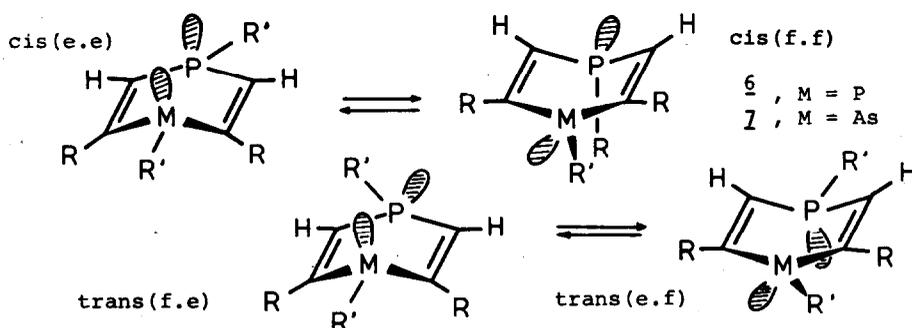


Bis-äthynyl-tert.butyl-phosphin (4a) reagiert mit Phenylphosphin nach Methode A wie B zum 1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol 6a, R=H (Ausb.57% (A); 36% (B)), das als Gemisch zweier Isomerer (trans-6a (83%) und cis-6a (17%)), ¹H-NMR-spektroskopisch vorliegt.

Ähnlich den von F.G. Mann dargestellten 9.10-Dihydro-9.10-diphospha-anthracenen [11] und 9.10-Dihydro-9.10-diarsaanthracenen [12] liegen infolge der Inversionsstabilität tertiärer Phosphine und Arsine [13] 6 und 7 in cis- und trans-Konfigurationen vor, überdies sind für die cis-Formen - ohne Inversion am pyramidalen Phosphor bzw. Arsen - in Bezug auf R'- (f,f)- und (e,e)-, für die trans-Formen (f,e)- und (e,f)-Konformationen (f=flagpole-Position) möglich [14]. Untersuchungen über Konformerengleichgewichte in den cis/trans-Isomeren stehen noch aus.

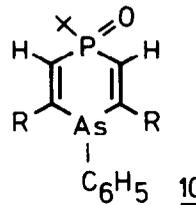
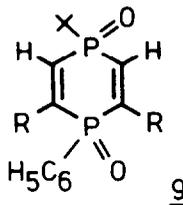
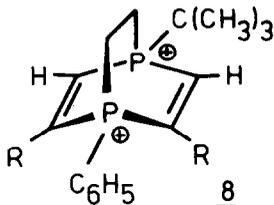


Durch fraktionierende Umkristallisation aus CH₃CN wird trans-6a rein erhalten, die trans-Struktur wird u.a. dadurch erhärtet, daß eine verbrückende Quartär-salzbildung mit 1.2-Dibromäthan zu 8a, R=H, nicht möglich ist.

1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol, trans-6a: Schmp. 56-57°C; MS; M⁺, m/e=248 (rel.Int.80%); [M-C₄H₉]⁺ 191 (100%); [M-C₄H₉-HCP]⁺ 147 (18%); [M-C₄H₉-C₆H₅]⁺ 83 (40%); ¹H-NMR-Spektrum (XL 100); -C(CH₃)₃: 1.26 ppm (d), ³J_{PH} 12 Hz; -C₆H₅: 7.26-7.72 ppm; Vinyl-H: ABXY-Spektrum, 4 Banden bei 6.19, 6.37, 6.41, 6.61 ppm; ³¹P-Breitbandentkopplung; Vinyl-H: 6.39 ppm (s mit Feinstruktur);

Das Diphosphin trans-6a wird durch Luftsauerstoff zum Dioxid trans-9a, R=H, oxidiert;

trans-Dioxid 9a: Schmp. 259-261°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.33 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 16Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$, Vinyl-H: 6.55-8.00 ppm (m); das ABXY-Spektrum der Vinylprotonen wird z.T. von den C_6H_5 -Protonen abgedeckt;



Bis-äthynyl-tert.butyl-phosphin (4a) reagiert mit Phenylarsin analog zu 1.4-Di-hydro-1-phospha-4-arsabenzol 7a, $\text{R}=\text{H}$ (Gesamtausbeute 55% (Methode A); 61% (Methode B); Isomerenverhältnis trans-7a (82%), cis-7a (18%); aus CH_3CN wird trans-7a rein erhalten;

1.4-Dihydro-1-phospha-4-arsabenzol, trans-7a: Schmp. 50-51°C; MS; $[\text{M}+2\text{H}]^+ = [\text{M}]^+$, $m/e=294$ (rel.Int. 28%); $[\text{M}'-\text{C}_4\text{H}_9]^+$ 237 (100%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{PH}_2]^+$ 204 (15%); $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2^+$ 153 (55%); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (XL 100); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.20 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 13Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$: 6.95-7.60 ppm (m); Vinyl-H: ABX-Spektrum, ab-Teilspektrum 1: 6.8 ppm (s); ab-Teilspektrum 2:4 Linien bei 6.23, 6.43, 6.46, 6.66 ppm, J_{AB} 12Hz;

Die Luftoxidation des Gemisches 7a liefert zwei isomere Monoxide 10a, $\text{R}=\text{H}$, von denen sich das zu trans-7a gehörige Oxid trans-10a durch fraktionierende Umkristallisation aus CH_3CN rein darstellen läßt.

trans-Monoxid 10a: Schmp. 128-130°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.30 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 15Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.40 (s); Vinyl-H: ABX-Spektrum, ab-Teilspektrum 1: 8.01, 7.78, 7.01, 6.90 ppm, J_{ab} 15Hz; ab-Teilspektrum 2: 7.48, 7.25, 6.88, 6.65 ppm, J_{ab} 15Hz;

Die Cycloaddition von Phenylphosphin bzw. Phenylarsin an Bis-propinyl-tert.butylphosphin (4b) in NH_3 fl/LiNH₂ verläuft analog 4a zu den Gemischen cis-6b (55%), trans-6b (45%), Gesamtausb. 44% und cis-7b (60%), trans-7b (40%), Gesamtausb. 98%. Durch die fraktionierende Umkristallisation aus CH_3CN gelingt die Isolierung reiner Isomere.

1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol, cis-6b: Schmp. 90-92°C; MS; M^+ , $m/e=276$ (rel.Int.33%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 220 (50%); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.26 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 12Hz; $-\text{CH}_3$: 1.73 ppm (d mit Feinstruktur), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 9Hz; $^4\text{J}_{\text{PH}}$ 3Hz; $\text{J}_{\text{H/CH}_3}$ 1Hz; Vinyl-H: 6.13 ppm (2d), $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 28Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 14Hz; $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.3-7.8 ppm (m);

cis-Dioxid 9b: Schmp. 292-294°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3), $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.25 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 16Hz; $-\text{CH}_3$: 2.02 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz; Vinyl-H: 6.75 ppm (2d); $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 34Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz;

Das Diphosphin cis-6b reagiert mit 1.2-Dibromäthan in siedendem n-Propanol glatt und praktisch quantitativ zum bicyclischen Quartärsalz 8b, Schmp. 211-213°C;

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.42 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 17Hz; 1.60 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 17Hz (magnetische Nichtäquivalenz!); $-\text{CH}_3$: 2.14 ppm (d) $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz; $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$: 3.4-4.2 ppm (m); Vinyl-H: 7.3 ppm (2d) $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 21Hz; $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 13Hz;

Die Bildung von **8b** untermauert die cis-Struktur von **6b**, Schmp. 90-92°C; das trans-1.4-Dihydro-1.4-diphosphabenzol **6b** konnte nicht rein isoliert werden, doch gelingt die Reindarstellung des trans-Dioxids **9b** durch präparative Dünnschichtchromatographie.

trans-**6b**, $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.0 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 12Hz; $-\text{CH}_3$: 1.73 ppm (d mit Feinstruktur); Vinyl-H: 6.25 ppm (2d), $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 38 Hz; $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 15Hz;

trans-Dioxid **9b**: Schmp. 268-269°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.25 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 15Hz; $-\text{CH}_3$: 2.07 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz, Vinyl-H: 6.75 ppm (2d), $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 34Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz;

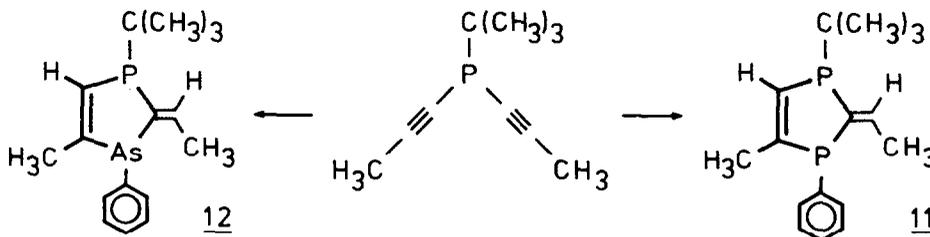
1.4-Dihydro-1-phospha-4-arsabenzol, cis-**7b**: Schmp. 60-63°C; MS; M^+ , $m/e=320$ (rel.Int.8%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8]^+$ 280 (100%); $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9]$ 279 (56%); $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.25 ppm (d); $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 12Hz; $-\text{CH}_3$: 1.9 ppm (s mit Feinstruktur), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 3Hz; $^4\text{J}_{\text{H/CH}_3}$ 1Hz; Vinyl-H: 6.23 ppm (d), $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 28Hz;

Das reine cis-**7b** invertiert bei 150°C bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes, in dem 62% cis-**7b** und 38% trans-**7b** vorliegen; für diese cis/trans-Umwandlung ist wahrscheinlich die Inversion am Phosphin-P verantwortlich.

cis-Oxid **10b**: Schmp. 202-204°C; $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3); $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.28 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 15Hz; $-\text{CH}_3$: 2.03 ppm (s); Vinyl-H: 6.5 ppm (d), $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 15Hz;

1.4-Dihydro-1-phospha-4-arsabenzol, trans-**7b**; nicht rein isoliert, $^1\text{H-NMR-Spektrum}$; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.14 ppm (d), $^3\text{J}_{\text{PH}}$ 11Hz; $-\text{CH}_3$: 2.03 ppm (s mit Feinstruktur); Vinyl-H: 6.21 ppm (d), $^2\text{J}_{\text{PH}}$ 38Hz;

Die radikalische Cycloaddition (Methode B) von Phenylphosphin bzw. Phenylarsin an **4b** verläuft abweichend von der basenkatalysierten Umsetzung. Neben **6** bzw. **7** als Ergebnis einer 1.5-Cycloaddition an **4b** bilden sich durch 1.4-Cycloaddition 2-Methylen-1.3-diphospha- bzw. 1-phospha-3-arsa-cyclopentene **11** bzw. **12**.



Diese Cycloaddukte konnten bislang aus den 5- und 6-Ring-Gemischen noch nicht rein isoliert werden, doch ist ihr Nachweis $^1\text{H-NMR-spektroskopisch}$ (100 MHz, ^{31}P -Breitbandentkopplung) eindeutig.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G.Märkl, *Angew.Chem.* **78**,907(1966); [2] G.Märkl u. D.Matthes, *Angew.Chem.* **81**,1069(1972); [3] G.Märkl u. R.Potthast, *ibid.* **79**,58(1967); [4] G.Märkl u. H.Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3257; [5] G.Märkl u. G.Dannhardt, *ibid.* **1973**,1455; [6] R.P.Welcher u. N.E.Day, *J.org.Chem.* **27**,1824 (1962); G.Märkl u. H.Olbrich, *Angew.Chem.* **78**,598(1966); [7] Dissertation W.Voskuil, Universität Utrecht 1963; W.Voskuil u. J.F.Arens, *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas* **81**,993(1962); [8] W.Voskuil u. J.F.Arens, *ibid.* **82**,302(1963); [9] H.Taniguchi, J.M.Mathey u. S.J.Miller, *Tetrahedron* **22**,867(1966); [10] M.Schoufs, J.Meijer, P.Vermeer u. L.Brandtsma, *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas* **93**,241(1974); [11] M.Davis u. F.G.Mann, *J.chem.Soc.(C)* **1964**,3770; [12] J.Chatt u. F.G.Mann, *J.chem.Soc.* **1940**,1184; [13] L.Horner u.a., *Tetrahedron Lett.* **1961**,161; [14] K.Mislow, A.Zimmermann u. J.T.Mellillo, *J.Am.Chem.Soc.* **85**,594(1963); [15] siehe auch J.P.Lampin u. F.Mathey, *J.Organomet.Chem.* **71**,239(1974).