

Organophosphorverbindungen, 71^[1]Phosphaalkine und Phosphaalkene als Abfangpartner für 1,2-Dehydrobenzol und Phenylum-2-carboxylat^[2]

Bernhard Breit und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 13. April 1993

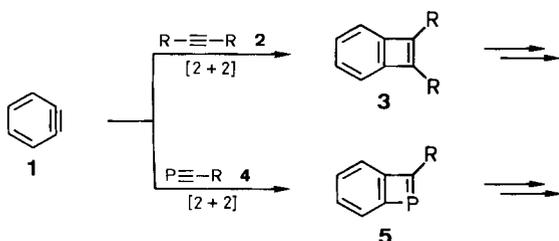
Key Words: Phosphaalkynes / Phosphaalkenes / 1,2-Dehydrobenzene / 1,2-Dihydro-1,3-diphosphetes / Insertion, P–Si bonds**Organophosphorus Compounds, 71^[1]. – Phosphaalkynes and Phosphaalkenes as Trapping Partners for 1,2-Dehydrobenzene and Phenylum-2-carboxylate^[2]**

The reaction of benzene-1-diazonium-2-carboxylate (**6**) and of diphenyliodonium-2-carboxylate (**7**) with the phosphaalkynes **4** under thermal conditions leads to the formation of the 1,2-dihydro-1,3-diphosphetes **10**. With the phosphaalkenes **12** the benzenediazoniumcarboxylate **6** reacts with loss of nitrogen to give the so far unknown arylphosphaalkenes **13**, the meth-

analysis of which afford the acylarylphosphanes **14**. 1,2-Dehydrobenzene (**1**), generated by β -elimination starting with **15** or **16**, does not react with the phosphaalkyne **4a** (\rightarrow **5**, R = *t*Bu) but can be trapped by an insertion reaction with the phosphaalkenes **12** with formation of **17**.

Die Fähigkeit kinetisch stabilisierter Phosphaalkine zur Cycloaddition hat die Chemie des niederkoordinierten Phosphors^[3] in den vergangenen Jahren enorm bereichert. Neben Diels-Alder- und Homo-Diels-Alder-Reaktion sowie 1,3-Dipolarer Cycloaddition^[4a–e] ist die Addition von elektrondefizienten Spezies wie Carbenen^[5], Silylenen^[6] und Phosphiniden-W(CO)₅-Komplexen^[7] bekannt geworden. [2 + 2]-Cycloadditionsprozesse sind dagegen bisher nahezu unbekannt. Einzig bei der Reaktion eines Distannens mit einem Phosphaalkin^[8], bei der thermischen Cyclooligomerisierung der gleichen Stoffklasse^[1,9] sowie bei Metallkomplex-^[4a,10] oder Lewisäure-initiierten^[11] Cyclooligomerisierungsreaktionen beobachtet man Ergebnisse, die diesen Reaktionsschritt nahelegen.

Unser Interesse galt in diesem Zusammenhang dem hochreaktiven 1,2-Dehydrobenzol (**1**), von dem bekannt ist, daß es mit Alkinen **2** zunächst unter [2 + 2]-Cycloaddition zu den Benzocyclobutadienen **3** reagiert, die sich aber der Isolierung durch Folgereaktionen wie der Bildung von Dibenzocyclooctatetraenen entziehen^[12].

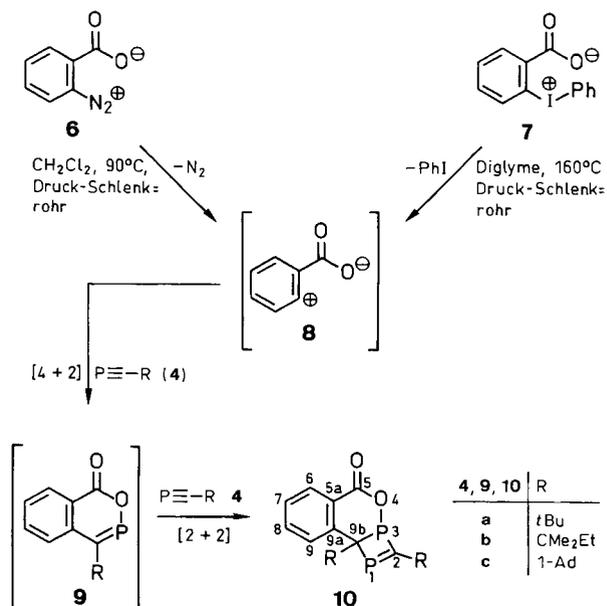


Wir sind zunächst davon ausgegangen, daß 1,2-Dehydrobenzol (**1**) auch mit Phosphaalkinen **4** eine [2 + 2]-Cycloaddition zum Benzophosphet **5** eingeht^[13], mit dessen Isolierung wir allerdings nicht gerechnet haben. Zur Erzeugung

von **1** haben wir die thermische Zersetzung von Benzol-1-diazonium-2-carboxylat (**6**)^[14] herangezogen.

1,2-Dihydro-1,3-diphosphete 10a–c

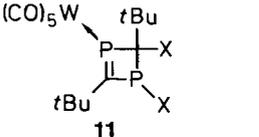
Erwärmt man die Suspension von **6** in Dichlormethan mit einem vierfachen Überschuß an Phosphaalkin **4a–c** im Druck-Schlenkrohr auf 80–90°C, so erhält man nach verlustreicher Aufarbeitung durch Kugelrohrdestillation die 1,2-Dihydro-1,3-diphosphete **10a–c** (3–16%) als gelbe bis gelborange Öle^[15]. Variation der Reaktionsbedingungen (Erhitzen der Reaktanden im geschlossenen System auf



160°C oder im offenen System unter Rückfluß) führt zum gleichen Ergebnis.

Die Konstitution von **10a–c** ist eindeutig durch spektroskopische Methoden abgesichert, auch wenn von **10b** und **c** keine korrekten Elementaranalysen erhalten werden konnten. Letzteres kann nur im Gemisch mit **4c** isoliert werden, doch lassen sich massenspektrometrisch die Molmasse sowie einige typische Fragmente zweifelsfrei festlegen. Bereits in den IR-Spektren erkennt man die Lactoneinheit am Auftreten von Carbonylbanden bei 1710–1730 cm⁻¹. Den Protonenresonanzspektren entnimmt man aus dem Verhältnis aromatischer und aliphatischer Wasserstoffe die 1:2-Stöchiometrie der **6** + **4**-Umsetzung.

In den ³¹P-NMR-Spektren von **10a–c** treten die Phosphorkerne als AX-System auf: Tieffeldabsorption ($\delta = 300.6–306.8$)^[16] für P-1, relativ hierzu eine starke Hochfeldverschiebung für P-2 ($\delta = 58.1–59.1$) sowie der für 1,2-Dihydrodiphosphete charakteristisch große ²J_{P,P}-Wert von 90.7–91.0 Hz sind konstitutionskonform.

 11	X	³¹ P-NMR [δ in ppm, J in Hz]		
		P-1	P-3	² J (P, P)
a	Br	277.0	106.6	92.5
b	I	273.8	98.9	108.9

Chemische Verschiebungen und Kopplungen der Phosphorkerne von **10a–c** sind in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten von **11a** und **b**, die dem gleichen Strukturtyp angehören und beide kristallstrukturanalytisch abgesichert sind^[17]. End-on-kordinierte W(CO)₅-Fragmente wie in **11** üben erfahrungsgemäß kaum Einfluß auf die ³¹P-NMR-Parameter aus.

Weitere konstitutionsbeweisende Argumente für **10a–c** stammen aus den ¹³C-NMR-Spektren: So findet man den Phosphaalken-Kohlenstoff C-2 als Doppeldublett (bzw. als Pseudotriplett) bei erwartet tiefem Feld ($\delta = 239.4–240.7$) mit ¹J_{P,C}-Kopplungen von 50.3–59.3 Hz^[16]. Das gleiche Aufspaltungsmuster zeigt naturgemäß die Resonanz von C-9b, welche mit $\delta = 48.3–50.1$ im erwarteten Bereich von sp³-Kohlenstoffabsorptionen liegt. Mit 27.9–28.4 Hz sind die ¹J_{P,C}-Kopplungen wesentlich kleiner als die mit dem sp²-Kohlenstoff. Durch das Auftreten von ¹J_{C,H}-Kopplungen bzw. aus der Größe der Phosphorkopplungen lassen sich die Aromaten-Kohlenstoffe gleichfalls zuordnen (s. Exp. Teil). Die Tatsache, daß kein Aryl-C eine ¹J_{P,C}-Kopplung aufweist, belegt die Verknüpfung des 1,2-Dihydrodiphosphet-Inkrementes mit dem Arylrest über Kohlenstoff und nicht über Phosphor; dies hat auch Konsequenzen für den später zu diskutierenden Reaktionsablauf.

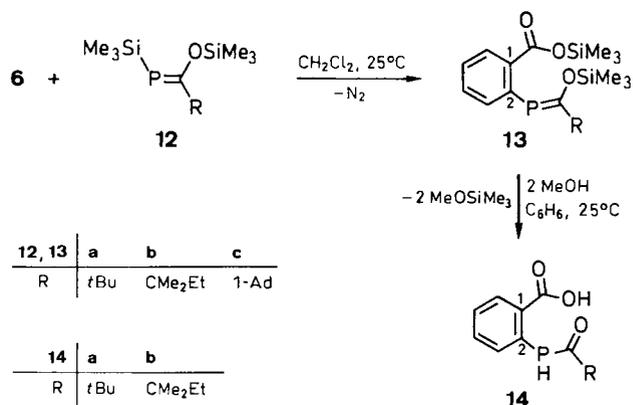
Zu dem 1,2-Dihydrodiphosphet **10a** (23%) gelangt man auch, wenn man eine Suspension von Diphenyliodonium-carboxylat (**7**)^[18] in Diglyme bei 160–170°C mit vier Äquivalenten Phosphaalkin **4a** im Druck-Schlenkrohr thermolysiert.

Die Bildung von **10** sowohl aus dem Benzoldiazonium-carboxylat **6** als auch aus dem Diphenyliodoniumcarboxylat **7** belegt, daß das Phenylumcarboxylat **8** und nicht – wie

ursprünglich für möglich gehalten – 1,2-Dehydrobenzol (**1**) der Reaktionspartner der Phosphaalkine **4** ist. Dies heißt, daß die N₂-Eliminierung aus **6** schneller ist als der CO₂-Verlust, was belegt ist^[19]; entsprechendes muß für die Abspaltung von Iodobenzol aus **7** gelten. Die [4 + 2]-Cycloaddition **8** + **4** → **9** verhindert also die anvisierte Bildung der Benzophosphete **5**. Die Regiochemie des Prozesses ist elektronisch kontrolliert und eindeutig NMR-spektroskopisch festgelegt. Abfangreaktionen des aus **6** erzeugten 1,4-Dipols **8** mit Thioketonen sind bekannt^[20]. Der gleiche aus **7** generierte Dipol kann mit Thiophen abgefangen werden^[21]. Abschluß der Reaktionsfolge ist die [2 + 2]-Cycloaddition von **4** an **9** zu **10**.

Umsetzung der Phosphaalkene **12a, b** mit Benzol-1-diazonium-2-carboxylat (**6**)

Das ungewöhnliche Verhalten der Dehydrobenzolvorläufer **6** und **7** gegenüber den Phosphaalkinen **4** veranlaßte uns, auch deren Reaktivität gegenüber Phosphaalkenen zu untersuchen. Daß wir uns für die *Z*-Isomeren **12a–c** entschieden haben, hat praktische Gründe: Sie stellen die Vorstufen zur Herstellung von **4a–c** dar.



Im Gegensatz zur Umsetzung **6** + **4** kommt es bereits beim Mischen von Benzoldiazoniumcarboxylat **6** mit **12a–c** bei Raumtemperatur zu heftiger N₂-Entwicklung; die Phosphaalkene müssen demnach unmittelbar an diesem Prozeß teilnehmen. Aufarbeitung durch Kugelrohrdestillation liefert die gelben (*Z*)-Arylphosphaalkene **13a–c** (22–65%) als gelbe, sehr hydrolyseempfindliche Öle, was die analytische Charakterisierung von **13c** verhindert.

Daß auch in diesen Fällen der CO₂-Teil von **6** in die Produkte eingebaut ist, erkennt man an den Carbonylstreckschwingungen der IR-Spektren (1690–1700 cm⁻¹). Die 1:1-Stöchiometrie der Reaktion spiegelt sich unter anderem in den ¹H-NMR-Spektren von **13a–c** wider: Neben drei charakteristischen Multipletts im Verhältnis 2:1:1 für die Aromatenwasserstoffe findet man alle H-Atome der ursprünglichen Phosphaalkene. Der Verlust der ³J_{P,H}-Kopplung der *P*-Silylwasserstoffe (3.8–3.9 Hz) im Edukt **12** ist im Einklang mit der neuen Position der Trimethylsilylgruppe als Esterrest. Daß die *Z*-Konfiguration an der P=C-Doppelbindung erhalten bleibt, ist an der vergleichsweise großen ⁴J_{P,H}-Kopplung von 2.1 Hz für die *tert*-Butyl- und

tert-Pentylwasserstoffe von **13a** und **b** abzulesen. Sie wird in der Regel nur dann beobachtet, wenn freies Elektronenpaar am Phosphor und Alkylsubstituent *cis*-ständig sind^[22].

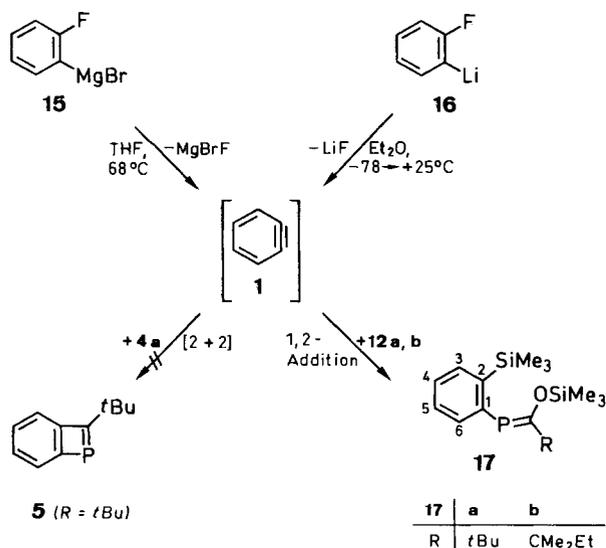
Im Einklang mit der Konfigurationszuordnung findet man in den ¹³C-NMR-Spektren von **13a** und **b** große ²J_{P,C}-Aufspaltungen (27.2 bzw. 25.2 Hz) für die quartären und ³J_{P,C}-Aufspaltungen (15.1 bzw. 19.1 Hz) für die primären Kohlenstoffe der Alkylsubstituenten^[16,23]. Der Aromatenkohlenstoff C-2 weist mit 51.3 bzw. 52.3 Hz eine typische ¹J_{P,C}-Kopplung auf, was die unmittelbare Nachbarschaft des Phosphors belegt. Der olefinische Kohlenstoff von **13a** und **b** (von **13c** wurde kein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen) tritt bei gewohnt tiefem Feld in Resonanz ($\delta = 207.2$ bzw. 205.4, ¹J_{P,C} = 70.9 bzw. 71.4 Hz)^[16]. Mit $\delta = 144.4 - 149.4$ absorbieren die ³¹P-Kerne im üblichen Bereich.

Solvolyse mit Methanol in Benzol führt für **13a** und **b** zur glatten Abspaltung beider Trimethylsilylgruppen und zur Bildung der Acylarylphosphane **14a** und **b**. In deren ¹H-NMR-Spektren läßt sich das Geschehen gut verfolgen: Tieffeldresonanzen bei $\delta = 12.3$ bzw. 10.6 stehen für das OH-Signal der Carbonsäurefunktion, Dubletts bei $\delta = 5.12$ bzw. 5.13 mit ¹J_{P,H}-Kopplungen von 205.0 bzw. 201.8 Hz zeigen eindeutig die PH-Gruppierung an; der Phosphor selbst tritt bei $\delta = -27.1$ bzw. -25.1 in Resonanz und ist naturgemäß mit den gleichen Kopplungen aufgespalten. Die weiteren spektroskopischen Daten von **14a**, **b** (s. Exp. Teil) bedürfen keiner detaillierten Interpretation.

Umsetzung der Phosphaalkene **12a**, **b** mit 1,2-Dehydrobenzol (**1**)

Die bisherigen Ergebnisse haben gezeigt, daß die Betaine **6** und **7** keine geeigneten Edukte zur Erzeugung von 1,2-Dehydrobenzol (**1**) sind, wenn man dieses mit Phosphaalkinen **4** oder Phosphaalkenen **12** abfangen will. Aus diesem Grund haben wir die Grignardverbindung **15** und das Lithiumorganyl **16** für die Generierung der kurzlebigen Zwischenstufe ausgesucht.

Erzeugt man nun **1** aus **15** in siedendem Tetrahydrofuran^[24] in Gegenwart der Phosphaalkene **12a** und **b**, so erhält



man nach Abtrennen von Magnesiumsalzen und Kugelrohrdestillation die bisher unbekanntenen Phosphaalkene **17a** und **b** (35 bzw. 45%) als blaßgelbe Öle. Ersetzt man die Phosphaalkene **12** im vorhergehenden Experiment durch das Phosphaalkin **4a**, so läßt sich das erwartete Benzophosphet **5** (oder ein Folgeprodukt) auch in diesem Fall nicht nachweisen; man erhält ausschließlich nicht näher definierbare, polymere und phosphorhaltige Produkte.

Analytisch ist **17a** durch Molmassenbestimmung (MS), **17b** durch Elementaranalyse abgesichert. Daß die $\lambda^3\sigma^2$ -Anordnung am Phosphor der Edukte **12** sich auch in den Produkten **17a** und **b** wiederfindet, geht aus den ³¹P-NMR-Spektren hervor ($\delta = 138.8$ bzw. 139.8). Wie bei der Reaktion **6** + **12** \rightarrow **13** wird die Transformation der ursprünglichen *P*-Silyl- in eine *C*-Silylgruppe (**12** \rightarrow **17**) durch den Verlust der ³J_{P,H}-Kopplung angezeigt. Daß die *Z*-Konfiguration an der P=C-Doppelbindung vom Edukt auch im Produkt erhalten bleibt, läßt sich wie bei **13a** und **b** aus den ⁴J_{P,H}-Kopplungen der Alkylsubstituenten sowie aus den großen ²J_{P,C}- und ³J_{P,C}-Kopplungen im gleichen Molekülteil schließen (Werte s. Exp. Teil)^[16,22,23]. Die Ausbildung der P/Aryl-Bindung in **17a** und **b** ($\delta_{C-1} = 145.9$ bzw. 146.4) wird erneut durch die große ¹J_{P,C}-Kopplung (40.0 bzw. 40.8 Hz) angezeigt^[16]. Die Tieffeldresonanzen für die Methylenkohlenstoffe sowie deren Dublett-Aufspaltung durch den Phosphor ($\delta = 213.0$ bzw. 211.2, ¹J_{P,C} = 74.1 bzw. 74.7 Hz) runden die Strukturargumente für **17a** und **b** ab.

Aus der Tieftemperaturreaktion von **16**^[25] mit **12a** geht ebenfalls **17a** (11%) hervor, was letztlich dafür spricht, daß Dehydrobenzol (**1**) die entscheidende Rolle bei der Bildung von **17** aus **15** und **16** spielt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Förderung. B. B. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3°C/min). — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elementar Analyzer 240. — IR: Perkin-Elmer IR 394. — ¹H-NMR: Varian EM 360, Varian EM 390, Bruker AMX 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ¹³C-NMR: Bruker AMX 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). — ³¹P-NMR: Bruker WP 200, Bruker AC 200, Bruker AMX 400 (85proz. Phosphorsäure als externer Standard). — MS: Finnigan MAT 90. — Alle Umsetzungen wurden unter getrocknetem, sauerstofffreiem Argon ausgeführt; die Reaktionsgefäße wurden vor Gebrauch mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Argon belüftet. Die Reaktionen zur Herstellung von **10a**–**c** wurden in Druck-Schlenkrohren (3 \times 15 cm, Wandstärke 2 mm) mit Schraubgewinde, Teflonverschluß und seitlichem Teflonhahn ausgeführt. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und unter Argon destilliert sowie aufbewahrt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1,2-Dihydro-1,3-diphosphete **10a**–**c**: Ca. 0.45 g (3.0 mmol) frisch hergestelltes, Tetrahydrofuran-feuchtes Benzoldiazoniumcarboxylat **6** wird unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen mit 2 ml Dichlormethan in ein Druck-Schlenkrohr gespült. Die Suspension wird anschließend mit 12.0 mmol Phosphaalkin **4** versetzt und 10 min bei 80–90°C thermolysiert (Schutzschild!). Das tiefrote, klare Reaktionsgemisch wird bei

20 °C/10⁻³ mbar eingedampft und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

2,9b-Di-tert-butyl[1,3]diphospheto[1,2-c][2,3]benzoxaphosphorin-5(9bH)-on (10a): Aus 0.45 g (3.0 mmol) **6**^[14] und 1.20 g (12.0 mmol) **4a**^[26] erhält man 0.12 g (13%) **10a** als gelbes Öl vom Sdp. 160 °C/10⁻³ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3087 cm⁻¹, 2985, 1730 (CO), 1600, 1480, 1446, 1400, 1370, 1268, 1254, 1238, 1110, 1070, 1035, 918, 905, 870, 795, 743, 702. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.23 (s, breit, 9H, *t*Bu), 1.40 (s, 9H, *t*Bu), 7.0–7.7 (m, 3H, Aromaten-H), 8.6–8.8 (m, 1H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 28.1 [dd, ³J_{P,C} = 12.1, ³J_{P,C} = 12.0 Hz, C(CH₃)₃], 29.5 [dd, ³J_{P,C} = 8.1, ³J_{P,C} = 8.0 Hz, C(CH₃)₃], 36.5 [dd, ²J_{P,C} = 12.1, ²J_{P,C} = 12.0 Hz, C(CH₃)₃], 40.5 [dd, ²J_{P,C} = 12.2, ²J_{P,C} = 12.1 Hz, C(CH₃)₃], 48.3 (dd, ¹J_{P,C} = 28.2, ¹J_{P,C} = 28.1 Hz, C-9b), 126.6 (d, ²J_{P,C} = 7.6 Hz, C-5a), 127.1 (s, C-7), 132.3 (s, C-8), 134.0 (d, ⁴J_{P,C} = 4.0 Hz, C-6), 136.4 (d, ³J_{P,C} = 9.0 Hz, C-9), 148.3 (s, C-9a), 161.0 (d, ²J_{P,C} = 12.4 Hz, C-5), 240.7 (dd, ¹J_{P,C} = 58.8, ¹J_{P,C} = 50.0 Hz, C-2). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 59.1 (d, ²J_{P,P} = 91.0 Hz, P-3), 300.6 (d, ²J_{P,P} = 91.0 Hz, P-1). — MS (70 eV), *m/z* (%): 320.3 (88) [M⁺], 273.3 (12) [M⁺ – PO], 220.2 (61) [M⁺ – PC*t*Bu], 173.2 (100) [M⁺ – PO – PC*t*Bu], 145.1 (33) [M⁺ – PO – PC*t*Bu – CO], 115.1 (22) [M⁺ – PO – PC*t*Bu – CO – 2 CH₃]. — C₁₇H₂₂O₂P₂ (320.3): ber. C 63.75, H 6.92; gef. C 63.4, H 7.0.

2,9b-Di-tert-pentyl[1,3]diphospheto[1,2-c][2,3]benzoxaphosphorin-5(9bH)-on (10b): Aus 0.60 g (4.0 mmol) **6**^[14] und 1.71 g (15.0 mmol) **4b**^[27] erhält man 0.04 g (3%) **10b** (große Ausbeuteverluste bei der Aufarbeitung) als gelbes Öl vom Sdp. 170 °C/10⁻³ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 2975, 1730 (CO), 1612, 1555, 1460, 1445, 1260, 1220, 1200, 1175, 1040, 850, 755, 712. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.6–1.9 (m, 22H, *tert*-Pentyl), 6.8–7.5 (m, 3H, Aromaten-H), 8.5–8.7 (m, 1H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 8.6 [s, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 8.8 [s, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 27.0 [s, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 31.1 [dd, ³J_{P,C} = 11.3, ³J_{P,C} = 10.9 Hz, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 32.1 [pseudo-t, ³J_{P,C} = 11.3 Hz, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 34.8 [s, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 38.5 [dd, ²J_{P,C} = 12.1, ²J_{P,C} = 12.0 Hz, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 43.3 [pseudo-t, ²J_{P,C} = 12.1 Hz, C(CH₃)₂CH₂CH₃], 48.5 (pseudo-t, ¹J_{P,C} = 28.4 Hz, C-9b), 126.7 (d, ²J_{P,C} = 7.2 Hz, C-5a), 127.1 (s, C-7), 132.3 (s, C-8), 134.0 (d, ⁴J_{P,C} = 3.9 Hz, C-6), 136.4 (d, ³J_{P,C} = 9 Hz, C-9), 148.4 (s, C-9a), 161.2 (d, ²J_{P,C} = 12.5 Hz, C-5), 239.4 (pseudo-t, ¹J_{P,C} = 51.5 Hz, C-2). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 59.1 (d, ²J_{P,P} = 91.0 Hz, P-3), 306.8 (d, ²J_{P,P} = 91.0 Hz, P-1)^[28].

2,9b-Di-1-adamantyl[1,3]diphospheto[1,2-c][2,3]benzoxaphosphorin-5(9bH)-on (10c): Aus 0.60 g (4.0 mmol) **6**^[14] und 1.9 g (11 mmol) **4c**^[29] erhält man 0.40 g (16%) **10c**, gelboranges Öl, das noch ca. 30% **4c** (³¹P-NMR-spektroskopisch) enthält, das durch übliche Aufbereitungsverfahren nicht abgetrennt werden kann. Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird anstelle einer Destillation eine Soxhlet-Extraktion mit 30 ml *n*-Pentan durchgeführt. Die spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Daten sind dem Gemisch entnommen. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 2900, 2840, 1710, 1610, 1440, 1325, 1304, 1250, 1100, 1043, 810, 700. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.4–2.1 (m, 30H, Adamantyl-H), 6.8–7.4 (m, 3H, Aromaten-H), 8.4–8.5 (m, 1H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 50.1 (dd, ¹J_{P,C} = 28.0, ¹J_{P,C} = 27.9 Hz, C-9b), 124.6 (d, ²J_{P,C} = 7.1 Hz, C-5a), 126.1 (s, C-7), 131.5 (s, C-8), 133.5 (s, C-6), 137.0 (d, ³J_{P,C} = 9.6 Hz, C-9), 146.8 (s, C-9a), 160.9 (d, ²J_{P,C} = 12.6 Hz, C-5), 240.6 (dd, ¹J_{P,C} = 59.3, ¹J_{P,C} = 50.3 Hz, C-2); die weiteren Adamantyl-Kohlenstoffatome können nicht zugeordnet werden. — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 58.1 (d, ²J_{P,P} = 90.7 Hz, P-3), 303.6 (d, ²J_{P,P} = 90.7 Hz, P-1). — MS (70 eV), *m/z* (%): 476.3 (48) [M⁺], 298.2 (13) [M⁺ – PCAd], 294.3 (94) [M⁺ – PO – Ad], 251.2 (20) [M⁺ – PCAd – PO], 223.2 (9) [M⁺ – PCAd – PO – CO].

Herstellung von 10a aus dem Phosphaalkin 4a und Diphenyldonium-2-carboxylat (7): Die Mischung aus 1.30 g (4.0 mmol) **7**^[18], 1.60 g (16.0 mmol) **4a**^[26] und 4 ml Diglyme wird in einem Druck-Schlenkrohr (s. den Vorspann des experimentellen Teiles) 30 min auf 160–170 °C erhitzt (Schutzschild). Nach Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel bei 50 °C/10⁻³ mbar und unterwirft den Rückstand der Kugelrohrdestillation bei 160 °C (Ofentemp.)/10⁻³ mbar. Ausb. 0.30 g (23%) **10a**. — IR- und ³¹P-NMR-Vergleich mit dem aus **4a** und **6** erhaltenen Produkt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Arylphosphaalkene 13: Zu der Lösung von 5.0 mmol Phosphaalken **12** in 5 ml Dichlormethan spült man mit 5 ml Dichlormethan unter Einhaltung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen und Rühren 0.75 g (5.0 mmol) frisch hergestelltes, Tetrahydrofuran-feuchtes Benzoldiazoniumcarboxylat **6**. Nach Aufschäumen (N₂-Entwicklung) dampft man die tiefrote Lösung bei 25 °C/10⁻³ mbar ein und unterwirft den verbleibenden, öligen Rückstand der Kugelrohrdestillation.

(Z)-2-[[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]phosphanyl]benzoesäure-trimethylsilylester (13a): Aus 0.75 g (5.0 mmol) Benzoldiazoniumcarboxylat **6**^[14] und 1.31 g (5.0 mmol) **12a**^[30] erhält man 1.24 g (65%) **13a** als gelbes Öl vom Sdp. 165 °C/10⁻³ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3075 cm⁻¹, 2975, 2910, 2880, 1775, 1700 (CO), 1595, 1525, 1475, 1465, 1400, 1360, 1300, 1255, 1210, 1130, 1060, 850, 760, 745, 690, 620. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.20, 0.34 (jeweils s, jeweils 9H, Tms), 1.27 (d, ⁴J_{P,H} = 2.1 Hz, 9H, *t*Bu), 6.9–7.1 (m, 2H, Aromaten-H), 7.3–7.6 (m, 1H, Aromaten-H), 8.0–8.2 (m, 1H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 0.0, 0.5 [jeweils s, Si(CH₃)₃], 23.5 [d, ³J_{P,C} = 15.1 Hz, C(CH₃)₃], 42.5 [d, ²J_{P,C} = 27.2 Hz, C(CH₃)₃], 128.2, 131.6, 132.0, 136.7, 137.9 (jeweils s, Aromaten-C), 143.8 (d, ¹J_{P,C} = 51.3 Hz, C-2), 167.1 (s, CO), 207.2 (d, ¹J_{P,C} = 70.9 Hz, P = C). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 144.4. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 382.4 (3) [M⁺], 367.3 (13) [M⁺ – CH₃], 297.3 (5) [M⁺ – OSi(CH₃)₃], 225.2 (87) [M⁺ – *t*Bu – COSi(CH₃)₃], 147.1 (100) [M⁺ – 2 OSi(CH₃)₃ – *t*Bu], 73.0 (44) [Si(CH₃)₃], 57 (20.3) [*t*Bu]. — C₁₈H₃₁O₃PSi₂ (382.6): ber. C 56.51, H 8.17; gef. C 56.3, H 8.1.

(Z)-2-[[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)butyliden]phosphanyl]benzoesäure-trimethylsilylester (13b): Aus 0.60 g (4.0 mmol) Benzoldiazoniumcarboxylat **6**^[14] und 1.05 g (4.0 mmol) **12b**^[27] erhält man 0.64 g (40%) **13b** als gelbes Öl vom Sdp. 175 °C/10⁻² mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 2960, 1698 (CO), 1590, 1565, 1469, 1410, 1300, 1255, 1200, 1055, 915, 842, 800, 738, 690. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.2, 0.35 (jeweils s, jeweils 9H, Tms), 1.0 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.28 [d, ⁴J_{P,H} = 2.1 Hz, C(CH₃)₂], 1.37 (q, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, CH₂CH₃), 6.9–7.2 (m, 2H, Aromaten-H), 7.4–7.6 (m, 1H, Aromaten-H), 7.8–8.2 (m, 1H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 0.0, 0.5 [jeweils s, Si(CH₃)₃], 9.4 (s, CH₂CH₃), 27.1 [d, ³J_{P,C} = 19.1 Hz, C(CH₃)₂], 33.6 (d, ³J_{P,C} = 8.1 Hz, CH₂CH₃), 45.6 [d, ²J_{P,C} = 25.2 Hz, C(CH₃)₂], 128.2, 131.7, 132.1 (jeweils s, Aromaten-C), 135.2 (d, ²J_{P,C} = 8.1 Hz, C-1), 137.9 (s, Aromaten-C), 144.3 (d, ¹J_{P,C} = 52.3 Hz, C-2), 167.2 (d, ³J_{P,C} = 2.0 Hz, CO), 205.4 (71.4 Hz, P = C). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 149.4. — C₁₉H₃₃O₃PSi₂ (396.6): ber. C 57.54, H 8.39; gef. C 57.3, H 8.3.

(Z)-2-[[1-Adamantyl(trimethylsilyloxy)methylen]phosphanyl]benzoesäure-trimethylsilylester (13c): Aus 0.75 g (5.0 mmol) Benzoldiazoniumcarboxylat **6**^[14] und 1.70 g (5.0 mmol) **12c**^[29] erhält man 0.50 g (22%) **13c** als gelbes Öl vom Sdp. 195 °C/10⁻³ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1690 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.12, 0.40 (jeweils s, jeweils 9H, Tms), 1.1–1.8 (m, 15H, Adamantyl-H), 6.8–7.2 (m, 2H, Aromaten-H), 7.5–7.7 (m, 1H, Aromaten-H), 7.9–8.2 (m, 1H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 146.0^[28].

Methanolyse der Phosphaalkene 13a, b: Zu einer Lösung von 1.2 mmol **13a, b** in 3 ml Benzol tropft man unter Rühren bei 25 °C eine

Lösung von 0.2 ml (5.0 mmol) Methanol in 2 ml Benzol. Man rührt 12 h bei 25°C, dampft bei 25°C/10⁻³ mbar ein und wäscht den Rückstand mit *n*-Pentan/Ether (3:1).

2-(Pivaloylphosphanyl)benzoesäure (14a): Aus 0.46 g (1.2 mmol) **13a** und 0.2 ml (5.0 mmol) Methanol erhält man 0.26 g (91%) **14a** als farblosen Feststoff vom Schmp. 109°C. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3030 cm⁻¹, 2920, 2290, 1690 (CO), 1680 (CO), 1590, 1568, 1465, 1427, 1379, 1368, 1309, 1280, 910, 795, 745, 703, 690, 648. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.16 (s, *t*Bu), 5.12 (d, ¹J_{P,H} = 205.0 Hz, 1 H, PH), 6.9–7.2 (m, 3 H, Aromaten-H), 7.9–8.2 (m, 1 H, Aromaten-H), 12.3 (s, breit, 1 H, CO₂H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 29.9 [d, ³J_{P,C} = 5.3 Hz, C(CH₃)₃], 48.4 [d, ²J_{P,C} = 27.3 Hz, C(CH₃)₂], 128.4, 131.5, 132.2 (jeweils s, Aromaten-C), 133.1 (d, ¹J_{P,C} = 10.6 Hz, C-2), 136.0, 136.2 (jeweils s, Aromaten-C), 172.1 (s, CO₂H), 223.6 (d, ¹J_{P,C} = 51.8 Hz, C=O). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -27.1 (d, ¹J_{P,H} = 205 Hz)^[28].

2-[2,2-Dimethylbutanoyl]phosphanylbenzoesäure (14b): Aus 0.47 g (1.2 mmol) **13b** und 0.2 ml (5.0 mmol) Methanol erhält man 0.23 g (82%) farblosen Feststoff vom Schmp. 115°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3025 cm⁻¹, 2950, 1675 (CO), 1580, 1455, 1410, 1375, 1290, 1270, 1140, 1055, 890, 840, 785, 645. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.80 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.10 [s, 6 H, C(CH₃)₂], 1.58 (q, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 5.13 (d, ¹J_{P,H} = 201.8 Hz, 1 H, PH), 6.9–7.2 (m, 3 H, Aromaten-H), 7.9–8.3 (m, 1 H, Aromaten-H), 10.6 (s, breit, 1 H, CO₂H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.1 (s, CH₂CH₃), 23.9 [d, ³J_{P,C} = 15.5 Hz, C(CH₃)₂], 32.5 (d, ³J_{P,C} = 4.0 Hz, CH₂CH₃), 52.4 [d, ²J_{P,C} = 27.7 Hz, C(CH₃)₂], 128.9, 131.8, 132.4 (jeweils s, Aromaten-C), 134.1 (d, ¹J_{P,C} = 10.7 Hz, C-2), 136.4, 136.5 (jeweils s, Aromaten-C), 171.9 (s, CO₂H), 204.0 (d, ¹J_{P,C} = 52.2 Hz, C=O). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -25.1 (d, ¹J_{P,H} = 201.8 Hz)^[28].

Abfangreaktion von 1,2-Dehydrobenzol (1) mit den Phosphaalkenen 12a, b: Zur Suspension von 0.15 g (6.2 mmol) Magnesiumspäne in 1 ml Tetrahydrofuran fügt man zunächst unter Rühren einige Tropfen 1-Brom-2-fluorbenzol. Anschließend verdünnt man das restliche 1-Brom-2-fluorbenzol [Gesamtmenge 1.06 g (6.0 mmol)] mit 10 ml Tetrahydrofuran. Sobald die Grignard-Reaktion anspringt, versetzt man mit 6.8 mmol Phosphaalken **12**, während die restliche 1-Brom-2-fluorbenzol/Tetrahydrofuran-Lösung so zugefroht wird, daß das Reaktionsgemisch ständig unter Rückfluß siedet. Man rührt noch 1 h bei 25°C und dampft bei 25°C/10⁻³ mbar ein. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 20 ml *n*-Pentan und Abzentrifugieren der anorganischen Salze unterwirft man das nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Öl einer Kugelrohrdestillation.

(Z)-[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden][2-(trimethylsilyl)phenyl]phosphan (17a): Aus 1.78 g (6.8 mmol) **12a**^[30] erhält man 0.71 g (35%) **17a** als blaßgelbes Öl vom Sdp. 100°C/10⁻³ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3049 cm⁻¹, 2959, 1255, 1207, 1062, 1042, 1035, 1018, 847, 744. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.2, 0.37 (jeweils s, Tms), 1.20 (d, ⁴J_{P,H} = 1.8 Hz, *t*Bu), 6.9–7.1 (m, 2 H, Aromaten-H), 7.3–7.5 (m, 2 H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 0.7 [s, 2 Si(CH₃)₃], 29.2 [d, ³J_{P,C} = 14.3 Hz, C(CH₃)₃], 42.6 [d, ²J_{P,C} = 26.5 Hz, C(CH₃)₂], 127.0, 128.2 (jeweils s, Aromaten-C), 134.7, 135.6 (jeweils d, ¹J_{P,C} = 5.3 bzw. 6.6 Hz, Aromaten-C), 144.7 (d, ²J_{P,C} = 16.3 Hz, C-2), 145.9 (d, ¹J_{P,C} = 40.0 Hz, C-1), 213.0 (d, ¹J_{P,C} = 74.1 Hz, P=C). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 138.8. — MS (70 eV), *m/z* (%): 338.3 (96) [M⁺], 323.2 (99) [M⁺ - CH₃], 265.2 (93) [M⁺ - Si(CH₃)₃], 250.1 (97) [M⁺ - 2 Si(CH₃)₃ - CH₃], 158.1 (84) [*t*BuCOSi(CH₃)₃], 149.1 (31) [C₆H₄Si(CH₃)₃], 147.1 (100) [Si₂(CH₃)₆], 73.1 (96.3) [Si(CH₃)₃], 57.1 (98) [*t*Bu]^[28].

(Z)-[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)butyliden][2-(trimethylsilyl)phenyl]phosphan (17b): Aus 1.88 g (6.8 mmol) **12b**^[27] erhält

man 0.95 g (45%) **17b** als blaßgelbes Öl vom Sdp. 120°C/10⁻³ mbar. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3049 cm⁻¹, 3027, 2973, 2855, 1562, 1450, 1442, 1373, 1309, 1190, 1110, 1060, 910, 892, 740, 618. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = -0.15, 0.43 (jeweils s, Tms), 0.75 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 3 H, CH₂CH₃), 1.20 [d, ⁴J_{P,H} = 3.0 Hz, 6 H, C(CH₃)₂], 1.54 (q, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, CH₂CH₃), 7.0–7.2 (m, 2 H, Aromaten-H), 7.4–7.6 (m, 2 H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 0.6, 0.7 [jeweils s, Si(CH₃)₃], 8.9 (s, CH₂CH₃), 26.7 [d, ³J_{P,C} = 17.8 Hz, C(CH₃)₂], 33.2 (d, ³J_{P,C} = 7.9 Hz, CH₂CH₃), 45.8 [d, ²J_{P,C} = 24.7 Hz, C(CH₃)₂], 127.0, 128.4 (jeweils s, Aromaten-C), 134.7, 135.9 (jeweils d, ¹J_{P,C} = 6.0 bzw. 4.2 Hz, Aromaten-C), 144.8 (d, ²J_{P,C} = 18.6 Hz, C-2), 146.4 (d, ¹J_{P,C} = 40.8 Hz, C-1), 211.2 (d, ¹J_{P,C} = 74.7 Hz, P=C). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 139.8. — C₁₈H₃₃O₂PSi₂ (352.6): ber. C 61.32, H 9.43; gef. C 61.0, H 9.3.

Herstellung des Phosphaalkens 17a aus dem Lithiumorganyl 16 und dem Phosphaalken 12a: Zu der auf -78°C gekühlten Lösung von 1.12 g (6.4 mmol) 1-Brom-2-fluorbenzol in 10 ml Ether tropft man unter Rühren 4.0 ml (6.4 mmol) 1.6 N Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Nach 1 h bei -78°C fügt man tropfenweise eine Lösung von 1.67 g (6.0 mmol) **12a**^[30] in 5 ml Ether zu. Man läßt Raumtemp. annehmen und dampft nach weiteren 10 h bei 25°C/10⁻³ mbar ein. Man suspendiert den Rückstand in 20 ml *n*-Pentan, zentrifugiert Unlösliches ab und dampft die überstehende Lösung erneut bei 25°C/10⁻³ mbar ein. Anschließend Kugelrohrdestillation bei 100°C/10⁻³ mbar liefert 0.24 g (11%) **17a**. IR- und ³¹P-NMR-Vergleich mit dem aus **15** und **12a** erhaltenen Produkt.

[1] 70. Mitteilung: M. Regitz, B. Breit, H. Memmesheimer in *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis* (Hrsg.: J. Verkade, L. D. Quin), VCH Publishers, New York, 1993, in press.

[2] Herr Professor Wolfgang Steglich zum 60. Geburtstag gewidmet.

[3] M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1990.

[4] Zusammenfassungen: [4a] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1541–1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1484–1508. — [4b] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 191–213. — [4c] M. Regitz in *Heteroatom Chemistry* (Hrsg.: E. Block), 1. Aufl., VCH Publishers, New York, **1990**, S. 295–322. — [4d] M. Regitz, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, *101*, 359–379. — [4e] Siehe auch M. Regitz, P. Binger in Lit.^[3], S. 58–111.

[5] H. Memmesheimer, M. Regitz in *Advances in Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Brinker), JAI Press, Greenwich/Connecticut, **1993**, in press.

[6] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 806–807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 776–777.

[7] F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Regitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1305–1307.

[8] A. H. Cowley, W. S. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 874–875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 838–839.

[9] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1035–1037; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1013–1014.

[10] Zusammenfassung: P. Binger in Lit.^[3], S. 90–111.

[11] B. Breit, U. Bergsträßer, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1043–1046; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1055–1058.

[12] M. Stiles, U. Burckhardt, A. Haag, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4715–4716; M. Stiles, U. Burckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3396–3397.

[13] Bisher gibt es nur einen Phosphet-Komplex mit η⁴-gebundenem Cp-Co-Fragment: P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C35.

[14] E. M. Logullo, A. H. Seitz, L. Friedman, *Org. Synth. Coll. Vol.* **5**, 54–59.

[15] Eine chromatographische Reinigung der extrem hydrolyseempfindlichen Produkte gelingt nicht.

[16] S. S. K. Karaghiosoff in Lit.^[3], S. 468; dort weitere Literatur.

- ^[17] S. Barth, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1993.
- ^[18] E. Le Goff, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3786.
- ^[19] R. W. Hoffmann, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1967, S. 75.
- ^[20] D. C. Dittmer, E. S. Whitman, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2004–2006.
- ^[21] D. Del Mazza, M. G. Reinecke, *Heterocycles* **1980**, *14*, 647–649.
- ^[22] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 771–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 731–744.
- ^[23] L. D. Quin in *Phosphorus ³¹P-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis* (Hrsg.: J. G. Verkade, L. D. Quin), 1. Aufl., VCH Publishers, Deerfield Beach, 1987, S. 391–424. Siehe auch B. Breit, M. Regitz, *Synthesis* **1993**, 285–287.
- ^[24] G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1334–1351.
- ^[25] G. Wittig, E. Benz, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2463–2464.
- ^[26] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 16–19. Optimierte und im allgemeinen praktizierte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645–1652.
- ^[27] U. Annen, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1986.
- ^[29] Trotz passender spektroskopischer Daten konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.
- ^[29] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, *Synthesis* **1986**, 31–36.
- ^[30] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *430*, 66–76.

[114/93]