

Reaktivität von Cyclopentenyl-Anion-analogen Heterocyclen: Homophosphole – Synthese, 1,5-Elektrocyclisierung, Inversion am Phosphor-Atom [☆] [1]

Frank-Gerrit Klärner^{*(†)}, Dirk Oebels und William S. Sheldrick

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, 4630 Bochum 1

Eingegangen am 27. Juli 1992

Key Words: Homophospholes / Phospholes, 4,5-dihydro-, optically active / 1,5-Electrocyclization / Phosphomethine ylides / Inversion at the phosphorus atom

Reactivity of Cyclopentenyl-Anion-Analogous Heterocycles: Homophospholes – Synthesis, 1,5-Electrocyclization, and Inversion at the Phosphorus Atom [☆] [1]

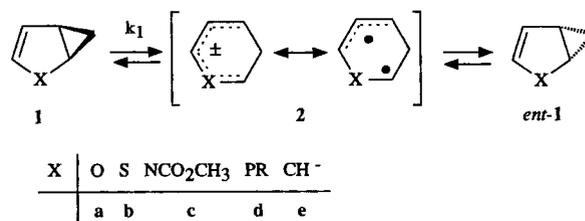
The key step of a novel homophosphole synthesis is the reaction of phospholes **3a–d** with diazomethane in the presence of water leading to the oxidized 1,3-dipolar cycloadducts *anti-7a–d*. The 1,5-electrocyclization of homophosphole was observed by the temperature-dependent rate of racemization of optically active *anti-8b* ($\Delta H^\ddagger = (31.24 \pm 0.59)$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -(2.32 \pm 1.47)$ cal/mol K). In order to determine the activation parameters for the inversion at the phosphorus atom a (60:40) mixture of *syn*- and *anti*-homophosphole *syn*- and *anti-8b* was prepared by H₂O₂ oxidation of *anti-8b* complexed by CuCl and subsequent reduction with Cl₃SiH. The enantio-merization [(+)-*anti-8b* → (–)-*anti-8b*] proceeds at 169.5°C 22 times faster than the inversion at the phosphorus atom (*anti-8b* → *syn-8b*). This shows unambiguously that the electro-

cyclic ring opening does not require a planar configuration at the phosphorus atom and can start from the nonplanar *anti* configuration due to a dihedral angle of ca. 0° between the orbital of the lone pair at the phosphorus atom and the cyclopropane Walsh orbitals favourable for a strong electronic interaction in this configuration. From the comparison of the activation parameters for the inversion at the phosphorus atom in the homophosphole (*syn-8b* ⇌ *anti-8b*) and the dihydrophosphole [(–)-**23** ⇌ (+)-**23**] one can extrapolate, that the homoaromatic resonance stabilization in the planar homophosphole is small (ca. –2 kcal/mol) contrary to the surprisingly large aromatic stabilization in the planar phosphole (ca. –20 kcal/mol).

Carbonylylide, Thiocarbonylylide und Azomethinylylide – die Produkte einer elektrocyclischen Oxiran-, Thiiran- oder Aziridin-Ringöffnung – haben u.a. als Partner in 1,3-dipolaren Cycloadditionen erhebliches Interesse gefunden^[2]. Die 1,5-elektrocyclische Ringöffnung der mit dem Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anion **1e** isoelektronischen Heterocyclen – Homofuran **1a**, Homothiophen **1b** und Homopyrrol **1c** – führt jeweils zu einem Produkt, das als vinyloges Carbonyl-, Thiocarbonyl- bzw. Azomethinylylid **2a**, **2b** bzw. **2c** aufgefaßt werden kann^[3]. Bei 120°C erfolgt die Ringöffnung im Homothiophen **1b** 63 100mal und die im Homopyrrol **1c** 72mal schneller als die im Homofuran **1a**. Der außergewöhnlich große Effekt des Schwefel-Atoms könnte seine Ursache darin haben, daß Carbonylylid-artige Intermediate mit Heteroatomen der zweiten Achterperiode stabiler sind als solche mit den entsprechenden Heteroatomen der 1. Achterperiode, ähnlich wie die Ylide, die durch basische Protonen-Abstraktion aus Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphonium-Salzen generiert werden^[4]. Nach quantenmechanischen Berechnungen sollte das Carbonylylid einen hohen Diradikal-Charakter besitzen^[5]. Es stellt sich nun die Frage, ob Phosphor als ein weiteres Element der zweiten Achterperiode das entsprechende Ylid ähnlich stark wie Schwefel stabilisiert. Von den Phosphomethinylyliden sind bisher nur

einige wenige hochsubstituierte Vertreter bekannt^[6], die keine Auskunft über die angesprochenen relativen Stabilitäten geben. Wir berichten hier über eine neuartige Synthese von Homophospholen und ihre 1,5-elektrocyclische Ringöffnung, die konkurrierend zur Inversion am Phosphor-Atom stattfindet.

Schema 1



1. Homophosphol-Synthesen

Als erstes und bisher einziges bekanntes Homophosphol-Derivat wurde 1965 1,2,3-Triphenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan an 1,2,5-Triphenylphosphol-1-oxid, nachfolgende N₂-Eliminierung und Desoxygenierung hergestellt^[7]. Für den geplanten Vergleich von Homophosphol **1d** mit Homofuran **1a**, Homothiophen **1b** und Homopyrrol **1c** benötigt man das Stammsystem bzw. die Derivate, die nicht

[†] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität (GH) Essen, Universitätsstr. 5, 4300 Essen.

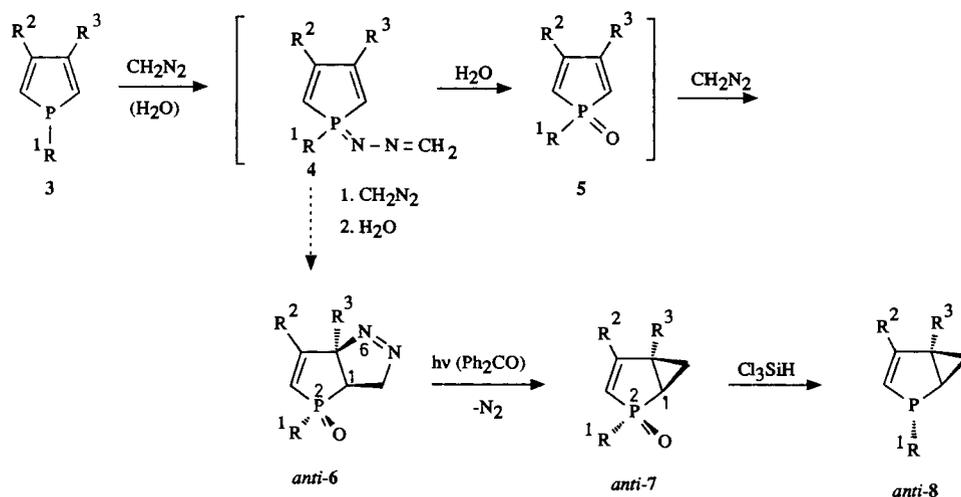
mit konjugationsfähigen Gruppen substituiert sind. Der oben angegebene Syntheseweg ist allerdings auf solche Verbindungen nicht ohne weiteres übertragbar, da die Oxide **5** der „einfachen“ Phosphole **3** nicht stabil sind und rasch zu den Diels-Alder-Addukten **9** dimerisieren^[8]. Versuche, das Phosphol **3b** durch CuCl-katalysierte Diazomethan-Zersetzung zu cyclopropanieren (analog zur Darstellung von **1a–c** aus Furan, Thiophen oder Pyrrol), führten unter Zerstörung des Fünfrings nur zu offenkettigen Produkten. Erfolgreicher war die Umsetzung der Phosphole **3a–d** mit Diazomethan ohne Zusatz von Kupfer(I)-chlorid. Die Reaktion ergab allerdings nur in Gegenwart einer geringen Wassermenge (ca. 10 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Phosphol) identifizierbare Produkte, die sich aufgrund ihrer spektralen Daten nicht als die erwarteten 1,3-dipolaren Cycloaddukte sondern als deren Oxide *anti*-**6a–d** erwiesen. Die Orientierung des Dihydropyrazol-Rings in *anti*-**6a–d** ergibt sich aus der Kopplung des Brückenkopf-Wasserstoff-Atoms 1-H mit den der Azo-Funktion benachbarten CH₂-Wasserstoff-Atomen in den ¹H-NMR-Spektren (vgl. exp. Teil). Die Konfiguration am Phosphor-Atom haben wir aus der in Abb. 1 gezeigten Röntgenstruktur-Analyse des *syn*-Bishomophospholoxids **11a** abgeleitet. Unabhängig haben Isaacs und El-Din^[9] *anti*-**6b** durch Umsetzung von Phosphol **3b** mit Diazomethan in Gegenwart von Luftsauerstoff erhalten. Die von uns getroffene Zuordnung wurde durch eine Röntgenstruktur-Analyse von *anti*-**6b**^[9] bestätigt.

Die Reaktion der Dimethylphosphole **3b** und **3c** mit Diazomethan ist vom Wassergehalt weitgehend unabhängig. Die Ausbeute an *anti*-**6b** beträgt z. B. bei 10–30 Gew.-%

Wasser jeweils 84%. Das Monomethyl- und das unsubstituierte Phosphol **3d** und **3a** reagieren wesentlich empfindlicher auf die zugesetzte Wassermenge. Die Reaktion von **3d** ergibt bei einem Wassergehalt von ca. 10% nur das Addukt *anti*-**6d** mit 80% Ausbeute. Bei einer sukzessiven Erhöhung des Wassergehaltes auf ca. 50% bildet sich außer *anti*-**6d** das dimere Phospholoxid **9d**^[8] bis zu einem Verhältnis von 30:70. Läßt man die feuchte Reaktionsmischung länger als drei Tage stehen, dann findet in *anti*-**6d** eine Isomerisierung der N=N- zur C=N-Bindung statt, wie man sie auch schon von anderen 3,4-Dihydropyrazolen her kennt. Eine ähnliche Abhängigkeit von Wassermenge und Reaktionsdauer beobachtet man auch bei der Umsetzung von **3a** mit Diazomethan. Bei einem Wassergehalt von wiederum ca. 10% und einer Reaktionsdauer von ≤3 Tagen läßt sich die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte (**9a** und Doppelbindungsverschiebungsprodukt) unterdrücken. Außer dem Monoaddukt *anti*-**6a** entsteht hier allerdings noch das symmetrische Bisaddukt **10a** (Schema 3). Das Verhältnis Mono/Bisaddukt ist abhängig von der eingesetzten Diazomethan-Menge und beträgt bei einem zweifachen Diazomethan-Überschuß 80:20 und bei einem zehnfachen 50:50. Mit Hilfe von hohem Druck (12 kbar) läßt sich die Reaktionsdauer von einigen Tagen auf einige Stunden verkürzen und das Produktverhältnis vollständig zur Bisaddukt-Seite verschieben.

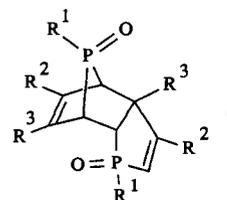
Zur Erklärung der überraschenden Abhängigkeit der Reaktion der Phosphole **3** mit Diazomethan vom Wassergehalt schlagen wir den in Schema 2 gezeigten Mechanismus vor: Im ersten Schritt addiert sich Diazomethan an das Phos-

Schema 2

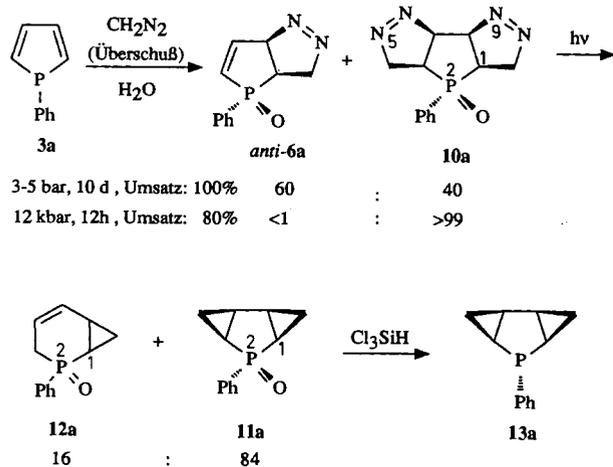


	R ¹	R ²	R ³
a	Ph	H	H
b	Ph	CH ₃	CH ₃

	R ¹	R ²	R ³
c	<i>t</i> -Bu	CH ₃	CH ₃
d	Ph	CH ₃	H



Schema 3



phor-Atom und nicht an die Doppelbindung von 3, unter Ausbildung des Phosphazins 4. Über eine derartige Addition von Diazomethan an Phosphane (z. B. Triphenylphosphan) haben schon 1955 Wittig und Haag^[10] berichtet. Der nächste Schritt ist die Hydrolyse von 4 zu den instabilen Phospholoxiden 5, die mit einem Überschuß an Diazomethan zu den beobachteten Cycloaddukten *anti-6* weiterreagieren. Für den Erfolg bei der Synthese von *anti-6* ist entscheidend, daß die stationäre Konzentration von 5 klein gehalten wird, da sonst die Diels-Alder-Dimerisierung zu 9 mit der 1,3-dipolaren Cycloaddition zu *anti-6* konkurriert. Die Hydrolyse-Geschwindigkeit von 4 und damit die stationäre Konzentration von 5 wird wesentlich durch den Wassergehalt kontrolliert. Bei Erhöhung des Wassergehaltes steigt die stationäre Konzentration von 5, und die Bildung der Dimere 9 wird mit der Cycloaddition von Diazomethan konkurrenzfähig. Mit diesem Ergebnis sind sicherlich auch die Alternativen – zuerst Cycloaddition von Diazomethan an 4 und anschließende Hydrolyse sowie zuerst Cycloaddition von Diazomethan an 3 und nachfolgend Addition von Diazomethan an das Phosphor-Atom und Hydrolyse – auszuschließen. Das Ergebnis, daß hoher Druck^[11] in der Reaktionsfolge $3a \rightarrow 6a \rightarrow 10a$ die zweite Reaktion stärker als die Primärreaktion beschleunigt, unterstützt den vorgeschlagenen Mechanismus. Danach hat die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan an *6a* erwartungsgemäß ein negativeres Aktivierungsvolumen als die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der ersten Reaktion stattfindende acyclische Diazomethan-Addition an das Phosphor-Atom von *3a*. Die beobachtete regiochemische Orientierung bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazomethan an die als Intermediärprodukte angenommenen reaktiven Phospholoxide 5 entspricht der an 1,3-Cyclopentadien^[12] und ist gerade entgegengesetzt zu der bei der Addition von Diazomethan an das stabile 1,2,5-Triphenylphospholoxid^[7] beschriebenen. Dieser Unterschied könnte auf die Phenyl-Substituenten an C-2 und C-5 im Triphenylphospholoxid zurückzuführen sein. Allerdings beruht hier die strukturelle Zuordnung des Cycloadduktes lediglich auf einem 60-MHz-

¹H-NMR-Spektrum, das wegen seiner geringen Auflösung sicherlich keine zweifelsfreie Aussage zur Regiochemie erlaubt.

Die N₂-Eliminierung *anti-6* → *anti-7* läßt sich photochemisch induzieren. Bei den Dimethyl-Derivaten *anti-6b, c* ergibt bereits die direkte Photolyse mit einem Hg-Hochdruckbrenner im Pyrex-Schacht die gewünschten Eliminierungsprodukte *anti-7b, c* in Ausbeuten von 80–90%; *anti-6a, d* sind dagegen unter diesen Bedingungen stabil. Die Benutzung eines Quarzschachtes führt wohl zu einer langsamen N₂-Eliminierung, die aber von erheblicher Polymer-Bildung begleitet und deren Ausbeute dadurch gering ist. Die mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse führt in allen Fällen mit guter Ausbeute (>70%) zu den gewünschten Homophospholoxiden *anti-7a–d*, die sich strukturell mit Hilfe der im experimentellen Teil angegebenen Spektren zuordnen lassen. Die Reduktion von *anti-7a–d* mit Trichlorsilan^[13] gelingt problemlos und führt in Ausbeuten zwischen 55 und 73% zu den entsprechenden Homophospholen *anti-8a–d*. Durch Verwendung entgaster Lösungsmittel und Wahrung einer Ar-Schutzgasatmosphäre lassen sich die gegenüber Luftsauerstoff empfindlichen Homophosphole in Oxid-freier Form herstellen. Bei Raumtemperatur sind sie stark Phosphan-artig riechende Flüssigkeiten, die im Tiefkühlschrank erstarren. In analoger Weise ist *syn*-Bishomophosphol **13a** aus dem Bisaddukt **10a** darstellbar. Bei der sensibilisierten Photolyse von **10a** entsteht außer dem *syn*-Bishomophospholoxid **11a** noch in geringer Menge das chromatographisch abtrennbare Ringöffnungsprodukt **12a**. Die in Abb. 1

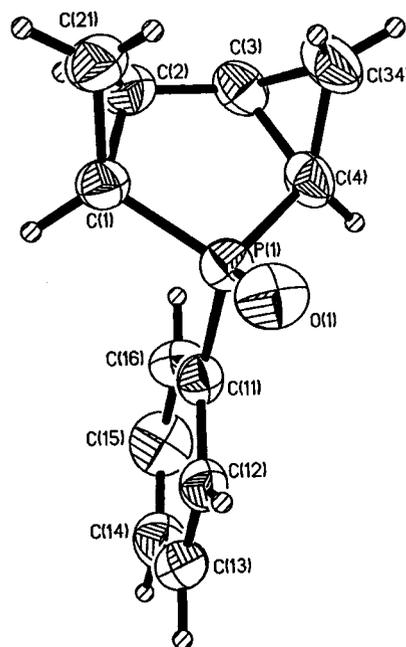


Abb. 1. Kristallstruktur von **11a**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–O(1) 146.1(4), P(1)–C(1) 178.4(6), P(1)–C(11) 179.2(6), C(1)–C(2) 150.8(8), C(1)–C(21) 150.8(8), C(2)–C(21) 149.9(9), C(2)–C(3) 150.4(9); C(1)–P(1)–O(1) 119.1(3), C(4)–P(1)–C(1) 96.9(3), C(11)–P(1)–O(1) 112.9(3), C(11)–P(1)–C(1) 103.6(3), C(2)–C(1)–P(1) 108.9(4), C(21)–C(1)–C(2) 59.6(4), C(21)–C(2)–C(1) 60.2(4), C(21)–C(2)–C(3) 120.9(5), C(4)–C(3)–C(2) 112.2(5)

gezeigte Kristallstruktur von **11a** erlaubt die Zuordnung der Konfiguration am Phosphor-Atom und bestätigt die auch aus den NMR-Spektren abgeleitete *syn*-Stellung der beiden Cyclopropan-Ringe. Die für **11a** ermittelten Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich. Der fünfgliedrige PC₄-Ring ist eben. Für die beteiligten Atome werden folgende Abstände von der besten Ebene gefunden: P(1) 0,8, C(1) -0,7, C(2) 0,2, C(3) 0,5, C(4) -0,9 pm. Die dreigliedrigen Ringe bilden Interplanarwinkel von 111,6 bzw. 113,3° mit dem PC₄-Ring. Zwischen dem Phenyl-Ring und dem PC₄-Ring wird ein Interplanarwinkel von 88,4° gefunden.

Racemisches Homophosphol *anti*-**8b** läßt sich durch Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose^[14] partiell in seine Enantiomere trennen (Abb. 2). Die getrennten Fraktionen wurden zunächst wegen der Luftempfindlichkeit der Homophosphole sorgfältig unter Ar aufgearbeitet. Die Gesamtausbeute betrug dabei nur ca. 20%. Als wesentlich günstiger erwies sich eine Aufarbeitung ohne Schutzgasatmosphäre. Durch Luftoxidation entstehen dabei die optisch aktiven Homophospholoxide (+)- und (-)-*anti*-**7b**, die anschließend mit Trichlorsilan ohne Verlust der optischen Aktivität zu (+)- und (-)-*anti*-**8b** reduziert werden können. Die Gesamtausbeute konnte damit auf ca. 60% gesteigert werden. Der Enantiomerenüberschuß von (+)-*anti*-**8b** ($[\alpha]_{546}^{20} = +444$; $c = 0.2034$ in Ethanol) wurde durch erneute Chromatographie an Triacetylcellulose zu e.e. = 88% ermittelt.

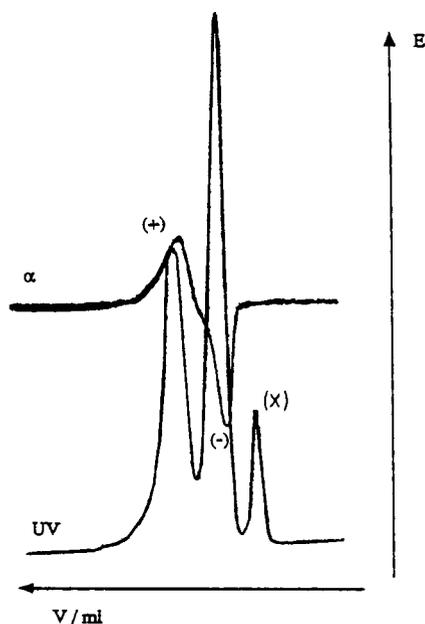


Abb. 2. Chromatogramm von racemischem Homophosphol *anti*-**8b** [an Triacetylcellulose, Laufmittel: 96proz. Ethanol; (x) Verunreinigung durch *anti*-**7b**]

2. Die 1,5-elektrocyclische Homophosphol-Ringöffnung; Thermolyse von (+)-*anti*-**8b**

Optisch aktives Homophosphol (+)-*anti*-**8b** racemisiert in wasserfreier und entgaster Decalin-Lösung bei Temperaturen um 130°C. Aus der Zeitabhängigkeit der Abnahme

der spezifischen Rotation wurden bei fünf Temperaturen zwischen 109 und 149°C die in Tab. 1 angegebenen spezifischen Geschwindigkeitskonstanten k_{rac} ermittelt, die der Temperaturabhängigkeit folgender Arrhenius-Gleichung genügen:

$$k_{\text{rac}} = 6.8 \times 10^{12} \exp[-32.04 \pm 0.59 \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$$

$$T_M = 129.3^\circ\text{C}; \Delta H^\ddagger = 31.24 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S^\ddagger = -(2.32 \pm 1.47) \text{ cal/K mol}$$

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten k_{rac} der Racemisierung von optisch aktivem *anti*-**8b** ($\alpha_{r=0}^{436} = +9.06^\circ$ in Decalin)

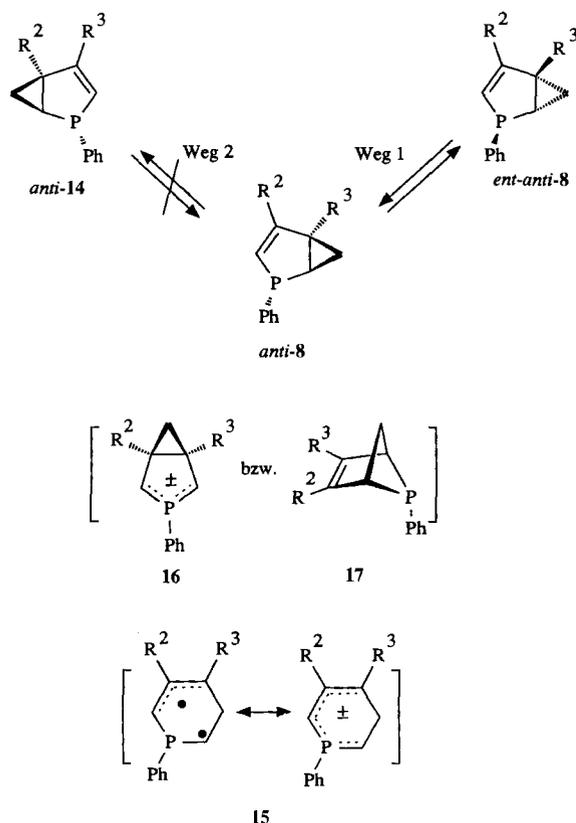
T [°C]	$k_{\text{rac}} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	T [°C]	$k_{\text{rac}} \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$
109.7	0.358 ± 0.001	119.3	1.02 ± 0.01
129.3	2.88 ± 0.04	140.3	8.27 ± 0.02
149.3	18.0 ± 0.2	169.5	114 ± 3 ^[a]

^[a] In Toluol.

Im Zusammenhang mit der weiter unten beschriebenen Inversion am Phosphor-Atom wurde auch die Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung von (+)-*anti*-**8b** bei 169,5°C in Toluol-Lösung zu $k_{\text{rac}} = (1.14 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Die aus der angegebenen Arrhenius-Gleichung berechnete Geschwindigkeitskonstante ($k_{\text{rac}} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) stimmt mit dem experimentellen Wert innerhalb der Fehlergrenzen überein, so daß hier der Lösungsmittelfekt auf die Racemisierungsgeschwindigkeit zumindestens zwischen Toluol und Decalin gering ist. Analog zu den anderen Heterocyclen **1a–c** muß man für die Erklärung der Homophosphol-Racemisierung neben der schon mehrfach erwähnten elektrocyclischen Ringöffnung zum achiralen Phosphomethinylid **15** (Schema 4; Weg 1) auch sigmatrope 1,3- oder 1,4-Kohlenstoff-Verschiebungen in Betracht ziehen, die zu den energiereichen Bicyclen **16** bzw. **17** führen sollten (Schema 4; Weg 2). Der zweite Weg konnte mit Hilfe des unsymmetrisch substituierten Homophosphols (\pm)-*anti*-**8c** ausgeschlossen werden. In diesem Fall sollte man auf Weg 2 das Strukturisomere *anti*-**14c** und nicht das Enantiomere *ent-anti*-**8c** erhalten. Die Thermolyse von (\pm)-*anti*-**8c** bei 170°C gab keinen Hinweis auf die Bildung von *anti*-**14c**, so daß die Racemisierung von (+)-*anti*-**8b**, wie die der anderen Heterocyclen, sicherlich durch 1,5-elektrocyclische Ringöffnung stattfindet.

Ein Vergleich der in Tab. 2 angegebenen Aktivierungsparameter zeigt, daß die elektrocyclische Ringöffnung im Homophosphol **8b** bei 120°C ca. 40millionenmal langsamer abläuft als im Homothiophen **1b** und sogar langsamer als die im Homofuran **1a** oder Homopyrrol **1c**. Demnach scheint das Phosphomethinylid **15** keine dem Thiocarboxylylid **2b** analoge Stabilisierung zu erfahren. Eine quantitative Analyse ist aber ohne Kenntnis des Einflusses, den das jeweilige Heteroatom auf die Grundzustandsstabilität hat, nicht möglich. Zur Beurteilung des Phosphor-Effektes muß man außerdem berücksichtigen, daß das Phosphor-Atom in den Homophospholen ähnlich wie in Phospholen

Schema 4



b: $R^2 = R^3 = \text{CH}_3$; *anti-14b* \rightleftharpoons *ent-anti-8b*; c: $R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$

und anderen Phosphan-Derivaten pyramidal vorliegt und im Gegensatz zu den übrigen Heteroatomen bestimmt eine beachtliche Inversionsbarriere aufweist. Die Homophosphol-Racemisierung erfordert, daß die Epimerisierung des Cyclopropan-Rings von einer Inversion am Phosphor-Atom begleitet wird, so daß die Racemisierungsbarriere sicherlich auch wesentlich von der Größe der Inversionsbarriere abhängt. Eine Reaktion, bei der die Inversion am Phosphor-Atom gleichzeitig mit der electrocyclischen Ringöffnung stattfindet, kann man als kooperativen Prozeß^[15] bezeichnen.

Tab. 2. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_1 ($\equiv k_{\text{rac}}$) und Gibbs-Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der electrocyclischen Ringöffnungen von Homophosphol *anti-8b*, Homofuran **1a**^[3], Homopyrrol **1c**^[3] und Homothiophen **1b**^[3] bei 120°C

	k_1 [s^{-1}]	k _{rel.}	ΔG^\ddagger [kcal/mol]
8b	1.02×10^{-5}	1	32.2 ^[a]
1a	6.45×10^{-3}	640	27.1 ^[b]
1c	4.66×10^{-1}	4.6×10^4	23.8 ^[c]
1b	410	4.0×10^7	18.5 ^[d]

^[a] $k_1 = 6.78 \cdot 10^{12} \exp[-32.01 \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$. — ^[b] $k_1 = 3.73 \cdot 10^{13} \exp[-28.35 \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$. — ^[c] $k_1 = 1.94 \cdot 10^{13} \exp[-24.50 \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$. — ^[d] $k_1 = k_{\text{koal}}$. (temperaturabh. ¹H-NMR).

Tab. 3. Gibbs-Aktivierungsenthalpien (ΔG^\ddagger [kcal/mol]) für die Inversion am Phosphor-Atom einiger Phosphol-Derivate^[16]

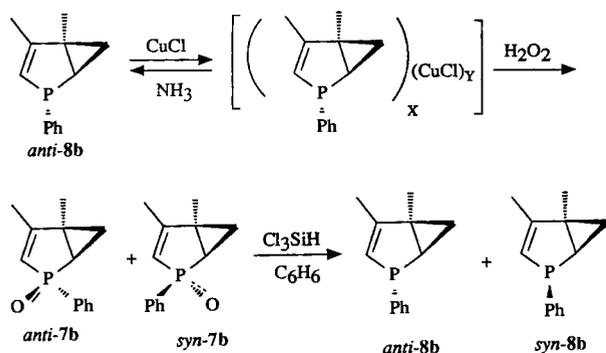
18a (<15)	19 (23.3)
18b (16.1)	20 (26.3)
18c (16.1)	21 (35.2)
18d (15.3)	22 (36.5)

In Tab. 3 sind die Inversionsbarrieren einiger Phosphol-, Di- und Tetrahydrophosphol-Derivate zusammengestellt^[16]. Die Inversionsbarrieren der Phosphole **18a–d** sind um ca. 20 kcal/mol kleiner als die der hydrierten Derivate **21** und **22**. Diese Energiedifferenz wird als Ausdruck der aromatischen Resonanz-Stabilisierung im planaren Inversionsübergangszustand gewertet. Im Homophosphol sollte der planare Inversionsübergangszustand lediglich eine homoaromatische Stabilisierung erfahren. Die Größe dieses Effektes läßt sich nicht ohne weiteres abschätzen. Zieht man zum Vergleich die entsprechenden Carbocyclen – Bicyclo[2.1.0]pent-2-en („Homocyclobutadien“)^[17] und Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien („Homobenzol“)^[18] – heran, dann findet man, daß die cyclische Konjugation eines Cyclopropan-Rings mit einem π -System im ersten Fall eine antiaromatische Destabilisierung von ca. 10 kcal/mol und im zweiten Fall eine aromatische Stabilisierung von $-(3-4)$ kcal/mol ergibt. Für das Studium der Inversion am Phosphor-Atom im Homophosphol haben wir als nächstes versucht, *syn-8b* herzustellen und die Geschwindigkeit der thermischen Äquibrierung *syn-8b* \rightleftharpoons *anti-8b* zu bestimmen. Um den Einfluß einer mit dem Phosphor-Atom konjugierten Doppelbindung auf die Inversionsbarriere kennenzulernen, wurde außerdem das bekannte Dihydrophosphol **23**^[19] in seine Enantiomeren getrennt und aus der Racemisierungsgeschwindigkeit die Inversionsbarriere in diesem System ermittelt.

3. Inversion am Phosphor-Atom $\text{syn} \rightleftharpoons \text{anti}$ -Isomerisierung im Homophosphol **8b** und Racemisierung von optisch aktivem Dihydrophosphol (–)-**23**

Die Zuordnung der Konfiguration am Phosphor-Atom in *anti*-**8a–d** beruht bisher lediglich auf dem Ergebnis früherer Arbeiten^[13,20,21], daß die Reduktion von Phosphanoxiden mit Trichlorsilan unter Retention am Phosphor-Atom stattfindet. Aus dem Resultat, daß die Luftoxidation der optisch aktiven Fraktionen von (+)- und (–)-*anti*-**8b** und die Trichlorsilan-Reduktion der aus der Luftoxidation erhaltenen Oxide ohne Verlust der stereochemischen Integrität ablaufen, kann man weiterhin schließen, daß Oxidation und Reduktion den gleichen stereochemischen Verlauf nehmen. Versuche, *syn*-**8b** aus dem Homophospholoxid *anti*-**7b** durch Variation der Reduktionsbedingungen herzustellen, mißlingen. Zum Beispiel ergab die Reduktion mit Trichlorsilan/Triethylamin oder mit Hexachlordisilan, die bei acyclischen Phosphanoxiden zu den Inversionsprodukten führt^[13,20,21], in unserem Fall nur wieder das Retentionsprodukt *anti*-**8b**. Nach längerer Thermolyse von (\pm)-*anti*-**8b** (16 h bei 170 °C) beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum der Thermolyselösung neben den Eduktensignalen (im Verhältnis von ca. 90:10) neue Signale, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen und Multiplizitäten dem Diastereomeren *syn*-**8b** zuzuordnen sind. Bisher ist allerdings eine Diastereomeren-Trennung nicht gelungen, so daß wir versucht haben, *syn*-**8b** auf unabhängigem Weg herzustellen.

Schema 5



Aus der Literatur^[22] ist bekannt, daß Kupfer(I)-chlorid mit Phosphanen Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrie bildet, die sich in Lösung wechselseitig ineinander umlagern. Nach Zugabe von CuCl zu einer Lösung von *anti*-**8b** in $[\text{D}_6]$ Benzol oder CDCl_3 beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum eine Verschiebung der Signale ohne Änderung der für das Homophosphol-System charakteristischen Multiplizität. Dieser Befund weist auf eine Komplexbildung zwischen *anti*-**8b** und CuCl hin (Schema 5). Versuche, aus den Lösungen einen kristallisierten Komplex zu isolieren, führten bisher nur zu öligen nicht weiter charakterisierbaren Rückständen. Mit wäßrigem NH_3 wird aus der Komplex-Lösung wieder *anti*-**8b** in unveränderter Form freigesetzt. Damit ist auszuschließen, daß CuCl eine *anti* \rightleftharpoons *syn*-Isomerisierung katalysiert. Bei der H_2O_2 -Oxidation hat aber die Komplexbildung mit CuCl einen erstaunlichen Effekt auf das *syn*/

anti-Verhältnis. Unkomplexiertes *anti*-**8b** ergibt mit H_2O_2 nur *anti*-**7b**, und das durch thermische Äquilibrierung bei 170 °C gewonnene (90:10)-Gemisch von *anti*- und *syn*-**8b** führt zu *anti*- und *syn*-**7b** im unveränderten Verhältnis von 90:10. Der CuCl -Komplex von *anti*-**8b** reagiert dagegen mit H_2O_2 zu einem Gemisch von *anti*- und *syn*-**7b** in einem von den Reaktionsbedingungen abhängigen Verhältnis zwischen 40:60 und 60:40. Je schneller die H_2O_2 -Zugabe erfolgt, desto höher ist der Anteil an *syn*-**7b**. Durch die sicherlich am freien Elektronenpaar des Phosphor-Atoms stattfindende Komplexbildung mit CuCl wird die *syn*-Seite abgeschirmt, so daß das Oxidationsmittel den Komplex bevorzugt von der *anti*-Seite angreift. Die Beobachtung, daß das *anti*/*syn*-Verhältnis von der Geschwindigkeit der H_2O_2 -Zugabe abhängt, läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß sich in Lösung *anti*-**8b** mit seinem CuCl -Komplex in einem dynamischen Gleichgewicht befindet und nach seiner Oxidation aus dem Komplex rasch nachgebildet wird. Bei geringer H_2O_2 -Konzentration verläuft die Oxidation offenbar langsamer als die Gleichgewichtseinstellung, so daß eine erhebliche Menge an unkomplexiertem *anti*-**8b** zu *anti*-**7b** reagiert. Bei hoher H_2O_2 -Konzentration dürfte dagegen die Oxidation schneller als die Gleichgewichtseinstellung sein und damit bevorzugt der Komplex zu *syn*-**7b** oxidiert werden. Das Oxid-Gemisch läßt sich durch HPLC auftrennen und die Struktur von reinem *syn*-**7b** anhand der Spektren zweifelsfrei zuordnen. Die Reduktion von *syn*-**7b** mit Trichlorsilan verläuft im Gegensatz zu der von *anti*-**7b** nicht stereoselektiv mit Retention am Phosphor-Atom, sondern ergibt ein chromatographisch nicht trennbares Gemisch von *anti*- und *syn*-**8b** im Verhältnis zwischen 35:65 und 50:50. Lediglich mit Hilfe der analytischen HPLC war eine Abtrennung der beiden Diastereomeren zu erreichen. Im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) werden die Signale der beiden Diastereomeren gut voneinander separiert, so daß in dem Gemisch-Spektrum sowohl die Strukturzuordnung von *syn*-**8b** möglich ist als auch die thermisch induzierte *syn* \rightleftharpoons *anti*-Gleichgewichtseinstellung von **8b** verfolgt werden kann. Da man hier bei der Konzentrationsbestimmung auf die NMR-Methode angewiesen ist, haben wir uns auf die zeitliche Verfolgung der *syn* \rightleftharpoons *anti*-Gleichgewichtseinstellung ausgehend von reinem *anti*-**8b** sowie einem (65:35)-Gemisch von *syn*- und *anti*-**8b** bei einer Temperatur von 169.5 °C beschränkt, bei der auch die Racemisierungsgeschwindigkeit von (+)-*anti*-**8b** bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

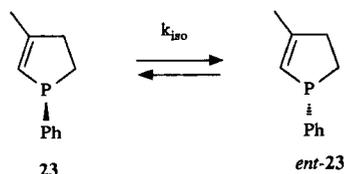
Das racemische, aus Isopren und Dichlor(phenyl)phosphan nach einer Literaturvorschrift zugängliche Dihydrophosphol **23**^[19] läßt sich wieder durch Chromatographie an mikrokristalliner Triacetylcellulose partiell in die Enantiomere trennen. Auch hier erwies es sich als vorteilhaft, die angereicherten Enantiomeren-Fractionen ohne Schutzgas aufzuarbeiten und die dabei entstandenen Dihydrophospholoxide mit Trichlorsilan zu reduzieren. Aus der Beobachtung, daß aus der Fraktion (–)-**23** nach Oxidation und Reduktion wieder (–)-**23** entsteht, kann man ableiten, daß auch in diesem Fall beide Reaktionen den gleichen stereochemischen Verlauf nehmen, vermutlich analog zu den Homophosphol-Derivaten jeweils mit Retention der Konfigu-

ration am Phosphor-Atom. Aus der Zeitabhängigkeit der spezifischen Rotation von (–)-**23** in Decalin wurden bei fünf Temperaturen zwischen 170 und 212°C die in Tab. 4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung (–)-**23** → (+)-**23** ($k_{\text{iso}} = 1/2k_{\text{rac}}$) bestimmt, deren Temperaturabhängigkeit folgender Arrhenius-Gleichung genügt:

$$k_{\text{iso}} = 3.5 \times 10^{11} \exp[-(34.69 \pm 0.80) \text{ kcal mol}^{-1}/RT] \text{ s}^{-1}$$

$$T_M = 191.0^\circ\text{C}; \Delta H^\ddagger = 33.77 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S^\ddagger = -(8.57 \pm 1.7) \text{ cal/K mol}$$

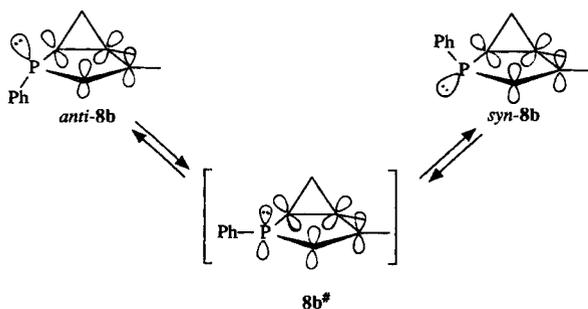


Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten k_{iso} der Enantiomerisierung von (–)-**23** ($\alpha_{r=0} = -3.77^\circ$ in Decalin)

T [°C]	171.1	180.0	191.7	202.7	212.2
$k_{\text{iso}} \cdot 10^6$ [s ⁻¹]	2.83±0.25	7.00±0.06	18.0±0.2	40.6±0.4	82.2±0.5

4. Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der in Tab. 5 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß im Homophosphol *anti*-**8b** die Enantiomerisierung, die sowohl eine Cyclopropan-Ringöffnung als auch eine Inversion am Phosphor-Atom verlangt, bei 169.5°C 22mal schneller abläuft als die nur durch Inversion am Phosphor-Atom bewirkte *anti* → *syn*-Isomerisierung. Dieser überraschende Befund ist ein Indiz dafür, daß die electrocyclische Ringöffnung keiner planaren Geometrie am Phosphor-Atom bedarf, sondern schon aus der nicht ebenen *anti*-Konformation am Phosphor-Atom beginnen kann. Als Grund hierfür läßt sich der in der *anti*-Konformation für eine Wechselwirkung zwischen dem Orbital des freien Elektronenpaares am Phosphor-Atom und den Cyclopropan-Walsh-Orbitalen günstige Interplanarwinkel von ca. 0° anführen. In der entsprechenden *syn*-Konformation stehen die entsprechenden Orbitale nahezu orthogonal zueinander (Interplanarwinkel ca. 90°), so daß hier eine frühzeitige Orbital-Wechselwirkung auszuschließen ist. Die electrocyclische Ringöffnung sollte somit einen ausgeprägten stereoelektronischen Effekt zeigen und im *syn*-Homophosphol nicht bzw. wesentlich langsamer als im entsprechenden *anti*-Isomer stattfinden. Für die Überprüfung dieser Voraus-



sage benötigte man das in optisch aktiver Form bisher nicht zugängliche *syn*-Homophosphol.

Tab. 5. Vergleich von Geschwindigkeitskonstanten und Gibbs-Aktivierungsenthalpien von electrocyclischer Ringöffnung und Inversion am Phosphor-Atom in Homophosphol *anti*- und *syn*-**8b** sowie Dihydrophosphol **23**

Reaktion	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	k_{rel}	ΔG^\ddagger [kcal/mol]
(+)- <i>anti</i> - 8b → (–)- <i>anti</i> - 8b	56.8±1.5	22	32.87
<i>syn</i> - 8b → <i>anti</i> - 8b	19.8±1.3	7.7	33.79
<i>anti</i> - 8b → <i>syn</i> - 8b	2.56±0.17	1.0	35.60
(–)- 23 → (+)- 23	0.263 ^[a]	0.1	37.60

^[a] Berechnet aus der im Text angegebenen Arrhenius-Gleichung.

Die Gibbs-Aktivierungsenthalpien für die Inversion am Phosphor-Atom der in Tab. 3 und 5 aufgeführten Phosphol-Derivate zeigen, daß die Einführung einer Doppelbindung in das Tetrahydrophosphol nur einen geringen Effekt auf die Inversionsbarriere besitzt. Im Gegensatz zu den Phospholen **18a–d** (Tab. 3), bei denen aus den Inversionsbarrieren in den planaren Übergangszuständen eine aromatische Resonanzenergie von ca. –20 kcal/mol abgeleitet wurde, ist die entsprechende homoaromatische Stabilisierung im planaren Homophosphol-Übergangszustand **8b**[‡] (gegenüber dem nichtplanaren Grundzustand) gering und beträgt bei einem Vergleich mit dem Dihydrophosphol **23** maximal –2 kcal/mol.

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

Experimenteller Teil

Der Deskriptor *exo* bezieht sich auf die Konfiguration, in welcher sich der betreffende Substituent auf der selben Seite der Bezugsebene befindet wie die Substituenten an den Brückenkopf-Atomen. Der Deskriptor *anti* bezieht sich auf die Konfiguration, in welcher sich der C-Substituent am P-Atom auf der selben Seite der Bezugsebene befindet wie die Substituenten an den Brückenkopf-Atomen. – Schmp. und Sdp.: unkorrigiert. – ¹H-, ¹³C-NMR: WP-80, AM-400 (Bruker). Bei der ¹H-NMR-Zuordnung werden *endo*- und *exo*-ständige H-Atome mit *n* und *x* bezeichnet. – IR: Infrarot-Gitterspektrometer 681 (Perkin-Elmer). – MS: CH-5, CH-7 (Varian-MAT). – UV: Cary 17 (Varian). – Drehwerte: Polarimeter P 241 (Perkin-Elmer). – HPLC-Enantiomeren-Trennungen: Waters-Solvent-Delivery-System Modell 6000A, UV-Detektor Altex 153 (254 nm), Polarimeter-Detektor Perkin-Elmer 241 LC. – Präparative HPLC-Trennungen: Du Pont Liquid Chromatograph 830, Du Pont UV-Spektrophotometer mit variabler Wellenlänge. – Hochdruckversuche: 14-kbar-Apparatur, Autoklavinhalt 36 ml, A. W. Birks, University of Belfast, Northern Ireland, Department of Mechanical and Manufacturing Engineering. – Die Thermolysen wurden in mit Triethylamin desaktivierten, zugeschmolzenen Pyrex-Ampullen in einem Ölbadthermostaten [Temperaturkonstanz: jeweils ±0.1°C, Temperaturmessung: geeichtes Digitalthermometer S 1223 mit Pt-100-Meßfühler (Burstner)] durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde mit Ar gesättigtes, über LiAlH₄ getrocknetes Decalin,

Toluol oder $[D_8]$ Toluol verwendet. — Die kinetischen Messungen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.

Diazaphosphabicyclo[3.3.0]octadien-P-oxid anti-6b: Eine Mischung von 4.70 g (0.025 mol) **3b**^[23], 100 ml einer frisch hergestellten und mit KOH getrockneten 0.4 M Lösung von Diazomethan in Ether und 0.4 ml H₂O bleibt 4 d in einem verschlossenen, mit Aluminium-Folie umwickelten Kolben stehen. Das Addukt **anti-6b** fällt in großen farblosen Kristallen aus. Es wird abfiltriert, zerkleinert und mehrmals mit Pentan gewaschen; Ausb. 4.80 g (84%). — Schmp. 156°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3060 (C=C-H), 2980, 2930 (C-H), 1610 (C=C), 1555 (N=N), 1440 (P-Phenyl), 1200 (P=O). — UV (EtOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 325 nm (2.350). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.67 (s, 3-H, 5-CH₃), 2.05 (ddd, 1H, 1-H, $J_{1,8x}$ = 11.2 Hz, $J_{1,P}$ = 1.2 Hz, $J_{1,8n}$ = 5.8 Hz), 2.37 [dd, 3H, 4-CH₃, $J(4-CH_3, P)$ = 2.0 Hz, $J(4-CH_3, 3)$ = 1.5 Hz], 4.93 (ddd, 1H, 8x-H, $J_{8x,8n}$ = 19.0 Hz, $J_{8x,P}$ = 14.2 Hz), 5.28 (dt, 1H, 8n-H, $J_{8n,P}$ = 19.0 Hz), 5.76 (dq, 1H, 3-H, $J_{3,P}$ = 22.8 Hz), 7.4–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 17.35 (q, 4-CH₃, $J_{P,C}$ = 18.6 Hz), 22.72 (q, 5-CH₃, $J_{P,C}$ = 7.0 Hz), 38.88 (d, C-1, $J_{P,C}$ = 71.0 Hz), 77.68 (t, C-8), 106.27 (s, C-5, $J_{P,C}$ = 17.0 Hz), 120.63 (d, C-3, $J_{P,C}$ = 96.9 Hz), 128.86 (d, Aromaten-C, $J_{P,C}$ = 12.4 Hz), 130.38 (d, Aromaten-C, $J_{P,C}$ = 10.4 Hz), 132.22 (d, Aromaten-C), 132.42 (s, Aromaten-C, $J_{P,C}$ = 101.9 Hz), 163.98 (s, C-4, $J_{P,C}$ = 19.6 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 218 (42) [M⁺ - N₂], 94 (82) [C₇H₁₀⁺], 79 (100) [C₆H₇⁺], 77 (56) [Ph⁺], 47 (58) [PO⁺].

Diazaphosphabicyclo[3.3.0]octadien-P-oxid anti-6c: Analog zur Synthese von **anti-6b** setzt man 2.50 g (14.9 mmol) **3c**^[24] mit Diazomethan um; **anti-6c** kristallisiert bei ca. 4°C aus; Ausb. 2.70 g (80%). — Schmp. 87°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹ (C=C-H), 2970–2860 (C-H), 1610 (C=C), 1555 (N=N), 1475, 1445 (C-H, Deform.), 1395, 1370 (tBu), 1170, 1150, 1130 (P=O). — UV (EtOH): λ_{\max} (lg ϵ) = 320 nm (2.346). — ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.88 [d, 9H, tBu-CH₃, $J(tBu-CH_3, P)$ = 15.2 Hz], 1.08 (s, 3H, 5-CH₃), 1.34 (dd, 1H, 1-H, $J_{1,8n}$ = 5.0 Hz, $J_{1,8x}$ = 11.2 Hz), 1.85 [t, 3H, 4-CH₃, $J(4-CH_3, P)$ = $J(4-CH_3)$ = 1.5 Hz], 4.47 (ddd, 1H, 8x-H, $J_{8x,8n}$ = 19.0 Hz, $J_{8x,P}$ = 13.8 Hz), 5.23 (dq, 1H, 3-H, $J_{3,P}$ = 22.0 Hz), 5.44 (ddd, 1H, 8n-H, $J_{8n,P}$ = 17.5 Hz). — ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 17.05 (q, 4-CH₃, $J_{C,P}$ = 16.4 Hz), 21.48 (q, 5-CH₃, $J_{C,P}$ = 7.2 Hz), 24.12 (q, tBu-CH₃), 31.34 (s, tBu-C, $J_{C,P}$ = 71.3 Hz), 32.1 (d, C-1, $J_{C,P}$ = 62.2 Hz), 78.28 (t, C-8), 106.78 (s, C-5, $J_{C,P}$ = 12.4 Hz), 119.24 (d, C-3, $J_{C,P}$ = 86.5 Hz), 162.36 (s, C-4, $J_{C,P}$ = 16.8 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 198 (3) [M⁺ - N₂], 142 (44) [M⁺ + H - tBu], 95 (100) [C₇H₁₁⁺], 79 (32) [C₆H₇⁺], 41 (44) [C₃H₅⁺], 39 (20) [C₃H₃⁺].

Diazaphosphabicyclo[3.3.0]octadien-P-oxid anti-6d: Analog zur Synthese von **anti-6b** setzt man 3.00 g (17.2 mmol) **3d**^[23] mit Diazomethan um; **anti-6d** kristallisiert bei ca. 4°C aus; Ausb. 2.80 g (80%). — Schmp. 137°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3060, (C=C-H), 2980, 2910 (C-H), 1610 (C=C), 1550 (N=N), 1435, 1425 (P-Phenyl), 1200, 1185, 1170 (P=O). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (m, 1H, 1-H, $J_{1,3}$ = 1.0 Hz, $J_{1,8n}$ = 6.0 Hz, $J_{1,5}$ = 1.0 Hz, $J_{1,8x}$ = 11.5 Hz), 2.47 (m, 3H, 4-CH₃), 4.90 (dddd, 1H, 8x-H, $J_{8x,8n}$ = 19.0 Hz, $J_{8x,P}$ = 14.5 Hz, $J_{8x,5}$ = 1.5 Hz), 5.25 (ddt, 1H, 8n-H, $J_{8n,P}$ = 19.0 Hz, $J_{8n,5}$ = 3.5 Hz), 5.82 (dq, 1H, 3-H, $J_{3,P}$ = 24.0 Hz), 5.85 (m, 1H, 5-H, $J_{5,P}$ = 10.0 Hz), 7.45–7.55 (m, 3H, Aromaten-H), 7.60–7.65 (m, 2H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 19.72 (q, 4-CH₃, $J_{C,P}$ = 17.1 Hz), 31.75 (d, C-1, $J_{C,P}$ = 71.3 Hz), 77.73 (t, C-8), 101.11 (d, C-5, $J_{C,P}$ = 14.9 Hz), 121.18 (d, C-3, $J_{C,P}$ = 97.3 Hz), 128.85 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 12.1 Hz), 130.48 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 10.5 Hz), 132.1 (s, Aromaten-

C, $J_{C,P}$ = 100.0 Hz), 132.25 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 2.8 Hz), 159.82 (s, C-4, $J_{C,P}$ = 21.3 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 231 (11) [M⁺], 204 (34) [M⁺ - N₂], 157 (80) [C₆H₁₀N₂OP⁺], 125 (54) [C₆H₁₀OP⁺], 80 (100) [C₆H₈⁺], 77 (52) [C₆H₇⁺], 47 (60) [PO⁺].

C₁₂H₁₃N₂OP Ber. 232.0766 Gef. 232.0759 (MS)

Diazaphosphabicyclo[3.3.0]octadien-P-oxid anti-6a und 2-Phenyl-5,6,9,10-tetraza-2-phosphatricyclo[6.3.0.0^{3,7}]undeca-5,9-dien-2-oxid (10a): Eine Mischung von 3.00 g (18.8 mmol) **3a**^[23], 300 μ l H₂O und 100–400 ml (43.0–170 mmol) etherischer Diazomethan-Lösung bleibt 3 d im verschlossenen Kolben stehen. Es kristallisiert ein Gemisch aus Monoaddukt **anti-6a** und syn-Bisaddukt **10a** im Verhältnis 60:40 aus; Ausb. 3.00 g (82%) (¹H-NMR-spektroskopisch). Die Addukte lassen sich durch präparative HPLC an einer Kieselgel-Säule (Korngröße 5 μ m, Länge 20 cm, Innendurchmesser 10 mm; 1. Fraktion: **anti-6a**; 2. Fraktion: **10a**) mit CH₂Cl₂ und 10% iPrOH als Laufmittel trennen; **10a** läßt sich auch durch Kristallisation aus Essigester anreichern. Der analoge Versuch (1/10 Ansatz) bei 12 kbar und 12 h führt neben Edukt **3a** (20%) nur zum Bisaddukt **10a** (80%).

anti-6a: Schmp. 148°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3030 (C=C-H), 2930, 2920 (C-H), 1580 (C=C), 1545 (N=N), 1440 (P-Phenyl), 1190–1170 (P=O), 730, 690 (monosubst. Aromat.). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.4 (ddd, 1H, 1-H, $J_{1,5}$ = 9.0 Hz, $J_{1,8x}$ = 11.0 Hz, $J_{1,8n}$ = 6.5 Hz), 4.88 (dddd, 1H, 8x-H, $J_{8x,P}$ = 14.5 Hz, $J_{8x,5}$ = 1.5 Hz, $J_{8x,8n}$ = 19.0 Hz), 5.12 (ddt, 1H, 8n-H, $J_{8n,P}$ = 19.0 Hz, $J_{8n,5}$ = 3.5 Hz), 6.0 (m, 1H, 5-H, $J_{5,P}$ = 10 Hz), 6.2 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3,P}$ = 24.0 Hz, $J_{3,5}$ = 2.0 Hz, $J_{3,4}$ = 8.0 Hz), 7.4 (ddd, 1H, 4-H, $J_{4,P}$ = 40 Hz, $J_{4,5}$ = 3 Hz). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 30.46 (d, C-1, $J_{C,P}$ = 72.3 Hz), 77.57 (t, C-8), 98.36 (d, C-5, $J_{C,P}$ = 16.1 Hz), 127.21 (d, C-3, $J_{C,P}$ = 90.5 Hz), 128.86 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 12.5 Hz), 130.29 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 10.5 Hz), 131.09 (s, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 101.8 Hz), 132.39 (d, Aromaten-C), 146.1 (d, C-4, $J_{C,P}$ = 19.6 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 218 (20) [M⁺], 191 (20) [M⁺ + H - N₂], 143 (95) [C₅H₈N₂OP⁺], 77 (62) [C₆H₇⁺], 66 (100) [C₅H₆⁺], 39 (56) [C₃H₅⁺].

C₁₁H₁₁N₂OP Ber. 218.0609 Gef. 218.0597 (MS)

10a: Schmp. 182°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3060 (C=C-H), 2960–2940 (C-H), 1580 (C=C), 1550 (N=N), 1440, 1430 (P-Phenyl), 1190–1150 (P=O), 730, 695 (monosubst. Aromat.). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.68 (m, 2H, 1-, 3-H), 4.53 (m, 2H, 4x-, 11x-H, $J_{4x,P}$ = 16.0 Hz), 4.8 (m, 2H, 4n-, 11n-H, $J_{4n,P}$ = 18.0 Hz), 5.98 (m, 2H, 7-, 8-H), 7.5–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 37.18 (d, C-1, -3, $J_{C,P}$ = 66.9 Hz), 76.85 (t, C-4, -11), 92.79 (d, C-7, -8, $J_{C,P}$ = 12.3 Hz), 131.79 (s, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 97.2 Hz), 132.74 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 2.6 Hz), 129.63 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 9.4 Hz), 129.16 (d, Aromaten-C, $J_{C,P}$ = 12.1 Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 260 (5) [M⁺], 231 (70%) [M⁺ - H - N₂], 204 (10) [M⁺ - N₂], 135 (25) [M⁺ - PhOH], 125 (30) [PhOH⁺], 80 (100) [C₆H₈⁺], 77 (62) [Ph⁺], 47 (62) [PO⁺].

C₁₂H₁₃N₄OP Ber. 260.0827 Gef. 260.0797 (MS)

4,5-Dimethyl-2-phenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-oxid (anti-7b): Eine Lösung von 1.00 g (4.10 mmol) **anti-6b** und 0.25 g (1.50 mmol) Benzophenon in 250 ml Toluol wird unter Ar mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK, 125 Watt) bei Raumtemperatur 3 h in einer Pyrex-Apparatur photolytisiert. Die N₂-Abspaltung läßt sich am Blasenähler verfolgen. Die Lösung wird eingengt, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung filtriert und wieder eingengt. Das zurückbleibende Öl kann durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Aceton (3:2) (Länge 10 cm; 1. Fraktion: **anti-7b**) von Polymeren gereinigt werden; Ausb. 0.85 g

Homophosphole

(86%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080\text{--}3040\text{ cm}^{-1}$ (C–H, Cyclopropan, Aromat), 3000–2900 (C–H), 1650 (C=C), 1600 (C=C, Aromat), 1435 (P-Phenyl), 1220, 1170, (P=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.58$ (dt, 1H, 6x-H, $J_{6x,1} = J_{6x,P} = 9.0$ Hz, $J_{6x,6n} = 4.5$ Hz), 0.7 (s, 3H, 5- CH_3), 0.77 (m, 1H, 1-H, $J_{1,6n} = 5.0$ Hz, $J_{1,P} = 13.0$ Hz, $J_{1,3} = 1.5$ Hz), 1.31 (ddd, 1H, 6n-H, $J_{6n,P} = 14.0$ Hz), 1.42 [t, 3H, 4- CH_3 , $J(4\text{-CH}_3, \text{P}) = J(4\text{-CH}_3, 3) = 1.5$ Hz], 5.04 (dm, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 24$ Hz), 7.12–7.22 (m, 3H, Aromaten-H), 7.88–7.95 (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.71$ (q, 4- CH_3 , $J_{C,P} = 2.5$ Hz), 17.45 (q, 5- CH_3 , $J_{C,P} = 16.9$ Hz), 20.40 (d, C-1, $J_{C,P} = 99.9$ Hz), 25.91 (t, C-6, $J_{C,P} = 6.0$ Hz), 32.50 (s, C-5, $J_{C,P} = 9.4$ Hz), 117.16 (d, C-3, $J_{C,P} = 102.7$ Hz), 128.53 (d, Aromaten-C), 128.66 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 10.8$ Hz), 131.4 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 10.1$ Hz), 135.67 (s, Aromaten-C, $J_{C,P} = 98.7$ Hz), 165.13 (s, C-4, $J_{C,P} = 17.5$ Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 218 (82) [M^+], 94 (92) [$\text{C}_7\text{H}_{10}^+$], 79 (100) [C_6H_7^+], 77 (52) [Ph^+], 47 (45) [PO^+].

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{OP}$ Ber. 218.0861 Gef. 218.0849 (MS)

2-tert-Butyl-4,5-dimethyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-oxid (anti-7c): Eine Lösung von 2.50 g (11.1 mmol) *anti-6c* in 500 ml Toluol wird 18 h, wie oben beschrieben, photolysiert. Das Toluol wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung filtriert und konzentriert. Bei ca. 4°C kristallisiert *anti-7c* in langen Nadeln aus; Ausb. 2.00 g (91%). – Schmp. 60°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1600 (C=C), 1470, 1440 (C–H, Deform.), 1365 (*t*Bu), 1140 (P=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.57$ (dt, 1H, 6x-H, $J_{6x,1} = J_{6x,P} = 9.0$ Hz, $J_{6x,6n} = 4.0$ Hz), 0.66 (m, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 14.0$ Hz, $J_{1,6n} = 5.0$ Hz, $J_{1,3} = 1.5$ Hz), 0.76 [d, 3H, 5- CH_3 , $J(5\text{-CH}_3, \text{P}) = 0.75$ Hz], 1.10 [d, 9H, *t*Bu- CH_3 , $J(\textit{t}\text{Bu-CH}_3, \text{P}) = 14.5$ Hz], 1.16 (ddd, 1H, 6n-H, $J_{6n,P} = 12.5$ Hz), 1.43 [t, 3H, 4- CH_3 , $J(4\text{-CH}_3, \text{P}) = J(4\text{-CH}_3, 3) = 1.5$ Hz], 4.97 (dm, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 23.0$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.6$ (d, C-1, $J_{C,P} = 89.5$ Hz), 16.48 (q, 5- CH_3), 17.53 (q, 4- CH_3 , $J_{C,P} = 19.8$ Hz), 24.16 (q, *t*Bu- CH_3), 24.79 (t, C-6, $J_{C,P} = 5.2$ Hz), 31.42 (s, *t*Bu-C, $J_{C,P} = 71.6$ Hz), 31.82 (s, C-5), 113.96 (d, C-3, $J_{C,P} = 94.0$ Hz), 164.75 (s, C-4, $J_{C,P} = 13.9$ Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 198 (14) [M^+], 142 (44) [$\text{M}^+ + \text{H} - \textit{t}\text{Bu}$], 79 (38) [C_6H_7^+], 57 (33) [*t*Bu $^+$], 41 (58) [C_3H_5^+], 39 (38) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{OP}$ Ber. 198.1174 Gef. 198.1165 (MS)

4-Methyl-2-phenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-oxid (anti-7d): Eine Lösung von 1.00 g (4.60 mmol) **6d** und 0.25 g (1.50 mmol) Benzophenon in 200 ml Toluol wird, wie oben beschrieben, 3 h photolysiert. Das Toluol wird i. Vak. entfernt und das Produkt an Kieselgel mit Chloroform/Aceton (3:2) (Länge 15 cm) von Polymeren gereinigt; *anti-7d* läßt sich durch fraktionierende Kristallisation aus Ether rein isolieren; Ausb. 0.60 g (73%). – Schmp. 119°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (C–H, Cyclopropan), 3030 (C–H, Aromat), 2910 (C–H), 1610 (C=C), 1435, 1425 (P-Phenyl), 1190, 1170 (P=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.67$ (m, 1H, 6x-H, $J_{6x,P} = 10.0$ Hz, $J_{6x,6n} = 4.0$ Hz, $J_{6x,5} = 7.0$ Hz, $J_{6x,1} = 9.0$ Hz), 0.95 (m, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 13.6$ Hz, $J_{1,6n} = 5.3$ Hz, $J_{1,5} = 7.0$ Hz), 1.17 (m, 1H, 6n-H, $J_{6n,P} = 13.2$ Hz, $J_{6n,5} = 4.0$ Hz), 1.39 (m, 1H, 5-H, $J_{5,P} = 10.5$ Hz), 1.47 [t, 1H, 4- CH_3 , $J(4\text{-CH}_3, \text{P}) = J(4\text{-CH}_3, 3) = 1.5$ Hz], 5.02 (dm, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 23.0$ Hz), 7.10–7.20 (m, 3H, Aromaten-H), 7.8–8.0 (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.46$ (d, C-1, $J_{C,P} = 100.9$ Hz), 19.09 (t, C-6, $J_{C,P} = 4.8$ Hz), 20.31 (q, 4- CH_3 , $J_{C,P} = 15.9$ Hz), 26.82 (d, C-5, $J_{C,P} = 10.4$ Hz), 114.66 (d, C-3, $J_{C,P} = 104.3$ Hz), 128.37 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 12.1$ Hz), 131.64 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 2.4$ Hz), 131.68 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 9.7$ Hz), 133.28 (s, Aromaten-C, $J_{C,P} = 100$ Hz), 165.13 (s, C-4, $J_{C,P} = 18.0$ Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 204 (54) [M^+], 157 (66) [$\text{M}^+ - \text{PO}$], 125 (38)

[$\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}^+$], 80 (64) [C_6H_8^+], 77 (30) [Ph^+], 47 (38) [PO^+], 31 (100) [P^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OP}$ Ber. 204.0704 Gef. 204.0702 (MS)

2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-oxid (anti-7a): Eine Lösung von 0.50 g (2.87 mmol) *anti-6a* und 0.15 g (1.00 mmol) Benzophenon in 250 ml Toluol wird, wie oben beschrieben, 3 h photolysiert. Das Toluol wird i. Vak. entfernt und das Produkt an einer kurzen Kieselgelsäule mit Chloroform/Aceton (3:2) (Länge 10 cm; 1. Fraktion: Benzophenon; 2. Fraktion: *anti-7a*) von Polymeren befreit; *anti-7a* läßt sich aus Ether umkristallisieren; Ausb. 0.38 g (76%). – Schmp. 117°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3000\text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1570 (C=C), 1440, 1435 (P-Phenyl), 1180 (P=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.58$ (m, 1H, 6x-H, $J_{6x,1} = 9.0$ Hz, $J_{6x,5} = 7.0$ Hz, $J_{6x,6n} = 4.0$ Hz, $J_{6x,P} = 9.8$ Hz), 0.8 (m, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 14.9$ Hz, $J_{1,3} = 1.0$ Hz, $J_{1,5} = 6.0$ Hz, $J_{1,6n} = 5.4$ Hz), 1.06 (m, 1H, 6n-H, $J_{6n,5} = 4.0$ Hz, $J_{6n,P} = 13.3$ Hz), 1.45 (m, 1H, 5-H, $J_{5,4} = 3.0$ Hz, $J_{5,P} = 9.7$ Hz), 5.32 (dd, 1H, 3-H, $J_{3,4} = 8.0$ Hz, $J_{3,P} = 25.0$ Hz), 6.28 (ddd, 1H, 4-H, $J_{4,P} = 41.0$ Hz), 7.1–7.2 (m, 3H, Aromaten-H), 7.8–7.9 (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.95$ (d, C-1, $J_{C,P} = 101.9$ Hz), 20.34 (t, C-6, $J_{C,P} = 5.4$ Hz), 24.07 (d, C-5, $J_{C,P} = 11.8$ Hz), 121.98 (d, C-3, $J_{C,P} = 97.2$ Hz), 128.59 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 12.2$ Hz), 130.84 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 10.1$ Hz), 131.93 (d, Aromaten-C), 133.2 (s, Aromaten-C, $J_{C,P} = 90$ Hz), 152.55 (d, C-4, $J_{C,P} = 16.5$ Hz). – MS (70 eV): m/z (%) = 190 (12) [M^+], 143 (100) [$\text{M}^+ - \text{PO}$], 125 (46) [$\text{C}_6\text{H}_6\text{PO}^+$], 66 (56) [C_5H_5^+], 47 (44) [PO^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{OP}$ Ber. 190.0548 Gef. 190.0549 (MS)

4,5-Dimethyl-2-phenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (anti-8b): Eine gerührte Mischung von 2.40 g (11.1 mmol) *anti-7b* und 2.40 ml (3.40 g, 25.0 mmol) Trichlorsilan in 50 ml wasserfreiem Benzol wird 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird zweimal mit Argon gesättigter 2 M NaOH ausgeschüttelt, zweimal mit entgastem H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Es wird unter Ar filtriert und das Benzol i. Vak. entfernt; *anti-8b* wird durch Filtration an einer kurzen Florisilsäule (Länge 5 cm) mit entgastem und mit Ar gesättigtem Pentan als Lösungsmittel gereinigt; Ausb. 1.70 g (75%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$ (C–H, Cyclopropan), 3050, 3010 (C=C–H), 2930, 2850 (C–H), 1585 (C=C arom.), 1435 (P-Phenyl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.22$ (ddd, 1H, 6n-H, $J_{6n,1} = 5.5$ Hz, $J_{6n,P} = 6.5$ Hz, $J_{6n,6x} = 4.0$ Hz), 1.05 (ddd, 1H, 6x-H, $J_{6x,P} = 7.5$ Hz, $J_{6x,1} = 9.5$ Hz), 1.37 (m, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 11.5$ Hz, $J_{1,3} = 2.0$ Hz), 1.38 (s, 3H, 5- CH_3), 2.02 [t, 3H, 4- CH_3 , $J(4\text{-CH}_3, \text{P}) = J(4\text{-CH}_3, 3) = 2.0$ Hz], 5.35 (dt, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 41.5$ Hz), 7.30–7.36 (m, 3H, Aromaten-H), 7.43–7.50 (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.85$ (q, 4- CH_3 , $J_{C,P} = 4.5$ Hz), 19.37 (q, 5- CH_3), 24.38 (t, C-6, $J_{C,P} = 12.0$ Hz), 27.32 (d, C-1, $J_{C,P} = 7.5$ Hz), 35.76 (s, C-5, $J_{C,P} = 6.2$ Hz), 120.22 (d, C-3, $J_{C,P} = 12.4$ Hz), 128.21 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 6.2$ Hz), 128.99 (d, Aromaten-C), 132.74 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 19.8$ Hz), 139.69 (s, Aromaten-C, $J_{C,P} = 21.3$ Hz), 157.97 (s, C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 202 (100) [M^+], 187 (60) [$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{P}^+$], 91 (92) [C_7H_7^+].

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{P}$ Ber. 202.0911 Gef. 202.0906 (MS)

Enantiomeren-Trennung von racemischem anti-8b: Die HPLC-Trennung erfolgt an einer präparativen Cellulosetriacetat-Säule (Länge 20 cm; Innendurchmesser 2 cm, Macherey-Nagel) mit 96proz. Ethanol als Laufmittel {Einspritzmenge: 20 mg (\pm)-*anti-8b* in 200 μl EtOH; Retentionszeit [(-)-*anti-8b*]: 26 min, Retentionszeit [(+)-*anti-8b*]: 32 min; Durchflußgeschwindigkeit: 2.5 ml/min}. Man erreicht fast Grundlinientrennung, so daß nur eine entsprechend kleine Zwischenfraktion zu nehmen ist. Die beiden Fraktionen der angereicherten Enantiomere werden im Rotationsver-

dampfer eingengt und als ihre Oxide (–) und (+)-*anti-7b* isoliert. Die beiden optisch aktiven Oxide werden, wie bei der Synthese von (±)-*anti-7b* isoliert. Die beiden optisch aktiven Oxide werden, wie bei der Synthese von (±)-*anti-8b* beschrieben, reduziert und gereinigt. So werden die beiden angereicherten Homophosphole mit jeweils ca. 60% Ausb. erhalten. Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird eine Probe von (+) und (±)-*anti-8b* jeweils dreimal auf eine semipräparative Cellulosetriacetat-Säule (Länge 20 cm, Innendurchmesser 1 cm) aufgespritzt, und die getrennten Peaks für (+) und (–)-*anti-8b* werden ausgeschnitten und gewogen. Die drei Chromatogramme werden jeweils dreimal kopiert und somit der Fehler beim Ausschneiden oder Registrieren der Fraktionen gemittelt. Bei der racemischen Probe hat das Verhältnis der Peakflächen (+)/(–) den Wert 1.198. Die Peaks der (–)-Fraktion aus der angereicherten Probe werden mit diesem Faktor multipliziert und aus der Gesamtfläche berechnet sich der Anteil von (+)-*8b* zu 94%. Der Enantiomerenüberschuß beträgt somit e.e. = 88%. Zur Bestimmung des spezifischen Drehwertes werden 6.19 mg (+)-*anti-8b* in 1 ml Ethanol und 2.26 mg (+)-*anti-8b* in 1 ml Decalin gelöst und die Drehwerte $\alpha_{20} = 2.099^\circ$ (546 nm) und 4.211° (436 nm) bzw. $\alpha_{20} = 0.795^\circ$ (546 nm) und 1.609° (436 nm) gemessen. Da die Probe laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 10% verunreinigt ist, werden die eingewogenen Mengen um diesen Betrag korrigiert. Aus den angegebenen Daten errechnen sich folgende spezifische Drehwerte für optisch reines (+)-*anti-8b*: $[\alpha]_{20} = 428$ (546 nm) und 859 (436 nm) in Ethanol bzw. 444 (546 nm) und 899 (436 nm) in Decalin.

2-tert-Butyl-4,5-dimethyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (anti-8c): Eine gerührte Lösung von 0.65 g (3.60 mmol) *anti-7c* mit 0.90 g (7.00 mmol) Trichlorsilan in 100 ml trockenem Benzol wird unter Ar 1.5 h am Rückfluß erhitzt. Die Lösung kühlt ab und wird zweimal mit Ar-entgaster 2 N NaOH geschüttelt, mit entgastem H_2O neutral gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingengt; *anti-8c* wird unter Ar an einer Florisilsäule (Länge 10 cm, Lösungsmittel Pentan) gereinigt; Ausb. 0.38 g (55%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$ (C–H, Cyclopropan), 3020 (C=C–H), 2950, 2930, 2890, 2860 (C–H), 1590, 1580 (C=C), 1470, 1430 (C–H, Deform.), 1380, 1370, 1360 (tBu). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.05$ (dt, 1H, 6n-H, $J_{6n,P} = J_{6n,1} = 5.75\text{ Hz}$, $J_{6n,6x} = 4.0\text{ Hz}$), 0.94 (m, 1H, 6x-H, $J_{6x,P} = 6.0\text{ Hz}$, $J_{6x,1} = 8.5\text{ Hz}$), 0.94 [d, 9H, tBu-CH₃, $J(\text{tBu-CH}_3, \text{P}) = 12.0\text{ Hz}$], 1.12 (m, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 11.5\text{ Hz}$, $J_{1,3} = 2.0\text{ Hz}$), 1.27 (s, 3H, 5-CH₃), 1.90 [t, 3H, 4-CH₃, $J(4\text{-CH}_3, \text{P}) = J(4\text{-CH}_3, 3) = 1.5\text{ Hz}$], 5.15 (dm, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 39.5\text{ Hz}$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.19$ (q, 4-CH₃, $J_{C,P} = 4.1\text{ Hz}$), 18.92 (q, 5-CH₃), 22.68 (d, C-1, $J_{C,P} = 13.6\text{ Hz}$), 23.35 (t, C-6, $J_{C,P} = 7.5\text{ Hz}$), 26.67 (q, tBu-CH₃, $J_{C,P} = 12.5\text{ Hz}$), 28.86 (s, tBu-C, $J_{C,P} = 16.4\text{ Hz}$), 35.16 (s, C-5, $J_{C,P} = 6.1\text{ Hz}$), 118.27 (d, C-3, $J_{C,P} = 16.8\text{ Hz}$), 157.56 (s, C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 202 (30) [M^+], 126 (100) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 111 (62) [$\text{C}_6\text{H}_8\text{P}^+$], 57 (58) [tBu⁺], 41 (46) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{P}$ Ber. 182.1225 Gef. 182.1222 (MS)

4-Methyl-2-phenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (anti-8d): Eine gerührte Lösung von 0.60 g (2.90 mmol) *anti-7d* mit 0.57 ml (0.82 g, 6.00 mmol) Trichlorsilan wird unter Ar in 40 ml trockenem Benzol 5 h auf 55°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml sorgfältig entgaster 30proz. NaOH hydrolysiert, 2mal mit je 10 ml 30proz. NaOH ausgeschüttelt, 2mal mit entgastem H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Es wird unter Ar filtriert und das Benzol i. Vak. entfernt; *anti-8d* wird an einer kurzen Florisilsäule (Länge 10 cm, Lösungsmittel Pentan) gereinigt; Ausb. 0.40 g (73%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$ (C–H, Cyclopropan), 3050 (C=C–H), 2910, 2850 (C–H), 1590 (C=C arom.), 1435 (P-Phenyl). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.09$ (m, 1H, 6n-H, $J_{6n,P} = 7.2\text{ Hz}$, $J_{6n,6x} = 4.0\text{ Hz}$, $J_{6n,1} = 5.8\text{ Hz}$, $J_{6n,5} = 3.6\text{ Hz}$), 1.23 (m, 1H, 6x-H, $J_{6x,P} = 8.2\text{ Hz}$, $J_{6x,1} = 9.2\text{ Hz}$, $J_{6x,5} = 8.0\text{ Hz}$), 1.6 (m,

1H, $J_{1,P} = 11.3\text{ Hz}$, $J_{1,5} = 5.8\text{ Hz}$), 2.1 [t, 3H, 4-CH₃, $J(4\text{-CH}_3, 3) = 2.0\text{ Hz}$], 2.22 (m, 1H, 5-H, $J_{5,P} = 1.0\text{ Hz}$), 5.4 (dt, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 41.0\text{ Hz}$), 7.30–7.35 (m, 3H, Aromaten-H), 7.45–7.55 (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.65$ (t, C-6, $J_{C,P} = 8.8\text{ Hz}$), 19.6 (q, 4-CH₃, $J_{C,P} = 5.6\text{ Hz}$), 20.96 (d, C-1, $J_{C,P} = 8.7\text{ Hz}$), 30.64 (d, C-5, $J_{C,P} = 5.9\text{ Hz}$), 120.48 (d, C-4, $J_{C,P} = 12.7\text{ Hz}$), 128.47 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 6.2\text{ Hz}$), 129.25 (d, Aromaten-C), 132.8 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 19.5\text{ Hz}$), 140.06 (s, Aromaten-C, $J_{C,P} = 20.2\text{ Hz}$), 157.33 (s, C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 188 (100) [M^+], 107 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9$], 91 (60) [C_7H_7^+], 77 (45) [Ph^+], 39 (50) [P^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{P}$ Ber. 188.0755 Gef. 188.0745 (MS)

2-Phenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (anti-8a): Eine gerührte Lösung von 0.60 g (3.20 mmol) *anti-7a* mit 0.57 ml (0.82 g, 6.00 mmol) Trichlorsilan wird unter Argon in 40 ml trockenem Benzol 5 h auf 55°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml sorgfältig entgaster 30proz. NaOH hydrolysiert, 2mal mit je 10 ml 30proz. NaOH ausgeschüttelt, 2mal mit entgastem H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Es wird unter Ar filtriert und das Benzol i. Vak. entfernt. Das Produkt wird an einer kurzen Florisilsäule (Länge 10 cm, Lösungsmittel Pentan) gereinigt; Ausb. 0.34 g (62%). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$, 3050 (C–H, Cyclopropan), 3020 (C=C–H), 2980 (C–H), 1435 (P-Phenyl), 740, 695 (monosubst. Aromat). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.04$ (m, 1H, 6n-H, $J_{6n,P} = 7.0\text{ Hz}$, $J_{6n,6x} = 4.0\text{ Hz}$, $J_{6n,1} = 6.0\text{ Hz}$, $J_{6n,5} = 3.5\text{ Hz}$), 1.27 (m, 1H, 6x-H, $J_{6x,P} = 8.0\text{ Hz}$; $J_{6x,1} = 9.0\text{ Hz}$, $J_{6x,5} = 8.0\text{ Hz}$), 1.67 (m, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 11.5\text{ Hz}$, $J_{1,5} = 6.0\text{ Hz}$), 2.42 (m, 1H, 5-H), 5.92 (ddd, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 40.5\text{ Hz}$, $J_{3,4} = 7.0\text{ Hz}$, $J_{3,1} = 2.0\text{ Hz}$), 6.75 (ddd, 1H, 4-H, $J_{4,P} = 17.0\text{ Hz}$, $J_{4,1} = 1.5\text{ Hz}$), 7.3–7.4 (m, 3H, Aromaten-H), 7.40–7.55 (m, 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.53$ (t, C-6, $J_{C,P} = 8.7\text{ Hz}$), 20.77 (d, C-1, $J_{C,P} = 11.0\text{ Hz}$), 27.68 (d, C-5, $J_{C,P} = 6.1\text{ Hz}$), 128.2 (d, C-3, $J_{C,P} = 18.0\text{ Hz}$), 128.54 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 7.4\text{ Hz}$), 129.47 (d, Aromaten-C), 130.01 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 19.7\text{ Hz}$), 139.0 (s, Aromaten-C, $J_{C,P} = 20.0\text{ Hz}$), 145.47 (s, C-4). – MS (70 eV): m/z (%) = 174 (100) [M^+], 107 (70) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 91 (75) [C_7H_7^+], 77 (45) [Ph^+], 39 (78) [C_3H_3^+].

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{P}$ Ber. 174.0598 Gef. 174.0598 (MS)

2-Phenyl-2-phosphatricyclo[4.1.0.0^{3,5}]heptan-2-oxid (11a): Eine Lösung von 0.15 g (0.61 mmol) **10a** wird in 150 ml Acetonitril in einer Pyrexapparatur unter Ar 2 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125 Watt) photolysiert. Das Acetonitril wird im Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält ein Gemisch aus **11a** und **12a**, das an Kieselgel vorgetrennt werden kann [Säulenlänge: 30 cm, Lösungsmittel: Aceton/Chloroform (1:3); 1. Fraktion: **11a**; 2. Fraktion **12a**]. Die Fraktionen werden mittels HPLC nachgereinigt (DIOL-Säule, Länge 5 cm, Innendurchmesser 3 cm, Lösungsmittel Essigester); Ausb. 0.08 g (70%) **11a**, 0.02 g (13%) **12a**.

11a: Schmp. 139°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1590\text{ cm}^{-1}$ (C=C), 1430 (P-Phenyl), 730, 695 (monosubst. Aromat). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.99$ (m, 2H, 4x-, 7x-H, $J_{4x,P} = 9.9\text{ Hz}$, $J_{4x,1} = 12.0\text{ Hz}$, $J_{4x,4n} = 6.0\text{ Hz}$), 1.41 (m, 2H, 1-, 3-H, $J_{1,P} = 13.0\text{ Hz}$, $J_{1,4n} = 6.0\text{ Hz}$), 1.56 (m, 2H, 4n-, 7n-H, $J_{4n,P} = 12.2\text{ Hz}$), 2.19 (m, 2H, 5-, 6-H, $J_{5,P} = 12.3\text{ Hz}$), 7.52 (m, 3H, Aromaten-H), 7.94 (m, 2H, Aromaten-H); die Zuordnung der Signale und die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte durch Doppelresonanzexperimente. – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.20$ (t, C-4, -7, $J_{C,P} = 4.4\text{ Hz}$), 19.80 (d, C-5, -6, $J_{C,P} = 7.6\text{ Hz}$), 22.39 (d, C-1, -3, $J_{C,P} = 100.4\text{ Hz}$), 128.59 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 12.1\text{ Hz}$), 130.50 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 10.2\text{ Hz}$), 131.73 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 2.3\text{ Hz}$). – MS (70 eV): m/z (%) = 204 (22) [M^+], 157 (24) [$\text{M}^+ - \text{PO}$], 125 (21) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_7$], 79 (100) [C_6H_7^+], 77 (45) [Ph^+], 47 (33) [PO^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OP}$ Ber. 204.0704 Gef. 204.0708 (MS)

12a: Schmp. 132°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$, 2890 (C–H), 1640 (C=C), 1435 (P-Phenyl), 1170, 1150 (P=O). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (m, 2H, 7-H), 1.57 (m, 1H, 1-H), 2.04 (m, 1H, 6-H, $J_{6,4} = 1.0$ Hz), 2.53 (m, 2H, 3-H, $J_{3,4} = 6$ Hz), 5.48 (dddd, 1H, 4-H, $J_{4,P} = 22.0$ Hz, $J_{4,5} = 10$ Hz), 6.12 (m, 1H, 5-H), 7.40–7.55 (m, 3H, Aromaten-H), 7.8–7.9 (m, 2H, Aromaten-H); die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe eines H-H-COSY-Experiments, und die Bestimmung der Kopplungskonstanten mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.49$ (d, C-1, $J_{C,P} = 101.3$ Hz), 15.08 (t, C-7), 18.79 (d, C-6, $J_{C,P} = 4.9$ Hz), 26.7 (t, C-3, $J_{C,P} = 68.2$ Hz), 120.09 (d, C-4, $J_{C,P} = 7$ Hz), 128.75 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 11$ Hz), 130.89 (d, C-5, $J_{C,P} = 16.7$ Hz), 130.61 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 9.1$ Hz), 131.96 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 2.9$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 204 (62) [M^+], 79 (100) [C_6H_7^+], 77 (45) [Ph^+], 47 (28) [PO^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OP}$ Ber. 204.0704 Gef. 204.0704 (MS)

2-Phenyl-2-phosphatricyclo[4.1.0.0^{3,5}]heptan (13a): 0.14 g (0.69 mmol) **11a** wird mit 0.12 ml (0.18 g, 1.30 mmol) Trichlorsilan unter Ar in 20 ml trockenem Benzol 5 h auf 55°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 5 ml sorgfältig entgaster 30proz. NaOH hydrolysiert, 2mal mit je 5 ml 30proz. NaOH ausgeschüttelt, 2mal mit entgastem H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Es wird unter Ar filtriert und das Benzol i. Vak. entfernt; **13a** wird an einer kurzen Florisilsäule (Länge 5 cm, Lösungsmittel Pentan) gereinigt; Ausb. 0.08 g (62%). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.22$ (m, 2H, 4n-, 7n-H, $J_{4n,P} = 6.0$ Hz, $J_{4n,4x} = 6.0$ Hz, $J_{4n,3} = 6.0$ Hz, $J_{4n,5} = 3.0$ Hz), 0.52 (m, 2H, 4x-, 7x-H, $J_{4x,P} = 10.5$ Hz, $J_{4x,3} = 12.0$ Hz), 1.52 (m, 2H, 1-, 3-H, $J_{1,P} = 10.3$ Hz), 1.76 (m, 2H, 5-, 6-H), 7.05–7.20 (m, 3H, Aromaten-H), 7.65–7.75 (m, 2H, Aromaten-H); die Zuordnung der Signale und die Bestimmung der Kopplungskonstanten erfolgte durch Doppelresonanzexperimente. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.04$ (t, C-4, -7, $J_{C,P} = 12.4$ Hz), 22.23 (d, C-5, -6, $J_{C,P} = 4.5$ Hz), 32.85 (d, C-1, -3, $J_{C,P} = 18.3$ Hz), 128.53 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 6.4$ Hz), 129.15 (d, Aromaten-C), 133.53 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 19.8$ Hz).

3-Methyl-1-phenyl-4,5-dihydrophosphol (23)^[19]: Eine Mischung von 14.0 g (0.20 mol) Isopren und 36.0 g (0.20 mol) Dichlor(phenyl)phosphan wird in einer Druckflasche 3 d bei 0°C und 3 Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen. Das ausgefallene feste Addukt wird unter Ar zerkleinert und in 300 ml trockenem THF gelöst. Nach Zugabe von 4.86 g (0.20 mol) Mg wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zur Hälfte eingengt, mit 10proz. NaOH basisch gemacht, dreimal mit Ether extrahiert, getrocknet und eingengt. Kurzwegdestillation bei 80°C/0.1 Torr führt zu **23** als eine Phosphan-artig riechende Flüssigkeit; Ausb. 20.0 g (57%).

Enantiomertrennung von racemischem Dihydrophosphol (\pm)-23: Die HPLC-Trennung erfolgt an einer präparativen Celluloseacetat-Säule von Macherey-Nagel (CEL-AC-40-XE; Länge 20 cm, Innendurchmesser 2 cm) mit 96proz. Ethanol als Laufmittel (Einspritzmenge: 20 mg in 100 μl EtOH; Retentionszeit: 33–54 min, Durchflußgeschwindigkeit: 2.5 ml/min). Der UV-Detektor bei 254 nm zeigt nur eine sehr kleine Antrennung, während der Polarimeter-Detektor eine deutlichere Antrennung zeigt. Die 1. und 3. Fraktion wird eingengt, die Mittelfraktion verworfen. Man erhält angereichertes (+)- und (–)-**23** als die entsprechenden Oxide. Reduktion nach der üblichen Methode mit Trichlorsilan ergibt angereichertes (+)- und (–)-**23**. Aus 2.0 g (\pm)-**23** wurden auf diese Weise jeweils ca. 0.1 g (+)- und (–)-**23** gewonnen. Auf eine Bestimmung des Enantiomeren-Überschusses wurde verzichtet.

Addition von Kupfer(I)-chlorid an das Homophosphol anti-8b: Eine Lösung von 0.50 g (2.60 mmol) **anti-8b** in 10 ml entgastem Chloroform wird mit 0.25 g (2.60 mmol) CuCl versetzt und ca. 12 h

gerührt. Nach Filtration und destillativer Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein luftunempfindliches Öl zurück. Alle Versuche, den Komplex aus verschiedenen Lösungsmitteln zu kristallisieren, mißlingen.

Oxidation des Kupfer(I)-chlorid-Komplexes: Zu der obigen, auf 0°C gekühlten Lösung des Komplexes in 10 ml Chloroform gibt man einen zweifachen Überschuß an 30proz. H_2O_2 -Lösung möglichst schnell hinzu. Nach kurzem Rühren fügt man 50 ml Chloroform hinzu und wäscht mit Wasser. Es wird dreimal mit FeSO_4 ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Einengen erhält man 0.35 g eines (60:40)-Gemisches von *syn*- und *anti-7b*, das mittels HPLC an einer DIOL-Säule [Länge 5 cm, Lösungsmittel Essigester; Retentionszeit (*anti-8b*) 4.5–5.5 min, Retentionszeit (*syn-8b*) 5.5–7.0 min] präparativ getrennt wird. Man erhält so isomerenreines *syn-7b*; Ausb. 0.15 g (34%). — Schmp. 89°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$ (C–H), 1590 (C=C), 1435 (P-Phenyl), 1220, 1210, 1170 (P=O). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.7$ (ddd, 1H, 6n-H, $J_{6n,P} = 13$ Hz, $J_{6n,1} = 5.5$ Hz, $J_{6n,6x} = 4.5$ Hz), 1.15 (ddd, 1H, 6x-H, $J_{6x,P} = 10$ Hz, $J_{6x,1} = 9.0$ Hz), 1.46 (s, 3H, 5- CH_3), 1.54 (m, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 5.5$ Hz, $J_{1,3} = 1.8$ Hz), 2.09 [t, 3H, 4- CH_3 , $J(4-\text{CH}_3, \text{P}) = J(4-\text{CH}_3, 3) = 1.5$ Hz], 5.55 (dt, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 25.0$ Hz), 7.38–7.51 (m, 3H, Aromaten-H), 7.64–7.71 (m, 2H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.93$ (q, 5- CH_3), 18.66 (q, 4- CH_3 , $J_{C,P} = 8.6$ Hz), 23.26 (d, C-1, $J_{C,P} = 101.5$ Hz), 30.12 (t, C-6, $J_{C,P} = 6$ Hz), 34.53 (s, C-5, $J_{C,P} = 7.6$ Hz), 115.7 (d, C-3, $J_{C,P} = 103.1$ Hz), 128.32 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 12.1$ Hz), 131.1 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 9.2$ Hz), 131.57 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 2.5$ Hz), 132.57 (s, Aromaten-C, $J_{C,P} = 103.5$ Hz), 168.64 (s, C-4, $J_{C,P} = 17.9$ Hz). — MS (70 eV): m/z (%) = 218 (82) [M^+], 94 (92) [$\text{C}_7\text{H}_{10}^+$], 79 (100) [C_6H_7^+], 77 (50) [Ph^+], 47 (39) [PO^+]. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{OP}$ Ber. 218.0861 Gef. 218.0864 (MS)

4,5-Dimethyl-2-phenyl-2-phosphabicyclo[3.1.0]hex-3-en (syn-8b): 0.20 g (1.00 mmol) *syn-7b* werden in 50 ml trockenem Benzol mit 0.20 ml (0.28 g, 2.10 mmol) Trichlorsilan bei 55°C 3 h unter Rühren umgesetzt. Danach wird mit 30proz. mit Ar gesättigter NaOH hydrolysiert, 2mal mit NaOH gewaschen, mit H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Reinigung an einer Florisilsäule (Länge 10 cm) mit Pentan als Lösungsmittel wird das Produkt i. Vak. getrocknet; Ausb. 0.15 g (82%) *syn*- und *anti-8b* im Verhältnis 60:40 ($^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.51$ (ddd, 1H, 6n-H, $J_{6n,6x} = 4.0$ Hz, $J_{6n,P} = 7.0$ Hz, $J_{6n,1} = 5.0$ Hz), 0.67 (dt, 1H, 6x-H, $J_{6x,P} = 4.0$ Hz, $J_{6x,1} = 8.0$ Hz), 1.25 (dddd, 1H, 1-H, $J_{1,P} = 46.5$ Hz), 1.35 (s, 3H, 5- CH_3), 1.88 [dd, 3H, 4- CH_3 , $J(4-\text{CH}_3, \text{P}) = 2.5$ Hz, $J(4-\text{CH}_3, 3) = 1.5$ Hz], 5.27 (dt, 1H, 3-H, $J_{3,P} = 38.0$ Hz, $J_{3,1} = 1.5$ Hz), 7.20–7.35 (m, 3H, Aromaten-H), 7.42–7.50 (m, 2H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.45$ (d, C-1, $J_{C,P} = 12.0$ Hz), 19.92 (q, 4- CH_3 , $J_{C,P} = 9.9$ Hz), 19.37 (q, 5- CH_3), 21.52 (t, C-6, $J_{C,P} = 5.3$ Hz), 38.74 (s, C-5), 116.84 (d, C-3), 127.68 (d, Aromaten-C), 128.37 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 12.2$ Hz), 131.34 (d, Aromaten-C, $J_{C,P} = 15.7$ Hz).

Röntgenstrukturanalyse von 11a^[25]: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{OP}$ kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $a = 973.4(1)$, $b = 1009.7(2)$, $c = 1018.8(2)$ pm; $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 1.34 \text{ g/cm}^3$; $M = 204.2$; $F(000) = 432$; Größe des vermessenen Einkristalls $0.50 \times 0.48 \times 0.16$ mm; $T = 20^\circ\text{C}$; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $\mu = 2.3 \text{ cm}^{-1}$; Absorptionskorrektur mit DIFABS, maximale Trans. 100%, minimale Trans. 56.2%; Θ -2 Θ -Scan mit Scanbreite $0.95 + 0.35 \tan \Theta$ und Scangeschwindigkeit zwischen 1.28 und $6.71^\circ \text{ min}^{-1}$; Scanbereich $3 \leq 2\Theta \leq 50^\circ$; hkl -Bereich $0,11/0,11/0,12$; von 1030 gemessenen Reflexen wurden 794 mit $I_{\text{obs}} > 2\sigma(I_{\text{obs}})$ als beobachtet eingestuft. Die Struktur wurde

zu $R = 0.052$, $R_w = 0.049$ verfeinert mit $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2]^{-1}$ letzte Shift/esd 0.01; Restelektronendichte $0.27 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Tab. 6. Lageparameter der Atome von **11a** mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [Å^2]

Atom	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
P1	-0.0987(2)	0.1604(2)	0.1567(2)	41(1)
O1	-0.0796(4)	0.2099(4)	0.0232(4)	59(3)
C1	-0.1969(6)	0.2560(6)	0.2707(6)	44(4)
C2	-0.3066(6)	0.1692(7)	0.3296(6)	50(4)
C3	-0.3052(7)	0.0296(7)	0.2778(6)	47(4)
C4	-0.1926(7)	0.0082(6)	0.1757(7)	47(4)
C11	0.0604(5)	0.1332(6)	0.2411(5)	38(3)
C12	0.1814(5)	0.1773(6)	0.1856(6)	43(4)
C13	0.3036(6)	0.1596(8)	0.2512(7)	53(4)
C14	0.3066(7)	0.0984(7)	0.3692(8)	60(5)
C15	0.1875(8)	0.0495(7)	0.4235(7)	67(5)
C16	0.0634(6)	0.0688(6)	0.3600(7)	53(4)
C21	-0.3467(6)	0.2828(7)	0.2430(7)	56(4)
C34	-0.3403(7)	0.0065(7)	0.1374(7)	61(5)

* Herrn Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] Diese Arbeit wurde auszugsweise in einer Kurzmittteilung veröffentlicht: D. Oebels, F.-G. Klärner, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3525–3528.

[2] Übersicht: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 589–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 572–585.

[3] F.-G. Klärner, D. Schröer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1295–1297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1294–1295; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 179–185.

[4] Experimentelle Arbeiten: W. v. E. Doering, K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 521–526; A. W. Johnson, R. T. Amel, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 461–463; Übersicht: J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1985**, S. 36. Theoretische Arbeiten: S. Wolfe, L. A. LaJohn, F. Bernardi, A. Mangini, G. Tonachini, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3789–3792; S. Wolfe, A. Stolow, L. A. LaJohn, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4071–4074; W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295.

[5] F. Volatron, N. Trong Anh, Y. Jean, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2359–2364; D. Feller, E. R. Davidson, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2513–2519.

[6] E. Niecke, M. Leuer, D.-A. Wildbrecht, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1171–1172; E. Niecke, W. W. Schoeller, A.-D. Wildbrecht, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 119–120;

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1981**, *20*, 131–132; R. Braun, E. Fluck, *Chem.-Ztg.* **1986**, *110*, 379–380.

[7] I. G. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking, A. N. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2184–2193; A. N. Hughes, C. Srivarnavit, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 874–878.

[8] A. N. Hughes, J. Srivarnavit, *J. Heterocycl. Chem.* **1970**, *7*, 1–24; G. Märkl, R. Potthast, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *14*, 1755–1758.

[9] N. S. Isaacs, G. N. El-Din, *Tetrahedron*, **1989**, *45*, 7083–7092.

[10] G. Wittig, W. Haag, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1654–1666.

[11] Übersicht: R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 549–688; F.-G. Klärner, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, *23*, 53–63; F.-G. Klärner, V. Ruster, B. Zimny, D. Hochstrate, *High Pressure Research* **1991**, *7*, 133–135.

[12] M. P. Schneider, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 628–632.

[13] L. Horner, W. D. Balzer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *17*, 1157–1162.

[14] Übersicht: G. Hesse, R. Hagel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996–1008.

[15] Übersicht: A. Guenzi, C. A. Johnson, F. Cozzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1438–1448; Y. Kawada, J. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1449–1459.

[16] K. Mislow, *Trans. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *35*, 227–242.

[17] W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1818–1829.

[18] W. R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siepert, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 217–224.

[19] L. D. Quinn, D. A. Mathewes, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 836–839.

[20] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7012–7023.

[21] K. E. De Bruin, G. Zon, K. Naumann, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7027–7030; 7031–7040.

[22] F. H. Jardine, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1975**, *17*, 115–163; D. F. Lewis, S. J. Lippard, P. S. Welcker, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3805–3807; M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1065–1071; M. R. Churchill, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 166–171; F. G. Moers, P. H. Op Het Veld, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *22*, 3225–3228; V. Teo, D. M. Barnes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1976**, *12*, 681–687; W. T. Reichle, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 325–332; E. L. Mutttert, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4114–4115.

[23] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, 983–985.

[24] F. Mathey, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 4171–4181.

[25] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56358, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[294/92]