

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ACYLPHOSPHINE: ÜBER 1-ADAMANTYLACYL-, DI-1-ADAMANTYLACYL- UND 1-ADAMANTOYLPHOSPHINE. DARSTELLUNG UND EINIGE REAKTIONEN

Jens R. Goerlich^a, Christian Müller^a, Reinhard Schmutzler^a

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Braunschweig, Germany

To cite this Article Goerlich, Jens R. , Müller, Christian and Schmutzler, Reinhard(1993) 'BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ACYLPHOSPHINE: ÜBER 1-ADAMANTYLACYL-, DI-1-ADAMANTYLACYL- UND 1-ADAMANTOYLPHOSPHINE. DARSTELLUNG UND EINIGE REAKTIONEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 85: 1, 193 – 205

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308038199

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308038199>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER ACYLPHOSPHINE: ÜBER 1-ADAMANTYLACYL-, DI-1-ADAMANTYLACYL- UND 1-ADAMANTOYLPHOSPHINE. DARSTELLUNG UND EINIGE REAKTIONEN

JENS R. GOERLICH, CHRISTIAN MÜLLER
und REINHARD SCHMUTZLER*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany*

(Received August 26, 1993; in final form September 21, 1993)

Acylphosphines of the type (1-Ad)_nP[C(:O)R]_{3-n} (n = 1,2; R = 'Bu, 1-Ad, Ph) were synthesized via the reaction of 1-AdPH₂ or (1-Ad)₂PH with the corresponding carboxylic acid chlorides/NEt₃. The reaction of 1-AdPH₂ with phthaloyl dichloride/NEt₃ led to the five-membered heterocycle **4**. In the case of n = 1, R = 1-Ad the monosubstitution product 1-AdP(H)C(:O)(1-Ad) **1b** was also observed. 1-AdP(H)C(:O)Ph **1e** was selectively formed when 1-AdPH₂ was allowed to react with PhC(:O)Cl/K₂CO₃, whereas the remaining PH-proton in **1e** could be substituted by C(:O)'Bu in its reaction with 'BuC(:O)Cl/NEt₃, to give **2d**. The action of trifluoroacetic acid anhydride on 1-AdPH₂ or (1-Ad)₂PH led to the trifluoroacetyl phosphines **2c** and **3c**. The reaction of 1-AdP[C(:O)'Bu]₂ **2a** with aqueous H₂O₂ or elemental sulfur furnished the corresponding chalcogenides **5** and **6**, with a large excess of methyl iodide [1-AdPMe₃]I **7** was formed. The carbonyl complexes (L)M(CO)_n (L = **2a**; M = Ni, n = 3; 8; M = Fe, n = 4; **9**) were obtained upon reaction of **2a** with Ni(CO)₄ and Fe₂(CO)₉, respectively. Tris-1-adamantoylphosphine **10** was formed as a by-product in the reaction of P(SiMe₃)₃ with 1-AdC(:O)Cl and was converted to the chalcogenides [(1-AdC(:O))₃P(:X)] (X = O: **13**; X = S: **14**).

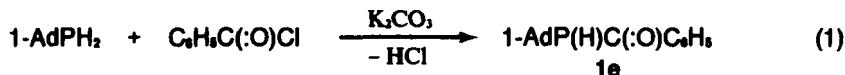
Key words: Acyl phosphines; 1-adamantyl phosphorus compounds; NMR.

EINLEITUNG

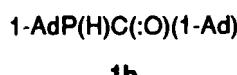
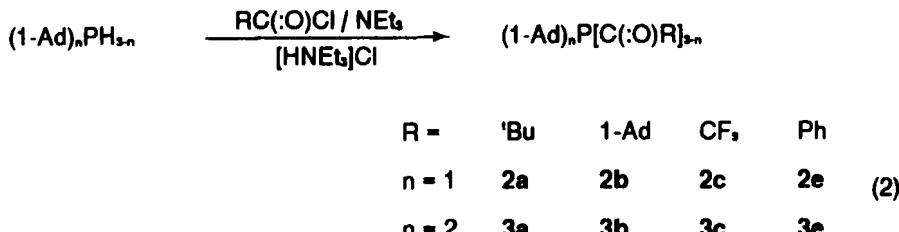
Acylphosphine (bzw. Carbonsäurephosphide) des allgemeinen Typs R_nP[C(:O)-R²]_{3-n} mit n = 0–2 und R¹, R² = Alkyl, Aryl sind seit über 30 Jahren mittels verschiedener Methoden dargestellt worden. Besondere Bedeutung kommt dabei der Umsetzung von Carbonsäurehalogeniden und -anhydriden mit Phosphin PH₃,^{1–3} primären und sekundären Phosphinen^{4–7} sowie deren metallierten^{4,6,8–14} bzw. silylierten^{7,15–23} Analoga zu. Uns interessierte in diesem Zusammenhang, ob es möglich wäre, 1-Adamantylphosphin und Di-1-adamantylphosphin direkt zu acylieren oder ob es nötig sein würde, die wegen der Sperrigkeit der raumerfüllenden 1-Adamantylgruppen recht reaktionsträgen Verbindungen vorab durch Metallierung oder Silylierung zu aktivieren. Im Anschluß daran sollte die Reaktivität von 1-Adamantylpivaloylphosphin als einem Vertreter dieses Verbindungstyps gegenüber unterschiedlichen Agenzien untersucht werden. Abschließend soll über die Bildung, Eigenschaften und einige Oxidationsreaktionen des bei der Synthese von Phosphaalkenen aus Tris(trimethylsilyl)phosphin und 1-Adamantylchlorid anfallenden Tri(1-adamantoyl)phosphins berichtet werden.

Acylierung von 1-Adamantylphosphin und Di-1-adamantylphosphin

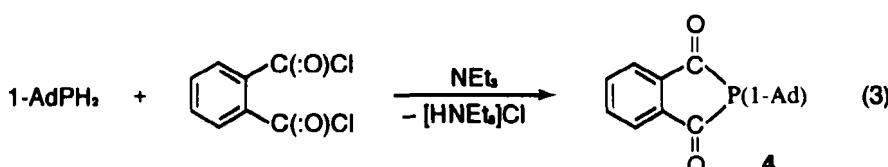
Die Umsetzung von 1-Adamantylphosphin mit Benzoylchlorid unter Zusatz von K_2CO_3 als Base führte unabhängig davon, ob Base und/oder Säurehalogenid äquimolar oder im Überschuß eingesetzt wurden, ausschließlich zum Monoacylierungsprodukt **1e** (Gleichung 1)⁵:



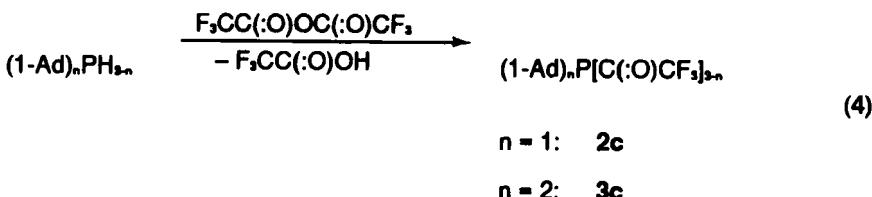
Die Einwirkung von Carbonsäurechloriden auf 1-Adamantylphosphin bzw. Di-1-adamantylphosphin unter Zusatz von Triethylamin als HCl-Akzeptor führte dagegen in nahezu allen untersuchten Fällen bereits bei Raumtemperatur zur Substitution sämtlicher PH-Protonen durch Acylfunktionen (Gleichung 2):



Lediglich im Fall der Umsetzung von 1-AdPH₂ mit 1-Adamantoylchlorid kam es zur Bildung eines 1:3-Gemisches aus Mono- und Disubstitutions-Produkt (**1b** und **2b**); zweifelsohne bedingt durch den hohen Raumbedarf der 1-Adamantylgruppen. Dieses Verhältnis ließ sich weder durch Zusatz eines hohen Überschusses an Säurechlorid und Triethylamin in Richtung der Diacylverbindung **2b** verschieben noch ließen sich die beiden Verbindungen durch Umkristallisation voneinander trennen. Auch die Synthese des Heterocyclus **4** gelang in Übereinstimmung mit Angaben von Issleib⁶ zur Darstellung der entsprechenden phenylsubstituierten Verbindung nach der obigen Methode (Gleichung 3). Hingegen scheiterten Cowley *et al.* bei der Synthese derartiger Heterocyclen durch Umsetzung von primären Phosphinen mit Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäuredihalogeniden ohne Basenzusatz.²⁴



Die entsprechenden trifluoracetylierten Verbindungen **2c** und **3c** wurden durch Umsetzung von 1-AdPH₂ bzw. (1-Ad)₂PH mit Trifluoressigsäureanhydrid erhalten (Gleichung 4)⁷:



Durch Umsetzung mit Pivaloylchlorid/Triethylamin lässt sich **1e**, unter Austausch des PH-Protons gegen eine Pivaloylgruppe, in das gemischt acyierte Phosphin **2d** umwandeln (Gleichung 5):



Bei den dargestellten Mono- und Diacylphosphinen handelt es sich um gelbe, oxidationsempfindliche Feststoffe; lediglich die Trifluoracetylverbindung **2c** fällt als zitronengelbes, nicht zur Kristallisation zu bringendes Öl an.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist für die Phosphoratome in den monoacylierten Verbindungen **1b** und **1e** eine deutliche Entschirmung im Vergleich zum Edukt 1-AdPH_2 ($\delta(\text{P}) = -81.6$ ppm) festzustellen (Tabelle I). $^1\text{J}(\text{PH})$ liegt in dem für Kopplungen zwischen Protonen und Phosphor(III) zu erwartenden Bereich.^{25,26} Die Einführung einer weiteren Acylgruppe in **1b** bzw. **1e** führt zu einer weiteren beträchtlichen Entschirmung der Phosphoratome in den Produkten **2b** bzw. **2e**. Die $\delta(\text{P})$ -Werte der Verbindungsreihen 1-AdPAc_2 (**2a**–**2e**) und $(\text{1-Ad})_2\text{PAc}$ (**3a**–

TABELLE I
 ^{31}P -NMR-Daten 1-adamantyl- und di-1-adamantyl-substituierter
 Acylphosphine

| | 1-AdP(H)Ac^1 | $\text{1-AdPAc}^1\text{Ac}^2$ | $(\text{1-Ad})_2\text{PAc}^1$ |
|---|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $\text{Ac}^1 = \text{Ac}^2 =$ | | 2a | 3a |
| $\text{C}(\text{:O})\text{'Bu}$ | | 33.74 | 39.09 |
| $\text{Ac}^1 = \text{Ac}^2 =$ | 1b | 2b | 3b |
| $\text{C}(\text{:O})(\text{1-Ad})$ | -23.43 | 30.40 | 35.53 |
| $^1\text{J}(\text{PH})$ | 216.2 | | |
| $\text{Ac}^1 = \text{Ac}^2 =$ | | 2c | 3c |
| $\text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$ | | 43.55 | 44.84 |
| | | $^2\text{J}(\text{PF})$ 12.5 | $^2\text{J}(\text{PF})$ 19.6 |
| $\text{Ac}^1 = \text{C}(\text{:O})\text{Ph}$ | | 2d | |
| $\text{Ac}^2 = \text{C}(\text{:O})\text{'Bu}$ | | 37.37 | |
| $\text{Ac}^1 = \text{Ac}^2 =$ | 1e | 2e | 3e |
| $\text{C}(\text{:O})\text{Ph}$ | -6.71 | 42.42 | 39.65 |
| $^1\text{J}(\text{PH})$ | 222.2 | | |
| $\text{Ac}^1, \text{Ac}^2 =$ | | 4 | |
| | | | -5.88 |

c, e) liegen innerhalb eines Intervalls von nur ca. 15 ppm (Tabelle I), bei gleichbleibendem Acylsubstituenten differieren die $\delta(P)$ -Werte der Verbindungsäure 2/3 um maximal ca. 5 ppm. In beiden Reihen weisen die Resonanzen für $\text{Ac} = \text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$ die stärkste Tieffeldverschiebung, die für $\text{Ac} = \text{C}(\text{:O})(1\text{-Ad})$ die stärkste Hochfeldverschiebung auf wobei die Resonanzen der erstenen durch Kopplung $^3J(\text{PF})$ zum Septett (2c) bzw. Quartett (3c) aufgespalten sind. Die relative Lage der Signale zueinander erscheint aufgrund des $-I$ -Effektes der Trifluormethylgruppe und des $+I$ -Effektes der 1-Adamantylgruppe plausibel. Im Vergleich zur strukturanalogen mesitylsubstituierten Verbindung $\text{Mes}_2\text{PC}(\text{:O})\text{CF}_3$ ($\delta(P) = 1.4$ ppm, $^3J(\text{PF}) 18$ Hz)⁷ ist das Phosphoratom in 3d deutlich entschirmt; die Kopplungskonstanten $^3J(\text{PF})$ sind von vergleichbarer Größe. Der $\delta(P)$ -Wert der gemischt acylierten Verbindung 2d liegt zwischen den Werten der Dipivaloyl- und dibenzoylsubstituierten Acylphosphine.

TABELLE II

^{13}C -NMR-Daten der Acylphosphine 1e, 2a, 2c, 2e, 3a–3c, 3e und 4, von 1-Adamantyl dipivaloylphosphinoxid 5 und von Tri-1-adamantoylphosphin 10 und dessen Oxid 13

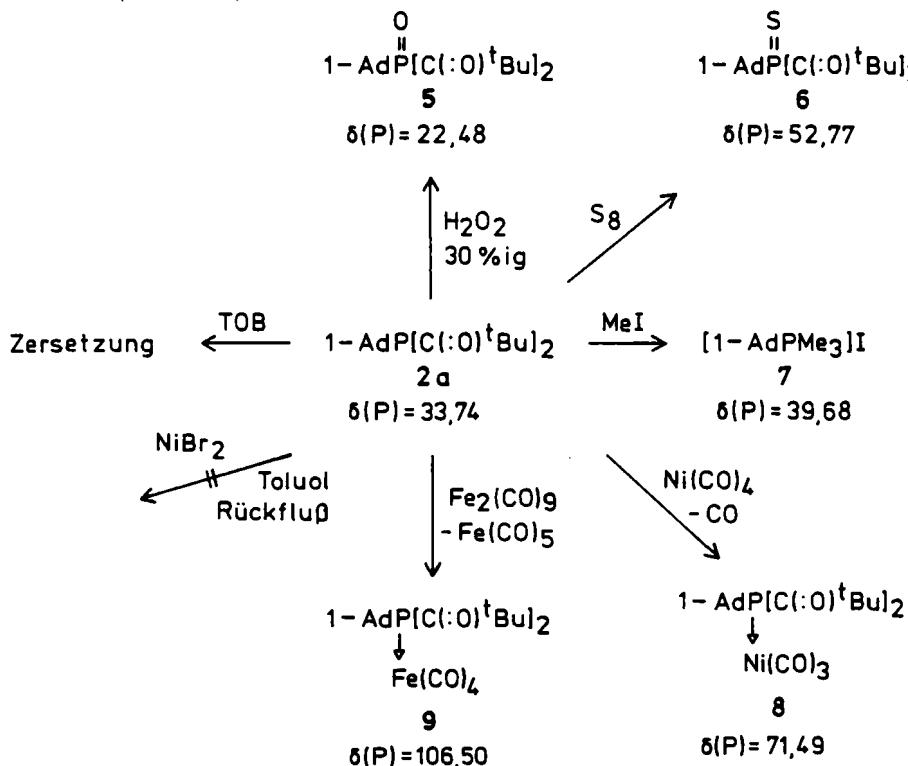
| Nr. | 1-Adamantylrest | | | | Acylrest | | | | |
|-----------|--|--|--|----------------------|---|--|--|----------------------|----------------------|
| | $\delta(\text{C}^1)$ $^1J(\text{PC})$ | $\delta(\text{C}^2)$ $^2J(\text{PC})$ | $\delta(\text{C}^3)$ $^3J(\text{PC})$ | $\delta(\text{C}^4)$ | $\delta(\text{C}(\text{:O}))$ $^1J(\text{PC})$ | $\delta(\text{C}^1)$ $^2J(\text{PC})$ | $\delta(\text{C}^2)$ $^3J(\text{PC})$ | $\delta(\text{C}^3)$ | $\delta(\text{C}^4)$ |
| 1e | 34.94 | 41.74 | 28.74 | 36.50 | 216.15 | 141.25 | 133.04 | 128.53 | 126.94 |
| | 25.6 | 7.3 | 8.5 | | 39.5 | 24.0 | | | |
| 2a | 38.82 | 40.45 | 29.06 | 36.76 | 218.44 | 49.57 | 26.84 | | |
| | 21.0 | 8.7 | 8.1 | | 61.7 | 29.9 | 5.1 | | |
| 2c | 42.27 | 39.53 | 29.37 | 36.45 | 200.54 | 114.92 | | | |
| | 19.0 | 8.2 | 9.4 | | 61.3 | 39.9 | | | |
| 2e | 38.72 | 36.65 | 28.79 | 36.63 | 211.15 | 141.45 | 133.39 | 128.62 | 128.19 |
| | 14.7 | 7.3 | 8.6 | | 40.9 | 33.1 | 1.0 | | |
| 3a | 38.81 | 41.88 | 28.90 | 36.85 | 232.73 | 49.95 | 26.96 | | |
| | 25.8 | 10.6 | 7.8 | | 63.4 | 30.4 | 5.1 | | |
| 3c | 39.76 | 41.19 | 28.60 | 36.42 | 209.29 | 114.24 | | | |
| | 24.8 | 10.6 | 8.3 | | 38.0 | 42.5 | | | |
| 3e | 38.47 | 41.49 | 28.88 | 36.87 | 218.20 | 144.16 | 133.19 | 128.84 | 128.39 |
| | 22.5 | 9.9 | 8.3 | | 49.5 | 34.7 | 1.2 | | |
| 4 | 41.62 | 40.32 | 28.82 | 36.31 | 215.32 | 143.65 | 121.82 | 135.19 | |
| | 18.8 | 6.9 | 8.7 | | 31.3 | 15.1 | 1.0 | | |
| 5 | 39.63 | 36.01 | 27.21 | 36.18 | 218.40 | 49.77 | 25.37 | | |
| | 47.0 | 1.9 | 11.7 | | 28.1 | 35.6 | | | |
| 10 | | | | | 222.74 | 52.49 | 37.44 | 27.97 | 36.37 |
| | | | | | 47.7 | 29.0 | 4.3 | | |
| 13 | | | | | 214.82 | 51.60 | 36.20 | 27.61 | 36.79 |
| | | | | | 26.9 | 36.3 | 2.9 | | |

¹⁾ dq, ²⁾ J(FC) 38.3; ²⁾qd, ¹⁾ J(FC) 294.2; ³⁾ dq, ²⁾ J(FC) 33.9; ⁴⁾ qd, ¹⁾ J(FC) 295.7.

Die ^{13}C -NMR-Spektren der in Tabelle II aufgeführten Acylphosphine zeigen als signifikanteste Resonanzen die der C^1 -Kohlenstoffatome der 1-Adamantylgruppen und die der Carbonylkohlenstoffatome. Die $\delta(\text{C})$ -Werte der ersteren liegen durchweg im erwarteten Bereich, die Kopplungskonstanten $^1\text{J}(\text{PC})$ sind kleiner als für andere 1-adamantylsubstituierte P(III)-Verbindungen.²⁷ Die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome liegen in dem für dieses Strukturelement üblichen Bereich.²⁴⁻²⁶ Ihre stärkste Entschirmung wird bei den Diacyl- bzw. Acylphosphinen mit $\text{Ac} = \text{C}(\text{:O})^t\text{Bu}$, die stärkste Abschirmung bei $\text{Ac} = \text{C}(\text{:O})\text{CF}_3$ beobachtet. $^1\text{J}(\text{PC})$ für die Kopplung $\text{P}-\text{C}(\text{:O})$ ist durchweg größer als $^1\text{J}(\text{PC})$ für die Kopplung zwischen Phosphoratom und dem C^1 -Atom der 1-Adamantylreste; zweifelsohne ein Hinweis auf die bedingt durch die sp^2 -Hybridisierung des Carbonylkohlenstoffatoms im Vergleich höhere s-Elektronendichte in der $\text{P}-\text{C}(\text{:O})$ -Bindung.²⁹ Die für den Heterocyclus **4** beobachtete Kopplung $^1\text{J}(\text{PC}(\text{:O}))$ ist kleiner als bei den untersuchten offenkettigen Verbindungen, möglicherweise als Ergebnis eines Ringspannungseffektes. Der Wert von 31.3 Hz kommt den Werten der analogen 'butyl- bzw. phenylsubstituierten Verbindungen (32.4 bzw. 28.1 Hz) sehr nahe.²⁴ Die für die Trifluormethylverbindungen bestimmten Parameter $\delta(\text{C})(\text{CF}_3)$, $^1\text{J}(\text{PC})$ und $^2\text{J}(\text{PC})$ liegen ausnahmslos im erwarteten Bereich.⁷

Reaktionen von 1-Adamantyl dipivaloylphosphin **2a**

Im weiteren wurde die Reaktivität von **2a** gegenüber verschiedenen Reagenzien untersucht (Schema I).



SCHEMA 1 Reaktionen des 1-Adamantyl dipivaloylphosphins **2a**

So liefert die Oxidation von **2a** mit 30%iger wässriger H_2O_2 -Lösung selektiv das entsprechende Phosphinoxid **5** als hellgelben Feststoff. 1-Adamantyldipivaloylphosphinoxid **5** zeichnet sich durch einen $\delta(\text{P})$ -Wert von 22.48 ppm aus. Dies bedeutet eine Hochfeldverschiebung um ca. 11 ppm beim Übergang von der $\lambda^3\text{P}(\text{III})$ -Verbindung **2a** zur $\lambda^4\text{P}(\text{V})$ -Verbindung **5**. Dagegen ist das Phosphoratom in der strukturanalogen Schwefelverbindung **6** deutlich entschirmt ($\delta(\text{P}) = 52.77$ ppm). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5** und **6** zeigen jeweils ein Singulett für die $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Protonen; anders als beim Edukt **2a**, wo eine Kopplung $^4J(\text{PH})$ erkennbar ist. Die EI-Massenspektren von **5** und **6** zeigen das Molekülion, der Basispeak wird bei beiden Verbindungen durch das Butylkation bei m/z 57 hervorgerufen.

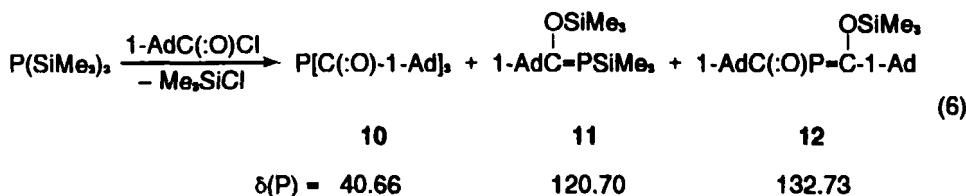
Zu einem überraschenden Ergebnis führt die Reaktion von **2a** mit Methyliodid: Während Issleib *et al.* bei der Reaktion von Acylphosphinen des Typs $\text{R}_2\text{PC}(\text{:O})\text{Ph}$ mit Methyliodid einfache Quaternisierung unter Bildung von Phosphoniumsalzen $[\text{R}_2\text{P}(\text{Me})\text{C}(\text{:O})\text{Ph}]^+\text{I}^-$ beobachteten,^{4,8} stellten wir bei der Umsetzung von **2a** mit der äquimolaren Menge Methyliodid Keinerlei Reaktion fest. Der Zusatz eines großen Überschusses Methyliodid führte unter Substitution der beiden Pivaloylgruppen und Quaternisierung des Phosphoratoms zu $[\text{1-AdPMe}_3]^+\text{I}^-$ **7**.³⁰ (Schema 1) Mit 39.68 ppm ist der $\delta(\text{P})$ -Wert gegenüber dem von **2a** geringfügig zu tiefem Feld verschoben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Methylprotonen ein Dublett bei $\delta(\text{H}) = 1.73$ ppm mit $^2J(\text{PH}) = 13.5$ Hz. Im FAB-Massenspektrum von **7** ist ein Signal für $[\text{1-AdPMe}_3]^+$ bei m/z 211 zu beobachten. Im Gegensatz zu Methyliodid reagiert Ethyliodid, unabhängig davon ob es äquimolar oder im Überschuß eingesetzt wird, nicht mit **2a** ($^{31}\text{P-NMR}$ -Evidenz).

Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 1-Adamantyldipivaloylphosphin **2a** führt zu den Carbonylkomplexen **8** und **9**. Bei beiden Verbindungen ist eine beträchtliche Tieffeldverschiebung des $\delta(\text{P})$ -Wertes gegenüber dem des freien Phosphins **2a** zu beobachten. Die IR-Spektren der beiden Koordinationsverbindungen zeigen im Carbonylbereich zwei (**8**) bzw. drei (**9**) Banden. Dies steht im Einklang mit der Erwartung.³¹ Die EI-Massenspektren zeigen als Fragmente höchster Masse das Ion $[\text{1-AdP}(\text{C}(\text{:O})\text{Bu})_2\text{Ni}(\text{CO})_2]^+$ (**8**) bzw. das Molekülion für **9**. Weitere charakteristische Fragmente werden durch die sukzessive Abspaltung von CO und des freien Liganden **2a** hervorgerufen. Dreistündiges Erhitzen von **2a** mit NiBr_2 in Toluol unter Rückfluß führte nicht zur Bildung des erwarteten Komplexes vom Typ L_2NiBr_2 ($\text{L} = \text{2a}$).^{4,8}

Bei der Umsetzung von **2a** mit Tetrachlororthobenzochinon (TOB) konnte erst nach Zugabe von 2.5 Äquivalenten TOB keine Entfärbung des Reaktionsgemisches mehr beobachtet werden. Die selektive Bildung eines phosphorhaltigen Produktes kann ausgeschlossen werden, von den zahlreichen Signalen im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum kann keines einer definierten Verbindung zugeordnet werden.

*Darstellung und Reaktionen von Tri-1-adamantoylphosphin **10***

Bei der Umsetzung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit 1-Adamantoylchlorid kam es anstatt einer selektiven Reaktion zum gewünschten Phosphaalken **11**^{18,21,32} zur Bildung eines Gemisches der drei Phosphorverbindungen **10**, **11** und **12**, wobei **10** und **12** häufig in nicht unbeträchtlichen Mengen anfielen (Gleichung 6). Die analogen 'butylsubstituierten Verbindungen wurden von Becker *et al.* bei der Umsetzung von $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit Pivaloylchlorid beobachtet.²¹



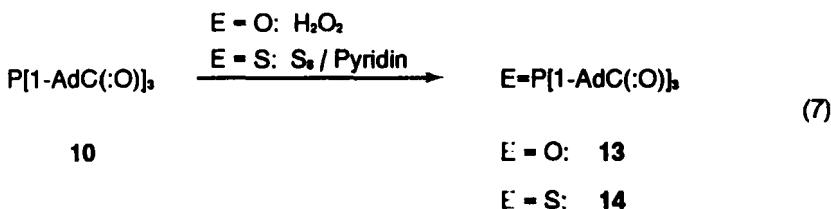
An dieser Stelle soll ausschließlich über chemische und spektroskopische Eigenschaften des Triacylphosphins **10** berichtet werden, die Chemie der Verbindungen **11** und **12** ist Gegenstand noch anhaltender Untersuchungen. Tri-1-adamantoylphosphin **10** fiel als farbloser, hochschmelzender, oxidationsempfindlicher Feststoff an. Der $\delta(P)$ -Wert ist gegenüber denen strukturanaologer Verbindungen mit weniger sperrigen Substituenten deutlich hochfeldverschoben (Tabelle III).

TABELLE III
 $\delta(P)$ Werte von Verbindungen des Typs
 $P[C(:O)R_3]$, mit $R = Me, 'Bu, 1-Ad, Ph$

| R | Me | t-Bu | 1-Ad | Ph |
|-------------|-------------------|------------------|-------|------------------|
| $\delta(P)$ | 4.0 ²³ | 51 ²¹ | 40.66 | 54 ³³ |

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **10** zeigt $\delta(\text{C})$ (C(:O)) bei 222.74 ppm, auch $^1\text{J}(\text{PC})$ liegt mit 47.7 Hz im üblichen Bereich (Tabelle II).^{28,34} Das CI-Massenspektrum zeigt das Ion $[\text{M} + \text{H}]^+$ bei m/z 521 in geringer Intensität, der Basispeak wird durch das 1-Adamantylkation bei m/z 135 verursacht.

Tri-1-adamantoylphosphin **10** ließ sich mit 30%iger wässriger H_2O_2 -Lösung zum entsprechenden Phosphinoxid **13** oxidieren, die Umsetzung von **10** mit elementarem Schwefel führte zum Phosphinsulfid **14** (Gleichung 7).



Die Verbindungen **13** und **14** sind hochschmelzende farblose Feststoffe (Fp.: 174°C bzw. 171°C). Im Vergleich zum Edukt **10** ist der δ (P)-Wert von **13** mit 25.58 ppm deutlich hochfeldverschoben, jener von **14** mit 42.17 ppm gering zu tiefem Feld verschoben. Auch der δ (P)-Wert von Tribenzoylphosphinoxid ist mit 22 ppm gegenüber dem des Edukts (s. Tabelle III) deutlich zu hohem Feld verschoben.³³ δ (C) (C(:O)) liegt für **13** bei 214.82 ppm, deutlich kleiner als beim Edukt ist 1 J(PC) mit 26.88 Hz (Tabelle II). Dies ist ein für eine 1 J(PC)-Kopplung ungewöhnlich niedriger Wert.³⁵ Selbst mit Hilfe der CI-Methode lässt sich im Massenspektrum für die Verbindungen **13** und **14** kein Molekülion nachweisen.

EXPERIMENTELLES

Die verwendeten Arbeitsmethoden und -geräte entsprechen den in Lit.²⁷ genannten, mit folgenden Ergänzungen: Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines NICOLET FT IR 740 Spektrometers aufgenommen. Die Absorptionsfrequenzen sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark.

Mit i. V. ist im Folgenden ein Druck von 0.1 mm Hg gemeint.

Die Ausgangsverbindungen waren am Institut vorhanden oder im Handel erhältlich, folgende Verbindungen wurden nach Literaturangaben dargestellt: 1-AdPH₂,³⁶ (1-Ad)₂PH,^{37,38} P(SiMe₃)₃,³⁹

Umsetzung von 1-Adamantylphosphin bzw. Di-1-adamantylphosphin mit Carbonsäurechloriden und -anhydriden: Darstellung der Acylphosphine 1b, 1e, 2a-2e, 3a-3c, 3e und 4.

METHODE A. Zu einer Lösung des Phosphins und des Säurechlorids in dem in Tabelle IV angegebenen Lösungsmittel wurde bei 0°C die in Tabelle IV angegebene Menge Base gegeben, woraufhin man auf RT erwärmen und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur röhren ließ (Reaktionsdauer: Tabelle IV). Anschließend wurden feste Bestandteile des Reaktionsgemisches abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. V. entfernt. Die Umkristallisation der verbliebenen Feststoffe erfolgte durchweg aus Isopropanol.

METHODE B. Die Lösung von 1-AdPH₂ in Toluol bzw. (1-Ad)₂PH in THF wurde auf -196°C abgekühlt und die in Tabelle IV angegebene Menge Trifluoressigsäureanhydrid zugesetzt. Anschließend ließ man auf RT erwärmen und für die in Tabelle IV angegebene Dauer bei dieser Temperatur röhren. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. entfernt, wobei 2c als gelbes Öl und 3c als gelber Feststoff zurückblieben. 3c wurde durch Umkristallisation aus 'PrOH gereinigt.

TABELLE IV
Darstellung der Acylphosphine 1b, 1e, 2a-2e, 3a-3c, 3e und 4

| Verb.- nummer | Ansatz [g/mmol] | | Reaktionsdauer | Summenformel/ Molmasse [g mol ⁻¹] | | |
|------------------|---|-----------------|----------------|--|--------------------|------|
| | Phosphorkomponente | Säurekomponente | | Methode | Analysenergebnisse | |
| | Base [g/mmol] | | | | gef. | ber. |
| | Lösungsmittel [ml] | Fp. [°C] | | | | |
| 1b | 1-AdPH ₂ [1.11/6.6] 1-AdC(=O)Cl [3.32/16.7] ¹⁾ NEt ₃ [5.5/49.4] ¹⁾ Toluol [70] | | 14 d | C ₂₁ H ₃₁ OP/330.45 | | |
| | | | A | | | |
| | | 2.73 / 2) | | | | |
| 1e | 1-AdPH ₂ [1.69/10.0] PhC(=O)Cl [3/21.4] K ₂ CO ₃ [10.0/7.24] Toluol [60] | | 16 h | C ₁₇ H ₂₁ OP/272.33 | | |
| | | | A | C 75.15 | 74.98 | |
| | | 2.19/80.4 | | H 7.88 | 7.77 | |
| | | 43 | | P 10.57 | 11.37 | |
| 2a | 1-AdPH ₂ [1.69/10.0] t-BuC(=O)Cl [2.5/20.7] NEt ₃ [2.2/21.7] Toluol [30] | | 48 h | C ₂₀ H ₃₃ O ₂ P/336.45 | | |
| | | | A | C 71.34 | 71.40 | |
| | | 2.98/88.6 | | H 9.90 | 9.89 | |
| | | 68 | | P 9.21 | 9.21 | |
| 2b | wie für 1b angegeben ¹⁾ | | | C ₃₂ H ₄₅ O ₂ P/492.68 ²⁾ | | |
| 2c | 1-AdPH ₂ [1.69/10.0] (CF ₃ C(=O)) ₂ O [5/23.8] Toluol [10] | | 4 h | C ₁₄ H ₁₅ F ₆ O ₂ P/360.39 | | |
| | | | B | C 47.14 | 46.68 | |
| | | 3.41/94.6 | | H 4.10 | 4.20 | |
| | | 3) | | F 30.5 | 31.64 | |
| 2d | 1e [1.34/4.9] t-BuC(=O)Cl [5/41.5] NEt ₃ [5/49.4] Toluol [50] | | 24 h | C ₂₂ H ₂₉ O ₂ P/356.44 | | |
| | | | A | C 73.82 | 74.13 | |
| | | 1.19/68.0 | | H 8.54 | 8.20 | |
| | | 87 | | P 8.82 | 8.69 | |

TABELLE IV (cont.)

| Verb.-nummer | Ansatz [g/mmol] | | Reaktionsdauer | Summenformel/ | | |
|--------------|---|--|----------------|--|---------------------------------|--|
| | Phosphorkomponente | Säurekomponente | | Methode | Molmasse [g mol ⁻¹] | |
| | Base [g/mmol] | Ausbeute [g/%] | | | Analysenergebnisse | |
| | Lösungsmittel [ml] | Fp. [°C] | | gef. | ber. | |
| 2a | 1-AdPH ₂ [1.69/10.01] PhC(:O)Cl [3.5/24.9] NEt ₃ [3.91/38.6] Toluol [60] | 15 h A 3.01/80.0 59 | | C ₂₁ H ₂₅ O ₂ P/376.43 C 76.73 76.58 H 7.19 6.69 P 8.37 8.23 | | |
| 3a | (1-Ad) ₂ PH [1.51/5.0] t-BuC(:O)Cl [3.12/25.9] NEt ₃ [2.21/21.8] Toluol [30] | 24 h A 1.27/65.7 114 | | C ₂₅ H ₃₉ OP/386.56 C 76.99 77.68 H 10.24 10.17 P 7.60 8.01 | | |
| 3b | (1-Ad) ₂ PH [1.51/5.0] 1-AdC(:O)Cl [1.1/5.5] NEt ₃ [4.0/39.5] Toluol [30] | 14 d A 2.01/86.6 ⁴⁾ >200 | | C ₃₁ H ₄₅ OP/464.67 4) | | |
| 3c | (1-Ad) ₂ PH [1.51/5.0] (CF ₃ C(:O)) ₂ O [5/23.8] THF [15] | 12 h B 1.59/79.8 76 | | C ₂₂ H ₃₀ F ₃ OP/398.45 C 66.48 66.32 H 7.51 7.59 F 17.3 14.3 | | |
| 3e | (1-Ad) ₂ PH [1.3/4.3] PhC(:O)Cl [2.1/14.9] NEt ₃ [2.0/19.8] THF [20] | 2 h B 1.43/81.8 134 | | C ₂₇ H ₃₅ OP/406.55 C 80.24 79.77 H 8.84 8.68 P 7.55 7.62 | | |
| 4 | 1-AdPH ₂ [1.74/10.3] Phthaloylchlorid [2.03/10.0] NEt ₃ [5.0/49.4] MCH [30] | 2 d A 1.84/61.7 112 | | C ₁₈ H ₁₉ O ₂ P/298.32 C 72.30 72.47 H 6.64 6.42 P 10.44 10.38 | | |

¹⁾ Gesamtmenge an eingesetztem 1-AdC(:O)Cl/NEt₃. Ursprünglich wurden 1.16 g 1-AdC(:O)Cl/2.75 g NEt₃ mit 1-AdPH₂ zur Reaktion gebracht. Nach 8 d wurde ³¹P-NMR-spektroskopisch ein Verhältnis von Mono- zu Disubstitutionsprodukt (**2b**) von 2 : 3 ermittelt und daraufhin weitere 1.16 g 1-AdC(:O)Cl/2.75 g NEt₃ zugesetzt. Die Reaktion wurde nach 14 d abgebrochen, da sich das Produktverhältnis von 2 : 3 nicht änderte.

²⁾ Die Massenangabe bezieht sich auf das isolierte Produktgemisch: eine Elementaranalyse wurde nicht durchgeführt.

³⁾ **2c** ist ein zähflüssiges, bei -18°C nicht kristallisierendes Öl.

⁴⁾ Rohausbeute. **3b** konnte trotz mehrfacher Umkristallisation nicht analysenrein erhalten werden.

I-Adamantyl-1-adamantoylphosphin 1b

C₂₁H₃₁OP (330.45)

¹H (CDCl₃): 1.70–2.12 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 4.17 [d, 1 H, PH, ¹J(PH) 216.2]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 330 (<1) [M]⁺, 163 (3) [C₁₀H₁₅C(:O)]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

I-Adamantylbenzoylphosphin 1e

C₁₇H₂₁OP (272.33)

¹H (CDCl₃): 1.62–2.10 [m, 15 H, C₁₀H₁₅], 4.47 [d, 1 H, PH, ¹J(PH) 222.2], 7.32–8.10 [m, 5H, C₆H₅];

- MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 272 (4) [M]⁺, 243 (1) [M—CO—H]⁺, 135 (27) [C₁₀H₁₅]⁺, 105 (100) [C₆H₅C(:O)]⁺, 77 (28) [C₆H₅]⁺.

1-Adamantylidipivaloylphosphin 2a

C₂₀H₃₃O₃P (336.45)

¹H (CDCl₃): 1.11 [d, 18 H, C(CH₃)₃, ³J(PH) 0.47], 1.66–1.89 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]⁺; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 336 (3) [M]⁺, 201 (60) [M—C₁₀H₁₅]⁺, 135 (58) [C₁₀H₁₅], 57 (100) [C₄H₉]⁺.

1-Adamantylid-1-adamantoylphosphin 2b

C₃₂O₄₅O₂ (492.68)

¹H (CDCl₃): 1.74–2.24 [m, 45 H, C₁₀H₁₅].

1-Adamantylbis(trifluoracetyl)phosphin 2c

C₁₄H₁₅F₃O₂P (360.39)

¹H (CDCl₃): 1.68–2.14 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]; - ¹⁹F (CDCl₃): - 77.94 [d, ³J(PF) 12.9]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264 (<1) [M—C(:O)CF₃ + H]⁺, 155 (5) [M—C₁₀H₁₅—CF₃—H]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

1-Adamantylpivaloylbenzoylphosphin 2d

C₂₂H₂₉O₂P (356.44)

¹H (CDCl₃): 1.07 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.59–1.92 [m, 15 H, C₁₀H₁₅], 7.38–8.02 [m, 5 H, C₆H₅]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (42) [M]⁺, 271 (7) [M—C(:O)C₄H₉]⁺, 243 (21) [M—C(:O)C₄H₉—CO]⁺, 222 (11) [M—C₆H₅—C₆H₅]⁺, 221 (100) [M—C₁₀H₁₅]⁺, 135 (79) [C₁₀H₁₅]⁺, 105 (93) [C(:O)C₆H₅]⁺, 77 (51) [C₆H₅]⁺, 57 (76) [C₄H₉]⁺.

1-Adamantyl dibenzoylphosphin 2e

C₂₄H₂₅O₂P (376.43)

¹H (CDCl₃): 1.71–2.05 [m, 15 H, C₁₀H₁₅], 7.35–8.01 [m, 10 H, C₆H₅]. - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 376 (1) [M]⁺, 241 (4) [M—C₁₀H₁₅]⁺, 135 (64) [C₁₀H₁₅]⁺, 105 (100) [C₆H₅C(:O)]⁺, 77 (40) [C₆H₅]⁺.

Di-1-adamantylpivaloylphosphin 3a

C₂₅H₃₉OP (386.56)

¹H (CDCl₃): 1.10 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 1.63–1.97 [m, 30 H, C₁₀H₁₅]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 (5) [M]⁺, 301 (23) [M—C(:O)C₄H₉]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺, 57 (53) [C₄H₉]⁺.

Di-1-adamantyl-(1-adamantoyl)phosphin 3b

C₃₁H₄₅OP (464.67)

¹H (CDCl₃): 1.70–2.14 [m, 45 H, C₁₀H₁₅]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 (<1) [M—C(:O)C₁₀H₁₅ + H]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

Di-1-adamantyltrifluoracetylphosphin 3c

C₂₂H₃₀F₃OP (398.45)

¹H (CDCl₃): 1.18–1.95 [m, 30 H, C₁₀H₁₅]; ¹⁹F (CDCl₃): - 79.91 [d, ³J(PF) 19.6]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (3) [M]⁺, 302 (4) [M—C(:O)CF₃ + H]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

Di-1-adamantylbenzoylphosphin 3e

C₂₂H₃₅OP (406.55)

¹H (CDCl₃): 1.67–2.08 [m, 30 H, C₁₀H₁₅], 7.38–8.17 [m, 5 H, C₆H₅]. - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 406 (8) [M]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺, 105 (11) [C₆H₅C(:O)]⁺, 77 (4) [C₆H₅]⁺.

2-(1-Adamantyl)-4,5-benzophospholan-1,3-dion 4

C₁₈H₁₉O₂P (298.32)

¹H (CDCl₃): 1.58–1.98 [m, 15 H, C₁₀H₁₅], 7.69–7.99 [m, 4 H, C₆H₄]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 (7) [M]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺, 104 (5) [C(:O)C₆H₄]⁺.

Umsetzung von 1-Adamantyl dipivaloylphosphin 2a mit 30%iger wässriger H₂O₂-Lösung: Darstellung von 1-Adamantyl dipivaloylphosphinoxid 5. Zu einer Lösung von 0.67 g (2 mmol) 2a in 20 ml Toluol wurden unter intensivem Röhren bei 0°C 10 ml einer 30%igen wässrigen H₂O₂-Lösung gegeben. Man ließ auf RT erwärmen und 14 h bei dieser Temperatur röhren. Anschließend wurden die Phasen getrennt und von der organischen Phase das Lösungsmittel i. V. entfernt. Der verbliebene hellgelbe Feststoff wurde aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.48 g (68.4%) 5, Fp.: 85°C.

C₂₀H₃₃O₃P (352.43), gef.: C, 67.64; H, 9.55; ber.: C, 68.16; H, 9.44.

¹H (CDCl₃): 1.29 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.69–2.00 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]; - ³¹P (CDCl₃): 22.48 [s] - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 352 (10) [M]⁺, 267 (43) [M—C(:O)C₄H₉]⁺, 183 (17) [M-2 C(:O)C₄H₉ + H]⁺, 135 (61) [C₁₀H₁₅]⁺, 85 (23) [C(:O)C₄H₉]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺.

Umsetzung von 1-Adamantyl dipivaloylphosphin 2a mit Schwefel: Darstellung von 1-Adamantyl dipivaloylphosphinsulfid 6. Ein Gemisch von 0.33 g (1 mmol) 2a, 0.1 g (3.1 mmol) Schwefelblüte und 1 ml Pyridin in 30 ml Toluol wurde 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde überschüssiger Schwefel

abfiltriert und vom Filtrat die flüchtigen Bestandteile i. V. entfernt, wobei 0.33 g eines hellgelben Feststoffs verblieben (Rohausbeute: 89.4%. Fp.: 94°C). Dieser wurde ¹H-NMR-, ³¹P-NMR- und massenspektroskopisch untersucht. **6** zersetzte sich beim Versuch der Umkristallisation aus siedendem Hexan.

$C_{20}H_{33}O_2PS$ (368.52).

¹H (CDCl₃): 1.40 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.72–2.05 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]; - ³¹P (CDCl₃): 52.77 [s]; - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368 (11) [M]⁺, 283 (72) [M—C(:O)C₄H₉]⁺, 199 (10) [M-2 C(:O)C₄H₉ + H]⁺, 135 (79) [C₁₀H₁₅]⁺, 85 (40) [C(:O)C₄H₉]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺.

Umsetzung von 1-Adamantyl dipivaloylphosphin 2a mit Methyliodid; Darstellung von 1-Adamantyltrimethylphosphoniumiodid 7. Zu einer Lösung von 1.12 g (3.3 mmol) **2a** in 20 ml Toluol wurde bei RT eine Lösung von 0.47 g (3.3 mmol) Methyliodid in 5 ml Toluol getropft und das Reaktionsgemisch 19 h bei RT gerührt. Nachdem ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Umsetzung zu beobachten war, wurden dem Reaktionsgemisch weitere 4.7 g (33 mmol) Methyliodid zugesetzt. Nach ca. 4 h wurde das Ausfallen eines weißen Feststoffs bei gleichzeitiger Farbänderung der Lösung von gelb nach orange-braun beobachtet. Nach 72 h wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, zweimal mit jeweils 5 ml Ether gewaschen und i. V. getrocknet. Ausbeute: 1.03 g (92%), Fp.: >200°C. (Lit.³⁰: 320°C (Zers.)).

$C_{13}H_{24}IP$ (338.21), gef.: C, 46.05; H, 7.18; P, 9.28; ber.: C, 46.17; H, 7.15; P, 9.16.

¹H (CD₃CN): 1.73 [d, 9 H, CH₃, ²J(PH) 13.5], 1.78–2.07 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]; - ³¹P (CD₃CN): 39.68 [s]; - MS (FAB, pos., Matrix: Nitrobenzylalkohol): m/z = 337 (1) [M—H]⁺, 211 (100) [C₁₀H₁₅P(CH₃)₃—H]⁺, 135 (11) [C₁₀H₁₅]⁺, 76 (5) [P(CH₃)₃]⁺.

Versuch der Umsetzung von 2a mit Ethyliodid. Die verwendeten Stoffmengen entsprachen denen bei der Darstellung von **7**. Der Versuch der Umsetzung wurde nach 7 d abgebrochen, da ³¹P-NMR-spektroskopisch kein anderes Signal als das des Edukts **2a** beobachtet werden konnte.

Umsetzung von 1-Adamantyl dipivaloylphosphin 2a mit Nickeltetraacetyl: Darstellung von Tricarbonyl-(1-adamantyl dipivaloylphosphin)nickel(0) 8. Zu einer Lösung von 0.84 g (2.5 mmol) **2a** in 30 ml Hexan wurden bei 0°C 6.3 g (36.9 mmol) Ni(CO)₄ getropft, das Gemisch auf RT erwärmt und so lange bei dieser Temperatur gerührt, bis die Kohlenmonoxidentwicklung beendet war (ca. 4.5 h). Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches i. V. entfernt und das verbliebene braune Öl ¹H-NMR-, ³¹P-NMR-, IR- und massenspektroskopisch untersucht. Es gelang nicht, **8a** zur Kristallisation zu bringen. Die von dem Öl durchgeführte Elementaranalyse erbrachte trotz ³¹P-NMR-spektroskopischer Reinheit keine befriedigenden Ergebnisse. Rohausbeute: 1.10 g (91.7%).

$C_{23}H_{33}NiO_3P$ (479.17)

¹H (CDCl₃): 1.27 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.66–1.95 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]; - ³¹P (CDCl₃): 71.49 [s]; - IR (CHCl₃): 2070 (st), 2003 (sst); - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 450 (<1) [M—CO]⁺, 422 (<1) [M-2 CO]⁺, 366 (<1) [M-4 CO]⁺, 336 (2) [C₁₀H₁₅P(C(:O)C₄H₉)₂]⁺, 201 (17) [P(C(:O)C₄H₉)₂]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺, 57 (17) [C₄H₉]⁺.

Umsetzung von 1-Adamantyl dipivaloylphosphin 2a mit Dieisenenneacetyl: Darstellung von Tetraacetyl-(1-adamantyl dipivaloylphosphin)eisen(0) 9. Ein Gemisch von 0.84 g (2.5 mmol) **2a** und 0.91 g (2.5 mmol) Fe₂(CO)₉ in 30 ml Hexan wurde 3 d bei RT gerührt, filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. V. entfernt. Es verblieb ein gelbbrauner Feststoff, der zur Reinigung zweimal aus Diethylether umkristallisiert wurde, wobei 1.03 g (81.7%) **9** als leuchtend gelber Feststoff anfielen. Fp.: 156°C (Zers.).

$C_{24}H_{33}FeO_6P$ (504.34), gef.: C, 56.76; H, 6.61; ber.: C, 57.16; H, 6.59.

¹H (CDCl₃): 1.34 [s, 18 H, C(CH₃)₃], 1.72–2.02 [m, 15 H, C₁₀H₁₅]; - ³¹P (CDCl₃): 106.5 [s]; - IR (CHCl₃): 2058 (st), 1991 (st), 1948 (sst); - MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 504 (3) [M]⁺, 476 (9) [M—CO]⁺, 448 (18) [M-2 CO]⁺, 420 (22) [M-3 CO]⁺, 392 (11) [M-4 CO]⁺, 364 (55) [M—Fe(CO)₃]⁺, 336 (17) [C₁₀H₁₅P(C(:O)C₄H₉)₂]⁺, 308 (21) [C₁₀H₁₅P(C₄H₉)C(:O)C₄H₉]⁺, 280 (63) [C₁₀H₁₅P(C₄H₉)₂]⁺, 201 (95) [P(C(:O)C₄H₉)₂]⁺, 135 (62) [C₁₀H₁₅]⁺, 57 (100) [C₄H₉]⁺.

Umsetzung von 2a mit Tetrachlororthobenzochinon (TOB). Einer Lösung von 0.84 g (2.5 mmol) **2a** in 10 ml Toluol wurden bei RT innerhalb von 6 h 1.54 g (6.25 mmol) TOB in 50 ml Toluol zugesetzt, bis keine Entfärbung der Lösung mehr zu beobachten war. Ein ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte nach Zugabe eines Äquivalents TOB Signale bei $\delta(P) = -21.22, 28.70, 32.85$ und 154.42 ppm, nach Zugabe von 2 Äquivalenten TOB Signale bei $\delta(P) = -21.24, 28.75$ und 197.97 ppm. Nach Zugabe von 2.5 Äquivalenten TOB änderten sich weder die Anzahl noch die Intensität der Signale, woraufhin die Umsetzung abgebrochen wurde.

*Umsetzung von Tris-(trimethylsilyl)phosphin mit 1-Adamantoylchlorid; Bildung eines Germischen aus Tri-(1-adamantoyl)phosphin **10** und der Phosphaalkene **11** und **12**.* Zu einer Lösung von 30 g (0.12 mol) Tris-(trimethylsilyl)phosphin in 30 ml Hexan wurde innerhalb von 3 h eine Lösung von 31.8 g (0.16 mol) 1-Adamantoylchlorid in 120 ml Hexan bei RT getropft und das Reaktionsgemisch 48 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. V. wurde der ausgefallene farblose Feststoff (**10**) abfiltriert und durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt. Ausbeute an **10**: 5.8 g (9.2%), Fp.: 230°C (Zers.). Die Destillation des Filtrates lieferte 19.7 g (48.3%) **11** ($\delta(P) = 120.74$ ppm, Lit.³²: 120.2 ppm). Das Phosphaalken **12** ließ sich lediglich ^{31}P -NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachweisen ($\delta(P) = 132.73$ ppm).

10: $C_{33}H_{45}O_3P$ (520.69), gef.: C, 75.80; H, 9.06; ber.: C, 76.12; H, 8.71.

1H (CDCl₃): 1.59–2.10 [m, 45 H, C₁₀H₁₅]; - ^{31}P (CDCl₃): 40.66 [s]; IR (n-Hexan): 2911 (sst), 2850 (sst), 1690 (st), 1658 (st), 1451 (st), 1134 (st); - MS (Cl, n-Butan, pos.): m/z = 521 (<1) [M + H]⁺, 493 (1) [M + H-CO]⁺, 465 (<1) [M + H-2 CO]⁺, 358 (23) [M + H-CO-C₁₀H₁₅]⁺, 135 (100) [C₁₀H₁₅]⁺.

*Umsetzung von Tri-(1-adamantoyl)phosphin **10** mit wässriger H₂O₂-Lösung; Darstellung von Tri-(1-adamantoyl)phosphinoxid **13**.* Eine Lösung von 1.30 g (2.5 mmol) **10** in 20 ml CH₂Cl₂ wurde bei 0°C innerhalb von 30 min mit 10 ml 30%iger H₂O₂-Lösung versetzt. Man ließ auf RT erwärmen und bei dieser Temperatur 4 h röhren. Anschließend wurden die Phasen getrennt und von der organischen Phase das Lösungsmittel i. V. entfernt. Der verbliebene farblose Feststoff wurde durch Umkristallisation aus Hexan gereinigt, Ausbeute: 1.27 g (94.8%), Fp.: 174°C.

$C_{33}H_{45}O_4P$ (536.69), gef.: C, 73.46; H, 8.11; P, 6.15; ber.: C, 73.85; H, 8.45; P, 5.77.

1H (CDCl₃): 1.70–2.01 [m, 45 H, C₁₀H₁₅]; - ^{31}P (CDCl₃): 25.88 [s]; - MS (Cl, NH₃, neg.): m/z (%) = 359 (4) [M + 2H-O-CO-C₁₀H₁₅]⁻, 326 (5) [M-O-CO-P-C₁₀H₁₅]⁻, 179 (100) [C₁₀H₁₅CO₂]⁻.

*Umsetzung von Tri-(1-adamantoyl)phosphin **10** mit Schwefel; Darstellung von Tri-(1-adamantoyl)phosphinsulfid **14**.* Ein Gemisch von 1.30 g (2.5 mmol) **10** und 0.32 g (10 mmol) S₈ in 40 ml Toluol wurde 4 d bei RT gerührt. Anschließend wurde überschüssiger Schwefel abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel i. V. entfernt. Der verbliebene farblose Feststoff wurde zweimal aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.02 g (73.8%), Fp.: 171°C.

$C_{33}H_{45}O_3PS$ (552.76), gef.: C, 71.36; H, 8.64; P, 6.02; ber.: C, 71.71; H, 8.21; P, 5.60.

1H (CDCl₃): 1.68–2.34 [m, 45 H, C₁₀H₁₅]; - ^{31}P (CDCl₃): 42.17 [s]; - MS (Cl, NH₃, neg.): m/z = 524 (<1) [M + H-CO]⁺, 358 (28) [M + H-S-CO-C₁₀H₁₅]⁺, 195 (100) [PC(O)C₁₀H₁₅]⁺.

DANK

Wir danken der BASF AG, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Bereitstellung von Chemikalien und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Beihilfe.

LITERATUR

1. E. Plazek und R. Tyka, *Roczn. Chem.*, **33**, 549 (1959); *C.A.*, **53**, 21750c (1959).
2. R. Tyka und E. Plazek, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **9**, 577 (1961); *C.A.*, **60**, 4182 a (1964).
3. R. Tyka und E. Plazek, *Roczn. Chem.*, **37**, 283 (1963); *C.A.*, **59**, 7555e (1963).
4. K. Issleib und O. Löw, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **346**, 241 (1966).
5. K. Issleib und R. Kümmel, *Z. Naturforsch.*, **23b**, 784 (1967).
6. K. Issleib, K. Mohr und H. Sonnenschein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **408**, 266 (1974).
7. E. Lindner und G. Frey, *Chem. Ber.*, **113**, 2769 (1980).
8. K. Issleib und E. Priebe, *Chem. Ber.*, **92**, 3183 (1959).
9. E. Lindner und H. Kranz, *Z. Naturforsch.*, **22b**, 675 (1967).
10. E. Lindner und H. Kranz, *Chem. Ber.*, **101**, 3438 (1968).
11. E. Lindner und G. Vordermaier, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 1457 (1978).
12. G. Märkl und H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.*, 1771 (1986).
13. G. Becker, W. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz und M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **605**, 7 (1991).
14. G. Becker, M. Schmidt, W. Schwarz und M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **608**, 33 (1992).

15. H. Kunzek, M. Braun, E. Nesener und K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.*, **49**, 149 (1973).
16. H. J. Becher, D. Fenske und E. Langer, *Chem. Ber.*, **106**, 177 (1973).
17. H. J. Becher und E. Langer, *Angew. Chem.*, **85**, 910 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **12**, 842 (1973).
18. G. Becker und W. Hölderich, *Chem. Ber.*, **108**, 2484 (1975).
19. D. Fenske, E. Langer, M. Heymann und H. J. Becher, *Chem. Ber.*, **109**, 359 (1976).
21. G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430**, 66 (1977).
22. G. Becker, M. Rössler und E. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **439**, 121 (1978).
23. G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **480**, 21 (1981).
24. A. R. Barron, S. W. Hall und A. H. Cowley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1753 (1987).
25. L. C. Thomas, "The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Chemistry," S. 73 ff; Academic Press, London, New York, San Francisco (1974).
26. D. G. Gorenstein, *Progress in NMR-Spectroscopy*, **16**, 1 (1984).
27. J. R. Goerlich, J.-V. Weiss, P. G. Jones und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **66**, 223 (1992).
28. L. Ernst, "¹³C-NMR-Spektroskopie," S. 71; Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1980).
29. P. Rademacher, "Strukturen organischer Moleküle," S. 73 ff; VCH, Weinheim, New York (1987).
30. R. Yu. Yurchenko, E. E. Lavrova und A. G. Yurchenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **56**, 482 (1986).
31. Ch. Elschenbroich und A. Salzer, "Organometallchemie," S. 230 ff; Teubner Verlag, Stuttgart (1986).
32. T. Allspach, M. Regitz, G. Becker und W. Becker, *Synthesis*, 31 (1986).
33. D. Kost, F. Cozzi und K. Mislow, *Tetrahedron Lett.*, 1983 (1979).
34. G. D. Macdonell, A. Radhakrishna, K. D. Berlin, J. Barycki, R. Tyka und P. Mastalerz, *Tetrahedron Lett.*, 857 (1978).
35. Lit.²⁸, S. 86 f.
36. H. Stetter und W. D. Last, *Chem. Ber.*, **102**, 3364 (1969).
37. B. I. No, Yu. L. Zотов und V. N. Karev, *Zh. Obshch. Khim.*, **60**, 1795 (1990).
38. J. R. Goerlich und R. Schmutzler, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **81**, 141 (1993).
39. G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl und W. Uhl, *Inorg. Synth.*, **27**, 243 (1990).