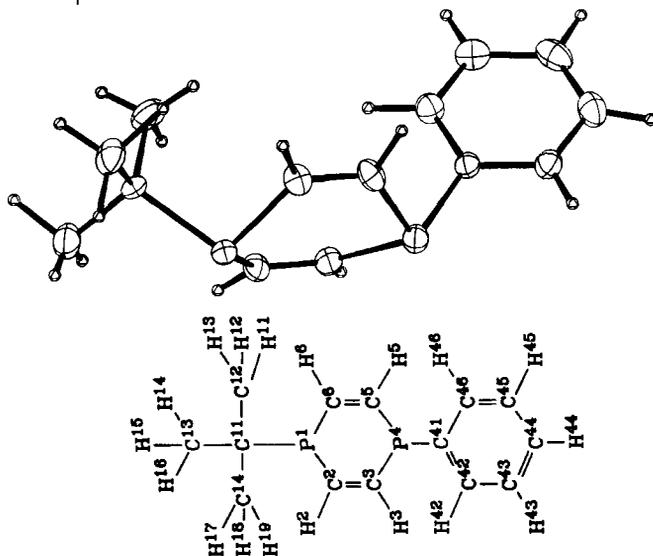


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von *cis*-(*e,e*)-1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphin (11a) und Nummerierung der Atome

dungswinkel von etwa 101° sind in Übereinstimmung mit den Werten normaler tert. Phosphane.

Tab. 2. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von *cis-11a*

Vierkreisdiffraktometer Nonius CAD 4, Strahlung Mo-K α ($\lambda = 71.073$ ppm)

C₁₄H₁₈P₂, Molmasse 248.25, Kristallgröße $0.6 \times 0.8 \times 0.8$ mm

Kristallsystem monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14)

$a = 10.047(3)$, $b = 11.859(2)$, $c = 12.793(2)$ Å

$\alpha = 90^\circ$, $\beta = 111.65^\circ$, $\gamma = 90^\circ$

Dichte 1.16 g/cm⁻³, $V = 1524.25 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$

Meßbereich: $2^\circ < \Theta < 20^\circ$, Meßgeometrie: $\omega - 2\Theta$, Abtastwinkel: $2 + 0.4 \text{ tg } \Theta$

Meßtemp. 24°C , Reflexzahl 2140, davon 909 symmetrieunabhängig

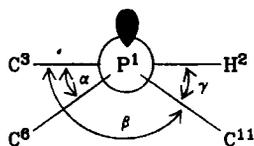
Programmsystem Nonius-SDP-MULTAN, R (anisotrop) = 0.026; $R_w = 0.027$.

Tab. 3. Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) von *cis-11a*

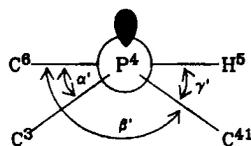
Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance	Atom 1	Atom 2	Distance
P 1	C 2	1.812(5)	C 11	C 13	1.524(9)	C 45	H 45	1.00(5)
P 1	C 6	1.802(5)	C 11	C 14	1.521(9)	C 46	H 46	1.04(5)
P 1	C 11	1.872(6)	C 13	H 14	1.19(8)	H 11	H 12	1.77(9)
P 4	C 3	1.789(6)	C 13	H 16	1.01(6)	H 11	H 13	1.56(9)
P 4	C 5	1.811(5)	C 41	C 42	1.373(7)	H 12	H 13	1.65(8)
P 4	C 41	1.826(5)	C 41	C 46	1.392(7)	H 14	H 15	1.75(9)
C 2	C 3	1.330(7)	C 42	C 43	1.372(7)	H 14	H 16	1.80(9)
C 2	H 2	0.92(5)	C 42	H 42	0.93(4)	H 15	H 16	1.44(7)
C 3	H 3	0.98(4)	C 43	C 44	1.369(9)	H 17	H 18	1.58(7)
C 5	C 6	1.307(7)	C 43	H 43	1.01(6)	H 17	H 19	1.57(10)
C 5	H 5	0.93(5)	C 44	C 45	1.377(8)	H 18	H 19	1.59(9)
C 6	H 6	0.93(4)	C 44	H 44	0.96(5)			
C 11	C 12	1.533(8)	C 45	C 46	1.377(7)			

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
C 2	P 1	C 6	99.6(3)	P 1	C 11	C 14	112.9(4)	C 44	C 45	H 45	119.(3)
C 2	P 1	C 11	101.2(3)	C 12	C 11	C 13	108.3(6)	C 46	C 45	H 45	121.(3)
C 6	P 1	C 11	103.2(3)	C 12	C 11	C 14	114.4(6)	C 41	C 46	C 45	120.8(6)
C 3	P 4	C 5	99.5(3)	C 13	C 11	C 14	109.0(7)	C 41	C 46	H 46	117.(2)
C 3	P 4	C 41	101.1(3)	C 11	C 13	H 14	105.(4)	C 45	C 46	H 46	122.(3)
C 5	P 4	C 41	103.1(3)	C 11	C 13	H 16	111.(4)	H 12	H 11	H 13	59.(4)
P 1	C 2	C 3	125.1(6)	H 14	C 13	H 16	109.(5)	H 11	H 12	H 13	54.(4)
P 1	C 2	H 2	116.(3)	P 4	C 41	C 42	117.9(4)	H 11	H 13	H 12	67.(4)
C 3	C 2	H 2	119.(3)	P 4	C 41	C 46	123.9(4)	C 13	H 14	H 15	26.(3)
P 4	C 3	C 2	126.6(5)	C 42	C 41	C 46	118.2(5)	C 13	H 14	H 16	32.(3)
P 4	C 3	H 3	121.(3)	C 41	C 42	C 43	121.3(6)	H 15	H 14	H 16	48.(4)
C 2	C 3	H 3	113.(3)	C 41	C 42	H 42	116.(3)	H 14	H 15	H 16	68.(4)
P 4	C 5	C 6	125.5(5)	C 43	C 42	H 42	123.(3)	C 13	H 16	H 14	39.(3)
P 4	C 5	H 5	112.(3)	C 42	C 43	C 44	120.9(6)	C 13	H 16	H 15	36.(3)
C 6	C 5	H 5	123.(3)	C 42	C 43	H 43	115.(3)	H 14	H 16	H 15	64.(4)
P 1	C 6	C 5	126.8(4)	C 44	C 43	H 43	124.(3)	H 18	H 17	H 19	61.(4)
P 1	C 6	H 6	114.(3)	C 43	C 44	C 45	120.2(6)	H 17	H 18	H 19	59.(4)
C 5	C 6	H 6	118.(3)	C 43	C 44	H 44	125.(3)	H 17	H 19	H 18	60.(5)
P 1	C 11	C 12	107.1(5)	C 45	C 44	H 44	115.(3)				
P 1	C 11	C 13	108.1(4)	C 44	C 45	C 46	117.(6)				

Die Wannenform von **11a** mit den Phosphorsubstituenten CMe_3 und C_6H_5 in äquatorialen Positionen läßt sich am besten in der Newman-Projektion darstellen.



Projektion P^1-C^2
 $\alpha = -30.6^\circ$; $\beta = -136.2^\circ$
 $\gamma = 49.7^\circ$



Projektion P^4-C^5
 $\alpha' = -32.2^\circ$; $\beta' = 136.1^\circ$;
 $\gamma' = 48.4^\circ$

Aus den Torsionswinkeln β und β' ergibt sich die äquatoriale Anordnung der Substituenten am Phosphor, die Winkel $:\text{P}^1-\text{C}^2-\text{H}^2$ ($:\text{P}^1-\text{C}^6-\text{H}^6$) und $:\text{P}^4-\text{C}^3-\text{H}^3$ ($:\text{P}^4-\text{C}^5-\text{H}^5$) betragen 79 bzw. 81° .

Die Methylgruppen des *tert*-Butylsubstituenten stehen in gestaffelter Konformation zu C^2 und C^6 , der Phenylsubstituent ist gegenüber C^3, C^5 um 19° im Uhrzeigersinn (bei Blickrichtung P^4-C^{41}) aus der gestaffelten Anordnung herausgedreht.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel von *cis*-**11a**

	Abstände (Å)		Winkel ($^\circ$)		
P^1-C^2	1.812 (5)	$\text{C}^2-\text{P}^1-\text{C}^6$	99.6 (3)	$\text{C}^2-\text{C}^3-\text{P}^4$	126.6 (5)
P^1-C^6	1.802 (6)	$\text{C}^2-\text{P}^1-\text{C}^{11}$	101.2 (3)	$\text{C}^2-\text{C}^3-\text{H}^3$	113.0 (3)
P^4-C^3	1.789 (6)	$\text{C}^6-\text{P}^1-\text{C}^{11}$	103.2 (3)	$\text{C}^3-\text{C}^2-\text{H}^2$	119.0 (3)
P^4-C^5	1.811 (5)	$\text{C}^3-\text{P}^4-\text{C}^5$	99.5 (3)	$\text{P}^4-\text{C}^5-\text{C}^6$	125.5 (5)
C^2-C^3	1.330 (7)	$\text{C}^3-\text{P}^4-\text{C}^{41}$	101.1 (3)	$\text{C}^5-\text{C}^6-\text{P}^1$	126.8 (4)
C^5-C^6	1.307 (7)	$\text{C}^5-\text{P}^4-\text{C}^{41}$	103.1 (3)	$\text{C}^5-\text{C}^6-\text{H}^6$	118.0 (3)
P^1-C^{11}	1.872 (6)	$\text{P}^1-\text{C}^2-\text{C}^3$	125.1 (3)	$\text{C}^6-\text{C}^5-\text{H}^5$	123.0 (3)
P^4-C^{41}	1.826 (5)				
C-C(Phenyl) mittel	1.377				
C-C(<i>t</i> -Butyl) mittel	1.527				
Torsionswinkel					
$\text{C}^6-\text{P}^1-\text{C}^2-\text{C}^3$	-30.6	$\text{C}^{11}-\text{P}^1-\text{C}^2-\text{H}^2$	49.7	$\text{C}^{41}-\text{P}^4-\text{C}^3-\text{H}^3$	-42.7
$\text{C}^2-\text{P}^1-\text{C}^6-\text{C}^5$	29.4	$\text{C}^2-\text{P}^1-\text{C}^6-\text{H}^6$	-161.8	$\text{C}^5-\text{P}^4-\text{C}^3-\text{H}^3$	-148.2
$\text{C}^{11}-\text{P}^1-\text{C}^2-\text{C}^3$	-136.2	$\text{C}^{11}-\text{P}^1-\text{C}^6-\text{H}^6$	-57.8	$\text{C}^{21}-\text{P}^4-\text{C}^5-\text{H}^5$	48.4
$\text{C}^{11}-\text{P}^1-\text{C}^6-\text{C}^5$	133.4	$\text{C}^2-\text{P}^1-\text{C}^{11}-\text{C}^{12}$	176.7	$\text{C}^3-\text{P}^4-\text{C}^5-\text{H}^5$	152.3
$\text{C}^5-\text{P}^4-\text{C}^3-\text{C}^2$	30.8	$\text{C}^2-\text{P}^1-\text{C}^{11}-\text{C}^{13}$	-66.9	$\text{C}^3-\text{P}^4-\text{C}^1-\text{C}^2$	109.7
$\text{C}^3-\text{P}^4-\text{C}^5-\text{C}^6$	-32.2	$\text{C}^2-\text{P}^1-\text{C}^{11}-\text{C}^{14}$	53.8	$\text{C}^3-\text{P}^4-\text{C}^{41}-\text{C}^{46}$	-68.7
$\text{C}^{41}-\text{P}^4-\text{C}^5-\text{C}^6$	-136.1	$\text{C}^6-\text{P}^1-\text{C}^{11}-\text{C}^{12}$	74.0	$\text{C}^5-\text{P}^4-\text{C}^{41}-\text{C}^{42}$	-147.7
$\text{C}^6-\text{P}^1-\text{C}^2-\text{H}^2$	136.3	$\text{C}^6-\text{P}^1-\text{C}^{11}-\text{C}^{13}$	-163.6	$\text{C}^5-\text{P}^4-\text{C}^{41}-\text{C}^{46}$	34.0
$\text{C}^6-\text{P}^1-\text{C}^2-\text{H}^2$	155.3	$\text{C}^6-\text{P}^1-\text{C}^{11}-\text{C}^{14}$	-48.9		

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-phospharsinin (12a)

Sowohl radikalisch (Methode A) wie basenkatalysiert (Methoden B, C) unterliegt Phenylarsan der cyclisierenden Addition an *tert*-Butyldiethinylphosphan (**14a**). Das erhaltene **12a** (Ausb. 62, 55 bzw. 79%) kristallisiert wie **11a** aus Acetonitril als *cis/trans*-Isomereengemisch (82:18, ¹H-NMR-Bestimmung).

Das Massenspektrum bestätigt die Bildung des 1:1-Adduktes [*m/z* = 292 (57%, M⁺), 236 (26, M - C₄H₈), 235 (100, M - [•]C₄H₉, *m*^{*} = 189.1)]. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Acetonitril wird das als Hauptprodukt erhaltene Isomere **12a** (A) rein erhalten, Schmp. 51–53°C. Der ¹H-NMR-Vergleich mit dem *cis(e,e)*-Isomeren **11a** bestätigt das Vorliegen von *cis(e,e)*-**12a** (s. unten).

¹H-NMR-Spektren von *cis(e,e)*-**11a** und *cis(e,e)*-**12a**

Die Ringprotonen H², H³, H⁵, H⁶ in **11** sind AA'BB'XY-6-Spinsysteme. Die bei 60 MHz recht einfach erscheinenden ¹H-NMR-Spektren erweisen sich bei 250 MHz als überaus komplex. Das 250-MHz-Spektrum von *cis*-**11a** wurde nach LAOCOON-LAME³⁰⁾ gerechnet (Tab. 5).

Tab. 5. Nach LAOCOON-LAME³⁰⁾ berechnete ¹H-NMR-Daten (250 MHz, CDCl₃) von **11a** und **12a**

Verb. Konfig.	Schmp. [°C]	Chemische Verschiebung δ(ppm)			
		H ² /H ⁶	H ³ /H ⁵	³ J _{P/H} (Hz) CMe ₃	C ₆ H ₅
11a <i>cis(e,e)</i>	56–57	6.39	6.43	1.23 (d) (12.3)	7.36–7.59
11a <i>trans(e,f)</i>	a)	6.59	6.74	1.15 (d) (12.6)	7.30–7.70
12a <i>trans(e,e)</i>	51–53	6.62	6.68	1.26 (d) (12.3)	7.28–7.54
12a <i>trans(e,f)</i>	a)	6.79	6.96	1.16 (d) (12.6)	7.30–7.60

Verb.	Kopplungskonstanten J(Hz)							
	P ¹ /H ² P ¹ /H ⁶	P ¹ /H ³ P ¹ /H ⁵	P ⁴ /H ³ P ⁴ /H ⁵	P ⁴ /H ² P ⁴ /H ⁶	H ² /H ³	H ² /H ⁶	H ² /H ⁵	H ³ /H ⁵
11a <i>cis</i>	26.9	18.6	25.3	16.6	13.8	2.07	0.08	1.66
11a <i>trans</i>	b)				14.4			
12a <i>cis</i>	24.9	18.1	–	–	13.1	1.17	0.22	1.32
12a <i>trans</i>	34.5	15.0	–	–	14.2	2.07	0.80	2.07

a) Nicht rein isoliert. – b) Nicht nach LAOCOON-LAME berechnet.

In *cis(e,e)*-**11a** sind entsprechend den Torsionswinkeln Θ (:P¹–C²–H² = :P¹–C⁶–H⁶ und :P⁴–C³–H³ = :P⁴–C⁵–H⁵) = 79 bzw. 81° (s. oben) die

Kopplungskonstanten von vergleichbarer Größenordnung: ${}^2J_{P^1/H^2} = 26.9$; ${}^2J_{P^4/H^3} = 25.3$ Hz; ${}^3J_{P^1/H^3} = 18.6$; ${}^3J_{P^4/H^2} = 16.6$ Hz. Die Summe der Kopplungskonstanten $\Sigma {}^2J_{P^1/H^2} + {}^3J_{P^4/H^2}$ bzw. $\Sigma {}^2J_{P^4/H^3} + {}^2J_{P^1/H^3}$ (*cis*-**11a**: 43.5 bzw. 43.9 Hz) erweist sich als brauchbares Kriterium für die Festlegung der Stereochemie der 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **11** und auch der 1,4-Dihydro-1,4-phospharsinine **12**. In *trans*(f,e)-**11a** ist die Summe der Kopplungskonstanten $\Sigma {}^2J_{P^1/H^2} + {}^3J_{P^4/H^2} = 55$ Hz; auch dieser Wert ist bei allen *trans*-Isomeren von **11** und **12** ($\Sigma {}^2J_{P^1/H^2} + {}^3J_{P^1/H^3}$) von ungefähr gleicher Größenordnung.

Die 1H -NMR-Spektren der Ringprotonen H^2, H^3, H^5, H^6 in **12** sind AA'BB'X-5-Spinsysteme. Abb. 2 zeigt das 250-MHz- und das nach LAOCOON-LAME berechnete 250-MHz- 1H -NMR-Spektrum von **12a** (A) (Schmp. 51–53°C) und **11c**.

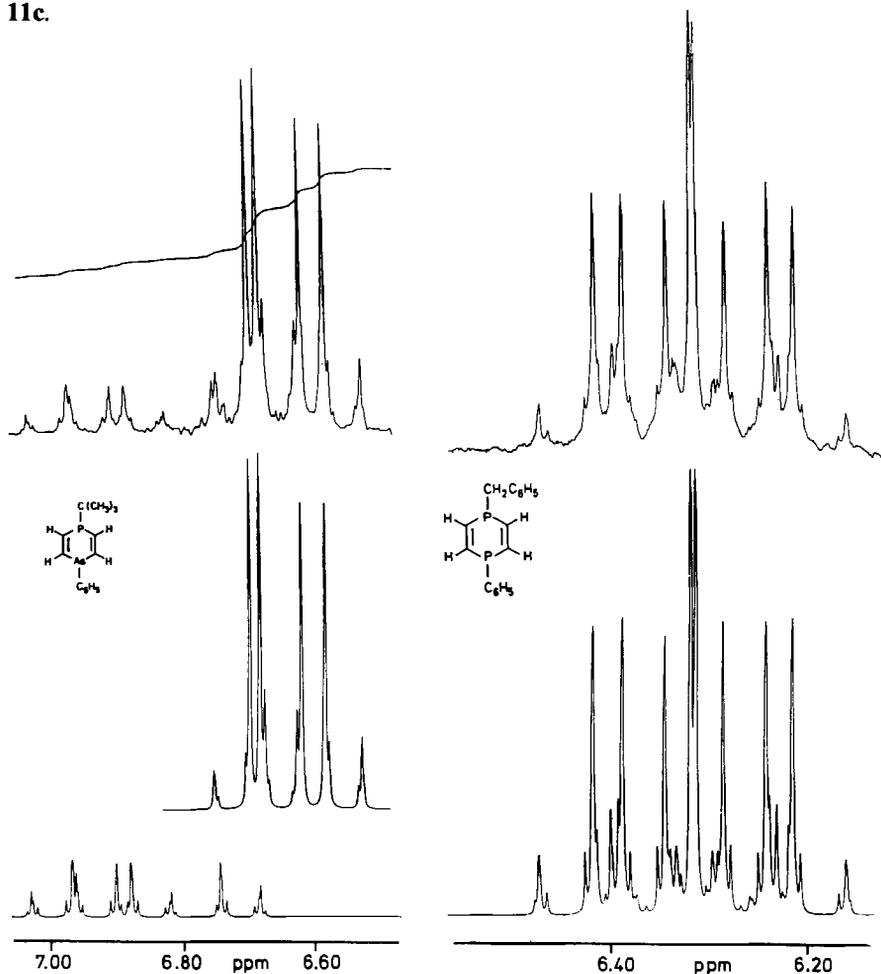


Abb. 2. Experimentelles und berechnetes 1H -NMR-Teilspektrum (250 MHz) (AA'BB'X-Teil) von **12a** (links) und **11c** (rechts)

Die ${}^2J_{P^1/H^2} = {}^2J_{P^1/H^6}$ -Kopplung (24.9 Hz) und $\Sigma {}^2J_{P^1/H^2} + {}^3J_{P^1/H^3} = 43$ Hz haben die gleichen Werte wie in *cis*-**11a**; dies erlaubt den Schluß, daß hier ebenfalls das *cis*-Isomere vorliegt.

Durch Luftoxidation von *cis*-**12a** wird das nur am Phosphor oxidierte Monoxid **18** gebildet.

1-tert-Butyl-4-[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (11b)

Bei der cyclisierenden Addition von [4-(Dimethylamino)phenyl]phosphan³¹⁾ an **14a** erhält man *cis/trans*-**11b** in guten Ausbeuten von 53–60% als Öl (*cis/trans*-Verhältnis nach der Destillation 75:25), aus dem reines, kristallisiertes *cis*-**11b** gewonnen werden kann. Die 1H -NMR-Daten erlauben analog zu **11a** eine eindeutige strukturelle Zuordnung.

1-Benzyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (11c) und -1,4-phospharsinin (12c)

Die KOH/[18]-Krone-6 katalysierte cyclisierende Addition von Phenylphosphan bzw. -arsan an Benzyl-diethinylphosphan verläuft insofern überraschend, als hier die reinen *cis*-Isomeren direkt aus der benzolischen Reaktionslösung in 40- bzw. 33proz. Ausb. auskristallisieren.

Tab. 6. Nach LAOCOON-LAME³⁰⁾ berechnete 1H -NMR-Daten (250 MHz, $CDCl_3$) von **11c,d** und **12c,d**

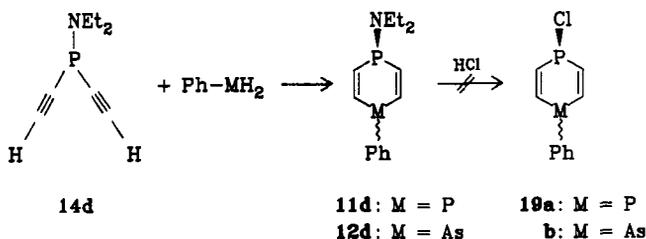
Verb. Konfig.	R R'	Schmp. [°C]	Chemische Verschiebung δ (ppm)			
			H ² /H ⁶	H ³ /H ⁵	$J_{P/H}^R$ (Hz)	C ₆ H ₅ (m)
11c <i>cis</i>	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	94–95	6.34	6.28	CH ₂ 3.18 (d) 3.28 Hz	7.17–7.37
12c <i>cis</i>	C ₆ H ₅ CH ₂ C ₆ H ₅	124.5–125.5	6.54	6.58	CH ₂ 3.22 (d) 2.75 Hz	7.21–7.33
11d <i>cis</i>	NEt ₂ C ₆ H ₅	Öl	6.46	6.31	CH ₃ 1.11 (t); CH ₂ 3.08 (2 q) 10.1 Hz; $J_{H/H} =$ 7.1 Hz	7.33–7.61
12d <i>cis</i>	NEt ₂ C ₆ H ₅	112–115	6.66	6.57	CH ₃ 1.12 (t); CH ₂ 3.08 (2 q) 10.1 Hz; $J_{H/H} =$ 7.1 Hz	7.30–7.55

Verb. Konfig.	Kopplungskonstanten J (Hz)							
	P^1/H^2 P^1/H^6	P^1/H^3 P^1/H^5	P^4/H^3 P^4/H^5	P^4/H^2 P^4/H^6	H^2/H^3 H^5/H^6	H ² /H ⁶	H ² /H ⁵	H ³ /H ⁵
11c <i>cis</i>	26.8	17.2	26.8	17.6	13.6	2.13	0.13	1.66
12c <i>cis</i>	26.0	18.9	—	—	12.9	1.41	0.15	1.49
11d <i>cis</i>	23.1	17.1	26.9	18.0	13.8	2.18	0.14	2.18
12d <i>cis</i>	21.8	19.8	—	—	13.1	1.87	0.06	1.87

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 6), insbesondere die $^2J_{\text{P/H}}$ - und $^3J_{\text{P/H}}$ -Kopplungskonstanten, entsprechen den für **11a** bewiesenen Zuordnungen für die *cis*-Konfiguration (**11c**, $\Sigma^2J_{\text{P}^1/\text{H}^2} + ^3J_{\text{P}^4/\text{H}^2} = 44,4$, $\Sigma^2J_{\text{P}^4/\text{H}^3} + ^3J_{\text{P}^1/\text{H}^3} = 44,0$ Hz). Den komplexen Charakter des $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrums der Ringprotonen als AA'BB'XY-System zeigt das experimentelle und nach LAOCOON-LAME berechnete Spektrum (Abb. 2).

1-(Diethylamino)-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (11d) und -1,4-phospharsinin (12d)

Die KOH/[18]-Krone-6-katalysierte Addition von Phenylphosphan an (Diethylamino)diethinylphosphan (**14d**) liefert nach der Chromatographie an Kieselgel **11d** in 42proz. Ausbeute als farbloses Öl, *cis/trans*-Isomerenverhältnis 92:8. Mit Phenylarsan erhält man **12d** nach der Chromatographie in 81proz. Ausb. mit demselben *cis/trans*-Verhältnis 92:8.



Die nach LAME berechneten $^2J_{\text{P/H}}$ - und $^3J_{\text{P/H}}$ -Kopplungskonstanten (Tab. 6) bestätigen die *cis*-Struktur der isolierten Isomeren von **11d** und **12d**. Die berechneten $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektren der Ringprotonen zeigen deutlich den Einfluß des zweiten Phosphoratoms im AA'BB'XY-6-Spin-System von **11d** gegenüber dem AA'BB'X-5-Spin-System von **12d**.

In den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wird die Diethylamino-Substitution am Phosphor durch die deutliche Tieffeldverschiebung der δ -Werte angezeigt (s. unten).

Versuche, durch Umsetzung der etherischen Lösungen von **11d**, **12d** mit gasförmigem Chlorwasserstoff 1-Chlor-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (**19a**) bzw. das entsprechende 1,4-Phospharsinin (**19b**) zu erhalten, gelangen bisher überraschenderweise nicht.

Cyclisierende Addition von Alkylphosphanen an die Diethinylphosphane 14 – 1-Benzyl-4-*tert*-butyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (**11e**)

Wie schon einleitend erwähnt, sind sowohl radikalische wie basenkatalysierte Additionen von primären und sekundären Phosphanen an nichtaktivierte Alkine entsprechend den in der Literatur beschriebenen Beispielen wie nach unseren eigenen Ergebnissen auf arylsubstituierte Phosphane beschränkt. Erst die Basenkatalyse mit katalytischen Mengen gepulvertem Kaliumhydroxid/[18]-Krone-6 in Benzol²¹⁾ erlaubt auch die Addition von Alkylphosphanen.

Die Umsetzung von *tert*-Butyldiethinylphosphan (**14a**) mit Benzylphosphan³²⁾ liefert **11e** in 54proz. Ausbeute als Öl (Isomerenverhältnis 84:16), aus dem nach

mehrfachem Umkristallisieren das *cis*-Isomere in 42proz. Ausbeute rein erhalten wird.

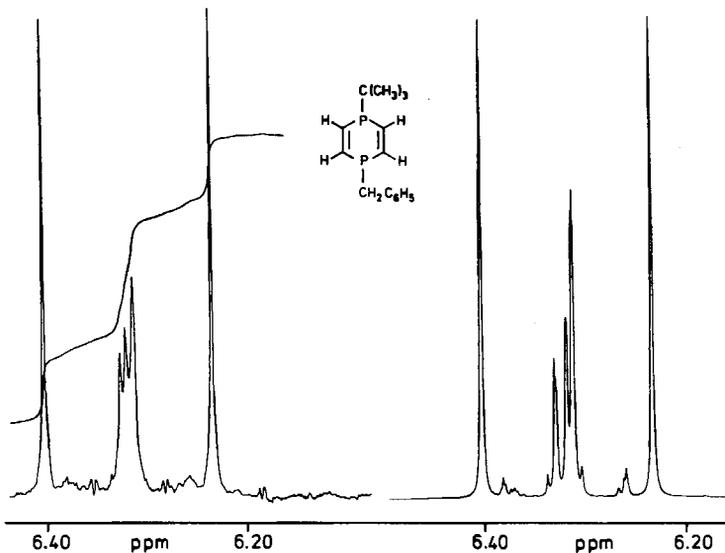


Abb. 3. Experimentelles und berechnetes ^1H -NMR-Teilspektrum (250 MHz) (AA'BB'XY-Teil) von *cis*-11e

Tab. 7. Nach LAOCOON-LAME³⁰⁾ berechnete ^1H -NMR-Daten (250 MHz, CDCl_3) von 11e und f

Verb. Isomeres	R R'	Schmp. °C	Chemische Verschiebung δ (ppm)				
			H ² /H ⁶	H ³ /H ⁵	CMe ₃ J(P/H)	R' J(P/H)	C ₆ H ₅
11e <i>cis</i>	CMe ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	64–66	6.31	6.31	1.08 (d) (12.3)	3.12 (2.73)	7.15–7.35
11e <i>trans</i>			6.58	6.58	1.08 (d) (12.6)	2.98 (2.50)	7.15–7.35
11f <i>cis</i>	CMe ₃ CMe ₃	Öl	6.39	6.39	1.17 (d) (12.1)	1.17 (d) (12.1)	—
11f <i>trans</i>			6.62	6.62	1.11 (d) (13.0)	1.11 (d) (13.0)	—

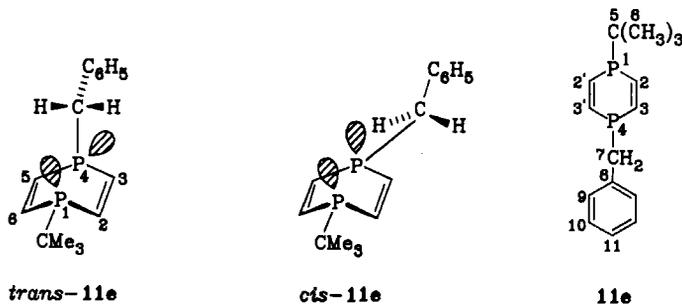
Verb.	Kopplungskonstanten J(Hz)							
	P ¹ /H ² P ¹ /H ⁶	P ¹ /H ³ P ¹ /H ⁵	P ⁴ /H ³ P ⁴ /H ⁵	P ⁴ /H ² P ⁴ /H ⁶	H ² /H ³	H ² /H ⁶	H ² /H ⁵	H ³ /H ⁵
11e <i>cis</i>	26.5	15.6	26.6	17.2	13.3	1.52	0.46	1.42
11f <i>cis</i>	26.2	16.7	26.2	16.7	18.9	1.26	0.08	1.26

Das 250-MHz- ^1H -NMR-Teilspektrum des *cis*-Isomeren zeigt gegenüber **11c** und **d** einen scheinbar stark vereinfachten Charakter (Abb. 3), die nach LAME ermittelten δ -Werte und Kopplungskonstanten sind aber in Übereinstimmung mit der *cis*-Struktur.

$^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NOE-Differenzspektroskopie von **11e**

Das $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von *cis/trans*-**11e** eröffnet die Möglichkeit der Konfigurations- und Konformations-Bestimmung mit Hilfe der $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NOE-Differenzspektroskopie³³⁾.

Die Formeln zeigen die für *cis*- und *trans*-**11e** in Frage kommenden Konformationen *cis*(1e,4e) und *trans*(1e,4f); *cis*(1f,4f) und *trans*(1f,4e) scheiden auf Grund sterischer Wechselwirkungen der Substituenten an P¹ und P⁴ mit hoher Wahrscheinlichkeit aus (*Quin* hat für zahlreiche Phosphinane gezeigt, daß die *tert*-Butylgruppe am Phosphor bevorzugt die äquatoriale Position einnimmt³⁴⁾.



Am Dreyding-Modell läßt sich zeigen, daß in *cis*-**11e** der Abstand Benzyl-CH₂/H³ bzw. H⁵ ≈ 2.2 Å, in *trans*-**11e** hingegen ≈ 3.0 Å beträgt.

Abb. 4 zeigt die NOED-Spektren des Isomerengemisches **11e**. Beim Einstrahlen in die Benzylmethylen-Resonanz bei $\delta = 3.12$ erhöht sich die Intensität der H³,H⁵-Signale ($\delta = 6.31$) und die der Phenylprotonen in *o,o'*-Stellung (Spektrum a), Sättigung bei $\delta = 2.98$ verstärkt die Vinylsignale bei $\delta = 6.57$ und ebenfalls der *o*-Phenylprotonen (Spektrum b).

Durch Integration der Emissions- und Absorptionssignale in den Spektren a und b ergibt sich, daß die Intensitätszunahme bei H³/H⁵ im Isomeren A etwa doppelt so groß ist wie im Isomeren B, während der Kern-Overhauser-Effekt zwischen Benzyl-CH₂ und den Phenylprotonen in *o*-Stellung in beiden Fällen gleich groß ist. Daraus ergibt sich³³⁾, daß das rein isolierte Isomere A, Schmp. 64–66°C, die *cis*(e,e)-Konfiguration, das zweite, nicht isolierte Isomere die *trans*(1e,4f)-Konfiguration besitzen muß. Das Vorliegen der *cis*(f,f)-Konfiguration ist unwahrscheinlich, da hier als Ergebnis der räumlichen Nachbarschaft der CH₂C₆H₅ mit den C(CH₃)₃-Protonen im NOEDS ein positives Signal für *tert*-Butyl auftreten müßte.

Die NOEDS-Experimente bestätigen somit ebenfalls, daß bei der basenkatalysierten cyclisierenden Addition von Aryl- und Alkylphosphanen an Diethinylphosphane zu den 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen **11** die in meist deutlich höheren Ausbeuten gebildeten Isomeren *cis*(e,e)-Struktur besitzen.

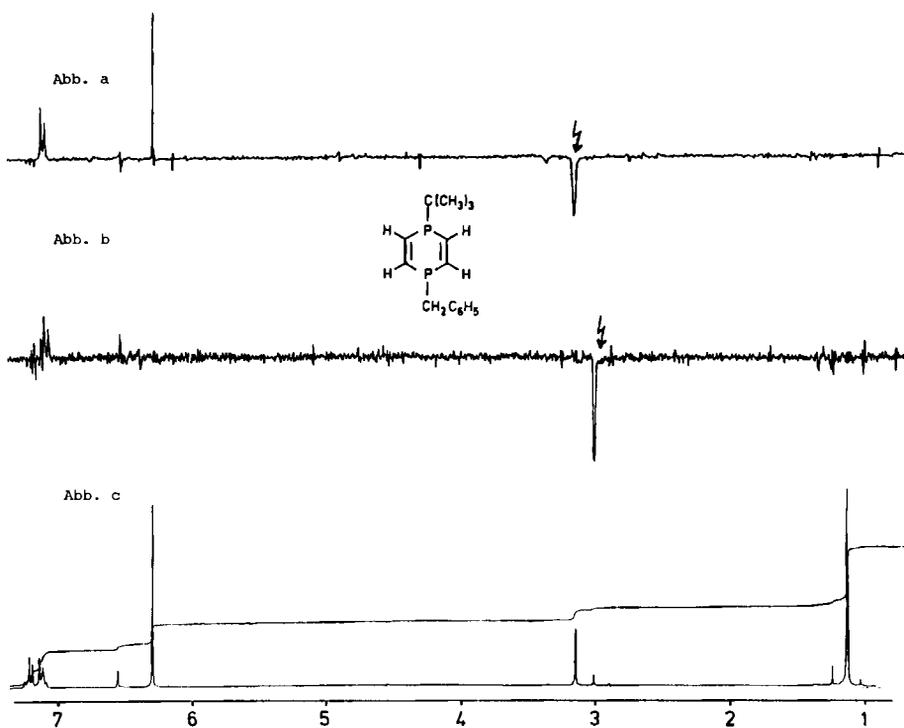


Abb. 4. NOE-Differenzspektren von *cis,trans*-**11e**; a,b: NOE-Differenzspektren; c: 250-MHz- $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von *cis*-**11e** erscheinen die Signale der Ring-C-Atome C^2/C^2' bzw. C^3/C^3' durch Kopplung mit P^1 und P^4 jeweils als dd im Bereich von 126–129 ppm (zur Numerierung s. Formel **11e** auf S. 2379); $\delta = 27.96$ (d, $^2J_{\text{P/C}} = 12.3$ Hz, C^6), 29.34 (dd, $^1J_{\text{P/C}} = 11.7$, $^4J_{\text{P/C}} = 2.9$ Hz, C^5), 33.52 (dd, $^1J_{\text{P/C}} = 20.3$; $^4J_{\text{P/C}} = 4.4$ Hz, C^7), 125.6 (d, $^5J_{\text{P/C}} = 1.8$ Hz, C^{11}), 126.77 (dd, $^1J_{\text{P/C}} = 22.3$, $^2J_{\text{P/C}} = 10.0$ Hz, $\text{C}^2(\text{C}^3)$), 128.74 (dd, $^1J_{\text{P/C}} = 19.4$, $^2J_{\text{P/C}} = 8.2$ Hz, $\text{C}^3(\text{C}^2)$), 128.13 (s, C^{10}), 128.75 (d, $^3J_{\text{P/C}} = 4.7$ Hz, C^9), 137.00 (d, $^2J_{\text{P/C}} = 1.2$ Hz, C^8).

Das Massenspektrum von *cis*-**11e** zeigt die Bildung der 1-Benzyl- bzw. 1-*tert*-Butyldiphosphinin-Radikalkationen, das 1,4-Diphosphinin-Fragment wird nicht beobachtet.

1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (**11f**)

tert-Butylphosphan³⁵ ergibt mit *tert*-Butyldiethinylphosphan (**14a**) in Gegenwart von KOH/[18]-Krone-6 nur zu 8% kristallines **11f** als *cis/trans*-Gemisch (65:35).

Das 250-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 7) zeigt, daß das zu 65% gebildete Isomere die *cis*-Struktur besitzt ($\Sigma^2J_{\text{P/H}} + ^3J_{\text{P/H}} = 42.9$ Hz), für das zu 35% gebildete *trans*-Isomere beträgt die Summe der P/H-Kopplungskonstanten

50.5 Hz. Die *tert*-Butylgruppen von **11f** treten in beiden Isomeren als Pseudotriplets auf; zwei scharfe Signale flankieren ein verbreitertes Signal, wie dies für den X(¹H)-Teil eines X_nAA'X_n-Heterospinensystems (A = ³¹P) typisch ist. Im ¹H{³¹P}-Spektrum erscheinen die *tert*-Butylgruppen als scharfe Singulets. Der Wert „N“ ($J_{AX} + J_{AX'}$) beträgt im *cis*-Isomeren 12.1, im *trans*-Isomeren 13.0 Hz³⁶⁾.

Im Massenspektrum von **11f** sind die wichtigsten Fragmente in völliger Übereinstimmung mit **11e** [$m/e = 228$ (40%, M⁺), 171 (98, M - [•]C₄H₉), 115 (100, 171 - C₄H₈, m* = 77.3)]; das 1,4-Diphosphinin-Radikalkation wird auch hier nicht beobachtet.

³¹P-NMR-Spektren der 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **11** und 1,4-Dihydro-1,4-phospharsinine **12**

Die bisherigen Strukturzuordnungen für **11** werden durch die ³¹P-NMR-Spektren bestätigt (Tab. 8). Die ³J_{P/P}-Kopplungskonstanten aller *cis*-Isomeren **11** liegen bei 52–55 Hz. In den *trans*-Isomeren mit äquatorialer Anordnung der Arylsub-

Tab. 8. ³¹P-NMR-Daten (101.25 MHz, CDCl₃, H₃PO₄ ext.) von **11a–f** und **12a–d**

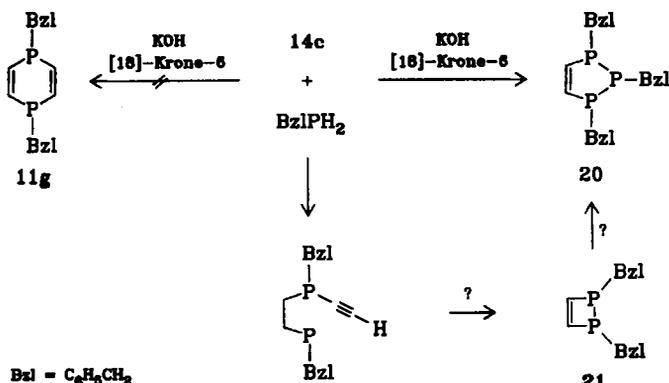
Verb. Konfig.	Chem. Verschiebung δ (ppm)		³ J _{P/P} (Hz)			
	P ¹ (R)	P ² (R')	<i>cis</i>	<i>trans</i>		
11a cis	-19.1 (CMe ₃)	-37.0 (C ₆ H ₅)	52.3	—		
11a trans	-18.7	-40.0	—	42.3		
11b cis	-20.9 (CMe ₃)	-39.3 (4-Me ₂ NC ₆ H ₄)	55.0	—		
11b trans	-20.1	-43.3	—	43.7		
11c cis	-39.1 (CH ₂ C ₆ H ₅)	-42.4 (C ₆ H ₅)	55.1	—		
11c trans	-40.6	-44.1	—	45.7		
11d cis	+23.3 (NEt ₂)	-40.7 (C ₆ H ₅)	55.9	—		
11d trans	+21.6	-40.3	—	64.0		
11e cis	-38.6 (CH ₂ C ₆ H ₅)	-16.8 (CMe ₃)	52.3	—		
11e trans	-41.8	-17.3	—	38.9		
11f cis	-16.2 (CMe ₃)	-16.2 (CMe ₃)	a)	—		
11f trans	-17.3	-17.3	—	a)		
	12a		12c		12d	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
P ¹ (R)	-13.3 (CMe ₃)	-14.7	-37.2 (CH ₂ C ₆ H ₅)	-38.8	+29.5 (NEt ₂)	+10.3

a) Infolge der Äquivalenz beider Phosphoratome tritt keine P/P-Kopplung auf.

stituenten R' (**11a–11c**) betragen die Werte für ${}^3J_{\text{P/P}} = 42\text{--}46$ Hz. Aus den hiervon abweichenden Kopplungskonstanten für *trans*-**11d,e** läßt sich eine axiale Position von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ bzw. NEt_2 herleiten. Diese Zuordnungen werden durch einen Vergleich der $\delta({}^{31}\text{P}\text{-Werte})$ der *cis*- und *trans*-Isomeren untermauert. Aus den δ -Werten der 1,4-Dihydro-1,4-phospharsinine **12** läßt sich auf eine **11** vergleichbare Stereochemie schließen.

Umsetzung von Benzyl-diethinylphosphan (**14c**) mit Benzylphosphan

Durch Umsetzung von Benzyl-dichlorphosphan mit Ethinyl-MgBr konnte erstmals **14c** rein dargestellt werden (Ausb. 53%). Dessen durch KOH/[18]-Krone-6 katalysierte Umsetzung mit Benzylphosphan führt zu einem überraschenden Ergebnis. Das erwartete 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (**11g**) kann nicht nachgewiesen werden. Bei dem isolierten Produkt handelt es sich nach den spektroskopischen und analytischen Daten um 1,2,3-Tribenzyl-2,3-dihydro-1*H*-1,2,3-triphosphol (**20**).

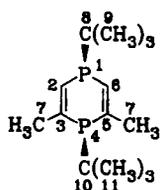
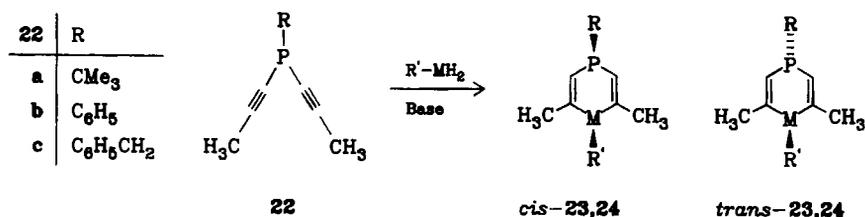
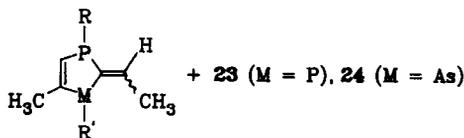


Der zu **20** führende Reaktionsmechanismus ist noch nicht abgeklärt. Neben 1,2-Dibenzyl-1,2-dihydro-1,2-diphosphet (**21**)³⁷⁾ muß man im Hinblick auf das Reaktionsverhalten des einzigen bekannten 1,4-Diphosphinins **7**³⁸⁾ auch 1,4-Diphosphinin (**5**) als reaktive Zwischenstufe diskutieren.

Cyclisierende Additionen von Phenylphosphan und -arsan an Di-1-propinylphosphane

Während sich bei der Umsetzung der Diethinylphosphane **14** mit primären Phosphanen und Arsanen sowohl radikalisch wie basenkatalysiert ausschließlich die 6-Ring-Cycloaddukte **11** und **12** bilden, kompliziert sich das Bild bei den Di-1-propinylphosphanen **22**. Nur bei den basenkatalysierten cyclisierenden Additionen mit $\text{LiNH}_2/\text{NH}_3\text{fl.}$ (Methode B) oder mit KOH/[18]-Krone-6 (Methode D) entstehen ausschließlich die 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **23** bzw. die 1,4-Dihydro-1,4-phospharsinine **24**; bei den durch AIBN initiierten radikalischen Umsetzungen (Methode A) bilden sich, neben den 6-Ringaddukten, bevorzugt die 5-Ringcycloaddukte **25** und **26**²⁰⁾. Im Gegensatz zu den Diethinylphosphanen **14**,

die KOH/[18]-Krone-6-katalysiert bereits bei Raumtemperatur mit den primären Phosphanen und Arsanen reagieren, ist bei **22** eine vollständige Umsetzung erst nach 48 h in Benzol/THF (1:1) bei 50–80 °C zu erzielen.

*cis*-**23d****25**: M = P; **26**: M = As

	23,25 (M = P)		24,26 (M = As)	
	R	R'	R	R'
a	CMe ₃	C ₆ H ₅	a	CMe ₃ C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	b	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅
c	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	c	CH ₂ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅
d	CMe ₃	CMe ₃		

Die eingesetzten Di-1-propynylphosphane **22** werden entsprechend **14** durch Umsetzung der Dihalogenphosphane mit 1-Propynyl-MgBr in THF dargestellt.

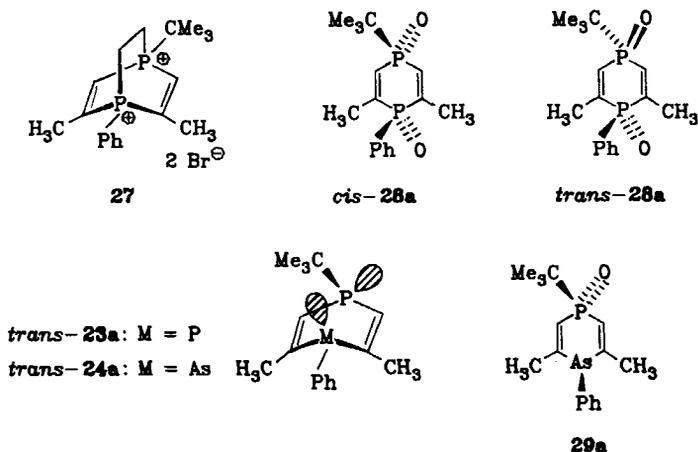
1-*tert*-Butyl-1,4-dihydro-3,5-dimethyl-4-phenyl-1,4-diphosphinin (**23a**) und -1,4-phospharsinin (**24a**)

Die radikalische, durch AIBN initiierte cyclisierende Addition von Phenylphosphan oder -arsan an *tert*-Butyldi-1-propynylphosphan (**22a**) (Methode A) liefert Gemische von **23a**, **25a** bzw. **24a/26a**. Die ¹H-NMR-Analyse zeigt, daß in beiden Fällen das 5-Ring-Addukt mit je 66% überwiegt. **25a** läßt sich chromatographisch rein abtrennen, die Konfiguration an der exoständigen Doppelbindung wurde nicht näher untersucht.

Basenkatalysiert reagiert **22a** mit Phenylphosphan ausschließlich zu **23a**, das ebenfalls als Isomerenmisch vorliegt. Aus den spektroskopischen Daten des destillierten Produkts ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 55:45 (Methode B) bzw. 50:50 (Methode D). Durch mehrfaches Umkristallisieren wird ein Isomeres rein erhalten, bei dem es sich nach den chemischen und spektroskopischen Daten ebenfalls um das *cis*-Isomere handelt.

Dieses Isomere reagiert mit 1,2-Dibromethan in siedendem Isopropylalkohol in 90proz. Ausb. zum verbrückten Bisphosphoniumsalz **27**, das nach Methode B

erhaltene Gemisch *cis/trans*-**23a** bildet **27** in 55proz. Ausbeute. Damit ist die *cis*-Struktur dieses Isomeren chemisch einwandfrei gesichert (spektroskopische Befunde s. unten).



Durch Luftoxidation wird aus *cis*-**23a** das Dioxid *cis*-**28a** erhalten. Aus den Oxiden des Isomerengemisches läßt sich durch fraktionierende Umkristallisation reines *cis*-**28a** abtrennen, durch präparative Dünnschichtchromatographie der Mutterlaugen läßt sich *trans*-**28a** rein darstellen (das Phosphan *trans*-**23a** konnte aus dem Isomerengemisch nicht isoliert werden).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *cis/trans*-**23a** (Tab. 9) bestätigen, wie dies nach der Bildung des Phosphoniumsalzes **27** zu erwarten war, daß im reinen Isomeren die *cis*-Verbindung vorliegt. Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P}1/\text{H}2} = 30.3$, $^3J_{\text{P}4/\text{H}2} = 16.5$ Hz, $\Sigma^2J_{\text{P}/\text{H}} + ^3J_{\text{P}/\text{H}} = 46.8$ Hz, sind in Übereinstimmung mit den bei *cis*-**11** beobachteten Werten. Für *trans*-**23a**, $^2J_{\text{P}1/\text{H}2} = 36.0$, $^3J_{\text{P}4/\text{H}2} = 14.9$, $\Sigma^2J_{\text{P}/\text{H}} + ^3J_{\text{P}/\text{H}} = 50.9$ Hz, muß man auf Grund der großen $^2J_{\text{P}1/\text{H}2}$ -Kopplung annehmen, daß hier die *tert*-Butylgruppe die f-Position einnimmt. Diese Annahme wird durch die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt. Während die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte für beide Isomeren für PC_6H_5 praktisch lagekonstant sind (*cis*-**23a**, $\delta = -22.1$, *trans*-**23a**, $\delta = -23.3$), ändern sich die Werte für PCMe_3 deutlich (*cis* $\delta = -11.4$, *trans* $\delta = 4.7$). Die $^3J_{\text{P}/\text{P}}$ -Kopplungskonstanten (*cis* 42.7, *trans* 26.0 Hz) sind in Übereinstimmung mit den bei **11** diskutierten Werten.

Die Umsetzung von Phenylarsan mit **22a** liefert mit über 90% Ausbeute *cis/trans*-**24a** (60:40, Methode A, B). Das *cis*-Isomere läßt sich durch fraktionierende Umkristallisation rein darstellen. Es setzt sich bei 150°C (1 h) durch Inversion am Phosphor ins Gleichgewicht mit dem *trans*-Isomeren, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung beträgt 62% *cis*-, 38% *trans*-**24a**.

Die Zuordnung der Isomeren wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Tab. 9) bestätigt. Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P}1/\text{H}2}$ betragen für *cis*-**24a** 28.9 Hz, für *trans*-**24a** 38 Hz (das *trans*-Isomere muß ebenfalls in der (f,e)-Konformation vorliegen). Die Luftoxidation von reinem *cis*-**24** führt nur zum Phosphanoxid **29a**.

Tab. 9. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (250 MHz, CDCl_3) von **23** und **24**

Verb. R R'	Chemische Verschiebung δ (ppm)				Kopplungskonstanten J (Hz)		
	H^2/H^6	$\text{CH}_3^{\text{a)}$	R ($J_{\text{P/H}}$)	R' ($J_{\text{P/H}}$)	P^1/H^2 P^1/H^6	P^4/H^2 P^4/H^6	P^4/CH_3 P^1/CH_3
<i>cis</i> - 23a CMe_3 C_6H_5	6.08 (dd)	1.69 (dd)	1.22 (d) (12 Hz)	7.30— 7.60 (m)	30.3	16.5	8.1 2.2
<i>trans</i> - 23a	6.22 (dd)	1.80 (dd)	1.00 (d) (12 Hz)	7.30— 7.60 (m)	36.0	14.9	11.0 1.4
<i>cis</i> - 23b ^{b)} C_6H_5 C_6H_5	6.16 (dd)	1.77 (dd)	7.40—7.90 (m)		30.0	14.0	9.0 3.0
<i>trans</i> - 23b	6.40 (dd)	1.91 (dd)	7.40—7.90 (m)		39.0	15.0	13.5 3.0
<i>cis</i> - 23c $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ C_6H_5	5.98 (dd)	1.58 (dd)	CH_2 3.10 (d) (4.3 Hz)	7.00— 7.50 (m)	31.7	13.4	9.1 2.6
<i>trans</i> - 23c	6.16 (dd)	1.82 (dd)	3.00 (d) (3.0 Hz)	7.00— 7.50 (m)	≈ 44.0	≈ 14.0	14.0 2.7
<i>cis</i> - 23d CMe_3 CMe_3	6.61 (dd)	2.15 (dd)	1.09 (d) (12.3 Hz)	1.13 (d) (11.8 Hz)	27.3	10.0	12.9 2.5
<i>trans</i> - 23d	6.56 (dd)	2.20 (dd)	1.15 (d) (15.0 Hz)	1.26 (d) (12.1 Hz)	24.3	8.80	≈ 12 ≈ 1
<i>cis</i> - 24a CMe_3 C_6H_5	6.13 (d)	1.83 (s)	1.23 (d) (12 Hz)	7.28— 7.70 (m)	28.9	—	— 2.3
<i>trans</i> - 24a	6.23 (d)	1.96 (s)	1.11 (d) (12.6 Hz)	7.28— 7.70 (m)	38.0	—	— ≈ 1.5
<i>cis</i> - 24b ^{b)} C_6H_5 C_6H_5	6.2 (d)	1.88 (dd)	7.20—7.80 (m)		29.0	—	— 2.8
<i>trans</i> - 24b	6.40 (d)	2.06 (dd)	7.20—7.80 (m)		38.0	—	— 2.5
<i>cis</i> - 24c $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ C_6H_5	6.04 (d)	1.73 (d)	CH_2 3.13 (d) (3.6 Hz)	7.10— 7.40 (m)	30.2	—	— 2.6
<i>trans</i> - 24c	6.16 (d)	1.91 (d)	2.98 (d) (3.0 Hz)	7.10— 7.40 (m)	~ 40.0	—	— 2.0

^{a)} Feinstruktur durch $^4J_{\text{H}^2/\text{CH}_3}$ -Kopplung 1.0–1.5 Hz. — ^{b)} 60 MHz- $^1\text{H-NMR}$.

Diphosphinine **23b, c** und Phospharsinine **24b, c**

Phenylphosphan bzw. -arsan reagieren mit **22b** LiNH_2 -katalysiert (Methode B) zu *cis/trans*-**23b** (78:22) bzw. *cis/trans*-**24b** (81:19), die als farblose Öle in 49- bzw. 36proz. Ausbeute isoliert werden. Benzyl-di-1-propinylphosphan (**22c**) reagiert $\text{KOH}/[18]$ -Krone-6-katalysiert (Meth. D) in wesentlich besseren Ausbeuten zu **23c** (71%, *cis/trans* 75:25) und **24c** (82%, *cis/trans* 86:14), die als nicht kristallisierende Öle erhalten werden.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 9) bestätigen auch hier die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P/H}}$ und $^3J_{\text{P/H}}$ die Zuordnung der Isomeren.

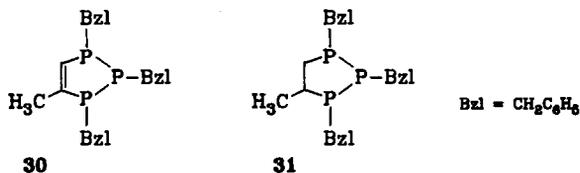
Cyclisierende Addition von Alkylphosphanen R-PH₂ (R = CMe₃, CH₂C₆H₅) an **22a und **c****

Wie schon bei der Darstellung der 1,4-Dihydro-1,4-diphosphinine **11** festgestellt wurde, gelingt die cyclisierende Addition von *tert*-Butyl- und Benzylphosphan an **22** auch nur bei der Basenkatalyse mit KOH/[18]-Krone-6 (Meth. D). *tert*-Butylphosphan liefert mit **22a** 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-dihydro-3,5-dimethyl-1,4-diphosphinin (**23d**) als *cis/trans*-Isomerengemisch (78:22).

In den ¹H-NMR-Spektren von *cis/trans*-**23d** (Tab. 9) weichen die P¹/H², P⁴/H²-Kopplungskonstanten deutlich von den bisher für **11** und **23** beobachteten Werten ab. Im *cis*-Isomeren beträgt $\Sigma^2 J_{P^1/H^2} + {}^3 J_{P^4/H^2} = 37.3$ Hz (gegenüber ≈ 44 Hz), im *trans*-Isomeren 33.1 Hz (gegenüber ≈ 55 Hz). Die ³¹P-Daten für *cis*-**23d** ($\delta(P^1 CMe_3) = -3.3$, $\delta(P^4 CMe_3) = 2.8$, ${}^3 J_{P/P} = 3.1$ Hz) und *trans*-**23d** ($\delta(P^1 CMe_3) = 27.2$, $\delta(P^4 CMe_3) = +5.4$, ${}^3 J_{P/P} = 9.6$ Hz) weichen ebenfalls drastisch von den für **11** und **23a** beobachteten Werten ab. Wahrscheinlich wird die *tert*-Butylgruppe an P⁴ durch die Methylsubstituenten in 3,5-Stellung in die axiale Position gedrückt, so daß die *tert*-Butylgruppen in *cis*-**23a** die (f,f)-, in *trans*-**23a** die (f,e)-Konformation einnehmen (s. Formeln).

Im ¹³C-NMR-Spektrum von *cis*-**23d** treten die Signale für C²/C⁶ und C³/C⁵ durch Kopplung mit P¹ und P⁴ jeweils als dd auf [zur Bezifferung s. Formel *cis*-**23d** auf S. 2383; $\delta = 27.9$ (d, ${}^2 J_{P/C} = 12.3$ Hz, C⁹, C¹¹), 29.1 (dd, ${}^2 J_{P/C} = 12.3$, ${}^3 J_{P/C} = 2.35$ Hz, C⁷), 36.6 (d, ${}^1 J_{P/C} = 14.1$ Hz, C⁸ (C¹⁰)), 37.3 (d, ${}^1 J_{P/C} = 14.1$ Hz, C¹⁰ (C⁸)), 133.2 (dd, ${}^1 J_{P/C} = 17.0$, ${}^2 J_{P/C} = 4.1$ Hz, C², C⁶), 138.5 (dd, ${}^1 J_{P/C} = 20.0$, ${}^2 J_{P/C} = 4.1$ Hz, C³, C⁵)].

Bei der KOH/[18]-Krone-6-katalysierten Umsetzung von Benzyl-di-1-propylphosphan **22c** mit Benzylphosphan kann das erwartete 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin **23e** nicht nachgewiesen werden. Es wird ein gelbes Öl erhalten, bei dem es sich nach dem Massen- und dem ¹H-NMR-Spektrum um ein Gemisch von 1,2,3-Tribenzyl-2,3-dihydro-4-methyl-1*H*-1,2,3-triphosphol (**30**) und der zugehörigen Dihydroverbindung **31** handelt.



Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Versuchen zur Darstellung des 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinins (**11g**), wo ebenfalls nur das Dihydro-triphosphol **20** isoliert werden konnte.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinstickstoff durchgeführt. Alle Lösungsmittel und Reaktionsgefäße wurden mit Stickstoff gespült. — IR: Beckman-Acculab 1. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60, Bruker WM 90 (90 MHz) und WM 250 (250 MHz) mit dem Programm LAOCOON-LAME am Rechner TR 440 der Universität Regensburg berechnet und gezeichnet. — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 90 (22.63 MHz). — $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker WM 250 (101.257 MHz). — NOE-Differenzspektren: Bruker WM 250 (250 MHz). — Massenspektren: Varian MAT CH 5 und 311 A, MS-Abteilung der Betriebseinheit Zentrale Analytik unter Leitung von Herrn Dr. K. Mayer. — Schmelzpunkte: Büchi-Gerät SMP 20, abgeschmolzene Röhrchen unter Schutzgas, unkorrigiert. — Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn G. Wandinger. — Röntgenstrukturanalyse: Vierkreisdiffraktometer Nonius CAD 4, Strahlung $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 71.073$ pm), Auswerteprogramm: Nonius-SDP-Plus 1.0, Methode zur Lösung der Struktur: MULTAN.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diethinylphosphane $\text{RP}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$ (14a–d): Aus 5.30 g (0.22 mol) Magnesium und 24.0 g (0.22 mol) Ethylbromid in 150 ml absol. THF wird die Grignardlösung dargestellt, hierauf wird in 300 ml absol. THF 30 min Acetylen geleitet. Unter weiterem Einleiten von Acetylen tropft man die Ethylgrignardlösung zu, sättigt anschließend nochmals mit Acetylen und erhitzt 30 min zum Sieden. Unter kräftigem Rühren wird die Acetylengrignardlösung bei -30°C zu 100 mmol Dichlorphosphan in 150 ml absol. Diethylether getropft. Nach einigen min beginnt sich ein farbloser Niederschlag abzuscheiden; man rührt noch 5–6 h bei -20°C und arbeitet entsprechend den nachfolgenden Vorschriften auf.

tert-Butyldiethinylphosphan (14a): 15.9 g (100 mmol) tert-Butyldichlorphosphan²⁴⁾ werden wie oben umgesetzt. Nach Hydrolyse mit 150 ml 10proz. wäßriger Ammoniumchloridlösung bei -20°C läßt man auf Raumtemp. kommen, wäscht zweimal mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Solvens im Wasserstrahlvak. bei $0-10^\circ\text{C}$ ab. Der Rückstand wird nach Zusatz von 30 ml Paraffinöl und einer Spatelspitze Hydrochinon im Wasserstrahlvak. über eine verspiegelte Vigreux-Kolonnen (15 cm) destilliert. 14a geht bei $45-46^\circ\text{C}/14$ Torr als farblose Flüssigkeit über, Ausb. 8.40 g (61%). — IR (Film): 3270 ($\equiv\text{CH}$), 2040 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ (t, $^3J_{\text{PH}} = 15.6$ Hz; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.95 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$).

Diethinylphenylphosphan (14b): Aus 17.9 g (100 mmol) Dichlorphenylphosphan. Nach der Aufarbeitung und anschließender Destillation erhält man bei $53-55^\circ\text{C}/0.01$ Torr eine farblose Flüssigkeit, die sich rasch dunkel färbt und sich auch in der Kälte innerhalb weniger Tage zersetzt; Ausb. 8.80 g (56%). — IR (Film): 3285 ($\equiv\text{CH}$), 2040 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.10$ (s, 2H, $\equiv\text{CH}$), 7.30–8.00 (m, 5H, Ph).

Benzylchlorphosphan: In die Lösung von 40.0 g (0.32 mol) Benzylphosphan in 300 ml absol. Chloroform wird bei etwa -30°C ca. 3 h ein kräftiger Phosgenstrom geleitet. Anschließend zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab und destilliert den gelben, öligen Rückstand im Ölpumpenvak. über eine Kurzweg-Destillationsapparatur, wobei die Vorlage mit Trockeneis/Aceton gekühlt wird. Bei $59-61^\circ\text{C}/0.01$ Torr geht Benzylchlorphosphan als farblose Flüssigkeit über, Ausb. 51.3 g (83%).

Benzyl-diethinylphosphan (14c): Aus 19.3 g (100 mmol) Benzylchlorphosphan wie bei 14a. Die Destillation liefert bei $59-60^\circ\text{C}/0.01$ Torr ein farbloses Öl, das spontan kristallisiert, Schmp. 39°C , Ausb. 9.15 g (53%). — IR (KBr): 3280 ($\equiv\text{CH}$), 2035 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). —

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.90$ (s, 2H, $\equiv\text{CH}$), 3.25 (d, $^2J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 7.30 (s, 5H, C_6H_5).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{P}$ (172.2) Ber. C 76.74 H 5.27 Gef. C 76.65 H 5.38

(Diethylamino)diethinylphosphan (**14d**): 17.4 g (100 mmol) Dichlor(diethylamino)phosphan²⁷⁾ werden wie bei **14a** bei -20°C mit Acetylengrignard umgesetzt. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 1–2 h. Mit einer Umkehrfritte wird das abgeschiedene Magnesiumsalz abgetrennt und mehrmals mit absol. Ether gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak. bei 40°C (Badtemp.) wird der Rückstand in einen 250-ml-Rundkolben mit seitlichem Kapillarahahn übergeführt und unter Schutzgas destilliert, **14d** geht bei $50-51^\circ\text{C}/7$ Torr als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 6.60 g (43%). – IR (Film): 3290 ($\equiv\text{CH}$), 2030 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.15$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 3.10 (2 q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, $^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz, 4H, CH_2), 3.15 (s, 2H, $\equiv\text{CH}$).

Allgemeine Vorschrift zur radikalischen Addition von primären Phosphanen bzw. Arsanen an die Diethinylphosphane zu **11** bzw. **12** (Methode A): Man löst je 10.0 mmol primäres Phosphan bzw. Arsan und Diethinylphosphan in 150 ml Benzol oder Methylcyclohexan, versetzt mit einer Spatelspitze AIBN und erhitzt 20 h unter Schutzgas zum Sieden. Nach Abziehen des Solvens im Wasserstrahlvak. wird der ölige Rückstand an SiO_2 mit Benzol chromatographiert und anschließend im Hochvak. destilliert.

Allgemeine Vorschrift zur LiNH_2 -katalysierten cyclisierenden Addition von primären Phosphanen bzw. Arsanen an Diethinylphosphane **14** (Methode B): Zu ca. 30 ml trockenem Ammoniak gibt man unter magnetischem Rühren ca. 300 mg blankes Lithium in kleinen Stücken. Nach 10–15 min katalysiert man durch Zugabe einer Spatelspitze Eisen(III)-nitrat die Bildung von Lithiumamid. Mit einer Spritze werden nun zunächst 10.0 mol primäres Phosphan bzw. Arsan, anschließend 10.0 mmol Diethinylphosphan in 5 ml THF langsam zugegeben. Nach 1 h versetzt man das Reaktionsgemisch mit ca. 500 mg Ammoniumchlorid und läßt das Ammoniak abdampfen. Man nimmt den Rückstand in etwa 15 ml Ether auf, wäscht mit Sauerstoff-freiem Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach Abziehen des Solvens wird wie im einzelnen angegeben aufgearbeitet.

Allgemeine Vorschrift zur $\text{KOH}/[18]$ -Krone-6-katalysierten Addition von primären Phosphanen bzw. Arsanen zu den 1,4-Dihydro-1,4-diphosphininen **11** bzw. 1,4-Dihydro-1,4-phospharsininen **12** (Methode C): Zu gepulvertem KOH und [18]-Krone-6 in absol. Benzol läßt man langsam eine Lösung von äquimolaren Mengen Diethinylphosphan **14** und primärem Phosphan bzw. Arsan in absol. Benzol tropfen. Die farblose Lösung färbt sich dabei unter Erwärmung rot bis schwarz. Nach 12 h Reaktionszeit filtriert man unter Schutzgas von ungelösten Produkten ab und engt ein.

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (**11a**)

Methode A: 1.10 g (10.0 mmol) Phenylphosphan, 1.40 g (10.0 mmol) **14a** und AIBN liefern ein bei $130-140^\circ\text{C}$ (Luftbadtemp.)/0.01 Torr destillierendes, farbloses Öl, das in der Kälte kristallisiert. Farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. $53-57^\circ\text{C}$, Ausb. 1.12 g (45%), Isomerenverhältnis 83:17. Durch 10-malige fraktionierende Kristallisation aus Acetonitril läßt sich das *cis*-Isomere rein erhalten, Schmp. $56-57^\circ\text{C}$. – MS: $m/z = 248$ (80% M^+), 192 (73, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8^+$), 191 (100, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9^+$), 147 (18, $191 - \text{HC}\equiv\text{P}^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{P}_2$ (248.3) Ber. C 67.74 H 7.31 A: Gef. C 67.33 H 7.10

B: Gef. C 67.68 H 7.26

Methode B: 1.10 g (10.0 mmol) Phenylphosphan und 1.40 g (10.0 mmol) **14a** liefern bei 130–140°C/0.01 Torr (Kugelrohrdestillation) ein farbloses Öl, das mit Acetonitril kristallisiert. Isomerenverhältnis 83:17, Schmp. 53–57°C, Ausb. 1.41 g (57%).

Methode C: Mit 2.80 g (20.0 mmol) **14a**, 2.20 g (20.0 mmol) Phenylphosphan, 400 mg Kaliumhydroxid und 30 mg [18]-Krone-6. Nach Chromatographie an SiO₂ mit Benzol wird das gelbe Öl bei 130–140°C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr destilliert. Das farblose Destillat kristallisiert mit Acetonitril, Isomerenverhältnis 82:18, Schmp. 52–57°C, Ausb. 3.20 g (64%). Oxidation von *cis*-**11a** in Ethanol durch Luftsauerstoff (Reaktionszeit 24 h) liefert das Dioxid *cis*-**17a**, Schmp. 259–261°C (aus Ethanol).

C₁₄H₁₈O₂P₂ (280.3) Ber. C 60.00 H 6.47 Gef. C 59.69 H 6.50

1-tert-Butyl-4-phenyl-1,4-diphosphoniabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-dibromid (16a): 375 mg (1.50 mmol) **11a** werden unter Reinststickstoff in 1.40 g (7.50 mmol) 1,2-Dibromethan gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbad langsam auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 10 ml 1-Propanol wird die Lösung 2 h zum Sieden erhitzt. Man engt auf die Hälfte ein und läßt auf Raumtemp. kommen. Der dabei ausfallende, kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 268°C (Zers.), Ausb. 350 mg (53%).

C₁₆H₂₂BrP₂ (436.1) Ber. C 44.07 H 5.08 Gef. C 43.55 H 5.30

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-phospharsinin (12a)

Methode A: 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan, 1.40 g (10.0 mmol) **14a** und eine Spatelspitze AIBN liefern bei 150–160°C (Badtemp.)/0.01 Torr ein farbloses Öl, das schnell kristallisiert. Farblose Kristalle, Isomerenverhältnis 82:18, Schmp. 47–52°C (aus Acetonitril); Ausb. 1.81 g (62%). Durch 10maliges Umkristallisieren aus Acetonitril wird das als Hauptprodukt erhaltene Isomere *cis*-**12a** rein erhalten, Schmp. 51–52°C. – MS: *m/z* = 292 (57%, M⁺), 236 (26, [M – C₄H₈]⁺), m* = 189.13), 191 (3, [235 – HC≡P]⁺), 177 (3, [235 – C₂H₃P]⁺), 133 (15, [235 – C₂H₃As]⁺), 129 (45, C₁₀H₉⁺).

C₁₄H₁₈AsP (292.2) Ber. C 57.55 H 6.21 Gef. C 57.58 H 6.20

Methode B: 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan und 1.40 g (10.0 mmol) **14a** liefern bei 150–160°C/0.01 Torr (Kugelrohrdestillation) ein farbloses Öl, das mit Acetonitril kristallisiert. Isomerenverhältnis 82:18, Schmp. 44–52°C, Ausb. 1.61 g (55%).

Methode C: 2.80 g (20.0 mmol) **14a**, 3.10 g (20.0 mmol) Phenylarsan und 400 mg KOH/30 mg [18]-Krone-6 liefern nach Aufarbeitung, Chromatographie an SiO₂/Benzol und Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 150–160°C (Badtemp.)/0.01 Torr **12a** als farbloses Öl, das schnell kristallisiert, Isomerenverhältnis 83:17, Schmp. 53–57°C, Ausb. 4.62 g (79%).

C₁₄H₁₈AsP (292.2) Ber. C 57.55 H 6.21 Gef. C 57.37 H 6.21

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-phospharsinin-1-oxid (18a): Durch Oxidation von *cis*-**12a** in Ethanol mit Luftsauerstoff (24 h Durchleiten von Luft). Ausb. nahezu quantitativ, Schmp. 128–130°C (aus Ethanol).

C₁₄H₁₈AsOP (308.2) Ber. C 54.55 H 5.84 Gef. C 52.00 H 5.83

1-tert-Butyl-4-[4-(dimethylamino)phenyl]-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (11b)

Methode A: 1.53 g (10.0 mmol) [4-(Dimethylamino)phenyl]phosphan und 1.40 g (10.0 mmol) **14a** liefern bei 160–170°C/0.01 Torr ein farbloses Öl, das aus Methanol kristallisiert, Isomerenverhältnis 75:25, Schmp. 66–70°C, Ausb. 1.54 g (53%). Durch fraktionierende Umkristallisation aus Methanol wird *cis*-**11b** rein erhalten, Schmp. 69–70°C. – MS:

$m/z = 291$ (44%, M^+), 234 (100, $[M - C_4H_9]^+$), 172 (13, $[M - (Me_2NC_6H_3)]^+$), 153 (36, $[234 - C_4H_2P]^+$), 121 (40, $[Me_2NC_6H_5]^+$).

$C_{16}H_{23}NP_2$ (291.3) Ber. C 65.97 H 7.96 N 4.81
Gef. C 65.68 H 7.79 N 4.92

Methode B: Die gleiche Ansatzgröße wie oben liefert **11b** als farbloses Öl, das aus Methanol kristallisiert, Isomerenverhältnis 75:25, Schmp. 64–70°C, Ausb. 1.60 g (55%).

Methode C: Aus 1.40 g (10.0 mmol) **14a**, 1.53 g (10.0 mmol) [4-(Dimethylamino)phenyl]-phosphan, 400 mg KOH und 30 mg [18]-Krone-6; die Chromatographie an SiO_2 mit Benzol liefert nach der Aufarbeitung bei 160–170°C/0.01 Torr (Kugelrohrdestillation) **11b** als farbloses Öl, das spontan kristallisiert, Isomerenverhältnis 75:25, Schmp. 66–70°C, Ausb. 1.74 g (60%).

1-Benzyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (11c): Nach Methode C liefern 3.45 g (20.0 mmol) **14c**, 2.20 g (20 mmol) Phenylphosphan und 400 mg KOH mit 30 mg Kronenether ein Rohprodukt, aus dessen benzolischer Lösung *cis*-**11c** auskristallisiert. Die Mutterlauge wird eingengt und an SiO_2 mit Benzol chromatographiert. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert mit Acetonitril (Isomerenverhältnis 92:8). Umkristallisation aus Acetonitril/Petrolether 50–70°C liefert reines *cis*-**11c**, Schmp. 94–95°C, Ausb. 4.12 g (73%). Nach 30 min Erhitzen von *cis*-**11c** auf 150–160°C erhält man das *cis/trans*-Isomerenmisch (90:10). – MS: $m/z = 282$ (24, M^+), 191 (100, $[M - ^\cdot C_7H_7]^+$), 147 (10, $[191 - HC \equiv P]^+$), 133 (6, $[191 - C_2H_3P]^+$), 129 (23, $C_{10}H_9$).

$C_{17}H_{16}P_2$ (282.3) Ber. C 72.34 H 5.71 Gef. C 72.01 H 5.74

1-Benzyl-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-phospharsinin (12c): Nach Methode C aus 1.72 g (10.0 mmol) **14c**, 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan und 300 mg KOH/30 mg [18]-Krone-6. Nach der Aufarbeitung wird die benzolische Lösung auf etwa 1/3 eingengt, dabei kristallisiert **12c** in Form farbloser, langer Nadeln aus, Schmp. 124.5–125.5°C (aus Acetonitril), Ausb. 1.08 g (33%); 30 min Erhitzen von *cis*-**12c** auf 150°C liefert das *cis/trans*-Isomerenmisch (90:10). – MS: $m/z = 326$ (30, M^+), 235 (100, $[M - ^\cdot C_7H_7]^+$), 191 (4, $[235 - HC \equiv P]^+$), 177 (4, $[235 - C_2H_3P]^+$), 133 (13, $[235 - C_2H_3As]^+$), 129 (45, $C_{10}H_9$).

$C_{17}H_{16}AsP$ (326.2) Ber. C 62.59 H 4.94 Gef. C 62.62 H 4.85

1-(Diethylamino)-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-diphosphinin (11d): Nach Methode C aus 3.06 g (20.0 mmol) **14d**, 2.20 g (20.0 mmol) Phenylphosphan und 400 mg KOH/30 mg [18]-Krone-6. Nach der Aufarbeitung liefert die Chromatographie an SiO_2 mit Ether ein farbloses Öl (Isomerenverhältnis 92:8), Ausb. 2.21 g (42%). – MS: $m/z = 263$ (82, M^+), 192 (32, $[M - CH_2CH=NC_2H_5]^+$), 191 (100, $[M - ^\cdot NEt_2]^+$), 180 (16, $[M - C_4H_4P]^+$), 143 (45, $[M - C_6H_5C_2H_5N]^+$), 141 (77, $[M - C_6H_5 - CH \equiv P - H]^+$), 133 (19, $[191 - C_2H_3P]^+$), 129 (64, $C_{10}H_9$).

$C_{14}H_{19}NP_2$ (263.3) Ber. C 63.87 H 7.27 Gef. C 62.95 H 7.04

1-(Diethylamino)-1,4-dihydro-4-phenyl-1,4-phospharsinin (12d): Nach Methode C aus 1.53 g (10.0 mmol) **14d**, 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan, 300 mg KOH und 30 mg [18]-Krone-6. Die chromatographische Aufarbeitung an SiO_2 mit Ether liefert **12d** als farbloses Öl (Isomerenverhältnis 92:8), das in der Kälte langsam kristallisiert, Schmp. 112–115°C, Ausb. 2.50 g (81%). – MS: $m/z = 307$ (100, M^+), 236 (28, $[M - CH_3CH=NC_2H_5]^+$), 235 (57, $[M - ^\cdot NEt_2]^+$), 191 (3, $[235 - HC \equiv P]^+$), 177 (4, $[235 - C_2H_3P]^+$), 133 (18, $[235 - C_2H_3As]^+$), 129 (58, $C_{10}H_9$).

$C_{14}H_{19}AsNP$ (307.2) Ber. C 54.74 H 6.23 Gef. C 54.48 H 6.30

1-Benzyl-4-tert-butyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (11e): Nach Methode C aus 2.80 g (20.0 mmol) **14a**, 2.50 g (20.0 mmol) Benzylphosphan, 800 mg KOH und 100 mg [18]-Krone-6. Die chromatographische Aufarbeitung des dunklen öligen Rückstands an SiO₂ mit Benzol liefert ein schwach gefärbtes Öl, das in der Kälte langsam kristallisiert (Isomerenverhältnis 84:16), Schmp. 54–60°C, Ausb. 2.89 g (54%). Durch mehrfache fraktionierende Umkristallisation aus Acetonitril wird *cis-11e* rein erhalten, Schmp. 64–66°C, Ausb. 2.20 g (42%). Bei 1 h Erhitzen von *cis-11e* auf 150°C bildet sich das Isomerenmischung *cis/trans*-80:20 zurück. – MS: $m/z = 262$ (65, M⁺), 228 (14, [M – PH]⁺), 205 (11, [M – C₄H₉]⁺), 171 (100, [M – C₇H₇]⁺), 115 (17, [171 – C₄H₈]⁺).

C₁₅H₂₀P₂ (262.3) Ber. C 68.69 H 7.69 Gef. C 68.38 H 7.38

1,4-Di-tert-butyl-1,4-dihydro-1,4-diphosphinin (11f): Methode C, 2.76 g (20.0 mmol) **14a**, 1.80 g (20.0 mmol) *tert*-Butylphosphan³⁵, 800 mg KOH, 100 mg [18]-Krone-6. Die Chromatographie des schwarzen Rohproduktes an SiO₂ mit Benzol liefert ein dunkles Öl, das bei 80–90°C (Badtemp.)/2 · 10⁻⁵ Torr als farbloses Öl übergeht, das schnell kristallisiert (Isomerenverhältnis 65:35), Schmp. 70–75°C, Ausb. 365 mg (8%). – MS: $m/z = 228$ (40%, M⁺), 171 (98, [M – C₄H₉]⁺), 115 (100, [171 – C₄H₈]⁺, $m^* = 77.3$).

C₁₂H₂₂P₂ (228.3) Ber. C 63.14 H 9.72 Gef. C 62.88 H 9.65

1,2,3-Tribenzyl-2,3-dihydro-1H-1,2,3-triphosphol (20): Nach Methode C aus 3.45 g (20.0 mmol) **14c**, 2.50 g (20.0 mmol) Benzylphosphan mit 800 mg KOH und 100 mg [18]-Krone-6. Die Chromatographie des schwarzen Rohproduktes an SiO₂ mit Benzol liefert ein dunkles Öl, das im rotierenden Kugelrohr bei 250°C (Luftbadtemp.)/7 · 10⁻⁵ Torr blaßgelb übergeht, Ausb. 500 mg (7%). – MS (70 eV): $m/z = 392$ (25%, M⁺), 301 (53, M – C₇H₇), 304 (100, (C₆H₅CH₂)₃P⁺), 213 (73, 304 – C₇H₇), 214 (73, (C₆H₅CH₂)₂PH⁺), 123 (73, 214 – C₇H₇). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 3.00 (m, 6H, CH₂), 6.30 (t, $J_{PH} = 22$ Hz, 2H, Vinyl-H), 7.00–7.50 (m, 15H, Ph).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Di-1-propinylphosphane 22a–c: In die aus 5.30 g (0.22 mol) Magnesium und 24.0 g (0.22 mol) Ethylbromid in 130 ml absol. THF dargestellte Grignardlösung leitet man bei Raumtemp. 12.0 g (0.30 mol) Propin. Man rührt 2 h bei Raumtemp., erhitzt 30 min zum Sieden und tropft nach Abkühlen unter Rühren 10 mmol Dichlorphosphan in 100 ml absol. Ether zu. Nach 2 h Reaktionszeit bei 25°C und 30 min in der Siedehitze filtriert man nach Erkalten vom ausgefallenen Mg-Salz ab (Umkehrfritte) und engt auf etwa 100 ml ein. Nach erneutem Abfiltrieren ausgefallener Salze wird destillativ oder chromatographisch aufgearbeitet.

tert-Butyldi-1-propinylphosphan (22a): Destillation in einer Kurzweg-Destillationsapparatur liefert bei 64–66°C/0.01 Torr ein farbloses Öl, das in der Kälte kristallisiert, Ausb. 14.5 g (87%), Schmp. 30–31°C. – IR (Film): 2200, 2280 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (d, ³J_{PH} = 14 Hz; 9H, C(CH₃)₃), 2.15 (d, ⁴J_{PH} = 6.0 MHz; 6H, CH₃).

Phenyldi-1-propinylphosphan (22b): Durch Destillation erhält man bei 130–140°C/0.05 Torr eine farblose Flüssigkeit, Ausb. 16.0 g (85%). – IR (Film): 2100 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.86 (d, ⁴J_{PH} = 2 Hz; 6H, CH₃), 7.2–7.8 (m, 5H, C₆H₅).

Benzyl-di-1-propinylphosphan (22c): Das Rohprodukt wird an SiO₂ mit Benzol chromatographiert. Nach Abziehen des Solvens erhält man ein farbloses Öl, Ausb. 11.2 g (56%). – IR (Film): 2180 cm⁻¹ (C≡C). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.90 (d, ⁴J_{PH} = 2.0 Hz; 6H, CH₃), 3.15 (d, ²J_{PH} = 4.0 Hz; 2H, CH₂), 7.25 (s, C₆H₅).

Allgemeine Methoden zur cyclisierenden Addition von primären Phosphanen und Arsanen an die Di-1-propinylphosphane 22

Durch AIBN katalysierte Addition: *Methode A* (s. oben).

Durch LiNH_2 in flüssigem Ammoniak katalysierte Umsetzung: *Methode B* (s. oben).

Durch $\text{KOH}/[18]$ -Krone-6 katalysierte Addition: *Methode D* (Variante von Methode C (s. oben)).

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Lösung von 10.0 mmol Phosphan **22** und 10 mmol Phosphan bzw. Arsan in 30 ml Benzol/THF (1:1) unter Reinststickstoff färbt sich nach Zugabe von ca. 500 mg gepulvertem KOH und 50–100 mg [18]-Krone-6 intensiv gelb. Man erwärmt 48 h auf 50–60°C. Die dunkelrote Reaktionslösung wird filtriert und destillativ aufgearbeitet.

4-tert-Butyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-1-phenyl-1,4-diphosphinin (23a) und 1-tert-Butyl-2-ethyliden-2,3-dihydro-4-methyl-3-phenyl-1H-1,3-diphosphol (25a): 1.66 g (10.0 mmol) **22a** und 1.10 g (10.0 mmol) Phenylphosphan werden nach Meth. A umgesetzt. Die Chromatographie an SiO_2 mit Benzol und anschließende Destillation bei 125°C/3 · 10⁻⁵ Torr liefert ein gelbes Öl, das sich nach der ¹H-NMR-Analyse zu 34% aus **23a** und 66% aus **25a** zusammensetzt; Ausb. 1.16 g (42%). Durch Chromatographie an SiO_2 mit Pentan/Benzol (9:1) läßt sich **25a** rein isolieren, farbloses Öl. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.02 (d, ³*J*_{P/H} = 12 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 1.89 (t, ³*J*_{P/H} = 1.5 Hz, 3H, CH₃ (endo)), 1.91 (d, ³*J*_{P/H} = 13 Hz, 3H, CH₃ (exo)), 5.47 (d, ²*J*_{P/H} = 32 Hz, 1H, Vinyl-H (endo)), 6.28 (d, ³*J*_{P/H} = 12 Hz, 1H, Vinyl-H (exo)), 7.0–7.4 (m, 5H, Ph).

23a nach Methode B: 1.66 g (10.0 mmol) **22a** und 1.10 g (10.0 mmol) Phenylphosphan werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Chromatographie an SiO_2 mit Benzol und anschließende Destillation bei 120–130°C (Badtemp.)/4 · 10⁻⁵ Torr liefert *cis/trans-23a* als farbloses Öl, das mit Acetonitril kristallisiert (Isomerenverhältnis 55:45), Schmp. 83–89°C, Ausb. 1.41 g (51%). Durch mehrmalige fraktionierende Umkristallisation aus Acetonitril erhält man *cis-23a* rein, Schmp. 90–92°C. — MS: *m/z* = 276 (33%, M⁺), 220 (50, [M – C₄H₈]⁺) 166 (100, [220 – C₄H₆]⁺).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{P}_2$ (276.3) Ber. C 69.55 H 8.03 Gef. C 69.77 H 7.80

23a nach Methode D: 1.66 g (10.0 mmol) **22a**, 1.10 g (10.0 mmol) Phenylphosphan, 500 mg KOH, 50 mg [18]-Krone-6. Nach der chromatographischen Aufarbeitung an SiO_2 mit Benzol liefert die Destillation des gelben Öls im rotierenden Kugelrohr bei 150–160°C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr *cis/trans-23a* als farbloses Öl (Isomerenverhältnis 50:50), Ausb. 1.80 g (65%). Durch mehrfache Umkristallisation aus Acetonitril wird *cis-23a* in farblosen plättchenförmigen Kristallen rein erhalten, Schmp. 90–92°C (aus Acetonitril).

4-tert-Butyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-1-phenyl-1,4-diphosphinin-1,4-dioxid (cis- und trans-28a): Durch Oxidation von *cis-23a* in Ethanol mit Luftsauerstoff (24 h Durchleiten von Luft) läßt sich das *cis*-Dioxid **28a** nahezu quantitativ darstellen, Schmp. 292–294°C (aus Ethylacetat/Acetonitril).

Aus den auf gleiche Weise erhaltenen Oxiden **28a** des Isomeregemisches *cis/trans-23a* läßt sich durch fraktionierende Umkristallisation aus Ethylacetat/Acetonitril reines *cis-28a* abtrennen, durch präparative Dünnschichtchromatographie an Al_2O_3 mit Essigester/Pyridin (1:1) wird *trans-28a* rein erhalten, Schmp. 268–269°C (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): *cis-28a*: δ = 1.26 (d, ³*J*_{P/H} = 16 Hz, 9H, C(CH₃)₃), 2.06 (d, ³*J*_{P/H} = 11 Hz, 6H, CH₃), 6.60 (dd, ²*J*_{P/H} = 34, ³*J*_{P/H} = 11 Hz, Ph). — *trans-28a*: δ = 1.25 (d,

$^3J_{P/H} = 15$ Hz, 9H, C(CH₃)₃), 2.11 (d, $^3J_{P/H} = 11$ Hz, 6H, CH₃), 6.70 (dd, $^2J_{P/H} = 34$, $^3J_{P/H} = 12$ Hz, Ph).

C₁₆H₂₂O₂P₂ (308.3) Ber. C 62.33 H 7.19 Gef. C 62.20 H 7.13

4-tert-Butyl-2,6-dimethyl-1-phenyl-1,4-diphosphoniabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-dibromid (**27**): Durch Umsetzung von 0.50 g (1.80 mmol) *cis*-**23a** und 1.70 g (9.00 mmol) 1,2-Dibromethan analog der Darstellung von **16a**, Ausb. 755 mg (90%), Schmp. 211–213°C. Aus dem Isomerenmisch *cis/trans*-**23a** werden 460 mg **27** (55%) erhalten.

C₁₈H₂₆Br₂P₂ (464.2) Ber. C 46.58 H 5.21 Br 34.43 Gef. C 46.20 H 5.61 Br 33.99

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-3,5-dimethyl-4-phenyl-1,4-phospharsinin (**24a**) und *1-tert-Butyl-2-ethyliden-2,3-dihydro-4-methyl-3-phenyl-1H-1,3-phospharsol* (**26a**): 2.00 g (10.0 mmol) **22a** und 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan werden entsprechend Methode A miteinander umgesetzt. Die Chromatographie an SiO₂ mit Benzol und anschließende Destillation bei 120–130°C (Badtemp.)/6 · 10⁻⁵ Torr liefert ein hellgelbes Öl, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum zu 66% aus dem Fünfring **26a** und zu 34% aus dem Sechsringaddukt **24a** besteht, Ausb. 1.73 g (54%).

24a nach Methode B: 1.66 g (10.0 mmol) **22a** und 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan werden nach Methode B umgesetzt. Die Chromatographie an SiO₂ mit Benzol und anschließende Destillation bei 120–130°C (Badtemp.)/6 · 10⁻⁵ Torr liefert *cis/trans*-**24a** als farbloses Öl, das mit Acetonitril kristallisiert (Isomerenverhältnis 60:40, Schmp. 70–83°C), Ausb. 3.01 g (95%). Durch fraktionierende Umkristallisation aus Acetonitril erhält man reines *cis*-**24a**, Schmp. 80–83°C. – MS: *m/z* = 320 (8%, M⁺), 280 (100, [M – C₄H₈]⁺), 279 (56, [M – C₄H₉]⁺), 203 (20, [280 – C₆H₅]⁺).

C₁₆H₂₂AsP (320.2) Ber. C 60.01 H 6.92 Gef. C 59.68 H 6.96

1-tert-Butyl-1,4-dihydro-3,5-dimethyl-4-phenyl-1,4-phospharsinin-1-oxid (*cis*-**29a**): Beim Durchleiten von Luft durch die ethanolsche Lösung von **24a** (**24 h**) erhält man in quantitat. Ausb. das Monoxid *cis*-**29a**, Schmp. 202–204°C.

C₁₆H₂₂AsOP (336.2) Ber. C 57.15 H 6.59 Gef. C 57.14 H 6.54

24a nach Methode D: Aus 1.66 g (10.0 mmol) **22a**, 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan und 500 mg KOH/50 mg [18]-Krone-6. Die Chromatographie an SiO₂ mit Benzol liefert *cis/trans*-**24a** als gelbes Öl (Isomerenverhältnis 56:44), Ausb. 2.30 g (72%). Durch mehrfache Umkristallisation aus Acetonitril wird *cis*-**24a** rein erhalten, Schmp. 81–82°C.

1,4-Dihydro-2,6-dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-diphosphinin (**23b**): 1.10 g (10.0 mmol) Phenylphosphan und 1.86 g (10.0 mmol) **22b** werden entsprechend Methode B umgesetzt. Die Chromatographie an SiO₂ mit Benzol und Destillation bei 135–140°C/3 · 10⁻⁵ Torr liefert **23b** als gelbes Öl (Isomerenverhältnis 78:22), Ausb. 1.45 g (49%).

C₁₈H₁₈P₂ (296.3) Ber. C 72.97 H 6.12 Gef. C 72.90 H 5.68

1,4-Dihydro-3,5-dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-phospharsinin (**24b**): 1.86 g (10.0 mmol) **22b** und 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan werden entsprechend Methode B umgesetzt. Chromatographie an SiO₂ mit Benzol und Destillation bei 170°C/4 · 10⁻⁴ Torr liefert *cis/trans*-**24b** als farbloses Öl (Isomerenverhältnis 81:19), Ausb. 1.22 g (36%).

C₁₈H₁₈AsP (340.2) Ber. C 63.54 H 5.33 Gef. C 64.22 H 5.13

4-Benzyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-1-phenyl-1,4-diphosphinin (**23c**): Nach Methode D aus 2.00 g (10.0 mmol) Benzyl-di-1-propinylphosphan (**22c**), 1.10 g (10.0 mmol) Phenylphosphan und 500 mg KOH/60 mg [18]-Krone-6. Chromatographie an SiO₂ mit Benzol liefert das Produkt als blaßgelbes Öl, Ausb. 2.20 g (71%), *cis/trans* = 86:14. – MS: *m/z* = 310 (45,

M⁺), 219 (100, [M - ·C₇H₇]⁺), 179 (22, [219 - C₃H₄]⁺), 139 (24, [179 - C₃H₄]⁺), 91 (35, C₇H₇⁺).

1-Benzyl-1,4-dihydro-3,5-dimethyl-4-phenyl-1,4-phospharsinin (24c): Nach Methode D aus 2.00 g (10.0 mmol) **22c**, 1.54 g (10.0 mmol) Phenylarsan und 500 mg KOH/60 mg [18]-Krone-6. Chromatographie an SiO₂ mit Benzol liefert das Produkt als blaßgelbes Öl, Ausb. 2.90 g (82%), *cis/trans* 86:14. — MS: *m/z* = 354 (77%, M⁺), 279 (5, [M - As]⁺), 263 (100, [M - ·C₇H₇]⁺), 222 (10, [263 - ·C₃H₅]⁺), 182 (34, [222 - ·C₃H₄]⁺), 157 (27, C₇H₇⁺).

1,4-Di-tert-butyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-1,4-diphosphinin (23d): Nach Methode D mit 1.66 g (10.0 mmol) **22a**, 900 mg (10.0 mmol) *tert*-Butylphosphan und 800 mg KOH/100 mg [18]-Krone-6. Die Chromatographie an SiO₂ mit Benzol liefert ein blaßgelbes Öl, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum noch Edukt enthält. Nach Überschichten mit einigen ml Acetonitril kristallisiert *cis/trans*-**23d** nach einigen Tagen in farblosen, plättchenförmigen Kristallen aus (Isomerenverhältnis 78:22). Ausb. 1.08 g (42%), Schmp. 107–109°C. — MS: *m/z* = 256 (7%, M⁺), 199 (21, [M - ·C₄H₉]⁺, *m** = 154.69); 172 (14, [199 - C₂H₃]⁺), 143 (46, [199 - C₄H₈]⁺, *m** = 102.76); 116 (100, [172 - C₄H₈]⁺).

C₁₄H₂₆P₂ (256.3) Ber. C 65.61 H 10.22 Gef. C 65.66 H 10.22

Umsetzung von Benzyl-di-1-propinylphosphan (22c) mit Benzylphosphan nach Methode D: Aus 2.00 g (10.0 mmol) **22c**, 1.25 g (10.0 mmol) Benzylphosphan und 800 mg KOH/100 mg [18]-Krone-6. Chromatographie an SiO₂ mit Benzol liefert ein gelbes Öl, das bei 250°C/2 · 10⁻⁵ Torr (Kugelrohrdestillation) übergeht, Ausb. 1.20 g (30%). Gemisch aus *1,2,3-Tribenzyl-2,3-dihydro-4-methyl-1H-1,2,3-triphosphol (30)* und *1,2,3-Tribenzyl-4-methyl-1,2,3-triphospholan (31)*.

30, MS: *m/z* = 406 (15%, M⁺), 315 (100, [M - ·C₇H₇]⁺), 275 (15, [315 - C₃H₇]⁺). ¹H-NMR (250 MHz); δ = 1.94 (d, ³J_{P/H} = 1.7 Hz, 3H, CH₃), 2.8–3.2 (m, ²J_{P/H} = 3.9 Hz, 6H, CH₂), 7.05–7.35 (m, 16H, Vinyl-, Phenyl-H).

31, MS: *m/z* = 408 (19%, M⁺), 317 (100, [M - ·C₇H₇]⁺), 275 (13, [317 - C₃H₆]⁺).

- 1) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 947 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 944 (1967).
- 2) G. Märkl, *Angew. Chem.* **78**, 907 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 846 (1966).
- 3) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.* **79**, 475 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 458 (1967).
- 4) A. J. Ashe III, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3293 (1971).
- 5) G. Märkl und F. Kneidl, *Angew. Chem.* **85**, 990 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 931 (1973).
- 6) G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 919.
- 7) G. Märkl und D. Matthes, *Angew. Chem.* **84**, 1069 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1019 (1972).
- 8) K. Seinsche, Dissertation, Univ. Regensburg, in Vorbereitung.
- 9) C. C. Krespan, B. C. McKusick und T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1515 (1960).
- 10) Y. Kobayashi, J. Kamadaki, A. Ohsawa und H. Hamana, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3715.
- 11) G. Märkl und K.-H. Heier, *Angew. Chem.* **84**, 1067 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1017 (1972).
- 12) G. Märkl, K. Hock und L. Merz, *Chem. Ber.* **117**, 763 (1984).
- 13) G. Märkl, D. E. Fischer und H. Olbrich, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 645.
- 14) G. Märkl in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. E 1, S. 77ff., Georg-Thieme-Verlag Stuttgart 1982.
- 15) G. Märkl und H. Pothast, *Angew. Chem.* **79**, 58 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 86 (1967).

- 16) G. Märkl und H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3257.
17) G. Märkl und G. Dannhardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1455.
18) M. Schoufs, J. Meijer, P. Vermeer und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 241 (1974).
19) H. O. Berger und H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 641 (1975).
20) G. Märkl, D. Matthes, A. Donaubauer und H. Baier, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3171.
21) G. Märkl, H. Baier und R. Liebl, *Synthesis* **1977**, 842.
22) W. Voskuil und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 993 (1962).
23) W. Voskuil, Dissertation, Universität Utrecht **1963**.
24) W. Voskuil und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 302 (1963).
25) W. Weiß, Dissertation, Universität Regensburg **1978**.
26) M. C. Charrier und M. P. Simmonin, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **264**, 995 (1967).
27) A. B. Burg und P. J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1107 (1958).
28) M. Davis und F. G. Mann, *J. Chem. Soc. C* **1964**, 3770.
29) J. Chatt und F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1184.
30) A. A. Bothner-By und S. Castellano, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964); C. W. Haig, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **4**, 311 (1971).
31) G. Schiemenz, *Chem. Ber.* **98**, 65 (1965).
32) L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958).
33) A. W. Overhauser, *Phys. Rev.* **89**, 689 (1953); **92**, 411 (1956); J. H. Noggle und R. E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, New York **1971**; W. v. Philipsborn, *Angew. Chem.* **83**, 470 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 472 (1971); R. Benn, J. Klein, A. Rufinska und G. Schroth, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1595 (1981); G. Kotovych und G. H. M. Aarts, *Org. Magn. Reson.* **18**, 77 (1982).
34) S. I. Featherman und L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1699 (1973); S. I. Featherman, S. O. Lee, L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **39**, 2899 (1974); S. I. Featherman und L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4349 (1975); *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1955; A. T. McPhail, J. J. Breen und L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2574 (1971); A. T. McPhail, J. J. Breen, J. H. Somers, J. L. H. Steel und L. D. Quin, *Chem. Commun.* **1971**, 1020.
35) G. Becker, O. Mundi, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 42 (1978).
36) R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275, 2282 (1964).
37) C. Charrier, J. Guilhem und F. Mathey, *J. Org. Chem.* **46**, 3 (1981); W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2306 (1964); A. Ecker und U. Schmidt, *Chem. Ber.* **106**, 1453 (1973); R. Appel und V. Barth, *Tetrahedron Lett.* **21**, 1923 (1980).
38) Y. Kobayashi, S. Fujino und J. Kamadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2465 (1981).

[196/84]