

## ZUR CHEMIE DES CYCLOOCTATETRAENYLDILITHIUMS

### 9-(*N,N*-DIALKYLAMINO)-9-PHOSPHABICYCLO[4.2.1]NONA-2,4,7-TRIENE, 9-HALOGEN-9-PHOSPHABICYCLO[4.2.1]NONA-2,4,7-TRIENE UND DEREN NUCLEOPHILE SUBSTITUTION, 9-H-9-PHOSPHABICYCLO[4.2.1]NONA-2,4,7-TRIEN

G. MARKL\* und B. ALIG

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Regensburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. April 1984)

#### Summary

*N,N*-(Dialkylamino)-dichlorophosphanes react with cyclooctatetraenyldilithium to give the *syn/anti*-9-(*N,N*-dialkylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes **5** (*syn/anti* ratio 100/0 to 54/46); *syn*-9-(*N,N*-Diethylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene (**5a**) is halogenated with  $\text{PCl}_3$  and  $\text{PBr}_3$  respectively to form the *syn/anti*-9-chloro(9-bromo)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienes **6a,6b** (ratio of the isomers 30/70). The 9-fluoro derivative **6c** can be obtained from **6a** by  $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$  exchange with  $\text{KF}/[18]$ -crown-6 as a *syn/anti* mixture (60/40). The  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of all the *syn/anti* isomers are discussed.

The stereochemistry of the nucleophilic substitution of *syn/anti*-9-chlorophosphane **6a** with lithium alkyls, with phenolates, thiophenolates and alcoholates is studied.

By reduction of **6a** with  $\text{LiAlH}_4$  the 9-H-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene **12** is obtained as a mixture of the *syn/anti* isomers (38/62).

The phosphide anion **13**, obtained by reaction of **12** with *n*-BuLi, does not rearrange into the  $10\pi$ -system of the *trans,cis,cis,cis*-phosphoninyl anion **2**.

#### Zusammenfassung

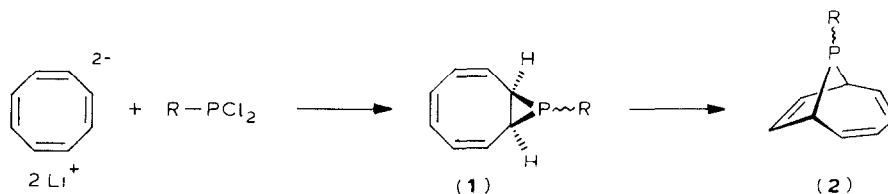
*N,N*-(Dialkylamino)-dichlorophosphane reagieren mit Cyclooctatetraenyldilithium zu den *syn/anti*-9-(*N,N*-Dialkylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen (**5**) (*syn/anti*-Verhältnis 100/0 bis 54/46). *syn*-9-(*N,N*-Diethylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**5a**) wird durch  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  zu den *syn/anti*-9-Chlor(9-Brom)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen **6a,6b** (Isomerenverh. 30/70) halogeniert. Das 9-Fluorderivat **6c** wird aus **6a** durch  $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ -Austausch mit  $\text{KF}/[18]$ -Krone-6 als *syn/anti*-Isomerengemisch (60/40) erhalten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-

und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der *syn*/*anti*-Isomeren werden diskutiert. Die Stereochemie der nucleophilen Substitution des *syn*/*anti*-9-Chlorphosphans **6a** mit Lithiumalkylen, mit Phenolaten, Thiophenolaten und Alkoholaten wird untersucht.

Durch Reduktion von **6a** mit  $\text{LiAlH}_4$  wird das 9-H-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien **12** als *syn*/*anti*-Isomerengemisch (38/62) zugänglich. Das aus **12** mit *n*-BuLi erhaltliche Phosphid **13** lagert nicht in das  $10\pi$ -System des *trans,cis,cis,cis*-Phosphoninylijanions **2** um.

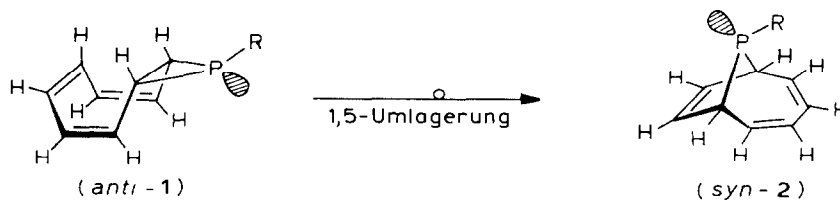
## Einleitung

Katz und Mitarbeiter [1] beschrieben 1966 die Umsetzung von Cyclooctatetraenyl-Kalium mit Dichlorphenylphosphan zum 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1**) ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ), das bereits bei  $80^\circ\text{C}$  in einer 1,5-sigmatropen Verschiebung des Phosphanphosphors zu 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**2**) umlagert. Wir konnten kürzlich zeigen, dass durch Umsetzung von  $\text{COT}^{2-} \cdot 2\text{Li}^+$  ( $\text{COT} = \text{Cyclooctatetraen}$ ) mit Alkyldichlorphosphanen bei  $-78^\circ\text{C}$  auch die 9-Alkyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene **1** ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ), zugänglich sind, die z.T. erst bei höheren Temperaturen in die [4.2.1]-Isomeren **2** umlagern [2]:



Die 9-Alkyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene **2** ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) wurden inzwischen auch durch Umsetzung von  $\text{MgCOT}$  mit Alkyldichlorphosphanen erhalten [3].

Nach Katz [1] und unseren eigenen Untersuchungen verläuft die 1,5-sigmatrope Umlagerung  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}$  stereospezifisch, die *anti*-9-R-9-Phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  [1], *t*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , *c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 4- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , 1-Adamantyl) gehen ausschliesslich in die *syn*-9-R-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene über [2,4].



Unsere weiteren Untersuchungen zielten auf die Darstellung der 9-Halogen-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triene (**1**,  $\text{R} = \text{Hal}$ ) bzw. der 9-Halogen-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene (**2**,  $\text{R} = \text{Hal}$ ) als möglichen Edukten für eine allgemeine Synthese in 9-Stellung substituierter Phosphane **1** bzw. **2**. Von den Halo-

genphosphanen **2** (R = Hal) konnte überdies erwartet werden, dass sie auf Grund ihrer starren bicyclischen Struktur interessante Aufschlüsse über die Stereochemie der nucleophilen Substitution am dreibindigen Phosphor liefern.

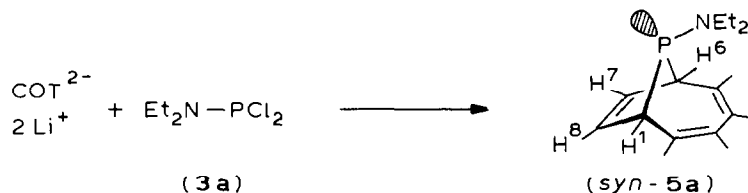
### 9-(*N,N*-Dialkylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene (**5**)

Versuche zur direkten Darstellung von 9-Chlor-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (**1**) (R = Cl) bzw. des [4.2.1]-Isomeren **2** (R = Cl) durch Umsetzung von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  mit  $\text{PCl}_3$  (Zutropfen von  $\text{PCl}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$  zu  $\text{COT}^{2-}$  und inverse Reaktionsführung) gelangen nicht.

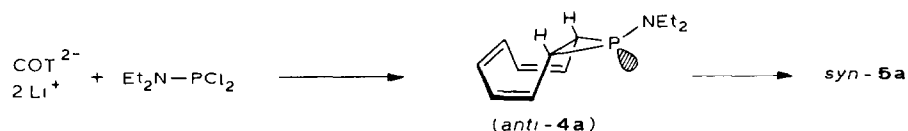
Da sich Chlorphosphane generell durch die Umsetzung von *N,N*-(Dialkylamino)-phosphanen mit gasförmigen Chlorwasserstoff darstellen lassen [5], versuchten wir im folgenden die Synthese von 9-(*N,N*-Dialkylamino)-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen durch Umsetzung von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  mit *N,N*-(Dialkylamino)-dichlorphosphanen **3**.

Bei der Umsetzung von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  mit der etherischen Lösung von einem Moläquivalent *N,N*-(Diethylamino)-dichlorphosphan (**3a**) [6] bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert die anschliessende destillative Aufarbeitung bei  $110\text{--}140^\circ\text{C}$  (Badtemperatur)/0.01 Torr ein gelbes, sehr luftempfindliches Öl, bei dem nach den spektroskopischen Daten bereits das 9-(*N,N*-Diethylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**5a**) vorliegt (Ausb. 26%).

Das hochaufgelöste  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) von **5a** zeigt auf Grund der P/H-Kopplungskonstanten mit  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^6$  bzw.  $\text{H}^7$ ,  $\text{H}^8$  (Tab. 1, Diskussion der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren siehe unten), dass hier ausschliesslich das *syn*-Isomere vorliegt. Die spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches vor der Destillation lässt auch hier nur das *syn*-Isomere erkennen, so dass die Destillation nicht zu einer Änderung der Zusammensetzung eines möglichen *syn* / *anti*-Gemisches geführt haben kann:






Nach dem oben Gesagten müssen wir annehmen, dass **5a** aus dem [6.1.0]-Isomeren **4a** durch 1,5-sigmatrope Umlagerung entsteht. Die Umlagerung **4a**  $\rightarrow$  **5a** erfolgt also—wenn nicht, was allerdings wenig wahrscheinlich ist, **5a** direkt gebildet wird—bereits unter sehr milden Bedingungen ( $T < 25^\circ\text{C}$ ). Die stereoselektive Bildung von *syn-5a* muss das Ergebnis der suprafacialen 1,5-Verschiebung von *anti-4a* sein, das—wohl aus sterischen Gründen—ausschliesslich entstanden sein muss:



Dieses Ergebnis legte nahe, die Abhängigkeit der Bildung von **4** bzw. **5** und der

Stereochemie von **5** von der Struktur der Substituenten R im Dichlorphosphan  $R_2N-PCl_2$  zu untersuchen.

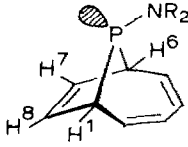
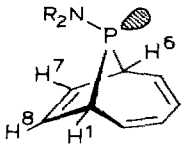

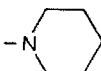
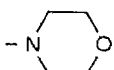
Die eingesetzten *N,N*-(Dialkylamino)-dichlorphosphane **3** sind in der Literatur nur zum Teil und überdies unvollständig beschrieben.

$R_2N-PCl_2$	<b>3</b>	$-NR_2$	Literatur
	<b>b</b>	$-N(CHMe_2)_2$	7
	<b>c</b>		8
	<b>d</b>		7
	<b>e</b>		9
	<b>f</b>	$-N(c-C_6H_{11})_2$	4
	<b>g</b>	$-NPh_2$	10

*N,N*-(Diisopropylamino)-dichlorphosphan (**3b**) wird durch Umsetzung von Diisopropylamin mit  $PCl_3$  bei  $-50^\circ C$  in 34% Ausb. als farbloses Öl erhalten, das in der Kälte kristallisiert. Das analog erstmals dargestellte *N,N*-(Dicyclohexylamino)-dichlorphosphan (**3e**) ist eine schwach gelbe, kristalline Verbindung, die sich bei  $130-140^\circ C$  zersetzt.

Die *N,N*-(Dialkylamino)-dichlorphosphane **3** wurden bei  $-78^\circ C$  im Molverhältnis 1/1 zur etherischen Lösung von  $COT^{2-} 2Li^+$  zugetropft. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung und anschließenden Destillation im Hochvakuum erhält man in allen Fällen direkt die 9-(*N,N*-Dialkylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene **5b-5e** als farblose bis schwach gelbe Öle bzw. kristalline Verbindungen.

Das so dargestellte 9-(*N,N*-Diisopropylamino)-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**5b**) ist nach den Daten des 250 MHz- $^1H$ -NMR- (Tab. 1) und des  $^{13}C$ -NMR-Spektrums (Tab. 2) ebenfalls ausschliesslich das *syn*-Isomere. Die P/H-Kopplungskonstanten  $^2J(P/H^1 (H^6))$  17.2 und  $^3J(P/H^7 (H^8))$  12.2 Hz beweisen die konfigurative Zuordnung (wie bei **5a**):

$COT^{2-} 2Li^+ + R_2N-PCl_2 \longrightarrow$			
Verbindung <b>5</b>		<i>syn</i> - <b>5</b>	<i>anti</i> - <b>5</b>
<b>5b</b>	$-N(i-Prop)_2$	100 %	0 %
<b>5c</b>		63 %	37 %
<b>5d</b>		54 %	46 %
<b>5e</b>		84 %	16 %

Die Umsetzung mit *N*-Pyrrolidino-, *N*-Piperidino- und *N*-Morpholino-dichlorphosphan (**3c–3e**) führt nicht zu stereochemisch einheitlichen Produkten, hier entstehen *syn*/*anti*-Isomerengemische; die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen, dass diese Gemische bereits in den Rohprodukten vorliegen und nicht erst bei der destillativen Aufarbeitung entstehen.

Eine befriedigende Erklärung, warum bei der Umsetzung mit *N,N*-(Diethyl)- bzw. *N,N*-(Diisopropylamino)-dichlorphosphan ausschliesslich *syn-5a* bzw. *syn-5b*, in allen anderen Fällen aber *syn*/*anti*-Gemische gebildet werden, steht noch aus.

Da die sigmatrope Umlagerung **4** → **5** stereospezifisch suprafacial verläuft, ist die Bildung von *syn*/*anti-5* durch die Bildung des entsprechenden Gemisches *anti*/*syn-4* vorgegeben. Diese wiederum könnte durch sterische Effekte desamins bedingt sein.

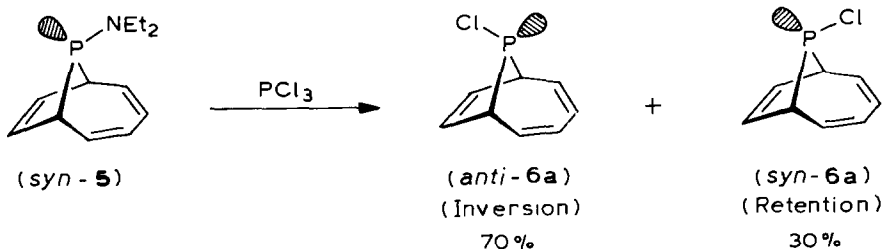
Die Umsetzung von  $\text{COT}^{2-} \cdot 2\text{Li}^+$  mit *N,N*-(Dicyclohexylamino)- bzw. *N,N*-(Diphenylamino)-dichlorphosphan (**3f–3g**) führt aus sterischen Gründen überhaupt nicht zu definierten Reaktionsprodukten.

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR- und MS-Daten der Aminophosphane **5** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

### 9-Halogen-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene (**6**) (Hal = Cl, Br, F)

Die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff in Diethylether auf *syn-5a* liefert keine definierten Reaktionsprodukte. Hingegen liefert die Umsetzung mit  $\text{PCl}_3$  in Diethylether bei Raumtemperatur bei der anschliessenden direkten Destillation bei 50–60 °C/10<sup>-2</sup> Torr das 9-Chlor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6a**) als farbloses, stark tränenreizendes Öl in 75% Ausb..

Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigt, dass **6a** als *syn*/*anti*-Diastereomerengemisch (30/70) vorliegt, das nicht destillierte Rohprodukt besitzt die gleiche Zusammensetzung (Tab. 1):



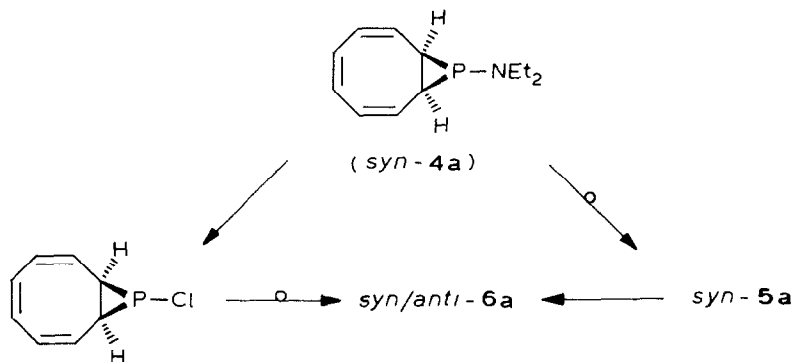
Unter der begründeten Voraussetzung, dass **6a** bei der Destillationstemperatur konfigurationsstabil ist (siehe unten), zwingt dieses Ergebnis zu der Annahme, dass der  $\text{>P-NEt}_2 \rightarrow \text{>P-Cl}$ -Austausch in *syn-5a* zu etwa 70% unter Inversion am Phosphor zu *anti-6a* und zu etwa 30% unter Retention zu *syn-6a* erfolgt sein muss.

Beim Zutropfen von  $\text{COT}^{2-} \cdot 2\text{Li}^+$  zur etherischen Lösung von 2 Moläquivalenten  $\text{Et}_2\text{N-PCl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$ , vorsichtiger hydrolysierender Aufarbeitung und mehrmaligem Durchschütteln der Etherphase mit konz. Salzsäure entsteht interessanterweise direkt die Chlorverbindung **6a** in 35% Ausbeute. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt, dass ein 43/57-Gemisch der *syn*/*anti*-Diastereomeren vorliegt.

An diesem Ergebnis ändert sich nichts, wenn die Umsetzung durch Zutropfen von

$\text{Et}_2\text{N-PCl}_2$  zu  $\text{COT}^{2-}$  erfolgt, allerdings beträgt die Ausbeute an *syn/anti-6a* dann nur 17%.

Wir können zeigen, dass das Diethylamino-dichlorphosphan **3a** selbst den  $\text{>P-NEt}_2 \rightarrow \text{>P-Cl}$ -Austausch in **4a** oder **5a** bewirken muss, denn bei der direkten chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Kieselgel 60/Petrol-ether 50–70 °C) erhält man das *syn/anti*-Gemisch **6a** in der gleichen Zusammensetzung:



Da plausiblerweise angenommen werden muss, dass primär *syn-5a* entsteht, muss der  $\text{>P-NEt}_2 \rightarrow \text{>P-Cl}$ -Austausch auch hier den gleichen stereochemischen Verlauf nehmen.

Überraschend ist die bei der oben beschriebenen Aufarbeitung zu beobachtende Hydrolyse-Stabilität der Chlorverbindung **6a**, da Chlorphosphane in wässriger konz. Salzsäure normalerweise hydrolysiert werden.

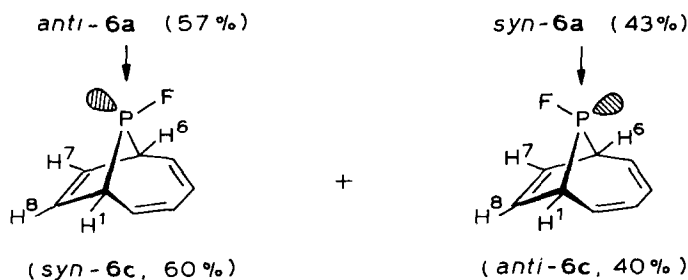
Das 9-Brom-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6b**) wird durch die Umsetzung von *syn-5a* mit  $\text{PBr}_3$  in Diethylether bei 0 °C und direkter anschließender destillativer Aufarbeitung bei 90–100 °C (Badtemp.)/ $10^{-2}$  Torr als farbloses Öl in 34% Ausb. erhalten.

Das 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt, dass **6b** im gleichen *syn/anti*-Isomerenverhältnis von 30/70 vorliegt, wie dies für den nucleophilen Austausch *syn-5a* → **6a** beobachtet wurde.

Die Bromverbindung **6b** ist im Gegensatz zum Chlorphosphan **6a** nicht hydrolysebeständig, definierte Hydrolyseprodukte konnten aber nicht isoliert werden.

#### 9-Fluor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6c**)

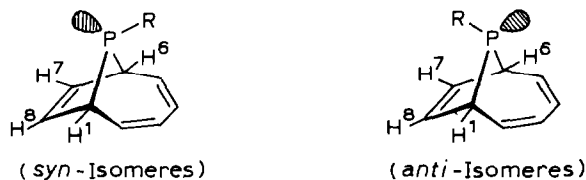
Der Cl → F-Austausch zur Darstellung von Fluor- aus Chlorphosphanen, z.B. mit  $\text{SbF}_3$ , ist eine allgemeine Methode [11], bei der Umsetzung von **6a** mit  $\text{SbF}_3$  wird indes kein definiertes Produkt erhalten. Der Austausch gelingt aber mit  $\text{KF}/[18]\text{-Krone-6}$  in Acetonitril, das 9-Fluor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6a**) wird in 35% Ausb. erhalten. Ausgehend vom *syn/anti-6a*-Gemisch 43/57 wird für die Fluorverbindung ein *syn/anti*-Verhältnis von 60/40 (Tab. 1) beobachtet. Dieses Ergebnis ist so zu interpretieren, dass der Cl → F-Austausch praktisch vollständig unter Inversion am Phosphor erfolgt:



### Diskussion der $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektren der $syn/anti$ -9-R-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene **5** und **6**

In Tab. 1 sind die 250 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und die Massenspektren von **5** und **6** zusammengestellt, Fig. 1 zeigt das 250 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $syn\text{-}5a$ , Fig. 2 das von  $syn/anti\text{-}6a$ , Fig. 3 das der Fluorverbindung  $syn/anti\text{-}6c$  und dessen  $^{31}\text{P}$ -Breitband-entkoppeltes Spektrum.

Charakteristisch für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 9-R-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene ist die Abhängigkeit der  $^2J$ - und  $^3J(\text{P}/\text{H})$ -Kopplungskonstanten vom Winkel zwischen dem Elektronenpaar des Phosphors und den Protonen  $\text{H}^1/\text{H}^6$  bzw.  $\text{H}^7/\text{H}^8$ . In den  $syn$ -Isomeren beträgt der  $\text{>P-C-H}$ -Diederwinkel  $\theta$  zwischen dem lone-pair und  $\text{H}^1$  ( $\text{H}^6$ )  $\sim 10\text{--}20^\circ$ , im  $anti$ -Isomeren  $100\text{--}120^\circ$ :



Entsprechend der erstmals von Albrand [12] aufgezeigten Abhängigkeit der  $^2J(\text{P}/\text{H})$ -Kopplung vom Diederwinkel sind für die  $syn$ -Isomeren  $J$ -Werte von 20–27 Hz, für die  $anti$ -Isomeren Werte von 3–7 Hz zu erwarten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

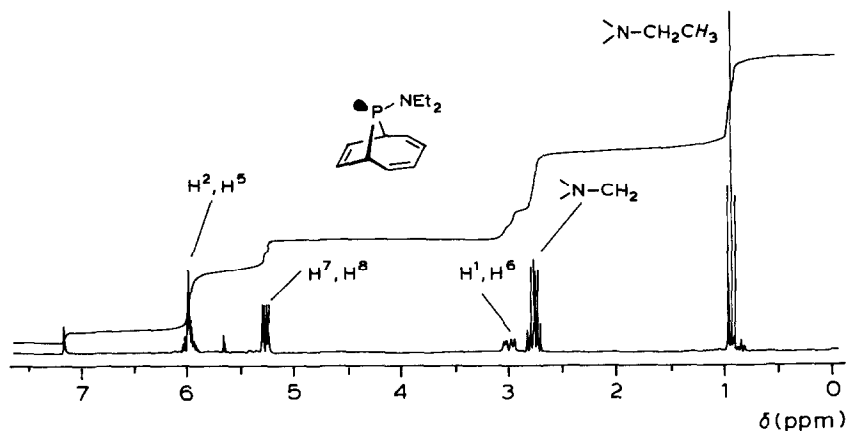


Fig. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von  $syn\text{-}5a$ .

TABELLE 1A

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTRUM (250 MHz) DER 9-AMINOPHOSPHANE 5 (IN C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) UND DER 9-HALOGENPHOSPHANE 6 (IN CDCl<sub>3</sub>)

Verb. R	Chemische Verschiebung $\delta$ (ppm)				Kopplungskonstanten $J$ (Hz)			
	H <sup>1</sup> (H <sup>6</sup> )	H <sup>7</sup> (H <sup>8</sup> )	H <sup>3</sup> (H <sup>4</sup> )	H <sup>2</sup> (H <sup>5</sup> )	R ( $J$ (Hz))	P/H <sup>1</sup> (P/H <sup>6</sup> )	P/H <sup>7</sup> (P/H <sup>8</sup> )	H <sup>1</sup> /H <sup>2</sup>
<i>syn-5a</i> R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.94–	5.27 (m)	5.65–6.02(m)		0.94(t), 2.77(dq) (H/H: 7.02; P/H: 9.08)	19.8	10.9	8.00
<i>syn-5b</i> R = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.06 (m)	5.36–	5.88–	6.04–	1.12 (d), 3.55 (d, sept.)	17.2	12.2	8.49
<i>syn-5c</i> R = (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	2.87 (m)	5.43 (m)	5.94 (m)	6.12 (m)	(H/H: 6.72; P/H: 10.2)	17.5	10.9	"
<i>anti-5c</i>	3.06–	5.23–	5.97–6.01(m)		2.85–2.91 (m)	"	"	"
<i>anti-5c</i>	3.14 (m)	5.29 (m)	5.57–	5.76–	1.43–1.50 (m)	"	2.63	"
<i>syn-5d</i> R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	2.68–	5.42–	5.65 (m)	5.81 (m)	2.66–2.76 (m)	17.8	10.5	8.39
<i>anti-5d</i>	2.76 (m)	5.44 (m)	6.02–	5.71–	1.43–1.50 (m)	"	"	"
<i>syn-5e</i> R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2.99–	5.20–	6.10 (m)	5.90 (m)	2.71–2.82 (m)	"	2.74	"
<i>anti-5e</i>	3.11 (m)	5.28 (m)	5.57–	5.71–	1.22–1.33 (m)	18.1	10.7	8.33
<i>syn-5e</i>	2.77 (m)	5.36–	5.65 (m)	5.90 (m)	2.50–2.54 (m)	"	3.00	8.79
<i>syn-5e</i>	2.96–	5.17–	5.96–	5.74–	1.22–1.33 (m)	21.8	11.0	8.57
<i>anti-5e</i>	3.08 (m)	5.27 (m)	6.04 (m)	5.87 (m)	2.49–2.55 (m)	"	"	"
<i>syn-6a</i> R = Cl	2.77–	5.30–	5.62 (m)	5.74–	3.43 (t) (H/H: 4.6)	2.20	3.60	8.95
<i>anti-6a</i>	2.80 (m)	5.32 (m)	6.22–	5.87 (m)	2.59–2.65 (m)	"	"	"
<i>syn-6b</i> R = Br <sup>b</sup>	3.36–	5.44–	6.31 (m)	5.78–	3.39 (t) (H/H: 4.8)	"	"	"
<i>anti-6b</i>	3.56 (m)	5.52 (m)	5.80–	6.10 (m)	–	2.20	3.60	8.95
<i>syn-6b</i> R = Br <sup>b</sup>	3.36–	5.58–	5.86 (m)	5.85–	–	"	"	"
<i>anti-6b</i>	3.56 (m)	5.62 (m)	6.40–	6.10 (m)	–	"	"	"
<i>syn-6c</i> R = F	3.20–	5.40–	6.50 (m)	5.85–	–	"	"	"
<i>anti-6c</i>	3.40 (m)	5.50 (m)	6.15–	6.10 (m)	–	"	"	"
<i>syn-6c</i> R = F	3.50–	5.55–	6.25 (m)	5.78–	–	"	10.5	"
<i>anti-6c</i>	3.70 (m)	5.57 (m)	6.12–	6.03 (m)	–	"	"	"
<i>syn-6c</i> R = F	3.45–	5.38–	6.26 (m)	5.78–	–	"	"	"
<i>anti-6c</i>	3.50 (m)	5.45 (m)	6.12–	6.03 (m)	–	"	"	"
<i>syn-6c</i> R = F	3.13–	5.64–	6.26 (m)	5.78–	–	"	"	"
<i>anti-6c</i>	3.19 (m)	5.66 (m)	6.26 (m)	6.03 (m)	–	"	"	"

<sup>a</sup> Nicht feststellbar. <sup>b</sup> 60 MHz-Spektrum.



TABELLE 1B

MASSENSPEKTREN (70 eV) DER 9-(DIALKYLAMINO)- UND DER 9-HALOGEN-PHOSPHANE 5 BZW. 6

*syn-5a*, R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;  $M^+$ ,  $m/e$  207 (76%); [ $M - (C_2H_5N=CHCH_3)$ ]<sup>+</sup>, 136 (60%); [ $M - NEt_2$ ]<sup>+</sup>, 135 (76%); [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>, 133 (68%);  $m^*$  131.03 (135 → 133); [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, 103 (84%); [103–29], 74 (100%),  $m^*$  53.17 (103 → 74).

*syn-5b*, R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  $M^+$ ,  $m/e$  235 (100%); [ $M - CH_3$ ]<sup>+</sup>, 220 (51%); [ $M - C_3H_7$ ]<sup>+</sup>, 192 (56%); [220–C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, 178 (16%); [178–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N]<sup>+</sup>, 136 (59%); [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>P]<sup>+</sup>, 135 (56%); [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>, 133 (32%);  $m^*$  131.03 (135 → 133); [(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N)]<sup>+</sup>, 100 (46%).

*syn/anti-5c*, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>;  $M^+$ ,  $m/e$  205 (33%); [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>P]<sup>+</sup>, 135 (12%); [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>, 133 (17%); [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 104 (6%); [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NP]<sup>+</sup>, 101 (100%).

*syn/anti-5d*, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>;  $M^+$ ,  $m/e$  219 (20%); [(C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>P)]<sup>+</sup>, 135 (11%); [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>, 133 (16%); [ $M - C_8H_8$ ]<sup>+</sup> = [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NP]<sup>+</sup>, 115 (100%); C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>, 84 (62%).

*syn/anti-5e*, R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;  $M^+$ ,  $m/e$  221 (25%); [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>P]<sup>+</sup>, 135 (16%); [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>, 133 (31%); [ $M - C_8H_8$ ]<sup>+</sup>, 117 (100%).

*syn/anti-6a*,  $M^+$ ,  $m/e$  170 (97%); [ $M - Cl$ ]<sup>+</sup>, 135 (100%); [ $M - PCI$ ]<sup>+</sup>, 104 (93%).

*syn/anti-6b*,  $M^+$ ,  $m/e$  214 (12%); [ $M - Br$ ]<sup>+</sup>, 135 (76%); [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>P]<sup>+</sup>, 134 (91%); [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>, 133 (100%);  $m^*$  131.03 (135 → 133).

*syn/anti-6c*,  $M^+$ ,  $m/e$  154 (72%); [ $M - H$ ]<sup>+</sup>, 153 (78%); [ $M - HF$ ]<sup>+</sup>, 134 (26%); [C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>P]<sup>+</sup>, 133 (49%); [C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> 103 (100%).

von **5a** beweist einwandfrei, dass nur das *syn*-Isomere vorliegt (<sup>2</sup>*J*(P/H<sup>1</sup> (H<sup>6</sup>)) 19.8, <sup>3</sup>*J*(P/H<sup>7</sup> (H<sup>8</sup>)) 10.9 Hz).

Die für *syn-6a* (<sup>2</sup>*J*(P/H<sup>1</sup> (H<sup>6</sup>)) 21.8 Hz) und für *anti-6a* (<sup>2</sup>*J*(P/H<sup>1</sup> (H<sup>6</sup>)) 2.20 Hz) beobachteten Kopplungskonstanten sind mit den erwarteten Werten in guter Übereinstimmung. (Die Signale der Brückenkopf-Protonen H<sup>1</sup>/H<sup>6</sup> überlagern sich allerdings mit denen von H<sup>2</sup>/H<sup>5</sup> und sind deshalb nur mit Vorbehalt auswertbar).

Im *anti*-Isomeren **6a** nimmt die Atomfolge H–C<sup>7</sup>–C<sup>6</sup>–P: (: = lone pair) (H–C<sup>8</sup>–C<sup>1</sup>–P:) eine fast ebene W-Anordnung ein, im *syn*-Isomeren steht das "lone-pair" praktisch senkrecht auf der von H–C<sup>7</sup>–C<sup>6</sup>–P gebildeten Ebene. Die unterschiedlichen Kopplungskonstanten von *anti-6a* (<sup>3</sup>*J*(P/H<sup>7</sup> (H<sup>8</sup>)) 3.60 Hz) und *syn-6a* (<sup>3</sup>*J*(P/H<sup>7</sup> (H<sup>8</sup>)) 11.0 Hz) zeigen auch hier die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten von der Molekülgeometrie.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Fluorverbindung **6c** (Fig. 3) wird durch die F/H-Kopplungen zusätzlich kompliziert und ist deshalb nicht vollständig auswertbar.

#### Zur Inversionsstabilität der diastereomeren *syn/anti-9-Halogen-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene* (**6**)

Über die Inversionsstabilität tertiärer Phosphane liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die Inversionsbarrieren Δ*H*<sup>‡</sup> betragen ≈ 25–35 kcal mol<sup>–1</sup>. Nur wenige exp. Befunde [13] bestätigen zwar die konfigurative Stabilität auch der Amino- und Chlorphosphane, Δ*H*<sub>inv.</sub><sup>‡</sup>-Werte sind unseres Wissens aber nicht bekannt.

Welche Inversionsbarriere ist für die diastereomeren Halogenphosphane **6** zu erwarten? Die wichtigsten Faktoren, die die Inversionsbarrieren beeinflussen, sind sterische und konjugative Effekte, Winkelspannungen und Heteroatoms substituenten.

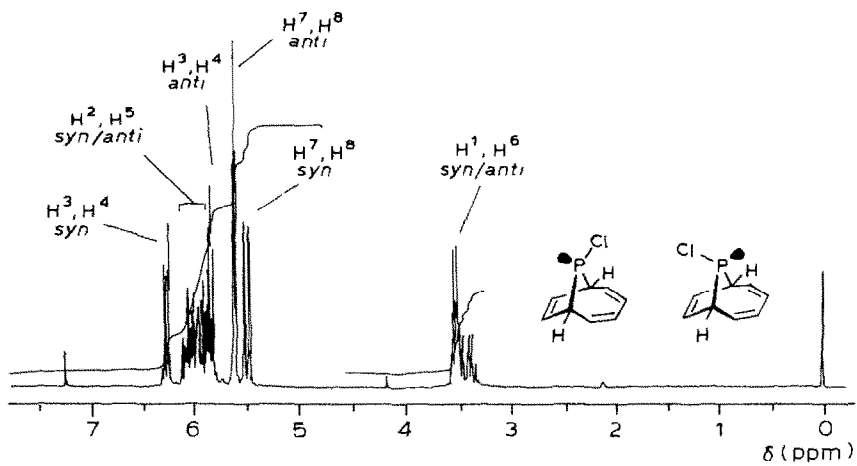


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von *syn/anti*-6a.

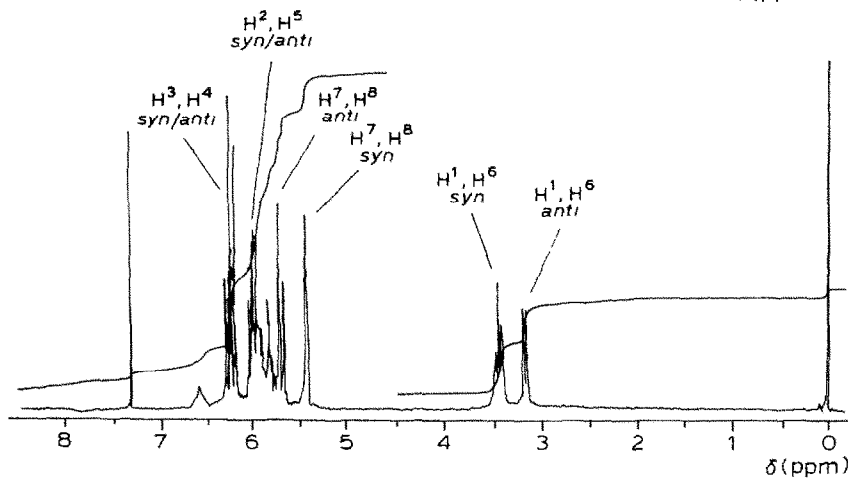
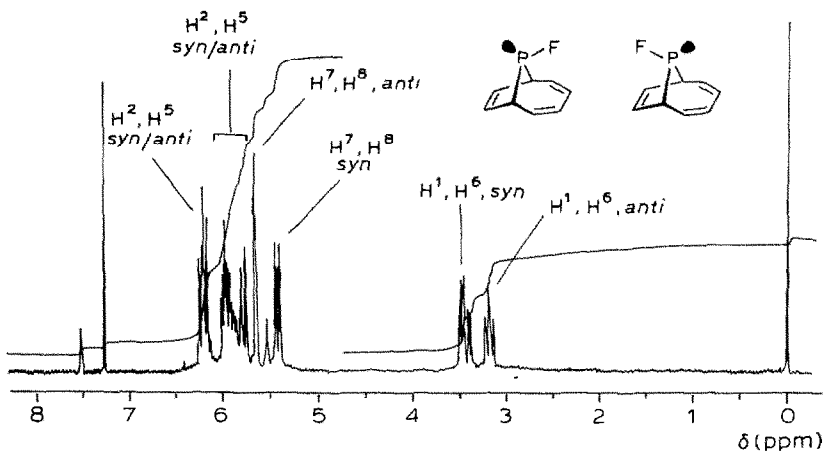
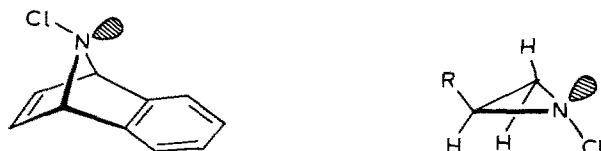


Fig. 3. (a)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von *syn/anti*-6c; (b)  $^{31}\text{P}$ -breitbandentkoppelt.

Funktionelle Gruppen beeinflussen die Höhe der Inversionsbarriere durch induktive Effekte, durch Wechselwirkungen zwischen einsamen Elektronenpaaren und der Delokalisierung von freien Elektronenpaaren in *d*-Orbitale des Heteroatoms.

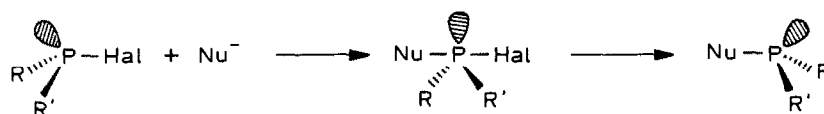
Unsere Annahme, dass die 9-Halogen- bzw. die 9-Amino-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene **6** bzw. **5** auch bei der Destillationstemperatur nicht invertieren, wird durch die in ihrer Geometrie analogen 7-Chlor-7-azanorbornadiene erhärtet, für die eine Inversionsbarriere von  $23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt wurde [14]:



Die Konfigurationsstabilität ringgespannter Amine wurde von Brois [15] und Eschenmoser [16] auch am Beispiel der *N*-Halogenaziridine aufgezeigt.

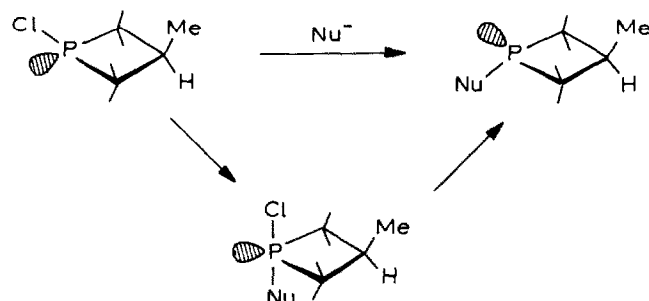
*Reaktion von 9-Chlor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (6a) mit Kohlenstoff-Nucleophilen*

*Umsetzung mit Lithiumorganylen.* Zahlreiche Untersuchungen zur Stereochemie der nucleophilen Substitution von Halogenphosphanen [17–19] deuten auf einen  $S_N2$ -Mechanismus unter Inversion mit einer trigonal-bipyramidalen Zwischenstufe, wobei Nucleophil und nucleofuge Abgangsgruppe in der apicalen Position ein- bzw. austreten:



Umordnungen in der pentavalenten Zwischenstufe durch Pseudorotationen, die zu einer Änderung der Stereochemie des Reaktionsproduktes führen können, sind unseres Wissens bislang nicht beschrieben worden.

In cyclischen Halogenphosphanen wurden bislang ebenfalls nur nucleophile Substitutionen vom  $S_N2$ -Typ unter Inversion beobachtet. Trippett [20] konnte z.B. zeigen, dass 1-Chlor-2,2,3,4,4-pentamethylphosphetan mit Sauerstoff- oder Stickstoffnucleophilen (z.B.  $\text{OMe}^-$ ,  $\text{PhCH}_2\text{NH}_2$ ) unter Inversion reagiert:



In der pentavalenten Zwischenstufe wird der 4-Ring zwar in die äquatoriale Position gezwungen, die daraus resultierende Ringspannung wird aber nach Corriu [21]

TABELLE 2

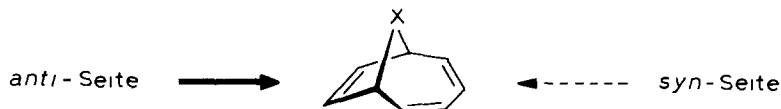
<sup>13</sup>C-NMR-SPEKTREN DER 9-(N,N-DIALKYLAMINO)-PHOSPHANE 5 (IN C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) UND VON 9-CHLOR-9-PHOSPHABICYCLO[4.2.1]NONA-2,4,7-TRIEEN (6a) (CDCl<sub>3</sub>)

Verb.	Chemisch Verschiebung δ (ppm)			Kopplungskonstanten J (Hz)				
	C <sup>1</sup> (C <sup>5</sup> )	C <sup>7</sup> (C <sup>8</sup> )	C <sup>2</sup> (C <sup>5</sup> )	C <sup>3</sup> (C <sup>4</sup> )	P/C <sup>1</sup> (P/C <sup>6</sup> )	P/C <sup>7</sup> (P/C <sup>8</sup> )	P/C <sup>2</sup> (P/C <sup>5</sup> )	P/C <sup>3</sup> (P/C <sup>4</sup> )
<i>syn</i> -5a <sup>a</sup>	41.6 (d)	124.9 (d)	126.7 (d)	135.6 (d)	26.4	21.7	2.35	7.04
<i>syn</i> -5b <sup>b</sup>	40.7 (d)	125.4 (d)	126.1 (d)	138.0 (d)	25.8	22.3	2.35	7.04
<i>syn</i> -6a	51.7 (d)	125.0 (d)	127.5 (d)	132.5 (d)	30.5	20.0	3.52	5.87
<i>anti</i> -6a	42.5 (d)	130.0 (d)	122.8 (d)	126.7 (d)	35.2	20.0	2.35	7.03

<sup>a</sup> N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: 15.2 (d), J(P/C) 3.52 Hz; N-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: 42.8 (d), J(P/C) 17.6 Hz, <sup>b</sup> N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 23.9 (d), J(P/C) 8.80 Hz; N-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 44.9 (d), J(P/C) 10.6 Hz.

dadurch kompensiert, dass die beiden elektronegativen Substituenten die apicalen Positionen einnehmen können.

Im 9-Chlor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6a**) ist das Phosphoratom konfiguratív wie konformatív fixiert, es ist daher für stereochemische Untersuchungen zur nucleophilen Substitution am trivalenten Phosphor besonders gut geeignet. Für dieses System ergibt sich noch die zusätzliche Problematik, dass der Angriff des Nucleophils von der *anti*-Seite aus sterischen Gründen gegenüber der *syn*-Seite bevorzugt ist:



Bei der Umsetzung von Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on mit Phenyllithium erfolgt z.B. der Angriff ausschliesslich von der *anti*-Seite zum 9-*syn*-Hydroxy-9-*anti*-phenylbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien [22]. Die Oxidation von 9-Thiabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien mit *m*-Chlorperbenzoesäure liefert 95% *anti*- und nur 5% *syn*-Sulfoxid [23].

Die Umsetzungen von *syn/anti*-9-Chlor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6a**) mit Lithiumorganyle zu **7** wurden in Ether bei  $-78^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, die Reaktion erfolgt offenbar aber erst bei  $T \geq 0^{\circ}\text{C}$ , da erst hier jeweils die Abscheidung von LiCl beobachtet wird. Nach der hydrolysierenden Aufarbeitung werden die Reaktionsprodukte durch Destillation im Hochvakuum ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Torr) isoliert und gereinigt. Die Bestimmung des *syn/anti*-Isomerenverhältnisses erfolgt  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit Hilfe der unterschiedlichen P/H $^7$ (H $^8$ )-Kopplungskonstanten (siehe z.B. das 250 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *anti*-**7e**, Fig. 4).

Tabelle 3 zeigt die experimentellen Befunde der Umsetzung von **6a** mit Phenyl-, *n*-Butyl-, *s*-Butyl-, Methyl- und Trityllithium; in Tab. 4 sind die  $^1\text{H-NMR}$ - und die MS-Daten von **7** zusammengestellt.

Eine Interpretation der gefundenen Isomerenverhältnisse *syn/anti*-**7** ist schwierig. Zusätzliche Komplikationen können sich durch eine nachträgliche *syn/anti*-Isomerisierung durch das Lithiumorganyl ergeben.

Kyba [24] zeigte, dass optisch aktives Benzyl-methylphenylphosphan bei der

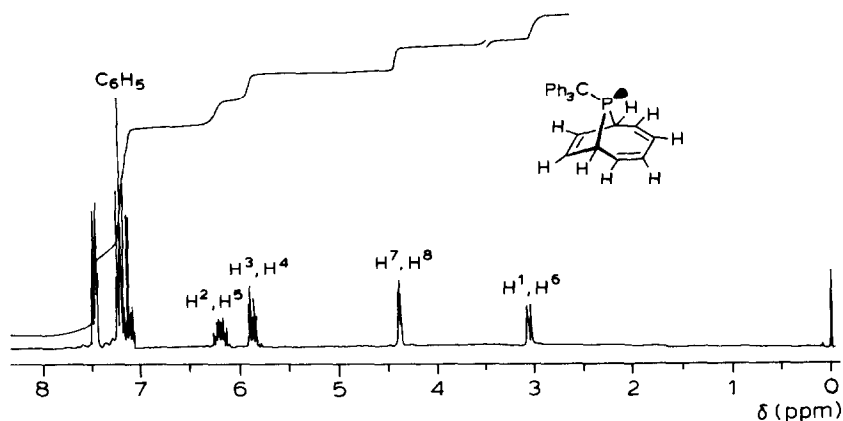
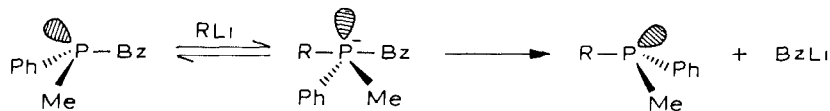


Fig. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von *syn*-**7e**.

Umsetzung mit Alkylolithium (RLi) in Ether/TMEDA unter Inversion und Eliminierung des Benzylrestes in optisch aktives Methylphenyl-R-phosphan übergeht:



Trippett [25] fand, dass das oben diskutierte 1-Chlorphosphetan bei der Umsetzung mit PhLi *cis/trans*-1-Phenylphosphetan im Verhältnis 65/35 liefert, während bei einer stereospezifischen  $S_N2$ -artigen Substitution die reine *trans*-Verbindung zu erwarten gewesen wäre. Die Autoren nehmen an, dass über eine reversible Addition von PhLi an das 1-Phenylphosphetan die Stereospezifität verloren geht.

In unseren Untersuchungen werden—mit Ausnahme von **7a**—die thermodynamisch wahrscheinlich stabileren *anti*-Isomeren **7b–7e** bevorzugt gebildet (60–100%), obwohl bei einer stereospezifischen  $S_N2$ -Substitution unter Inversion maximal nur 43% *anti* Isomeres entstehen sollten.

Folgende Erklärungen sind möglich:

(1) Die Substitution des Chlorphosphans *syn/anti-6a* verläuft stereospezifisch unter Inversion, hieran schliesst sich—unter der Einwirkung von RLi—eine *syn/anti*-Isomerisierung an.

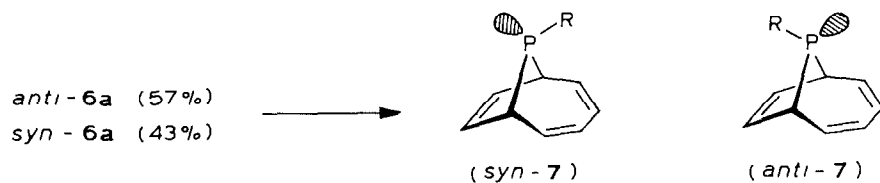
(2) Der Angriff des Nucleophils RLi erfolgt in dem Masse bevorzugt von der *anti*-Seite, je grösser bzw. sperriger die Reste R sind. Dies würde bedeuten, dass die Substitutionen sowohl unter Inversion wie unter Retention verlaufen müssen.

(3) Da die Ausbeuten der isolierten Phosphane **7** nur bei 20–50% liegen (siehe Tab. 2) wäre es auch möglich, dass ausschliesslich *syn-6a*—Angriff der Nucleophils von der *anti*-Seite—reagiert und *anti-6a* bei der Aufarbeitung verloren geht.

Eine Entscheidung hierüber ist zur Zeit noch nicht möglich.

Umsetzung von **6a** mit Grignardverbindungen. Halogenphosphane reagieren

TABELLE 3

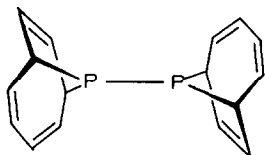


7	R =	7a C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7b n-Bu	7c s-Bu	7d CH <sub>3</sub>	7e CPh <sub>3</sub>
Ausbeute (%)		20	50	34	27	32
<i>anti-7</i> (%)		<sup>a</sup>	60	75	70	100 <sup>b</sup>
<i>syn-7</i> (%)		<sup>a</sup>	40	25	30	–

<sup>a</sup> Das genaue *syn/anti*-Verhältnis ist nicht bestimmbar, da sich die Signale *syn-H*<sup>7</sup>(H<sup>8</sup>) und *anti-H*<sup>7</sup>(H<sup>8</sup>) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum überlappen, das *syn*-Isomere scheint aber zu überwiegen.<sup>b</sup> Schwach gelbe, kristalline Verbindung. Schmp. 168–171°C.

generell glatt mit Grignardverbindungen zu tertiären Phosphanen. So ist es überraschend, dass bei der Umsetzung von **6a** mit  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  keine definierten Reaktionsprodukte erhalten werden.

Mit Cyclohexyl-MgBr (Zutropfen der Grignardlösung bei  $0^\circ\text{C}$  zur etherischen Lösung von **6a**, anschliessend wird 30 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt) erhält man nach der hydrolysierenden Aufarbeitung und Umkristallisation aus Methanol ein an der Luft stabiles, farbloses, kristallines Produkt, Schmp.  $180\text{--}184^\circ\text{C}$ , das sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten als dimeres 9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien **8** erweist:



(8)

MS (70 eV) **8**,  $M^+$ ,  $m/e = 270$  (86%);  $[\text{C}_8\text{H}_8\text{P}]^+$ , 135 (86%);

$[\text{C}_8\text{H}_6\text{P}]^+ \equiv [135 - 2\text{H}]^+$ , 133 (100%);  $m^* = 131.0$ .

Die Kupplung von **6a** zu **8** muss durch einen bei Umsetzungen mit Grignardverbindungen selten beobachteten Halogen/Metall-Austausch eingeleitet werden.

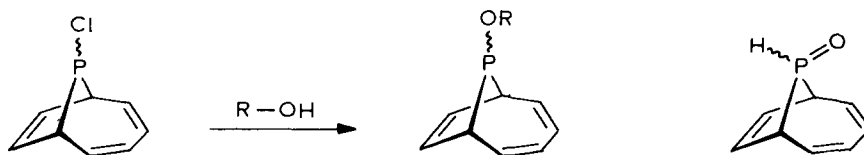
Russische Autoren [26] berichteten z.B., dass bei der Umsetzung von Mesityl-MgBr mit  $\text{PCl}_3$  in THF Tetramesityldiphosphan gebildet wird; allerdings nehmen die Autoren hier an, dass die Dimerisierung des intermediär gebildeten Chlor-dimesitylphosphans durch überschüssiges Magnesium bewirkt wird.

Für die Struktur des Dimeren **8** muss man die *anti/anti*-, die *syn/syn*- und die *syn/anti*-Anordnung diskutieren. Das 250 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{DMSO}-d_6$ ) erlaubt keine eindeutige Zuordnung.

*Umsetzung von syn/anti-9-Chlor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (6a) mit Sauerstoff- und Schwefel-Nucleophilen*

*Umsetzung mit Sauerstoff-Nucleophilen.* Der nucleophile Austausch  $>\text{P}-\text{Cl} \rightarrow >\text{P}-\text{OR}$  zur Darstellung von Alkoxyphosphanen gelingt allgemein durch Umsetzung der Chlorphosphane mit Alkoholen (z.B. Methanol, Ethanol) in Gegenwart von Triethylamin oder Pyridin als Hilfsbase [27].

Von **6a** werden weder bei der Umsetzung mit Methanol/Triethylamin noch mit Natrium- oder Kaliumalkoholat die erwarteten 9-Alkoxy-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene **9** erhalten:

(syn/anti - **6a**)(syn/anti - **9**)

(10)

TABELLE 4A

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) VON 9-PHENYL-9-PHOSPHA[4.2.1]NONA-2,4,7-TRIEEN (7a) UND DER 9-ALKYLPHOSPHANE 7b-7e

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)					Kopplungskonstanten J (Hz)				
	H <sup>1</sup> (H <sup>6</sup> )	H <sup>7</sup> (H <sup>8</sup> )	H <sup>3</sup> (H <sup>4</sup> )	H <sup>2</sup> (H <sup>5</sup> )	R	P/H <sup>1</sup>	P/H <sup>7</sup>	P/H <sup>1</sup>	H <sup>1</sup> /H <sup>2</sup>	
<i>syn</i> -7a <sup>a</sup>	3.63 (m)	5.43 (m)	5.73 (m)	6.16 (m)		18.3	11.9		7.80	
<i>anti</i> -7a <sup>a</sup>	3.41 (m)	5.38 (m)	5.88 (m)	6.20 (m)		2.20	3.40		8.40	
<i>syn</i> -7b R = n-Bu	3.15– 3.27 (m)	5.36 (m)	5.82– 5.88 (m)	5.92– 6.29 (m)	0.82– 0.96 (m)	18.2	10.8		8.10	
<i>anti</i> -7b	3.03– 3.08 (m)	5.40– 5.43 (m)	5.82– 5.88 (m)	5.92– 6.29 (m)	1.21– 1.45 (m)	3.20	3.30		8.55	
<i>syn</i> -7c R = s-Bu	3.38– 3.52 (m)	5.37 (m)	5.82– 5.88 (m)	6.07– 6.09 (m)	0.84– 1.03 (m)	20.0	11.3		8.50	
<i>anti</i> -7c	3.09– 3.18 (m)	5.41– 5.44 (m)	5.82– 5.88 (m)	6.07– 6.09 (m)	1.05– 1.40 (m)	<sup>d</sup>	3.03		<sup>d</sup>	
<i>syn</i> -7d <sup>b</sup> R = CH <sub>3</sub>	3.13– 3.25 (m)	5.37 (m)	6.07– 6.24 (m)	5.92– 6.02 (m)	0.58 (d)	18.9	10.0		8.37	
<i>anti</i> -7d	2.96– 3.02 (m)	5.40– 5.42 (m)	5.78– 5.87 (m)	6.07– 6.24 (m)	0.88 (d)	2.80	5.00		9.00	
<i>anti</i> -7e <sup>c</sup> R = Ph <sub>3</sub> C	3.05 (d)	4.36– 4.39 (m)	5.83– 5.90 (m)	6.13– 6.26 (m)	7.08– 7.50 (m)	<sup>d</sup>	3.66		8.45	

<sup>a</sup> 100 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum; das *syn*-Isomere von 7a, (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (farblose Kristalle, Schmp. 85,5–86,5 °C) wurde erstmals von Katz [1] durch Umsetzung von COT<sup>2</sup> mit Dichlorphenylphosphan und anschließende 1,5-sigmatrope Umlagerung des [6.1.0]-Isomeren erhalten. Durch Vergleich des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums vom reinen *syn*-7a mit dem des *syn*/*anti*-Gemisches lässt sich dessen Zusammensetzung abschätzen. <sup>b</sup> Im Gegensatz zu 7a konnte die Methylverbindung nicht durch thermische Umlagerung von 9-Methyl-9-phosphabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien erhalten werden [4]. Das P-CH<sub>3</sub>-Signal von 7d bei δ 0,58 ppm (d) wird dem *syn*-, das bei δ 0,88 ppm (d) dem *anti*-Isomeren zugerechnet. Diese Zuordnung beruht darauf, dass Substituenten auf der *syn*-Seite, die über dem Dienteil des Moleküls liegen, durch Anisotropieeffekte eine Hochfeldverschiebung erfahren. <sup>c</sup> Im *anti*-7e werden die Signale der Protonen H<sup>7</sup> und H<sup>8</sup> durch den Abschirm- und Anisotropieeffekt der Tritylgruppe deutlich zu hohem Feld verschoben (δ 4,36–4,39 ppm). <sup>d</sup> Nicht feststellbar.



TABELLE 4B

## MASSENSPEKTREN (70 eV) DER 9-ALKYLPHOSPHANE 7b-7e

7b, R = n-Bu; $M^+$ , $m/e$ 192 (72%); $[M - C_3H_6]^+$ , 150 (19%); $[M - C_4H_8]^+$ , 136 (53%); $[M - C_4H_9]^+$ , 135 (100%); $[C_8H_6P]^+$ , 133 (56%); $m^*$ 131.03 (135 → 133).
7c, R = s-Bu, $M^+$ , $m/e$ 192 (59%); $[M - C_4H_8]^+$ , 136 (72%); $[M - C_4H_9]^+$ , 135 (100%); $[C_8H_6P]^+$ , 133 (62%); $m^*$ 131.03 (135 → 133).
7d, R = CH <sub>3</sub> ; $M^+$ , $m/e$ 150 (100%); $[M - H]^+$ , 149 (99%); $m^*$ 148.0 (150 → 149); $[149 - 2H]^+$ , 147 (9%); $m^*$ 145.0 (149 → 147); $[C_8H_8P]^+$ , 135 (66%); $m^*$ 121.5 (150 → 135); $[C_8H_6P]^+$ , 133 (82%); $m^*$ 131.0 (135 → 133).
7e, R = CPh <sub>3</sub> ; $M^+$ , $m/e$ 378 (2%); $[Ph_3CH]^+$ , 244 (73%); $[Ph_3C]^+$ , 243 (100%); $[Ph_2CH]^+$ , 167 (41%).

Bei der Reaktion von  $COT^{2-} 2Li^+$  mit Alkoxy- oder Phenoxydichlorphosphanen entstehen die Alkoxyphosphate **9** oder die entsprechenden [6.1.0]-Isomeren auch nicht.

Die Umsetzung von **6a** bei  $-78^\circ C$  mit dem aus t-Butanol und n-BuLi in THF bei  $0^\circ C$  dargestellten Lithium-t-butanolat liefert (nach der hydrolysierenden Aufarbeitung) bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr bei  $190^\circ C$  (Badtemp.)/0.1 Torr ein farbloses, hochviskoses Öl. Nach den analytischen und spektroskopischen Daten liegt das sekundäre Phosphanoxid **10** vor, das  $^1H$ -NMR-Spektrum lässt aber eine Entscheidung über dessen Stereochemie (*syn*/*anti*) nicht zu. Ob hierbei zunächst das erwartete 9-t-Butoxy-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**9a**) entsteht und erst bei der Destillation der Thermolyse zu **10** unter Eliminierung von Isobuten unterliegt, kann noch nicht entschieden werden.

Im folgenden wurde die Umsetzung von *syn*/*anti*-**6a** mit aziden Phenolen, Thiophenolen und Alkoholen in Gegenwart von 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Hilfsbase untersucht.

Beim Rühren von **6a** mit *p*-Nitrophenol in Benzol in Gegenwart stöchiometrischer Mengen DBU erhält man nach der hydrolysierenden Aufarbeitung und dem Einengen ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Methanol kristallisiert; schwach gelbe Kristalle, Schmp.  $86-88^\circ C$  (aus Methanol), Ausb. 23%.

Nach den analytischen und spektroskopischen Daten liegt eindeutig das 9-(4'

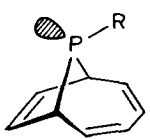
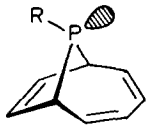
		Ausbeute (%)	
<i>anti</i> - <b>6a</b> (57%)	<b>9b</b> ,	88	
<i>syn</i> - <b>6a</b> (43%)	<b>11</b> ,	88	
	<b>9c</b> ,	15	
	<i>syn</i> -		
<b>9b</b> , R = O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -NO <sub>2</sub>		<b>9b</b> ,	12
<b>9c</b> , R = OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	<b>11</b> ,	<b>11</b> ,	12
<b>11</b> , R = S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<b>9c</b> ,	<b>9c</b> ,	85
	<i>anti</i> -		

TABELLE 5A

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) DER 9-ALKOXY- BZW. 9-THIOPHENOXY-PHOSPHANE 9 EZW. 11

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)							Kopplungskonstanten, J (Hz)		
	H <sup>1</sup> (H <sup>6</sup> )	H <sup>7</sup> (H <sup>8</sup> )	H <sup>3</sup> (H <sup>4</sup> )	H <sup>2</sup> (H <sup>5</sup> )	P/H <sup>1</sup>	P/H <sup>7</sup>	H <sup>1</sup> /H <sup>2</sup>			
<i>syn-9b</i> R = 4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	2.98 (m)	5.05 (m)	6.01–6.09 (m)	5.56–5.67 (m)	19.8	11.4	8.53			
<i>anti-9b</i>	2.98 (m)	5.36–5.39 (m)	6.01–6.09 (m)	5.56–5.67 (m)	<sup>a</sup>	3.50	<sup>a</sup>			
<i>syn-9c</i> R = CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	3.31 (m)	5.41 (m)	6.14–6.19 (m)	5.82–5.92 (m)	<sup>a</sup>	11.6	<sup>a</sup>			
<i>anti-9c</i>	3.31 (m)	5.62–5.65 (m)	5.71–5.76 (m)	5.82–5.92 (m)	22.0	<sup>a</sup>	8.87			
<i>syn-9d</i> R = CH <sub>3</sub>	3.11–3.20 (m)	5.39 (m)	—	—	<sup>a</sup>	10.8	<sup>a</sup>			
<i>anti-9d</i>	3.23–3.26 (m)	5.62 (m)	—	5.70–6.31 (m)	<sup>a</sup>	3.06	8.69			
<i>syn-11</i> R = 4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	3.45–3.58 (m)	5.53 (m)	6.26–6.32 (m)	6.04–6.16 (m)	22.3	12.7	8.30			
<i>anti-11</i>	3.45–3.58 (m)	5.79 (m)	6.26–6.32 (m)	5.91 (m)	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>			

<sup>a</sup> Nicht bestimmbar.

TABELLE 5B

## MASSENSPEKTREN (70 eV) DER ALKOXY-, PHENOXY- UND THIOPHENOXY-PHOSPHANE 9 BZW. 11

---

<i>syn/anti-9b</i> : $M^+$ , $m/e$ 273 (55%); [ $M - \text{NO}_2$ ] $^+$ , 227 (1%); [ $M - \text{HNO}_2$ ] $^+$ , 226 (3%); [ $M - \text{OPhNO}_2$ ] $^+$ , 135 (86%); [ $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}$ ] $^+$ , 134 (58%); [ $\text{C}_8\text{H}_6\text{P}$ ] $^+$ , 133 (100%); $m^*$ 131.0 (135 $\rightarrow$ 133).
<i>syn/anti-9c</i> : $M^+$ , $m/e$ 234 (100%); [ $M - \text{H}$ ], 233 (19%); [ $M - \text{CH}_2\text{CF}_3$ ] $^+$ , 151 (43%); [ $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}$ ] $^+$ , 134 (94%); [ $\text{C}_8\text{H}_6\text{P}$ ] $^+$ , 133 (56%).
<i>syn/anti-11</i> : $M^+$ , $m/e$ 289 (66%); [ $M - \text{OH}$ ] $^+$ , 272 (1%); [ $M - \text{SH}$ ] $^+$ , 256 (8%); [ $\text{O}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SH}$ ] $^+$ , 155 (3%); [ $\text{C}_8\text{H}_8\text{P}$ ] $^+$ , 135 (81%); [ $\text{C}_8\text{H}_7\text{P}$ ] $^+$ , 134 (54%); [ $\text{C}_8\text{H}_6\text{P}$ ] $^+$ , 133 (100%).

---

Nitrophenoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien **9b** vor.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz) des öligen Rohprodukts zeigt die Integration von  $\text{H}^7/\text{H}^8$  (*anti-9b*,  $\delta$  5.36–5.39 ppm,  $^3J(\text{P}/\text{H}^7(\text{H}^8))$  3.50 Hz; *syn-9b*,  $\delta$  5.05 ppm,  $^3J(\text{P}/\text{H}^7(\text{H}^8))$  11.4 Hz) ein *syn/anti*-Verhältnis 88/12.

Bei einem Isomerenverhältnis von 43/57 im Edukt **6a** bedeutet dieses Ergebnis, dass entweder bevorzugt *anti-6a* unter Inversion nach  $\text{S}_{\text{N}}2$  abreagiert oder aber *syn-6a* auch unter Retention substituiert wird. Für eine nachträgliche Isomerisierung von **9b** durch DBU gibt es keinen Hinweis.

Übereinstimmend hiermit erhält man bei der Umsetzung von *syn/anti-6a* mit 4-Nitrothiophenol in Gegenwart von DBU das 9-(4'-Nitrothiophenoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**11**) als rotbraune, glänzende Kristalle, Schmp. 123–125 °C in 32% Ausbeute.

Die Integration von  $\text{H}^7/\text{H}^8$  im 250 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** (*anti-11*,  $\delta$  5.79, *syn-11*,  $\delta$  5.53 ppm) zeigt auch hier ein *syn/anti*-Isomerenmischungsverhältnis von 88/12.

Unabhängig von den Ausbeuten an isolierten Produkten **9b**, **11** ergibt sich somit, dass bei der Umsetzung von *syn/anti-6a* mit Phenolen bzw. Thiophenolen bevorzugt das *syn*-Isomere entsteht. Dieses Ergebnis könnte auf eine  $\pi$ -Wechselwirkung mit dem 1,3-Diensystem auf der *syn*-Seite von **6a** zurückzuführen sein.

Diese denkbare Wechselwirkung der Phenole und Thiophenole mit **6a** wird deutlich durch das Ergebnis der Umsetzung von *syn/anti-6a* mit 2,2,2-Trifluorethanol/DBU in Benzol. Man erhält—praktisch in Umkehrung der stereochemischen Verhältnisse bei **9b** und **11**— in 75% Ausbeute 9-(2',2',2'-Trifluorethoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**9c**) mit einem Isomerenverhältnis *syn/anti* 15/85. Hier überwiegt also der Angriff des Nucleophils von der sterisch weniger gehinderten *anti*-Seite. Das gleiche gilt für das Umsetzungsprodukt von **6a** mit MeOH/DBU zu **9d** (*anti*-75%; *syn*-25%), allerdings lässt sich **9d** nicht sauber von unumgesetztem Edukt **6a** abtrennen.

Die spektroskopischen Daten von **9** und **11** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

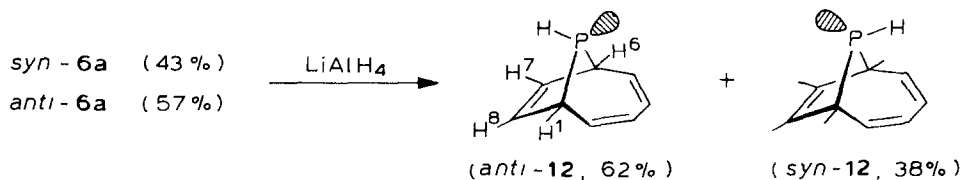
#### Ermittlung der *syn/anti*-Isomerenverhältnisse durch $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

Die Zuordnung der diastereomeren *syn/anti*-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene erfolgte bislang  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch mit Hilfe ihrer P/H-Kopplungskonstanten, das *syn/anti*-Verhältnis wurde durch Integration der  $\text{H}^7/\text{H}^8$ -Signale bestimmt.

Eine elegante Methode zur Unterscheidung der *syn/anti*-Isomeren bietet auch die

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie (101.2 MHz). Im *syn*-9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]-nona-2,4,7-trien (**7a**) beträgt die chemische Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P})$   $-79$  ppm, im *anti*-Isomeren **7a** ist  $\delta$   $-14$  ppm [1]. Die chemische Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P})$  erfährt im *syn*-Isomeren, bei dem das "lone-pair" des Phosphors über  $\text{C}^7/\text{C}^8$  steht, eine Hochfeldverschiebung von  $\Delta\delta$  65 ppm. In *syn/anti*-Gemischen lässt sich das Isomerenverhältnis durch Integration der  $^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale ermitteln (Tab. 6).

Die allgemeine Methode zur Darstellung primärer und sekundärer Phosphane durch Reduktion von Di- bzw. Monohalogenphosphanen mit  $\text{LiAlH}_4$  erlaubt auch die erste Synthese [28] von 9-H-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien **12**, das in 46–54% Ausbeute als farbloses Öl erhalten wird.



Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergibt sich durch Integration von  $\text{H}^1/\text{H}^6$  bzw.  $\text{H}^7/\text{H}^8$  ein *syn/anti*-Isomerenmischung von 38/62. Dies bestätigt sich auch durch das Auftreten von 2 Signalen für das P–H-Proton (*syn*-**12**,  $\delta$  3.22 ppm ( $J(\text{P}/\text{H})$  193.9 Hz), *anti*-**12**,  $\delta$  2.93 ppm ( $J(\text{P}/\text{H})$  180.8 Hz)). Die Inversionsbarriere des sekundären Phosphans **12** liegt also hoch genug ( $\Delta H_{\text{inv.}} \geq 25$  kcal mol $^{-1}$ ), um die Invertomeren  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch getrennt beobachten zu können.

Dieser Befund ist in Übereinstimmung z.B. mit dem 1-Phenylethylphosphan [29], dessen P–H-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum noch bei 150 °C anisochron sind und als zwei Dubletts auftreten.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Winstein [30] und Shechter [22] bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Bicyclo[4.2.1]triene ist das 9-H-Signal des *anti*-Isomeren **12** durch  $^3J(\text{H}^9/\text{H}^1(\text{H}^6)) \approx 3$  Hz zum Triplett aufgespalten, eine Kopplung  $\text{H}^9/\text{H}^1(\text{H}^6)$  im *syn*-Isomeren wird nicht beobachtet.




TABELLE 6

 $^{31}\text{P}$ -NMR-SPEKTREN (101.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern) VON **5b**, **9b**, **9c**

Verbindung	$\delta$ -Werte (ppm)		$\Delta\delta$	Vhn. <i>syn/anti</i>
	<i>syn</i> -	<i>anti</i> - <sup>a</sup>		
<i>N,N</i> -(Diisopropylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]-nona-2,4,7-trien ( <b>5b</b> )	$-93.9$	–	–	–
9-(4'-Nitrophenoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]-nona-2,4,7-trien ( <b>9b</b> )	$+15.9$	$+142.9$	127.0	88/12
9-(2',2',2'-Trifluoroethoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien ( <b>9c</b> ) <sup>b</sup>	$+32.6$	$+154.6$	122.0	15/85

<sup>a</sup> Es wurde nur das *syn*-Isomere isoliert. <sup>b</sup> Durch die P/F-Kopplung werden die P-Resonanzsignale zu Quartetts aufgespalten ( $^4J(\text{P}/\text{F})$  7.83 Hz) (*syn*-**9c**), 7.40 Hz (*anti*-**9c**).

TABELLE 7

	Literatur	$^1J(^{31}\text{P}/\text{H})$ (Hz)
	29	158
	29	170
	31	200
$\text{Et}_2\text{PH}$	31	190

Die beobachteten P/H-Kopplungskonstanten sind in Übereinstimmung mit denen anderer sekundärer Phosphane (Tab. 7).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 1-H-Phosphorinans ist das Signal des P-H-Protons nur bei  $-80$  bis  $-50^\circ\text{C}$  zu beobachten. Bei höheren Temperaturen verbreitert sich das Signal, um bei Raumtemperatur—als Ergebnis eines schnellen bimolekularen P/H-Austausches mit sich selbst oder dem Solvens—völlig zu verschwinden.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12** sind die *syn/anti*-Isomeren nicht zu unterscheiden. Die Brückenkopf-C-Atome  $\text{C}^1/\text{C}^6$  werden als Dublett bei  $\delta$  38.7 ppm ( $^1J(\text{P}/\text{C})$  11.7 Hz), die olefinischen C-Atome als breite Signale bei  $\delta$  124.0, 124.7 und 137.1 ppm beobachtet.

Im Massenspektrum von **12** tritt das  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Fragment,  $m/e = 108$ , als basepeak auf. Dieses Fragment entspricht dem Radikalkation des bislang nicht bekannten 1-H-Phosphhephtins:

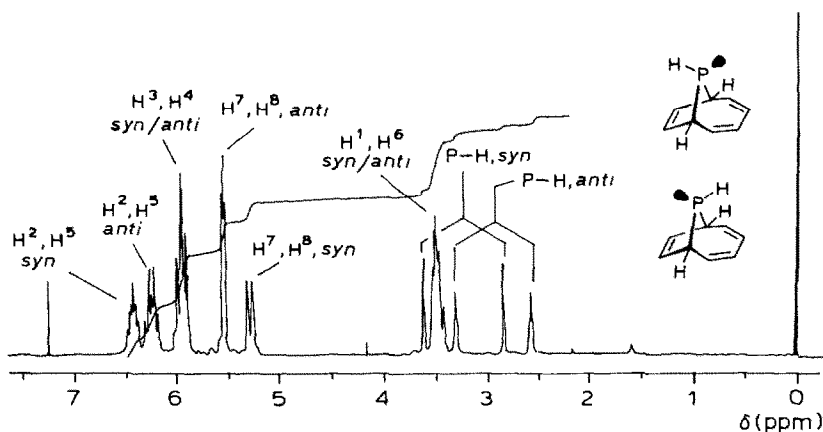
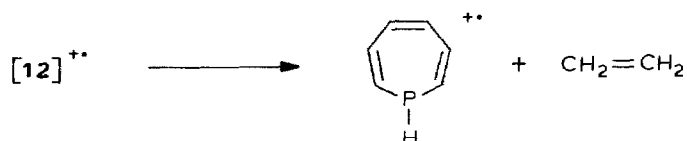


Fig. 5.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von *syn/anti*-**12**.

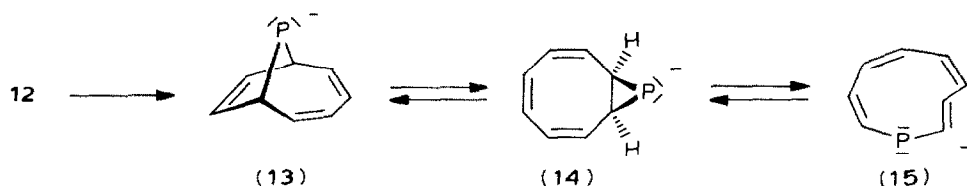


Die durch diese spektroskopischen Daten bewiesene *syn/anti*-Isomerenzusammensetzung muss so interpretiert werden, dass die  $S_N2$ -Reaktion von **6a** mit Hydridionen zu **12** auch unter Retention verlaufen kann.

#### Umsetzung von 9-H-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**12**) mit Lithiumorganylen

Primäre und sekundäre Phosphane sind schwache Säuren ( $pK_S = 20-25$ ), die aber bei der Umsetzung mit starken Basen (z.B.  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{NaNH}_2/\text{NH}_{3(l)}$ ) in die Phosphidanionen überführt werden können.

Bei der Umsetzung von **12** mit starken Basen sollte das Phosphidanion **13** entstehen, das sich möglicherweise mit dem [6.1.0]-Isomeren **14** und dem aromatischen *cis,cis,cis,trans*-10 $\pi$ -Phosphacyclononatetraenylanion (**15**) ins Gleichgewicht setzen kann:



Die experimentellen Befunde sind bis jetzt nicht eindeutig. Bei der Umsetzung von **12** mit  $n\text{-BuLi}$  in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  bildet sich augenblicklich die tiefrote Lösung eines Phosphidanions, die anschließende Hydrolyse führt aber nur zum Edukt zurück.

Die in etherischer Lösung mit  $n\text{-BuLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  erzeugte rote Phosphidlösung (**13**, **14?**, **15?**) schlägt beim Versetzen mit Trimethylchlorsilan augenblicklich nach gelb um. Die destillative Aufarbeitung im rotierenden Kugelfrohr liefert bei  $75-100^\circ\text{C}$  (Badtemp.)/0.01 Torr ein farbloses Öl, bei dem es sich überraschenderweise um ein trimethylsilylsubstituiertes Cyclooctatrien handelt, dessen Struktur nicht näher untersucht wurde. Ob die Eliminierung des Phosphors aus dem Trimethylsilylderivat von **13** oder **14** erfolgt, wurde noch nicht untersucht.

Bei der Umsetzung von **12** in etherischer Lösung mit  $n\text{-BuLi}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließender Zugabe von Methyljodid liefert die destillative Aufarbeitung bei  $40-60^\circ\text{C}$  (Badtemp.)/0.01 Torr ein gelbes Öl, dessen Massenspektrum eindeutig auf ein Methylierungsprodukt von **13,14** oder **15** hinweist. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum spricht für die Bildung von *syn/anti*-9-Methyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**7d**), das bislang aber nicht rein dargestellt werden konnte.

#### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter trockenem Reinststickstoff durchgeführt. Alle Lösungsmittel und Reaktionsgefäße wurden mit Stickstoff gespült.

IR-Spektren: Beckman-Acculab 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T60, Bruker WM 90 (90 MHz), Bruker WM-250 (250 MHz).  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker-WM 90 (22.63 MHz).  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker WM-250 (101.257 MHz).

Die Massenspektren wurden mit dem Varian MAT CH5 und dem Varian MAT 311A von der MS-Abteilung der Betriebseinheit Zentrale Analytik unter Leitung von Herrn Dr. K. Mayer aufgenommen.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Büchi-Gerät SMP 20 in abgeschmolzenen Röhrchen unter Schutzgas bestimmt und sind unkorrigiert.

Die Elementaranalysen sind in der Mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn G. Wandinger durchgeführt worden.

#### *Darstellung und Umsetzung von Cyclooctatetraenyl-dilithium ( $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$ )*

(a) *Zutropfen der Reagenslösung zur Suspension von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$ .* In einem 1-l-Dreihalskolben mit Schutzgaszufuhr, Intensivkühler mit Quecksilberventil, KPG-Rührer und Tropftrichter mit Druckausgleich werden zu 15.6 g (0.15 mol) Cyclooctatetraen in 300 ml abs. Ether unter Schutzgas und Rühren 2 Moläquivalente (2.10 g, 0.30 mol) fein geschnitteltes Lithium—das zuvor zu einem dünnen Blech ausgehämert und mit Petrolether/Ethanol (95/5) aktiviert wurde—zugegeben.

Nach einer Induktionsperiode von etwa 10–15 min tritt eine exotherme Reaktion ein und die etherische Lösung beginnt zu sieden. Nach etwa 24 h Reaktionszeit bei Raumtemp. ist die Bildung von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$ , das sich als hellbraune Suspension abgeschieden hat, beendet. Zur weiteren Untersuchung wird die Reagenslösung unter Rühren und Kühlen (meist bei  $-78^\circ\text{C}$ ) zugetropft.

(b) *Zutropfen der Suspension von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  zur Reagenslösung.* Die Suspension von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  wird wie oben beschrieben dargestellt, der Dreihalskolben besitzt aber am Kolbenboden, wie ein Tropftrichter, eine Schlißöffnung (NS14-Kern) mit Schliffhahn. Die Suspension wird zur Umsetzung mit der Reagenslösung als Tropftrichter auf die zweite Dreihalskolben-Reaktionsapparatur (mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Schutzgaszufuhr) aufgesetzt.

#### *Umsetzung von $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$ mit 1 Moläquivalent *N,N*-(Diethylamino)-dichlorphosphan zu *syn*-9-(*N,N*-Diethylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (5a)*

Zu der aus 9.25 g (90 mmol) COT in 300 ml abs. Ether und 1.25 g (180 mmol) Lithium dargestellten Suspension von  $\text{COT}^{2-} 2\text{Li}^+$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren im Verlaufe von 20 min die Lösung von 15.5 g (90.0 mmol)  $\text{Et}_2\text{N}\cdot\text{PCl}_2$  in 100 ml abs. Ether zugetropft. Nach der Zugabe wird noch etwa 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschliessend—nachdem sich der Ansatz in etwa 2 h erwärmt hat—noch 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Man hydrolysiert unter Eiskühlung mit etwa 100 ml Wasser, trennt die Etherphase ab, extrahiert die Wasserphase nochmals mit 50 ml Ether und trocknet die vereinigten etherischen Lösungen über  $\text{MgSO}_4$ . Nach dem Abziehen des Lösungsmittels liefert die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei  $110\text{--}140^\circ\text{C}$  (Luftbadtemp.)/0.01 Torr 1.75 g (10%) **5a** als gelbes Öl.

Gef.: C, 69.55; H, 8.55.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NP}$  (207.3) ber.: C, 69.54; H, 8.75%.

*N,N*-(Diisopropylamino)-dichlorphosphan (**3b**). Zur Lösung von 35.0 g (0.25 mol)  $\text{PCl}_3$  in 200 ml abs. Petrolether ( $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ) werden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  64.6 g (0.50 mol) Diisopropylamin in 40 ml abs. Petrolether ( $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ) zugetropft. Man lässt jetzt auf Raumtemperatur kommen ( $\sim 3$  h), rührt noch 2 h weiter und trennt von den abgeschiedenen Salzen in einer Umkehrfritte ab.

Das Filtrat wird eingengt und fraktionierend destilliert, bei 46–49°C/2 Torr gehen 19.6 g (34%) **5b** über, das farblose Öl kristallisiert in der Vorlage, Schmp. ~ 25–27°C.

Gef.: C, 34.67; H, 6.85.  $C_6H_{14}Cl_2NP$  (202.1) ber.: C, 35.67; H, 6.98%.

*N*-Pyrrolidino-dichlorphosphan (**3c**). 45.8 g (0.33 mol)  $PCl_3$  in 100 ml abs. Ether werden wie bei **3b** bei –78°C innerhalb von 90 min mit der Lösung von 47.3 g (0.66 mol) Pyrrolidin in 70 ml abs.  $Et_2O$  versetzt. Man rührt noch 1 h bei Raumtemperatur und trennt vom Salzniederschlag durch Filtration über eine Umkehrfritte ab. Das Filtrat wird eingengt und im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert; bei 88–92°C erhält man 31.5 g (56%) **3c** als farblose Flüssigkeit.

*N*-Piperidino-dichlorphosphan (**3d**). 25.9 g (0.19 mol)  $PCl_3$  in 60 ml abs. Ether und 32.6 g (0.38 mol) Piperidin in 60 ml abs. Ether werden wie bei **3b** beschrieben miteinander umgesetzt und aufgearbeitet. Die fraktionierende Destillation liefert bei 78–81°C/4.5 Torr 13.8 g (39%) **3d** als farblose Flüssigkeit.

*N*-Morpholino-dichlorphosphan (**3e**). 34.3 g (0.25 mol)  $PCl_3$  in 70 ml abs. Ether und 43.6 g (0.5 mol) Morpholin in 100 ml abs. Ether werden wie bei **3b** beschrieben umgesetzt. Durch fraktionierende Destillation bei 58–60°C/1 Torr erhält man 26.6 g (57%) **3e** als schwach gelbe Flüssigkeit.

*N,N*-(Dicyclohexylamino)-dichlorphosphan (**3f**). 34.3 g (0.25 mol)  $PCl_3$  in 200 ml abs. Petrolether (50–70°C) werden bei Raumtemperatur innerhalb von 90 min mit 90.7 g (0.50 mol) Dicyclohexylamin in 50 ml Petrolether (50–70°C) wie bei **3b** umgesetzt. Der ölige Rückstand wird i.Vak. über einen Bogen destilliert; bei einer Ölbadtemperatur von 180–200°C destilliert ein farbloses bis schwach gelbes Öl, das in der Vorlage kristallin erstarrt; Schmp. 136–140°C (Zers.).

Gef.: C, 50.98; H, 7.80.  $C_{12}H_{22}Cl_2NP$  (282.2) ber.: C, 51.08; H, 7.86%.

*N,N*-(Diphenylamino)-dichlorphosphan (**3g**). 28.0 g (0.20 mol)  $PCl_3$ , 34.0 g (0.20 mol) Diphenylamin und 40.0 g (0.30 mol) Triethylamin in 250 ml abs. Benzol werden unter Schutzgas 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abtrennen der Salze über eine Umkehrfritte wird das dunkel gefärbte Filtrat nach dem Einengen an 50 g Aluminiumoxid (basisch, Woelm B, Akt. Super I) mit 400 ml abs. Ether chromatographiert. Die Kurzweg-Destillation im Hochvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 180–190°C liefert 35.1 g (65%) **3g** als farbloses Öl, das in der Kälte kristallin erstarrt.

Umsetzung von  $COT^{2-} 2Li^+$  mit *N,N*-(Diisopropylamino)-dichlorphosphan (**3b**) zu 9-syn-9-(*N,N*-Diisopropylamino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**5b**). Aus 7.83 g (75 mmol) COT und 1.00 g (150 mmol) Lithium in 200 ml abs.  $Et_2O$  dargestelltes  $COT^{2-} 2Li^+$  wird wie bei **5a** mit 17.3 g (75 mmol) **3b** in 100 ml abs.  $Et_2O$  umgesetzt.

Der erhaltene gelbe, feste Rückstand lässt sich im rotierenden Kugelrohr destillieren. Bei 120–140°C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr erhält man 5.54 g (28%) **5b** als schwach gelbes Öl, das in der Kälte kristallisiert, Schmp. 74.5–77°C.

Gef.: C, 70.88; H, 8.90.  $C_{14}H_{22}NP$  (235.3) ber.: C, 71.46; H, 9.42%.

Umsetzung von  $COT^{2-} 2Li^+$  mit **3c** zu 9-(*N*-Pyrrolidino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**5c**).  $COT^{2-} 2Li^+$  aus 12.1 g (120 mmol) COT und 1.65 g (240 mmol) Lithium in 250 ml abs. Ether wird wie bei **5a** mit 20.0 g (120 mmol) **3c** in 100 ml abs.  $Et_2O$  umgesetzt. Das als Rohprodukt erhaltene orange Öl liefert bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 110–140°C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr 1.52 g (10%) **5c** (*syn/anti* = 63/37) als gelbes Öl.



Gef.: C, 70.73; H, 7.68.  $C_{12}H_{16}NP$  (205.2) ber.: C, 70.23; H, 7.86%.

Umsetzung von  $COT^{2-} 2Li^+$  mit **3d** zu 9-(N-Piperidino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**5d**).  $COT^{2-} 2Li^+$  aus 7.75 g (75 mmol) COT und 1.00 g (150 mmol) Lithium in 200 ml abs. Ether wird wie bei **5a** beschrieben mit 13.9 g (75 mmol) **3d** umgesetzt. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 120–145 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr liefert 1.13 g (7%) **5d** (*syn/anti* = 54/46) als gelbes Öl, das kristallin erstarrt.

Gef.: C, 70.80; H, 8.19.  $C_{13}H_{18}NP$  (219.3) ber.: C, 71.21; H, 8.27%.

Umsetzung von  $COT^{2-} 2Li^+$  mit **3e** zu 9-(N-Morpholino)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**5e**). Die aus 14.7 g (140 mmol) COT und 1.90 g (280 mmol) Li in 250 ml abs. Ether dargestellte  $COT^{2-} 2Li^+$ -Suspension wird wie bei **5a** mit 26.5 g **3e** in 100 ml abs. Ether umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 140–160 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr liefert 8.12 g (26%) **5e** (*syn/anti* = 84/16) als gelbes Öl, das in der Kälte kristallisiert, Schmp. 32–34 °C.

Gef.: C, 65.39; H, 7.34.  $C_{12}H_{16}NOP$  (221.2) ber.: C, 65.15; H, 7.29%.

Umsetzung von *syn-5a* mit  $PCl_3$  zu 9-Chlor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6a**). 0.63 g (3.00 mmol) **5a** werden in 15 ml abs. Ether gelöst und bei Raumtemp. mit 0.40 g (3.00 mmol)  $PCl_3$  versetzt. Die milchig-trübe Reaktionsmischung wird noch 4 h gerührt, dann zieht man im Wasserstrahlvakuum den Ether ab und destilliert im rotierenden Kugelrohr. Bei 70–95 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr gehen 0.39 g (75%) **6a** als farbloses Öl (*syn/anti* = 30/70) über.

Gef.: C, 55.77; H, 4.74.  $C_8H_8ClP$  (170.6) ber.: C, 56.33; H, 4.73%.

Umsetzung von *syn-5a* mit  $PBr_3$  zu 9-Brom-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6b**). 200 mg (1.00 mmol) **5a** werden in 5 ml abs. Ether/5 ml abs. Benzol gelöst und bei 0 °C mit 1.00 g (3.70 mmol)  $PBr_3$  versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. saugt man vom abgeschiedenen Salz ab, im Wasserstrahlvakuum flüchtige Anteile werden abgezogen. Der Rückstand liefert bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr bei 90–100 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr 70 mg (34%) **6b** (*syn/anti* = 30/70) als farbloses Öl.

Gef.: C, 55.00; H, 3.34.  $C_8H_8BrP$  (263.1) ber.: C, 54.78; H, 3.06%.

Chlor → Fluor-Austausch in **6a** mit KF/[18]-Krone-6 zu 9-Fluor-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**6c**). 350 mg (2.00 mmol) *syn/anti* **6a** und 240 mg (4.00 mmol) KF werden in 20 ml abs. Acetonitril gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze [18]-Krone-6 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in Ether aufgenommen. Man filtriert von den Salzen ab, engt ein und destilliert das verbleibende Öl im rotierenden Kugelrohr. Bei 60–90 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr erhält man 110 mg (35%) **6c** (*syn/anti* = 60/40) als farbloses Öl.

Gef.: C, 61.90; H, 5.18.  $C_8H_8FP$  (154.1) ber.: C, 62.34; H, 5.23%.

Reaktion von  $COT^{2-} 2Li^+$  mit 2 Moläquivalenten N,N-(Diethylamino)-dichlorphosphan zu **6a**

(a) *Normale Reaktionsführung*. Das aus 18.5 g (180 mmol) COT und 2.50 g (355 mmol) Lithium in 300 ml abs. Ether dargestellte  $COT^{2-} 2Li^+$  wird wie bei **3b** beschrieben mit 61.6 g (355 mmol)  $Et_2N-PCl_2$  in 100 ml abs. Ether umgesetzt und wie oben aufgearbeitet. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 80–90 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr 5.17 g (17%) **6a** (*syn/anti* = 40/60).

(b) *Inverse Reaktionsführung*. In dem zuvor beschriebenen 1-l-Dreihalskolben

mit unterem Auslasshahn werden 15.0 g (144 mmol) COT mit 2.10 g (290 mmol) Lithium in die Dilithiumverbindung überführt und dann bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Lösung von 50.0 g (290 mmol)  $\text{Et}_2\text{N-PCl}_2$  in 100 ml abs. Ether zugetropft. Nach der Hydrolyse (Eiskühlung) mit 200 ml halbkonz. Salzsäure, Trocknen der Etherphase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Ethers erhält man ein gelbes Öl, dessen Destillation in einer Halbmikrodestillationsapparatur bei  $55\text{--}60^{\circ}\text{C}$  8.50 g (35%) **6a** (*syn/anti* = 43/57) als farbloses, tränenreizendes Öl liefert.

*Umsetzung von 6a mit Lithiumorganylen (Allgemeine Arbeitsvorschrift).* Die Lösung von 1.70 g (10.0 mmol) **6a** (*syn/anti* = 43/57) in 30 ml abs. Ether wird unter magnetischem Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 11.0–12.0 mmol Lithiumorganyl versetzt. Nach 1 h Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  lässt man auf Raumtemp. kommen, rührt weitere 3–4 h, wäscht mit Wasser und trocknet die etherische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum verbleibende Rückstand wird umkristallisiert oder destilliert.

*Umsetzung von 6a mit Phenyllithium zu 7a.* 1.42 g (8.30 mmol) **6a** in 15 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  werden wie oben beschrieben mit 6 ml (9.60 mmol) PhLi (1.6 M in Benzol/ $\text{Et}_2\text{O}$ ) umgesetzt. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr bei  $155\text{--}180^{\circ}\text{C}$  (Luftbadtemp.)/0.01 Torr liefert 0.34 g (19%) 9-Phenyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**7a**) als schwach gelbe, kristalline Verbindung, Schmp.  $83\text{--}85^{\circ}\text{C}$  [1].

*Umsetzung von 6a mit n-Butyllithium zu 7b.* 0.84 g (4.90 mmol) **6a** in 15 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  werden mit 3.05 ml (4.90 mmol) n-BuLi (1.6 M in n-Hexan) umgesetzt. Das ölige Rohprodukt liefert bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr bei  $100\text{--}130^{\circ}\text{C}$  (Luftbadtemp.)/0.01 Torr 0.47 g (50%) 9-n-Butyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**7b**) (*syn/anti* = 40/60) als hellgrünes Öl.

Gef.: C, 74.35; H, 8.93.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{P}$  (192.2) ber.: C, 74.97; H, 8.91%.

*Umsetzung von 6a mit s-Butyllithium zu 7c.* 0.39 g (2.90 mmol) **6a** in 10 ml abs. Ether und 2 ml (2.40 mmol) s-BuLi (12%-Lösung in Isopentan) liefern im rotierenden Kugelrohr bei  $95\text{--}120^{\circ}\text{C}$  (Luftbadtemp.)/0.01 Torr 0.15 g (34%) 9-s-Butyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**7c**) (*syn/anti* = 25/75) als schwach hellgrünes Öl.

Gef.: C, 74.65; H, 8.79.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{P}$  (192.2) ber.: C, 74.97; H, 8.91%.

*Umsetzung von 6a mit Methyllithium zu 7d.* 0.85 g (5.00 mmol) **6a** in 20 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  und 5 mmol Methyllithium liefern ein gelbbraunes Rohprodukt. Bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr gehen bei  $50\text{--}70^{\circ}\text{C}$  (Luftbadtemp.)/0.02 Torr 0.21 g (27%) 9-Methyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**7d**) (*syn/anti* = 30/70) als schwach gelbes Öl über.

Gef.: C, 71.26; H, 7.33.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{P}$  (150.2) ber.: C, 71.99; H, 7.38%.

*Umsetzung von 6a mit Triphenylmethyllithium zu 7e.* Entsprechend der allgem. Vorschrift werden 0.95 g (5.60 mmol) **6a** in 20 ml abs. Ether mit 12 ml (6.00 mmol)  $\text{Ph}_3\text{CLi}$ -Lösung (0.5 M in THF) umgesetzt. Der nach dem Abziehen des Solvens erhaltene gelbe, ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Methanol/Ether (1/1); man isoliert 0.55 g (32%) 9-anti-Triphenylmethyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**7e**) als schwach gelbe, kristalline Verbindung, Schmp.  $168\text{--}171^{\circ}\text{C}$ .

Gef.: C, 84.86; H, 6.05.  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{P}$  (378.5) ber.: C, 85.69; H, 6.13%.

*Reaktion von 6a mit Cyclohexylmagnesiumbromid zu 8.* Zur Lösung von 1.92 g (11.0 mmol) **6a** (*syn/anti* = 43/57) in 20 ml abs. Ether tropft man unter Eiskühlung die etherische Lösung von 11.0 mmol Cyclohexylmagnesiumbromid. Anschliessend wird 30 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen mit gesättigter

NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert, die orange organische Phase abgetrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abzug des Solvens erhält man ein dunkelorange, zähes Öl, das nach dem Versetzen mit wenig Methanol in der Kälte kristallisiert. Die Umkristallisation aus Methanol liefert 0.19 g (13%) als farblose, glänzende Kristalle, Schmp. 180–184 °C.

Gef.: C, 71.37; H, 5.46. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>P<sub>2</sub> (270.3) ber.: C, 71.11; H, 5.97%.

*Umsetzung von 6a mit Lithium-*t*-Butylat.* Zur Lösung von 0.45 g (5.90 mmol) abs. *t*-Butanol in 30 ml abs. THF gibt man bei 0 °C 3.70 ml (5.90 mmol) 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan und rührt 30 min. Nach dem Abkühlen auf –78 °C gibt man 1.00 g (5.90 mmol) **6a** in 5 ml abs. THF zu, lässt auf Raumtemp. (60 min) kommen und rührt weitere 3 h. Das THF wird im Vakuum abgezogen, der zähe, gelbe Rückstand in Ether aufgenommen, nach dem Waschen und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird eingengt. Die Destillation im rotierenden Kugelrohr liefert bei 170–200 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr 190 mg 9-*H*-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-oxid (**10**) als sehr zähes, farbloses Öl.

*Umsetzung von syn/anti-6a mit Alkoholen bzw. Phenolen zu 9-Alkoxy(phenoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen (9) (Allgemeine Arbeitsvorschrift).* Man löst **6a** (Isomerenverhältnis *syn/anti* = 43/57) und den Alkohol bzw. das Phenol in abs. Benzol und versetzt unter Rühren mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in wenig abs. Benzol. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemp. wäscht man mit Wasser, trocknet die benzolische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und zieht das Solvens im Vakuum ab.

*Umsetzung von 6a mit *p*-Nitrophenol zu 9b.* Die Lösung von 1.00 g (5.90 mmol) **6a** und 0.82 g (5.85 mmol) *p*-Nitrophenol in 30 ml abs. Benzol wird nach Zugabe von 1.10 g (6.70 mmol) DBU in 30 ml abs. Benzol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene gelbe, ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit abs. Methanol. Man erhält 0.37 g (23%) 9-(4'-Nitrophenoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**9b**) (*syn/anti* = 88/12) als kristalline, schwach gelbe Verbindung, Schmp. 86–88 °C.

Gef.: C, 61.55; H, 4.42. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>P (273.2) ber.: C, 61.54; H, 4.43%.

*Umsetzung von 6a mit 2,2,2-Trifluorethanol zu 9c.* 0.89 g (5.20 mmol) **6a**, 0.52 g (5.20 mmol) 2,2,2-Trifluorethanol und 0.92 g (5.20 mmol) DBU werden wie oben miteinander umgesetzt. Der nach der Aufarbeitung erhaltene Rückstand wird im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 65–75 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr gehen 0.91 g (75%) 9-(2',2',2'-Trifluorethoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**9c**) (*syn/anti* = 15/85) als farbloses Öl über.

Gef.: C, 51.24; H, 3.97. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>OP (234.2) ber.: C, 51.29; H, 4.30%.

*Umsetzung von 6a mit Methanol zu 9a.* Das Reaktionsprodukt aus 1.17 g (6.90 mmol) **6a**, 0.23 g (7.10 mmol) abs. Methanol und 1.20 g (7.90 mmol) DBU wird im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 90–110 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr erhält man ein farbloses Öl, das sich aus 9-Methoxy-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**9a**) (*syn/anti* = 25/75) und wenig Edukt zusammensetzt.

*Umsetzung von 6a mit 4-Nitrothiophenol zu 9-(4'-Nitrophenoxy)-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (11).* Man löst 0.41 g (2.40 mmol) **6a** (*syn/anti* = 43/57), 0.37 g (2.40 mmol) 4-Nitrothiophenol und 0.40 g (2.40 mmol) DBU in 45 ml abs. Benzol und rührt 72 h bei Raumtemp. Nach etwa 10 min bildet sich eine klare gelbe Lösung, die sich langsam braun färbt. Die wässrige, Aufarbeitung liefert nach dem Trocknen der org. Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein rotbraunes Öl, das in wenig Chloroform aufgenommen, mit Methanol versetzt und 24 h bei –40 °C im Kühlschrank aufbewahrt wird. Die ausgefallenen Kristalle werden aus

Chloroform/Methanol umkristallisiert, 0.22 g (32%) **11** (*syn* / *anti* = 88/12), rotbraune, glänzende Kristalle, Schmp. 123–125 °C.

Gef.: C, 57.89; H, 4.17.  $C_{14}H_{12}NO_2PS$  (289.3) ber.: C, 58.13; H, 4.18%.

*Reduktion von syn/anti-6a mit  $LiAlH_4$  zu 9-H-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (12)*. Zur Suspension von 0.32 g (8.40 mmol)  $LiAlH_4$  in 20 ml abs. Ether tropft man bei 0 °C langsam 3.69 g (21.6 mmol) **6a** (*syn* / *anti* = 43/57) in 30 ml abs. Ether. Innerhalb von 1 h lässt man auf Raumtemp. kommen, erhitzt noch 45 min unter Rückfluss zum Sieden und hydrolysiert nach dem Abkühlen vorsichtig mit 30 ml  $N_2$ -gesättigtem Wasser. Die über  $CaCl_2$  getrocknete Etherphase liefert bei der fraktionierende Destillation bei 90 °C (Ölbadtemp.)/4 Torr 1.58 g (54%) **12** (*syn* / *anti* = 38/62) als farbloses Öl.

Gef.: C, 70.60; H, 6.62.  $C_8H_9P$  (136.1) ber.: C, 70.59; H, 6.66%.

*Umsetzung von 9-H-9-Phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (12) mit n-Butyllithium*. 0.40 g (2.90 mmol) **12** (*syn* / *anti* = 38/62) werden in 15 ml abs. THF gelöst und unter Rühren bei –78 °C mit 2 ml (2.20 mmol) 1.6 M n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt. Man lässt die dunkelbraune Reaktionsmischung innerhalb von 1 h auf Raumtemp. kommen, rührt noch 1 h und hydrolysiert bei 0 °C mit 20 ml Wasser (die Farbe schlägt nach gelb um). Nach dem Ausschütteln mit Chloroform und Trocknen über  $Na_2SO_4$  erhält man bei der anschließenden Destillation im Wasserstrahlvakuum das Edukt **12** zurück.

*Umsetzung von 12 mit n-Butyllithium und Methyljodid*. 0.75 g (5.50 mmol) **12** (*syn* / *anti* = 38/62) werden in 15 ml abs. Ether gelöst und bei –78 °C mit 3.40 ml (5.50 mmol) 1.64 molarer n-BuLi-Lösung in n-Hexan versetzt, hierbei bildet sich sofort eine intensiv rote Lösung. Man rührt noch 2 h bei –78 °C und spritzt dann bei –78 °C 0.34 ml (5.50 mmol)  $CH_3I$  zu, die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei nach schwach gelb um. Nach 10 min wird die Kühlung entfernt und weitere 2 h bei RT gerührt. Die abgeschiedenen Salze werden in einer Umkehrfritte abfiltriert, das Filtrat wird eingeeengt und im rotierenden Kugelrohr destilliert. Bei 40–60 °C (Luftbadtemp.)/0.01 Torr erhält man 110 mg eines schwach gelben Öls, dessen spektroskopische Daten auf die Bildung von 9-Methyl-9-phosphabicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (**7d**)—neben wenig Edukt—schliessen lassen.

## Literatur

- 1 Th.J. Katz, Ch.R. Nicholson und C.A. Reilly, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 3832.
- 2 G. Märkl und B. Alig, Tetrahedron Lett., (1982) 4915.
- 3 R. Benn, R. Mynott und W.J. Richter, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 79.
- 4 B. Alig, Dissertation Universität Regensburg, 1984.
- 5 Siehe: Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Bd. XII/1 (4. Aufl.) S. 320f, Bd.EI, S. 283.
- 6 K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber., 92 (1959) 2681.
- 7 A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem., 326 (1903) 149.
- 8 C.G. Barlow und J.F. Nixon, J. Chem. Soc., (A) (1966) 228.
- 9 M.N.T. Thuong, C. Clergue, E. Larruat und P. Chabrier, Bull. Soc. Chim. France, (1964) 1407.
- 10 H. Falius und M. Babin, Z. Anorg. Allg. Chem., 420 (1976) 65.
- 11 F. Fild und R. Schmutzler, J. Chem. Soc., (1969) 840.
- 12 J.P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin und J.P. Robert, Bull. Soc. Chim. France, (1969) 40.
- 13 Siehe z.B. M.P. Simonnin, J.J. Basselier und C. Charrier, Bull. Soc. Chim. France, (1967) 3544; H. Goldwhite und D.G. Rowsell, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1969) 713; A.H. Cowley, M.J.S. Dewar und W.R. Jackson, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 4185.

- 14 V. Rautenstrauch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 1122.
- 15 St.J. Brois, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 506.
- 16 D. Felix und A. Eschenmoser, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 197.
- 17 F.H. Westheimer, *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 70.
- 18 K. Mislow, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 321.
- 19 S. Trippett, *Pure Appl. Chem.*, 40 (1974) 595.
- 20 D.J.H. Smith und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 855.
- 21 R.J.P. Corriu, J.P. Dutheil, G.F. Lanneau und S. Ould-Kada, *Tetrahedron*, 35 (1979) 2889.
- 22 T.A. Antkowiak, D.C. Sanders, G.B. Trimitsis, J.B. Press und S. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5366.
- 23 A.G. Anastassiou, J.C. Wetzel und B.Y.-H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1124.
- 24 E.P. Kyba, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2554; 98 (1976) 4805.
- 25 J.R. Corfield, R.K. Oram, D.J.H. Smith und S. Trippett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1972) 713.
- 26 B.I. Stepanov, E.N. Karpova und A.I. Bokanov, *Zh. Obshch. Khim.*, 39 (1969) 1514.
- 27 Siehe: *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, Bd. XII/1 (4. Aufl.), S. 324 f.
- 28 B.V. Maatschappij, *Chem. Abstr.*, 80 (1974) 146299.
- 29 W.L.F. Armarego, *Stereochemistry of Heterocyclic Compounds*, (1977) Band II, S. 347ff.
- 30 M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6346.
- 31 J.B. Lambert und W.L. Oliver, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4245.