

Ulrich Schmidt*), Immo Boie, Christoph Osterroht, Reiner Schröer und Hans-Friedrich Grützmacher

Über Phosphinidene, 4¹⁾

Versuche zum Nachweis von Phosphiniden (R–P̄)

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg

(Eingegangen am 7. August 1967)

Auf der Suche nach Reaktionen und Bildungsweisen von Phenyl-phosphiniden (PhP̄) wurden Phenyldichlorphosphin mit Metallen (Gl. 1), Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (**1**) thermisch (Gl. 2) und photochemisch (Gl. 3) in Gegenwart von Acceptoren umgesetzt. Mit Disulfiden bilden sich (unter den Bedingungen der Gl. 1, 2 und 3) Phenyldithiophosphonigsäureester (**2**), mit Benzil (unter den Bedingungen der Gl. 1 und 3) spirocyclische Phenylphosphonester (**4**) und mit Dienen (unter den Bedingungen der Gl. 2) ein Gemisch aus Phospholenen (**5**) und Tetrahydrodiphosphorinen (**6**). Argumente für und gegen die Entstehung von **2**, **4** und **5** über „Phosphiniden“ und Massenspektren in Abhängigkeit von Temperatur und Ionisierungsspannung werden besprochen. Die thermische Reaktion der Cyclophosphine mit Dienen wird über den Dreiring (RP)₃ gedeutet. — Es gelang nicht, 7-Phenyl-7-phosphabicyclo[2.2.1]heptadiene aufzubauen, die als „Phenylphosphiniden-Quelle“ dienen sollten. Die entsprechenden Oxide sind dagegen durch Diels-Alder-Reaktion von Triphenylphosphol-1-oxid mit Brom-maleinsäureanhydrid unter synchroner HBr-Abspaltung zugänglich. — Aus Dienen und Cyclophosphinen (Cycloarsinen) bilden sich bei Bestrahlung Tetrahydrodiphosphorine (**6**) bzw. Tetrahydrodiarsenine (**8**).

Versuche, auch bei Si, S und P bzw. ihren Verbindungen Zwischenstufen nachzuweisen, die den Carbenen und Nitrenen entsprechen, sind umfassend von Nefedow²⁾ referiert worden. Über eigene Untersuchungen, Alkyl- und Arylphosphinidene (R–P̄) zu fassen, sei hier zusammenfassend berichtet.

Henderson, Eppstein und Seichter³⁾ haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Bildungsreaktion der Cyclophosphine aus Dichlorphosphinen und Metallen möglicherweise über Phosphinidene (R–P̄) verläuft, die sich cyclooligomerisieren (Gl. 1):



*) Neue Anschrift: Org. Chem. Institut der Universität, Wien IX, Währingerstraße 38.

1) 3. Mitteil.: U. Schmidt und I. Boie, Angew. Chem. **78**, 1061 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1038 (1966).

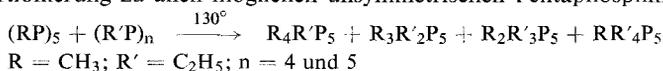
2) O. M. Nefedow und M. N. Manakow, Angew. Chem. **78**, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 1021 (1966).

3) Wm. Henderson, M. Eppstein und F. S. Seichter, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2462 (1963).

Die Photolyse der Tetraaryl-diphosphine zu Diarylphosphor-Radikalen⁴⁾ legte nahe, auch an eine Aufspaltung der Cyclophosphine in Phosphinidene durch Hitze oder Strahlung zu denken (Gl. 2 und 3):



Die Möglichkeit eines derartigen Zerfalls wurde mit einem Kreuzversuch zwischen Pentamethyl-cyclopentaphosphin und Pentaäthyl-cyclopentaphosphin geprüft⁵⁾. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte, daß schon bei 130° vollständige Disproportionierung zu allen möglichen unsymmetrischen Pentaphosphinen eintrat:



Diese Disproportionierung war *nicht* im Massenspektrometer eingetreten: Heizte man nämlich aus zwei nebeneinander im HTE-System befindlichen Kapillaren beide Cyclophosphine gleichzeitig ein, so wurden fast ausschließlich Massenzahlen der beiden ursprünglichen Cyclophosphine beobachtet. Der Versuch legt einen Zerfall der Cyclophosphine über Phosphinidene nahe, doch ist auch ein Reaktionsablauf über kettenförmige Diradikale ($\cdot PR-PR-PR-PR-RP\cdot$) denkbar. Der Wert des Experiments besteht darin, daß ein negativer Befund die Thermolyse zu Phosphinidenen ausgeschlossen hätte.

Phosphinidene aus den Versuchen gemäß Gl. (1) und (2) ließen sich durch Addition an Cyclohexen³⁾, Diphenylacetylen³⁾, Diene³⁾ und auch elektronenreiche Olefine nicht abfangen. Möglicherweise sind die sich bildenden Dreiring-Heterocyclen instabil. Phosphiran zersetzt sich bei Raumtemperatur in wenigen Stunden⁶⁾. Aber auch Folgeprodukte wurden nicht beobachtet. Vielmehr entsteht auch in Gegenwart von Olefinen aus Phenylchlorphosphin und Magnesium glatt und ohne viel Nebenprodukte Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (1). Verläuft die Reaktion also überhaupt über ein Phosphiniden, so ist dieses offenbar zu träge für die Addition an Olefine und Acetylene. — Aussichtsreicher erschienen uns Analoga von Abfangreaktionen aus der Chemie der Methylene⁷⁾, die bei der Übertragung auf Phosphinidene zur Knüpfung von P—O- und P—S-Bindungen führen müßten.

A. Phenylthiophosphonigsäure-diäthylester aus „Phenylphosphiniden“ und Diäthylsulfid⁸⁾

Pentaphenyl-cyclopentaphosphin⁹⁾ (1) reagiert mit Diäthylsulfid bei 160° glatt zu Phenylthiophosphonigsäure-diäthylester (2). Authent. Vergleichsmaterial wurde

4) U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau und A. Müller, Chem. Ber. **99**, 1497 (1966).

5) Bereits kurz mitgeteilt: U. Schmidt, R. Schröer und H. Achenbach, Angew. Chem. **78**, 307 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 316 (1966).

6) R. I. Wagner, L. D. Freeman, H. Goldwhite und D. G. Rowsell, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1102 (1967).

7) Reaktionen des Diazomethans:

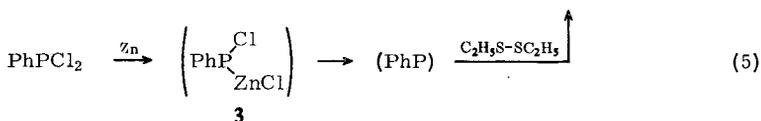
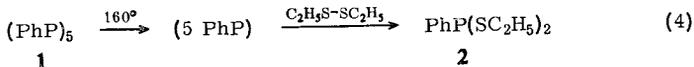
a) mit arom. Diketonen zu 1,3-Dioxolenen: Lit.-Zusammenstellung bei H. J. Dietrich und J. V. Karabinos, J. org. Chemistry **31**, 1127 (1966), dort Zitate¹⁻⁶⁾;

b) mit Diphenylsulfid zu Formaldehyd-diphenylmercaptal: A. Schönberg, O. Schütz und J. Peter, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 440 (1929).

8) Bereits kurz mitgeteilt: U. Schmidt und Ch. Osterroht, Angew. Chem. **77**, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 437 (1965). Aus der Diplomarb. Ch. Osterroht, Univ. Freiburg i. Br. 1965.

9) In der Literatur sind mehrere Cyclophenylphosphine beschrieben (Zusammenstellung bei: ^{9a)} L. Maier, Helv. chim. Acta **49**, 1119 (1966) und ^{9b)} L. Maier, Fortschr. chem. Forsch. **8**, 1 (1967)). In der vorliegenden Arbeit wird stets mit dem bei 150° schmelzenden Pentameren (J. J. Daly, J. chem. Soc. [London] **1964**, Suppl. II, 6147) gearbeitet.

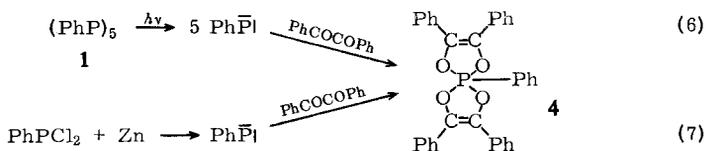
nach *Arbusow*¹⁰⁾ hergestellt. Wie *Gallagher*¹¹⁾ beobachtete, bildet das Diäthyldisulfid-Cyclophosphin-Gemisch schon bei Raumtemperatur unter Tageslichteinwirkung nachweisbare Mengen von **2**. Es kann nicht entschieden werden, ob sich hierbei Phenylphosphiniden in die Disulfidbindung einlagert (Gl. 4). Auch eine homolytische Disulfidöffnung^{12, 13)} durch kettenförmige Diradikale ($\cdot\text{PR}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PR}-\text{RP}\cdot$) oder eine Reaktion von Phenylschwefel-Radikalen mit dem Cyclophosphin ist denkbar. Bei 160° oder Bestrahlung ist mit Reaktionen des Phenylschwefel-Radikals¹²⁾ zu rechnen.



Die Umsetzung von Phenyldichlorphosphin mit Zink, die ohne Acceptor **1** liefert, führt in Gegenwart von Diäthyldisulfid in guter Ausbeute zu **2**. Anstelle eines Reaktionsablaufs über Phosphiniden (Gl. 5) ist die Öffnung der S—S-Bindung durch eine metallorganische Zwischenstufe (**3**) oder die Reduktion des Disulfids zum Zinkmercaptid und dessen Reaktion mit Phenyldichlorphosphin zu **2** denkbar. Wenn auch bei langem Kochen reinsten Diäthyldisulfids mit Zink keine Bildung eines löslichen Zinkmercaptids zu beobachten ist, läßt sich doch ein Reaktionsablauf über Zinkmercaptid an der Metalloberfläche nicht ausschließen.

B. Spirocyclische Orthophosphonsäureester¹⁴⁾

Die Bestrahlung eines Gemisches aus **1** und Benzil (Gl. 6) sowie die Behandlung von Phenyldichlorphosphin mit Zink in Gegenwart von Benzil⁸⁾ (Gl. 7) führt zur Bildung der spirocyclischen Phosphorverbindung **4**:



Auch hier könnte ein auf der Zinkoberfläche gebildetes Stilbendiolat des Zinks wirksam sein. Die Entstehung eines löslichen Zink-stilbendiolats in Tetrahydrofuran war allerdings nicht festzustellen. Aus Lithium oder Magnesium und Benzil erhält man aber in Tetrahydrofuran lösliche, stark gefärbte Stilbendiolate, die mit Phenyl-

¹⁰⁾ A. E. Arbusow und G. K. Kamai, J. russ. physik.-chem. Ges. **61**, 2037 (1929), C. **101** I, 3550 (1930).

¹¹⁾ Privatmittel. von M. J. Gallagher; vgl. auch M. J. Gallagher und J. D. Jenkins, J. chem. Soc. [London] **C** **1966**, 2176.

¹²⁾ U. Schmidt, Angew. Chem. **76**, 629 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 602 (1964).

¹³⁾ Reaktionen von Phosphorradikalen mit Disulfiden: H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, Angew. Chem. **75**, 1205 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 64 (1964).

¹⁴⁾ Aus den Diplomarbeiten Ch. Osterroht, Univ. Freiburg i. Br. 1965, und R. Schröer, Univ. Freiburg i. Br. 1966.

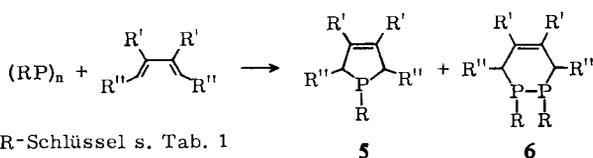
dichlorphosphin lösliches 2.4.5-Triphenyl-1.3.2-dioxaphosphol bilden; bei Zugabe eines zweiten Mols Benzil bildet sich in exothermer „Ramirez-Reaktion“¹⁵⁾ das schwer lösliche Spiran **4**.

Auch bei der Lichtreaktion läßt sich nicht eindeutig entscheiden, ob das Cyclophosphin oder das Benzil aktiviert wird. Die Reaktion verläuft mit mäßiger Ausbeute bei Bestrahlung mit der Hg-Hochdrucklampe und läßt sich auch noch nachweisen, wenn man das Licht mit Duran oder Geräteglas 20 filtriert; Licht der Wellenlänge 254 m μ ist unwirksam. Da die Absorption des Cyclophosphins erst oberhalb 360 m μ stark abfällt und Benzil bei 400 m μ eine Extinktion von $\log \epsilon = 2$ hat, die bis auf $\log \epsilon = 4.5$ bei 250 m μ ansteigt, läßt sich keine der beiden Komponenten im Gemisch selektiv bestrahlen. Die Lichtanregung beider Komponenten ist bekannt: Bei der photochemischen Addition von Olefinen an α -Diketone wird zweifellos die Carbonylverbindung angeregt¹⁶⁾, bei der Bildung von Tetrahydrodiphosphorinen aus Dienen und Cyclophosphinen werden die Cyclophosphine angeregt (vgl. S. 1387).

C. Phospholene und Tetrahydrodiphosphorine aus Cyclophosphinen und Dienen¹⁷⁾

1.4-Additionen von Carbenen an Diene sind bisher nicht mit Sicherheit gefunden worden¹⁸⁾. Die Bildung von Pyrrolin¹⁹⁾ aus Butadien und Chloramin/Alkali verläuft wohl nicht über NH. Das aus Butadien und atomarem Schwefel gebildete Dihydrothiophen verdankt seine Entstehung möglicherweise einer Umlagerung des sich zuerst bildenden und auch im Reaktionsgemisch nachgewiesenen Vinylthiirans²⁰⁾.

Die thermische Reaktion von Dienen mit Cyclophosphinen zu einer Mischung von Phospholenen (**5**) und Tetrahydrodiphosphorinen (**6**) ist deshalb überraschend – sollte sie über Phosphinidene führen:



Die Umsetzung verläuft mit Gesamtausbeuten von 32–63% (Tab. 1). Die Produkte lassen sich durch Destillation abtrennen. Die Phospholene wurden als Benzylphosphoniumsalze und die Tetrahydrodiphosphorine als Disulfide charakterisiert (Tab. 2 im Versuchsteil). Die Struktur der Verbindungen folgt aus den NMR-Spektren¹⁷⁾. Die Stereochemie der Addition wurde nicht untersucht, da unter den Reaktionsbedingungen *cis-trans*-Isomerisierung des Diens erwartet werden muß. Folgende Reaktionswege lassen sich diskutieren:

¹⁵⁾ Übersicht: *F. Ramirez*, Pure appl. Chem., Vol. 9, Nr. 2, 337 (1964).

¹⁶⁾ *N. J. Turro*, Molecular Photochemistry, S. 195, W. A. Benjamin, New York 1967.

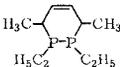
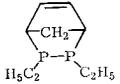
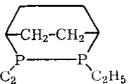
¹⁷⁾ Bereits kurz mitgeteilt: *U. Schmidt* und *I. Boie*, Angew. Chem. **78**, 1061 (1967); aus der Dissertat. *I. Boie*, Univ. Freiburg i. Br. 1966.

¹⁸⁾ *W. Kirmse*, Carbene Chemistry, S. 32, Academic Press, New York 1964.

¹⁹⁾ *R. Appel* und *O. Büchner*, Angew. Chem. **74**, 430 (1962).

²⁰⁾ *K. S. Sidhu*, *E. M. Lown*, *O. P. Strausz* und *H. E. Gunning*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 254 (1966).

Tab. 1. Phospholene und Tetrahydro-diphosphorine aus Cyclophosphinen und Dienen

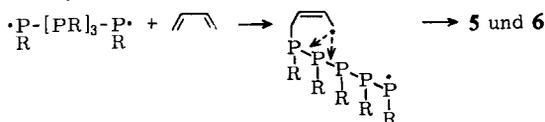
Nr.	Phospholene R	R'		Ver- fahren *)	Temp.	Zeit (Stdn.)	% Ausb.	Sdp./Torr
5a	H	CH ₃		E	145	24	10	115°/760
5b	CH ₃	CH ₃		E	155	20	23	55—57°/12
5c	CH ₃	C ₆ H ₅		E	160	20	23	65—67°/0.05
	Δ ⁴ -Tetrahydro- 1.2-diphosphorine							
6a	H	CH ₃		E	145	24	22	82—83°/11
6b	H	C ₂ H ₅		B	—38	30	19	114°/9
6c	CH ₃	CH ₃		E	155	20	40	100°/8
				B	12	24	53	
6d	CH ₃	C ₂ H ₅		B	12	48	65	78—80°/0.4
6e	CH ₃	C ₆ H ₅		E	160	20	25	150°/0.005
6f				B	12	35	28 bzw. 9 **)	68—70°/0.2
6g				B	12	56	36	74—78°/0.4
7				B	12	40	51	73—77°/0.5

*) E = Erhitzen, B = Bestrahlen.

***) 28% aus dem *trans,trans*-Dien, 9% aus dem *cis,trans*-Dien.

a) Synchroner oder zweistufiger Addition der Bruchstücke RP und R₂P₂ an das Dien. Für das Auftreten dieser beiden Fragmente finden sich jedoch im Massenspektrum des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins bei niedriger Ionisierungsenergie (7 eV) keine Hinweise (vgl. S. 1392).

b) Addition eines kettenförmigen Diradikals an das Dien und Ringschluß unter Homolyse einer P—P-Bindung:

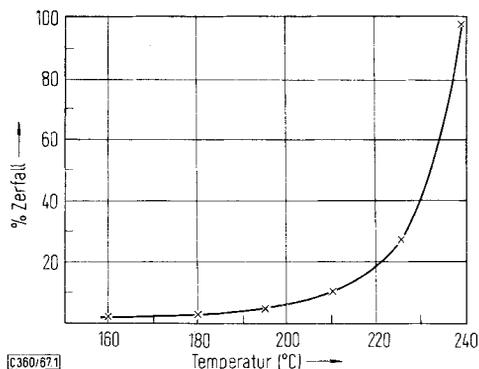


Das Auftreten kettenförmiger Diradikale läßt sich bei 150—300° in geschmolzenem Pentaphenyl-cyclopentaphosphin durch ESR-Spektroskopie nicht nachweisen. In geschmolzenem Schwefel wurden dagegen bei 300° 6 · 10⁻³ Mol Radikale/l⁽²¹⁾ gefunden. Allerdings beträgt

²¹⁾ D. M. Gardner und G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5891 (1954); **78**, 3279 (1956).

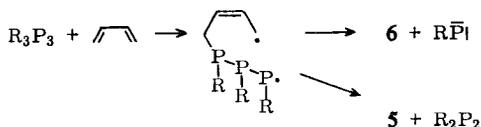
die S—S-Dissoziationsenergie nur 33.4 kcal/Mol²¹⁾. Bei Disulfiden (Dissoziationsenergie $\text{CH}_3\text{S—SCH}_3 = 73.2$ kcal/Mol²²⁾ wurde nie eine thermische Dissoziation nachgewiesen, jedoch kennt man zahlreiche, thermisch initiierte Radikalreaktionen der Disulfide¹²⁾. Daher läßt sich das Auftreten sehr kleiner, physikalisch bisher nicht nachweisbarer Radikalkonzentrationen nicht von der Hand weisen.

c) Ein Reaktionsverlauf $6 \rightarrow 5$ ließ sich mit Sicherheit ausschließen. Unter den Reaktionsbedingungen der Synthese (130—150°; 24 Std.) zerfallen die Tetrahydrodiphosphorine noch nicht merklich. Die Abspaltung des Bruchstücks R—P setzt erst bei 180° erkennbar ein (Abbild. 1).



Abbild. 1. Thermischer Zerfall von 1.2.4.5-Tetramethyl-tetrahydro-1.2-diphosphorin in % nach 5stdg. Erhitzen

d) Addition des „Trimeren“ R_3P_3 an das Dien zum Kohlenstoff-Phosphor-Diradikal. Beim folgenden Schluß des Sechsrings (Fünfrings) wird Phenylphosphiniden (bzw. R_2P_2) frei, das sich an weiteres Dien zum Phospholen (5) (bzw. Tetrahydrodiphosphorin (6)) addiert:



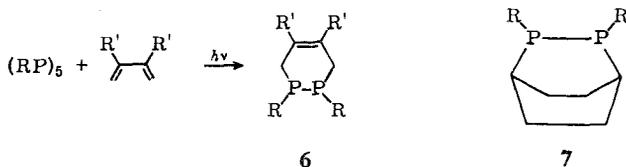
Ein Peak der MZ 324 (Ph_3P_3) — der nicht durch Elektronenstoß gebildet wird — ist im Massenspektrum des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins bei 200° in hoher Intensität vorhanden. Wie später bewiesen wird, muß der Stoff des Mol.-Gewichts 324 schon in der Probe bei 200° vorhanden sein. Da bei der paramagnetischen Resonanzmessung des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins bei 150° keine Radikale nachweisbar sind, handelt es sich möglicherweise bei dem Molekül der Masse 324 um den Dreiring (PhP)₃. Zu diesem Ergebnis kamen auch Baudler et al.²³⁾.

Die Bestrahlung eines Cyclophosphin-Dien-Gemisches führt überraschend zur Bildung des Tetrahydrodiphosphorins (6) in Ausbeuten bis zu ca. 50% ohne gleichzeitige Bildung des Phospholens. Die Reaktion hat in keinem der bisher von uns untersuchten Fälle versagt (Tab. 1). Um die Stereochemie der Cycloaddition zu klären, wurden *trans.trans*- und *cis.trans*-Hexadien-(2.4) mit Äthylcyclophosphin

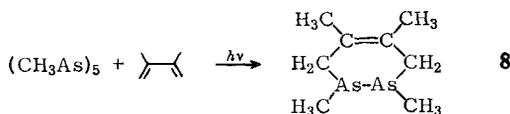
²²⁾ J. L. Franklin und H. E. Lumpkin, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1023 (1952).

²³⁾ M. Baudler, K. Kipker und H. W. Valpertz, Naturwissenschaften **53**, 612 (1966).

umgesetzt. In beiden Fällen entstand das gleiche Reaktionsprodukt, aus dem *cis.trans*-Dien jedoch in schlechterer Ausbeute. Vermutlich wird die *cis.trans*-Verbindung erst zur *trans.trans*-Verbindung photoisomerisiert²⁴, die wesentlich leichter die zur Addition günstige *cis*-oide Lage einnehmen kann. Die Konfiguration des Adduktes (1.2-Diäthyl-3.6-dimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-1.2-diphosphorin (**6f**); 2 inaktive Formen und 4 Racemate) konnte nicht geklärt werden; das NMR-Spektrum ist infolge der Phosphorkopplungen sehr kompliziert. Da aber Cyclohexadien (hieraus entsteht infolge Reduktion durch Cyclohexadien das Hexahydrodiphosphorin **7**) und Cyclopentadien ganz ähnlich leicht die Cycloaddition eingehen wie *trans.trans*-Hexadien, muß man schließen, daß die Reaktion disrotatorisch abläuft.



Auch mit Cycloarsinen und Dienen läßt sich eine Photoaddition durchführen. Wir haben zwar nicht das Verhalten des schwerlöslichen „Arsenobenzols“ (PhAs)₆ untersucht, erhielten aber 95% 1.2.4.5-Tetramethyl-tetrahydrodiarsenin (**8**) bei der Bestrahlung von Dimethylbutadien und Pentamethyl-cyclopentaarsin. Auch beim Isopren verlief die Cycloaddition glatt.



Die Struktur der Tetrahydro-1.2-diarsenine folgt aus den Analysendaten und den NMR-Spektren. So zeigt die 4,5-Dimethylverbindung Singulets bei $\tau = 9.10$ (6 H) und 8.20 (6 H). Die Ringprotonen (4 H) zeigen ein typisches AB-Spektrum mit zwei Dubletts bei $\tau = 7.60$ und 7.91 ($J = 11.0$ Hz).

Nimmt man an, die Bildung der Tetrahydrodiphosphorine und Tetrahydrodiarsenine erfolge durch Cycloaddition eines Diphosphor- bzw. Diarsen-Bruchstückes aus den Cyclophosphinen und Cycloarsinen an das Dien, so erscheint diese Reaktion als das Analogon der photochemischen Endoperoxid-Bildung²⁵ in der 5. Gruppe des Periodensystems.

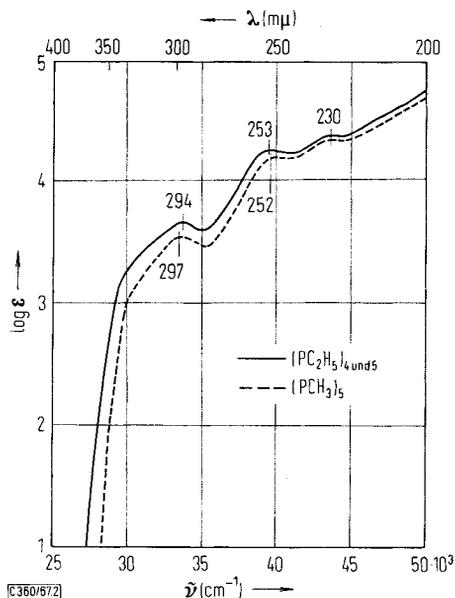
Bei der Bestrahlung des Dien-Cyclophosphin-Gemisches wird nicht das Dien, sondern das Cyclophosphin angeregt. Die Reaktion läßt sich nämlich auch im Durangefäß bei Bestrahlung mit der Hg-Hochdrucklampe (Q 300 der Quarzlampengesellschaft Hanau) durchführen.

Duran 50 absorbiert in 2 mm Schichtdicke bei 300 μ schon zu 80% und ab 280 μ vollständig, der Transmissionsgrad für Licht der Wellenlänge 313 μ , das vom Brenner Q 300 reichlich emittiert wird (Strahlungsfluß 3.2 W), ist aber noch 0.6. Legt man die Dissozia-

²⁴ Photochemisches Gleichgewichtsgemisch: 29.6% *trans.trans*, 46.3% *cis.trans* und 24.1% *cis.cis* (L. K. Montgomery, K. Schneller und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **86**, 622 (1964)).

²⁵ Übersicht: A. Schönberg, Präparative Organische Photochemie, S. 50, Springer Verlag, Berlin 1958.

tionsenergie der P—P-Bindung im tetrameren Phosphor zu Grunde (53 kcal)²⁶⁾, so genügt die Energie dieses Lichts (313 m μ) völlig, um die Cyclophosphine aufzuspalten. Licht größerer Wellenlängen als 360 m μ (Filter WG 360 der Firma Schott & Gen.) ist dagegen unwirksam, da es nicht absorbiert wird (vgl. Abbild. 2). In Übereinstimmung mit unserer Ansicht, daß



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren des Pentamethyl-cyclopentaphosphins und des Cycloäthylphosphins (Mischung aus Tetra- und Pentamerem^{9b)}), aufgenommen in Isooctan bei 0.01 mm Schichtdicke

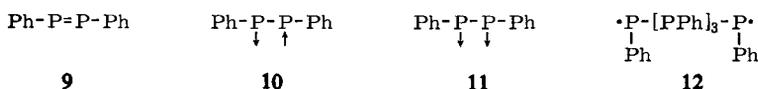
das Cyclophosphin angeregt werden muß, ist auch die Bestrahlung mit Licht größerer Wellenlängen als 360 m μ in Gegenwart eines Dien-Triplett-Sensibilisators (Benzophenon) völlig unwirksam.

Noch deutlicher als bei der „Diphosphor-Cycloaddition“ läßt sich bei der „Diarsen-Cycloaddition“ erkennen, daß nicht das Dien, sondern der Heterocyclus angeregt (gespalten) werden muß. Infolge der geringeren Dissoziationsenergie As—As — verglichen mit P—P — und der Absorption des Cycloarsins bei längeren Wellenlängen genügt zur Anregung der „Diarsen-Cycloaddition“ schon das Licht einer Glühlampe.

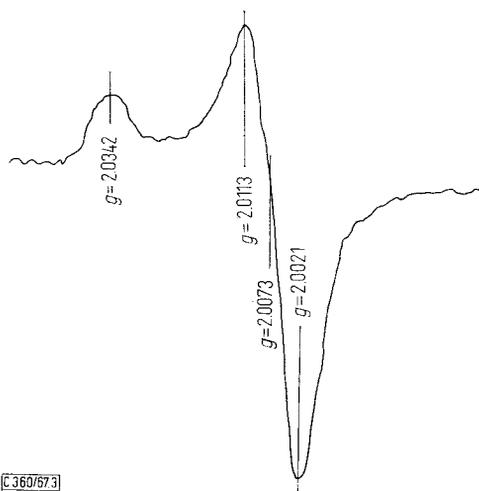
Bei der photochemischen Anregung der „Diphosphor-Cycloaddition“ ist möglicherweise das Bruchstück Ph₂P₂ die wirksame Zwischenstufe. Der Peak eines Ions dieser Zusammensetzung findet sich in größerer Intensität auch im 70-eV-Massenspektrum des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins (1) (Abbild. 4), verschwindet aber bei Herabsetzung der Elektronenenergie unter 10 eV völlig. Das Bruchstück Ph₂P₂ wird im Massenspektrometer also nicht thermisch, sondern erst durch Elektronenstoß aus dem Cyclophosphin gebildet.

²⁶⁾ T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, S. 257, Butterworth, London 1957.

Als Zwischenstufe der photochemischen Addition läßt sich ein dem Azobenzol entsprechendes dimeres Phospho-benzol (**9**), ein angeregter Singulettzustand (**10**), ein Triplettzustand (**11**) oder ein Biradikalzustand diskutieren. Kristallines Pentaphenyl-cyclopentaphosphin wird durch Bestrahlung bei tiefer Temperatur rot; diese Färbung läßt sich, im Gegensatz zu der Thermochromie des Cyclophosphins, beliebig lange



einfrühen und verschwindet erst beim Auftauen auf Raumtemperatur langsam. Im ESR-Spektrum der roten Substanz beobachtet man ein kräftiges Signal mit g -Faktor 2.0073 (vgl. Abbild. 3). Es konnte bisher nicht entschieden werden, ob die Asymmetrie des Signals eine Anisotropie des g -Faktors wiedergibt oder nur auf



Abbild. 3. ESR-Spektrum des bei 70° K bestrahlten Pentaphenyl-cyclopentaphosphins

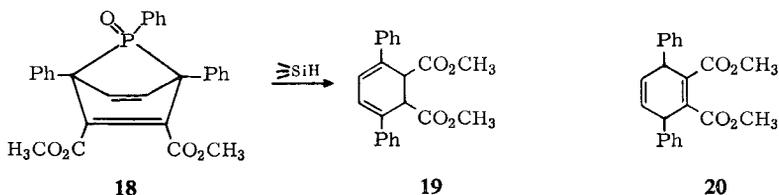
Verunreinigung durch ein anderes Radikal zurückzuführen ist. Bei halbem Feld wurde keinerlei Signal beobachtet. Sollte der aktive Zwischenstoff der „Diphosphor-Cycloaddition“ mit der roten Verbindung identisch sein, so sind infolge des Radikal-Signals zumindest die Strukturen **9** und **10** ausgeschlossen. Da ein Triplett-Signal überhaupt nur bei starker Verdünnung der Probe erwartet werden darf, kann es sich hier nur um ein Radikal- bzw. Diradikal-Signal und zwar wahrscheinlich um das Signal von **12** handeln.

D. Versuche mit 7-Phospha-norbornadienen

Aus Bicyclo[2.2.1]heptadienen, die an Stelle der 7-Methylengruppe eine Carbonyl-, eine Diphenylsilyl- oder eine Dimethoxymethylen-Gruppe tragen, lassen sich solche Funktionen mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff (CO²⁷), Dimethoxycarben²⁸) und mit „zweiwertigem“

²⁷) Übersicht bei C. F. H. Allen, Chem. Reviews **37**, 209 (1945); **62**, 653 (1962).

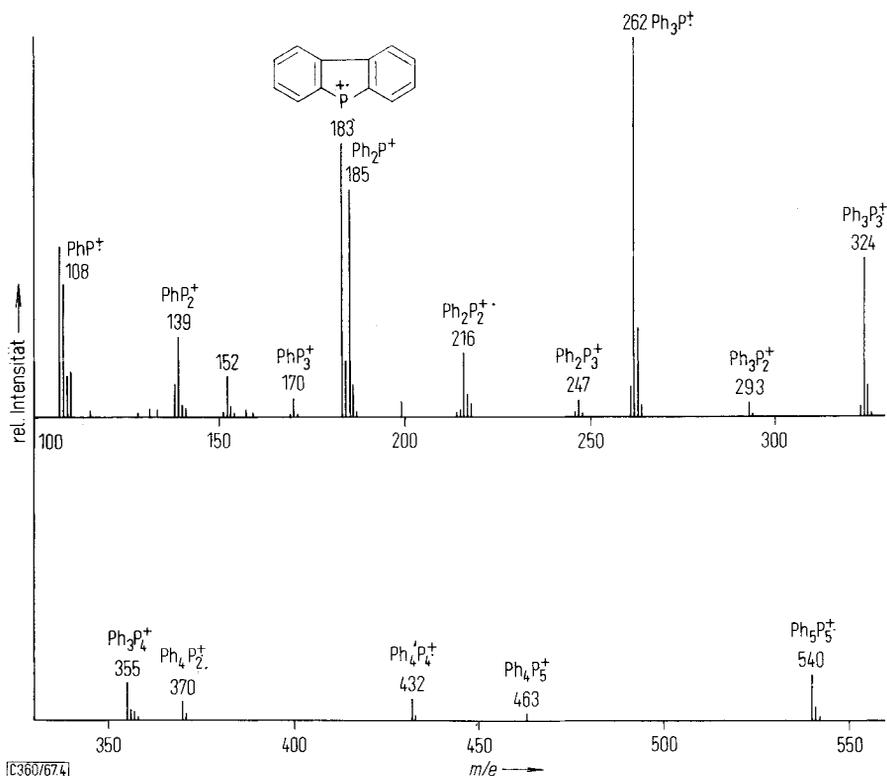
²⁸) R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron [London] **21**, 891 (1965); D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGregor, J. Amer. chem. Soc. **88**, 582 (1966); R. W. Hoffmann und Ch. Wünsche, Chem. Ber. **100**, 943 (1967).



E. Massenspektrometrische Untersuchung des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins (1) und des 1.2.4.5-Tetramethyl-tetrahydro-1.2-diphosphorins³³⁾ (6c)

Massenspektren von **1** sind schon von *Henderson et al.*³⁾ und von *Baudler et al.*²³⁾ publiziert worden. Unsere gleichzeitig mit letzteren durchgeführten, aber erst hier publizierten Ergebnisse enthalten zusätzlich Massenspektren in Abhängigkeit von der Ionisierungsenergie und der Zeit, so daß Aussagen über Einheitlichkeit und thermischen Zerfall der untersuchten Proben möglich sind.

Für die Untersuchung von **1** wurde das Isomere vom Schmp. 150° verwendet. Die Probe wurde direkt in die auf 300° geheizte Ionenquelle eingeführt, die Proben-temperatur zwischen 100 und 250° variiert. Abbild. 4 zeigt ein Spektrum, das bei



Abbild. 4. Massenspektrum des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins; 70 eV, Proben-temp. 150°

³³⁾ Durchgeführt von *H. Fr. Grützmaier*.

einer Proben temp. von ca. 150° mit 70 eV Elektronenenergie aufgenommen wurde. Die schwersten Ionen mit der Massenzahl (MZ) 540 sind die Molekül-Ionen von **1** oder die eines entsprechenden Diradikals. Bei den Peaks der MZ 108, 216, 324, 432, die der Zusammensetzung $(C_6H_5)_mP_m$ entsprechen, fallen die Ionen $(C_6H_5)_3P_3^+$ der MZ 324 durch ihre hohe Intensität auf. Weiterhin sind Peaks vorhanden, deren MZ einer Zusammensetzung $(C_6H_5)_mP_n$ mit $m \neq n$ entsprechen. Das schwerste dieser Ionen mit MZ 463 entsteht durch Abspaltung eines Phenylradikals aus den $(C_6H_5)_5P_5^+$ -Ionen. Der Hauptpeak der MZ 262 wird durch $(C_6H_5)_3P^+$ -Ionen gebildet, die sowohl durch eine Elektronenstoß-Fragmentierung als auch thermisch aus **1** entstehen können³⁴⁾.

Variation der Proben temperatur bei sonst gleichen Meßbedingungen bringt keine merkliche Veränderung der Massenspektren. Unter 100° — hier ist die Verdampfung des Cyclophosphins gering — treten ein großer Peak bei der MZ 110 und ein kleinerer bei 218 auf, die den Molekül-Ionen von Phenylphosphin und von $(C_6H_5)_2H_2P_2$ zuzuschreiben sind. Beide Substanzen sind offenbar bei der Vorbereitung der Meßprobe durch Feuchtigkeitseinwirkung aus dem Cyclophosphin entstanden.

Der Deutung der Phenylphosphin-Bildung von Baudler et al.²³⁾ über „Ph—P“ können wir uns nicht anschließen, da wegen der Größenverhältnisse der Bindungsenergien ($H_2P-H = 85 \text{ kcal}^{35)}$, $C-H_{\text{arom.}} = 102 \text{ kcal}^{36)}$ die Spaltung einer aromatischen CH-Bindung durch Phenylphosphiniden unwahrscheinlich ist. Auch die schnelle Intensitätsabnahme des Peaks MZ 110 bei längeren Meßzeiten und höheren Temperaturen spricht gegen diese Deutung.

Um zu entscheiden, ob alle Ionen im 70-eV-Massenspektrum des Cyclophosphins durch Ionisation und Elektronenstoß-Fragmentierung des Cyclopentaphosphins entstehen oder ob ein thermischer Abbau stattfindet, wurden Massenspektren bei herabgesetzter Elektronenenergie aufgenommen. Bei 15 eV wird eine starke Intensitätsabnahme der Ionen unterhalb der MZ 262 gefunden. Dies trifft vor allem für die Ionen der MZ 108 zu; bei 150° ist eine merkliche thermische Dissoziation des Cyclophosphins zum Phosphiniden nicht nachzuweisen. Das 10-eV-Massenspektrum enthält größere Peaks nur noch bei den MZ 540, 324, 262 sowie kleinere Peaks bei den MZ 432, 370 und 355. Im 7-eV-Massenspektrum sind nur noch Peaks der $(C_6H_5)_5P_5^+$ -Ionen und der $(C_6H_5)_3P_3^+$ -Ionen deutlich zu erkennen. Im Gasraum der Ionenquelle sind daher mindestens zwei Verbindungen vorhanden: **1** und ein „trimerer Phenylphosphor“. Dieser Befund wird durch die Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Massenspektrums bei 150° und 20 eV bestätigt. Die relative Intensität der $(C_6H_5)_3P_3^+$ -Ionen der MZ 324 nimmt im Vergleich zur Intensität der $(C_6H_5)_5P_5^+$ -Ionen innerhalb von 90 Min. um den Faktor 5 ab. Auch die relativen Intensitäten der Ionen der MZ 262, 185 und 108 nehmen ab, die der Ionen der MZ 355 und 216 bleiben dagegen konstant. Man muß daraus schließen, daß $(C_6H_5)_3P_3$ schon bei 150° in der Schmelze vorhanden ist und infolge seines kleineren Mol.-Gewichts schneller abdampft als das Pentamere.

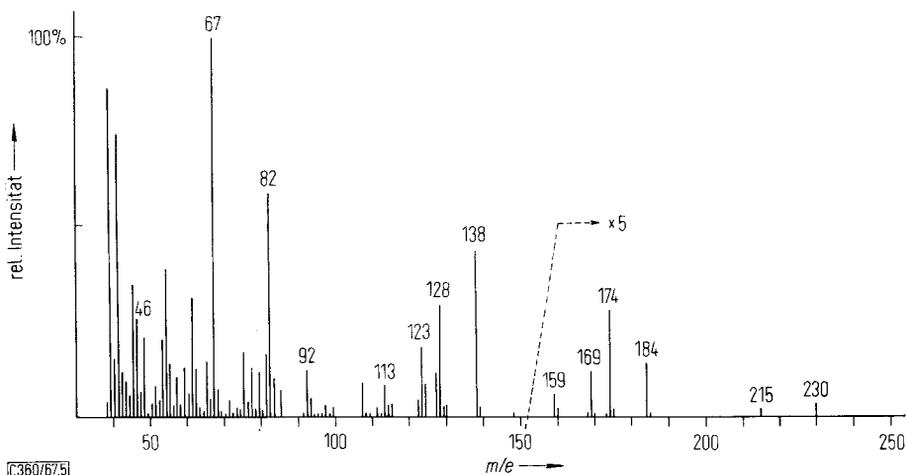
1.2.4.5-Tetramethyl-tetrahydro-1.2-diphosphorin zersetzt sich oberhalb von 180° zum entsprechenden Phospholen, wobei formal ein CH_3P -Fragment abgespalten wird.

³⁴⁾ W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2296 (1958).

³⁵⁾ C. Walling, Free Radicals in Solution, S. 48, John Wiley, New York 1957.

³⁶⁾ M. Szwarc und D. Williams, J. chem. Physics **20**, 1171 (1952).

Wegen der größeren Flüchtigkeit wurde das Diphosphorin durch Verdampfen in einem auf 130° geheizten Vorratsbehälter massenspektrometrisch untersucht. Von dort strömte der Dampf der Substanz durch eine auf 350° geheizte Leitung in die Ionenquelle. Abbild. 5 zeigt das auf diese Weise bei 70 eV erhaltene Massenspektrum. Der Peak des Molekül-Ions des Diphosphorins ist bei der MZ 174 deutlich zu erkennen. Das Massenspektrum enthält jedoch auch Peaks der Ionen $(\text{CH}_3)_4\text{P}_4^+$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}_5^+$ und $(\text{CH}_3)_5\text{P}_5^+$ bei MZ 184, 215 und 230. Weitere Peaks erscheinen bei den MZ 169 ($(\text{CH}_3)_3\text{P}_4^+$), 138 ($(\text{CH}_3)_3\text{P}_3^+$), 123 ($(\text{CH}_3)_2\text{P}_3^+$), 92 ($(\text{CH}_3)_2\text{P}_2^+$), 77 (CH_3P_2^+) und 46 (CH_3P^+). Die Bildung von Ionen mit mehr als zwei Phosphoratomen zeigt eindeutig, daß auch in der Gasphase eine thermische Zersetzung des Diphosphorins eingetreten ist.



Abbild. 5. Massenspektrum der thermischen Zersetzungsprodukte des 1.2.4.5-Tetramethyl-tetrahydro-1.2-diphosphorins bei 70 eV und 350°

Ob und welche der Ionen mit kleinerer MZ als 174 durch thermische Zersetzungsprodukte des Diphosphorins entstehen, läßt sich wieder durch Aufnahme des Massenspektrums bei kleinen Elektronenenergien entscheiden. Im 15-eV-Massenspektrum sind größere Peaks nur noch bei den MZ 230, 184, 174, 138, 128, 92 und 82 vorhanden, entsprechend den Molekül-Ionen von $(\text{CH}_3)_5\text{P}_5$, $(\text{CH}_3)_4\text{P}_4$, Diphosphorin, $(\text{CH}_3)_3\text{P}_3$, Phospholen, $(\text{CH}_3)_2\text{P}_2$ und Dimethylbutadien. Ein Peak der MZ 46, der durch Ionisation von Methylphosphiniden entstehen würde, wird nicht beobachtet. Nach diesem Befund zerfällt das Diphosphorin (6) in der Gasphase außer zum Phospholen (5) in Umkehrung seiner Bildungsreaktion zum Dien und zu Cyclophosphinen. Ob dabei die Stufe eines CH_3P -Fragments durchlaufen wird, bleibt offen. Die bevorzugte Bildung eines „tetrameren Methylphosphors“ statt des sterisch günstigeren Pentameren spricht eher für die primäre Bildung eines „Dimeren“ und gegen die Bildung von CH_3P als einzigem thermischen Zerfallsprodukt. Die mittlere Lebensdauer des Methylphosphinidens muß jedoch ähnlich klein sein wie die eines Carbens. Ein direkter Nachweis ist massenspektrometrisch dann nur durch Pyrolyse in einer Strömungsapparatur möglich. Diese Versuche werden vorbereitet.

F. Diskussion

Die in den Abschnitten A und B beschriebenen Umsetzungen lassen sich über „Phosphinidene“ verlaufend deuten, doch sind auch folgende Reaktionsabläufe möglich:

A) Die Bildung des Dithiophosponigsäureesters mit Disulfiden kann über einbindige Schwefelradikale oder bei Gegenwart von Metallen über Mercaptide verlaufen.

B) Für die „Benzilreaktion“ ist auch eine Deutung über einen Benzil-Triplett-Zustand bei der Lichtreaktion und über ein Stilbendiolat beim Ablauf in Gegenwart von Metall vernünftig.

Das Ergebnis des Kreuzversuchs zwischen zwei symmetrischen Cyclophosphinen ist mit der Vorstellung einer Dissoziation von Cyclophosphinen in Phosphinidene oder mit einem Verlauf über kettenförmige Diradikale vereinbar.

Über Phosphinidene kann auch die Bildung der Phospholene aus Dienen und Cyclophosphinen ablaufen, die große massenspektroskopisch nachweisbare Konzentration des Dreirings $(\text{PhP})_3$ ab 150° deutet jedoch daraufhin, daß dieses Trimere das „Dienophil“ ist.

Massenspektroskopisch ist „Phenyl-phosphiniden“ bei der thermischen Dissoziation des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins erst oberhalb 10 eV Ionisationsenergie nachweisbar. Das schließt nicht aus, daß thermische Reaktionen der Cyclophosphine über Phosphiniden verlaufen können.

Fluck und Issleib³⁷⁾ schlossen aus dem ^{31}P -Kernresonanzspektrum auf die Anwesenheit von PhP und $\text{Ph}-\text{P}=\text{P}-\text{Ph}$ in geschmolzenem Pentaphenyl-cyclopentaphosphin. Da die Kernresonanzmethode keine Spuren nachweist, sollten sich also — bei Richtigkeit der Linienzuordnung — in geschmolzenem Cyclophosphin beträchtliche Mengen Phenyl-phosphiniden befinden. Nach unseren massenspektrometrischen Untersuchungen erscheint dieses Bruchstück, das infolge seines niedrigen Mol.-Gewichts bevorzugt aus der Schmelze abdampfen sollte, nicht bei niederen Ionisierungsenergien. Die Bruchstücke PhP und Ph_2P_2 werden nicht thermisch in der Schmelze, sondern erst durch Elektronenstoß gebildet.

Schließlich könnte der thermische Übergang von Tetrahydro-diphosphorinen in Phospholene bei 180° (vgl. Abbild. 1) über die Abstoßung eines Phosphinidens ablaufen. Erhitzte man 4.5-Dimethyl-1.2-diäthyl-tetrahydrodiphosphorin mit Diäthyl-disulfid auf 180° , so entstand auch tatsächlich Äthyl-dithiophosponigsäure-diäthylester. Der Nachweis des aus Tetramethyl-tetrahydrodiphosphorin thermisch gebildeten Methyl-phosphinidens im Massenspektrometer gelang jedoch nicht.

Wir danken herzlich Herrn Dr. H. Mönig für die Aufnahme des ESR-Spektrums, Herrn Dr. Dr. h. c. G. Schrader für großzügig überlassene Substanzen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma E. Merck AG, Darmstadt, für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Phenyl-dithiophosponigsäure-diäthylester (2)

a) Aus Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (1): Eine Mischung aus 15.0 g 1, 50 ccm Diäthyl-disulfid und 20 ccm Tetrahydrofuran erhitzt man 2 Stdn. im Bombenrohr auf 160° . Man destilliert i. Wasserstrahlvak. bei 40° das überschüss. Diäthyl-disulfid ab und anschließend 19.5 g 2 vom Sdp._{0.1} $109-112^\circ$. Die Substanz erweist sich durch gleichen Sdp., Brechungsindex, IR-Spektrum und R_F -Wert identisch mit Vergleichsmaterial¹⁰⁾.

³⁷⁾ E. Fluck und K. Issleib, Z. Naturforsch. **21b**, 736 (1966).

b) *Aus Phenyl-dichlorphosphin mit Zink*: In eine schnell gerührte Suspension von 4.0 g *Zinkstaub* in 50 ccm *Diäthylsulfid* und 10 ccm *Tetrahydrofuran* tropft man 9.0 g *Phenyl-dichlorphosphin* ein und rührt noch 2 Stdn. bei Raumtemp. Man verdünnt mit 20 ccm *Äther*, schüttelt mit 2 n H_2SO_4 aus und erhält durch Destillation 6.5 g 2.

2.3.5.7.8-Pentaphenyl-1.4.6.9-tetraoxa-5-phospha-spiro[4.4]nonadien (4)

a) *Aus Phenyl-dichlorphosphin, Zink und Benzil*: Zu einer schnell gerührten Suspension von 4 g *Zinkstaub* in 35 ccm *Tetrahydrofuran* und 23 g *Benzil* tropft man 9 g *Phenyl-dichlorphosphin* und rührt noch 2 Stdn. bei Raumtemp. Man dampft i. Vak. ein, nimmt in *Chloroform* auf, schüttelt 2mal mit 2 n H_2SO_4 aus, dampft ein und kocht den Rückstand mit *Äther* aus. Umkristallisieren des Rohprodukts (9 g) aus *Eisessig* und *Butyronitril/Äthanol* (3 : 2) liefert farblose Kristalle vom Schmp. 216–218°.

$C_{34}H_{25}PO_4$ (528.6) Ber. C 77.27 H 4.77 P 5.87 Gef. C 77.27 H 4.57 P 5.96

b) *Aus Lithium-stilbendiolat, Benzil und Phenyl-dichlorphosphin*: 21.0 g *Benzil*, in 60 ccm absol. *Äther* suspendiert, werden mit 1.0 g fein zerschnittenem *Lithium* gerührt. Nach kurzem Erwärmen beginnt unter Rotfärbung die Auflösung des *Lithiums*. Nach mehrstdg. Rühren bei Raumtemp. tropft man 9.0 g *Phenyl-dichlorphosphin* in 20 ccm *Äther* ein. Dabei löst sich das zum Teil ausgefallene *Stilbendiolat* auf und das *Kondensationsprodukt* fällt aus. Man rührt mit 100 ccm *Chloroform* und 100 ccm *Wasser*, trennt die organische Phase ab und erhält beim Aufarbeiten nach dem Auskochen mit *Äther* 15.7 g Rohprodukt.

c) *Aus Magnesium-stilbendiolat, Benzil und Phenyl-dichlorphosphin in zweistufiger Reaktion*: Zur Lösung von 10.6 g *Benzil* in 25 ccm absol. *Tetrahydrofuran* gibt man 1.4 g *Grignard-Magnesium*. Nach kurzer Zeit löst sich das Metall unter starker Erwärmung auf. Zu der tiefroten Lösung, aus der das *Mg-Stilbendiolat* teilweise kristallisiert, tropft man 9.0 g *Phenyl-dichlorphosphin* in 10 ccm *Tetrahydrofuran*. Zu der nun klaren Lösung gibt man 10.6 g *Benzil*, die sich sofort auflösen. Die Mischung erwärmt sich bis zum Sdp., und das *Reaktionsprodukt* fällt aus. Man nimmt in *Chloroform* auf, schüttelt mit verd. *Schwefelsäure*, *Wasser* und *Natriumhydrogencarbonatlösung* aus, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab. Man kocht den Rückstand mit *Äther* aus und kristallisiert aus *Eisessig* um. Ausb. 16.5 g 4.

d) *Aus Pentaphenyl-cyclopentaphosphin und Benzil*: Eine Lösung von 1.1 g 1 und 4.0 g *Benzil* in 50 ccm *Chloroform/Äther* (2 : 3) wird mit einer *Hg-Hochdrucklampe* bestrahlt (wassergekühlte Tauchlampe Q 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau). Nach 3 Stdn. beginnt die *Abscheidung* des *Kondensationsproduktes*. Nach 18 Stdn. saugt man ab und kocht mit *Äther* aus. Ausb. 0.8 g 4.

Thermische Bildung von Phospholenen (5) und Tetrahydro-1.2-diphosphorinen (6): 10 mMol *Cyclophosphin* und 250 mMol *Dien* werden im *Bombenrohr* 20 Stdn. auf 145–160° erhitzt. Das entstehende Gemisch von Ausgangsmaterial, 5 und 6 läßt sich durch *Destillation* unter *Luftausschluß* auftrennen. Sdpp. vgl. Tab. 1.

A-Tetrahydro-1.2-diphosphorine (6) durch Bestrahlung: Unter *Wasserkühlung* wird in einem *Quarzreagenzglas* ein Gemisch von 10 mMol *Cyclophosphin* und 250 mMol *Dien* unter *Luftausschluß* 24–48 Stdn. mit einer *Hg-Hochdrucklampe* (Q 300 der Quarzlampengesellschaft Hanau) in 5 cm Abstand bestrahlt. Anschließend wird unter *Reinststickstoff* destilliert. Sdpp. vgl. Tab. 1.

Die *Phospholene* (5) bilden mit überschüss. *Methyljodid* oder *Benzylbromid* in absol. *Äther* die entspr. *Phosphoniumsalze*, die aus *Äthanol/Essigester* umkristallisiert werden (Tab. 2).

Die *Tetrahydro-1.2-diphosphorine* (6) bilden beim *Versetzen* mit einer Lösung von *Schwefel* in *Schwefelkohlenstoff* exotherm die *1.2-Disulfide*, die sich aus *Essigester* umkristallisieren lassen (Tab. 2).

Tab. 2. Analysendaten der hergestellten Phospholene **5** und Tetrahydrodiphosphorine **6** bzw. ihrer Derivate

Nr. a)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	P
5a (M) b)		C ₆ H ₁₂ PJ (242.0)	Ber. 29.60	5.00	12.80
			Gef. 29.62	5.22	12.78
5b			Ber. 65.61	10.23	—
			Gef. 65.90	10.48	—
5b (B) c)	183.5°	C ₁₄ H ₂₀ PJBr (299.2)	Ber. 56.20	6.74	—
			Gef. 56.76	6.54	—
5c (B) c)	220°	C ₁₉ H ₂₂ PJBr (361.3)	Ber. 63.16	6.14	—
			Gef. 62.78	6.42	—
6a (D) d)	176—177°	C ₆ H ₁₂ P ₂ S ₂ (210.2)	Ber. 34.28	5.75	—
			Gef. 34.15	5.82	—
6b (D) d)	94°	C ₈ H ₁₆ P ₂ S ₂ (238.3)	Ber. 40.33	6.77	—
			Gef. 39.82	6.66	—
6c		C ₈ H ₁₆ P ₂ (174.2)	Ber. 55.17	9.26	—
			Gef. 54.69	9.19	—
6c (D) d)	193°	C ₈ H ₁₆ P ₂ S ₂ (238.3)	Ber. 40.33	6.77	—
			Gef. 40.30	6.71	—
6d (D) d)	115—116°	C ₁₀ H ₂₀ P ₂ S ₂ (266.7)	Ber. 45.09	7.57	—
			Gef. 43.89	7.80	—
6e (D) d)	178—179°	C ₁₈ H ₂₀ P ₂ S ₂ (362.7)	Ber. 59.65	5.56	17.09
			Gef. 60.36	5.63	16.76
6f (D) d)	100°	C ₁₀ H ₂₀ P ₂ S ₂ (266.7)	Ber. 45.09	7.57	—
			Gef. 45.42	7.46	—
6g (D) d)	100°	C ₉ H ₁₆ P ₂ S ₂ (250.3)	Ber. 43.19	6.44	24.78
			Gef. 43.48	6.47	24.31
7 (D) d)	118°	C ₁₀ H ₂₀ P ₂ S ₂ (266.7)	Ber. 45.09	7.57	—
			Gef. 44.56	7.54	—

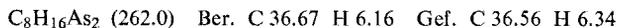
a) Bezifferung wie in Tab. 1.

b) M = Methylphosphonium-jodid.

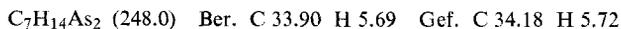
c) B = Benzylphosphonium-bromid.

d) D = 1.2-Disulfid.

1.2.4.5-Tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-1.2-diarsenin (**8**): Ein Gemisch aus 12.2 g *Pentamethyl-cyclopentaarsin*³⁸⁾ und 12.2 g *2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)* wird bis zur völligen Entfärbung mit einer Glühlampe bestrahlt (ca. 6—10 Stdn.). Fraktionierte Destillation unter Stickstoff liefert 16.6 g **8** vom Sdp._{0.25} 70—72°.



1.2.4-Trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-1.2-diarsenin erhält man analog **8** in 65proz. Ausb., Sdp.₁₁ 108°.



Zersetzung von 4.5-Dimethyl-1.2-diäthyl- Δ^4 -tetrahydro-1.2-diphosphorin (**6d**) in Gegenwart von Diäthyldisulfid: 500 mg **6d** werden mit 2 g Diäthyldisulfid in ein Glasröhrchen einge-

38) C. S. Palmer und A. B. Scott, J. Amer. chem. Soc. **50**, 536 (1928).

schmolzen und 5 Stdn. auf 230° erhitzt. Der entstandene *Äthyl-dithiophosphonigsäure-diäthylester* ließ sich anhand eines Vergleichspräparates¹⁰⁾ dünnschichtchromatographisch nachweisen (Kieselgel, verschiedene Laufmittel: Petroläther, Benzol, Chloroform).

Einwirkung von Dehydrobenzol auf 1.2.5-Triphenyl-phosphol-1-oxid (16): 3.00 g 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxid³⁰⁾ und 3.00 g **16** werden in 250 ccm absol. Tetrahydrofuran zunächst auf 20°, nach einer Stde. auf 40° erhitzt. Nach 3 Stdn. ist die Gasentwicklung beendet; man dampft zur Trockne, wäscht den Rückstand mit verd. Ammoniak und Wasser und trocknet i. Vak. Säulenchromatographie (Kieselgel, Petroläther/Chloroform (2:1)) liefert 620 mg 1.4-Diphenyl-naphthalin (**15**) in farblosen Kristallen vom Schmp. 137–138°, Lit.³⁹⁾: 135–137°.

C₁₂C₁₆ (280.4) Ber. C 94.24 H 5.75 Gef. C 93.71 H 5.93

P-Oxid des 1.4.7-Triphenyl-7-phospha-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrids (17): Man erhitzt die Mischung aus 2.3 g 1.2.5-Triphenyl-phosphol-1-oxid (**16**) und 13.0 g Brom-maleinsäureanhydrid in einem Reagenzglas im 170°-Ölbad. Nach 2–3 Min. hat sich eine orangerote Lösung gebildet. Man erwärmt noch eine weitere Min. — wobei man abbricht, sobald die Lösung sich dunkelbraun zu verfärben beginnt —, kühlt mit Wasser und gießt in 100 ccm absol. Äther. Nach dem Abkühlen auf –20° trennt man 2.1 g blaßgelbes Rohprodukt ab. Aus Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 223°.

C₂₆H₁₇O₄P (424.4) Ber. C 73.58 H 4.04 P 7.30 Gef. C 73.00 H 4.22 P 7.15
Mol.-Gew. 417 (Dampfdruckosmometer)

Das NMR-Spektrum zeigt neben 15 Phenylprotonen 2 Vinylprotonen (Singulett) bei $\tau = 5.21$ (in DMSO, TMS als innerer Standard).

Dimethylester 18: 6.0 g **17**, 180 ccm Methanol und 12 ccm konz. Schwefelsäure werden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser, saugt ab und wäscht mit Natriumcarbonatlösung und Wasser. Das Rohprodukt (6.3 g) liefert aus Methanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 187–188°.

C₂₈H₂₃O₅P (470.5) Ber. C 71.48 H 4.93 P 6.58 Gef. C 71.31 H 5.17 P 6.35

Reduktion von 18 mit Silicochloroform: Eine Mischung aus 870 mg **18**, 20 ccm absol. Benzol und 550 mg Silicochloroform wird 1 Stde. auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 30 ccm Benzol, schüttelt mit 20proz. Natronlauge und Wasser aus, trocknet über Natriumsulfat und dampft das Benzol ab. Man erhält 560 mg Rohprodukt, aus dem durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, 1.2-Dichloräthan) neben Ausgangsprodukt ca. 250 mg 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-phthalsäure-dimethylester¹⁹⁾ isoliert werden. Schmp. 116°, Lit.⁴⁰⁾: 116–117°.

C₂₂H₂₀O₄ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.13 H 5.96

Reduktion von 18 mit Phenylsilan: 100 mg **18** werden mit 400 mg Phenylsilan und 10 ccm absol. Benzol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Auswaschen mit 20proz. Natronlauge und Wasser wird getrocknet und i. Vak. zur Trockne abgedampft. Nach dem Dünnschichtchromatogramm ist ebenfalls 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-phthalsäure-dimethylester (**19**) entstanden.

³⁹⁾ C. F. H. Allen und L. Gilman, J. Amer. chem. Soc. **58**, 937 (1936).

⁴⁰⁾ K. Alder † und M. Günzl-Schumacher, Chem. Ber. **92**, 822 (1959).